

平成21年6月26日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19750124

研究課題名（和文） フラーレン超分子新素材開発

研究課題名（英文） Development of Supramolecular-Fullerene Materials

研究代表者

中西 尚志（NAKANISHI TAKASHI）

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ有機センター・主任研究員

研究者番号：40391221

研究成果の概要：長鎖アルキル基を導入したフルーレン分子を用い、フルーレン間の分子間相互作用を巧みに制御することにより、次元制御されたフルーレン超分子構造を創製し、そのモルフォロジーを活かした、超分子ソフトマテリアルの開発を行った。フラワー状の組織体形成メカニズムの解明、フルーレン素材超撥水性素材の開発、有機半導体性を兼ね備えたサーモトロピック液晶素材等の創製に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	0	1,900,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	390,000	3,590,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能性物質化学

キーワード：膜・集合体、ナノカーボン、フルーレン、超分子化学、自己組織化、超撥水

1. 研究開始当初の背景

フルーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンに代表されるナノカーบอนは、各種電子材料、電極材料、生体材料などの幅広い分野での応用が期待されているナノ素材である。これらナノカーบอนを実用可能な材料までボトムアップする応用例は未だ限られている。そのため、カーボンリッチで且つ次元規制された組織化構造を構築する必要性が生じるが、これには分子間相互作用の制御を意識した特殊な分子設計が要求される。

2. 研究の目的

超分子（分子自己組織化）の概念から、フルーレン誘導体の自己組織化構造体を基盤とした、簡易かつ多様性のある次元規制可能な多形（ナノ・メゾスコピックオーダーのポリモルフィズム）カーボンナノマテリアルの開発を行う。特にこれまでにない有機素材のナノ構造として、フラワー状組織体を利用したマテリアル創製（超撥水膜など）を目指す。

3. 研究の方法

フルーレン (C_{60}) を基本の分子コンポーネントとし、複数の長鎖アルキル基を化学的に修飾することにより、 π - π と van der Waals 相互作用のコントラストからなる両親媒性

(有機溶媒中) 分子を設計・合成する。用いる有機溶媒の種類によって、次元規制された異形の超分子組織体を創製し、そのナノ組織構造、形成メカニズムの解明を行う。また、フラワー状の特異な表面モルフォロジーを応用した、超撥水性素材の開発、その特異構造の金属ナノ構造への転写技術の開発も同時に行った。

4. 研究成果

(1) C_{60} に導入した長鎖アルキル基部分が、イレコ構造配置を採った二分子膜構造を基礎組織構造とした、ディスク組織体を初期段階に形成。ディスク構造の成長と共に、端部分の巻き込み、ストレス過多部分からの三次元化、湾曲等の構造変化を経て、マイクロサイズのフラワー状組織構造への終端過程を、中間組織構造の電子顕微鏡等技術での直接可視化により提唱した。[雑誌論文⑫、学会発表⑳、㉑]

(2) 類似のフラーレン誘導体を素材とし、最外表面にナノフレーク構造を持つマイクロ微粒子の創製に成功した。この組織体を基板上へ階層組織化させることにより、ナノ・マイクロの二段階の表面凹凸構造を作成できる。分子素材自体 (C_{60} と hidrocarbon アルキル鎖) が疎水的であるため、表面凹凸モルフォロジーの効果でその疎水性が著しく向上し、超撥水性の組織膜の創製に成功した。更に、アルキル長鎖内にジアセチレン部位を導入することにより、組織膜構造の光重合化を施すことができる。光重合後も表面凹凸モルフォロジーは保持されており、機械的強度、溶媒耐性、熱的耐性に著しく優れた超撥水素材の開発も達成した。[雑誌論文①、⑤、⑩、学会発表㉒、㉓]

(3) 上述のフラーレン超分子組織体から成るナノフレーク状微粒子構造の表面モルフォロジーは、金属 (ハード物質) へ構造転写することが可能である。組織体上部から金属スパッタ被覆を行い、フラーレン誘導体をクロロホルムへ溶解除去することで、ナノフレーク状の金属組織構造の創製を達成した。このナノフレーク金属構造は、種々の SAM 膜被覆により、超親水から超撥水までの表面濡れ性が制御できるのみならず、表面増強ラマン散乱への活性基板としての応用も可能である。また、ここで開発した手法は、鋳型構造として用いるフラーレン誘導体を回収、再利用できることから、超分子化学がサステナブルケミストリーへ貢献できることを示す貴重な事例と言える。[雑誌論文②、学会発表①、④]

(4) 同様のフラーレン誘導体を素材とし、サーモトロピック液晶の開発を行った。特徴としては、フラーレン含有量が最大 50% を保持し、フラーレンの電子物性である、酸化還

元特性や n 型有機半導体性を兼ね備えたフラーレン素材ソフトマテリアルであることが挙げられる。[雑誌論文④、⑨、⑪、学会発表②、④、⑥、⑩、⑪、⑫]

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件)

- ① Jiaobing Wang, Yanfei Shen, Stefanie Kessel, Paulo Fernandes, Kaname Yoshida, Shiki Yagai, Dirk G. Kurth, Helmuth Möhwald, Takashi Nakanishi, “Self-Assembly Made Durable: Water-Repellent Materials Formed by Cross-Linking Fullerene Derivatives”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 2166–2170, **2009**, 査読有.
- ② Yanfei Shen, Jiaobing Wang, Uwe Kuhlmann, Peter Hildebrandt, Katsuhiko Ariga, Helmuth Möhwald, Dirk G. Kurth, Takashi Nakanishi, “Supramolecular Templates for Nanoflake-Metal Surfaces”, *Chem. Eur. J.*, 15 (12), 2763–3767, **2009**, 査読有.
- ③ Takashi Nakanishi, Jiaobing Wang, Helmuth Möhwald, Dirk G. Kurth, Tsuyoshi Michinobu, Masayuki Takeuchi, Katsuhiko Ariga, “Supramolecular Shape Shifter: Polymorphs of Self-Organized Fullerene Assemblies”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 9, 550–556, **2009**, 査読有.
- ④ Takashi Nakanishi, Yanfei Shen, Jiaobing Wang, Shiki Yagai, Masahiro Funahashi, Takashi Kato, Paulo Fernandes, Helmuth Möhwald, Dirk G. Kurth, “Electron Transport and Electrochemistry of Mesomorphic Fullerenes with Long-Range Ordered Lamellae”, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 9236–9237, **2008**, 査読有.
- ⑤ Takashi Nakanishi, Tsuyoshi Michinobu, Kaname Yoshida, Naoto Shirahata, Katsuhiko Ariga, Helmuth Möhwald, Dirk G. Kurth, “Nano-Carbon Superhydrophobic Surfaces Created from Fullerene Based Hierarchical Supramolecular Assemblies”, *Adv. Mater.*, 20, 443–446, **2008**, 査読有.
- ⑥ Takashi Nakanishi, Hirokazu Takahashi, Tsuyoshi Michinobu, Jonathan P. Hill, Toshiharu Teranishi, Katsuhiko Ariga, “Fine-tuning Supramolecular Assemblies of Fullerenes Bearing Long Alkyl Chains”, *Thin Solid Films*, 516, 2401–2406, **2008**, 査読有.
- ⑦ Takashi Nakanishi, Hirokazu Takahashi, Tsuyoshi Michinobu, Masayuki Takeuchi,

- Toshiharu Teranishi, Katsuhiko Ariga, “Fullerene Nanowires on Graphite: Epitaxial Self-Organization of a Fullerene Bearing Double Long-Aliphatic Chains”, *Colloids & Surfaces A*, 321, 99-105, 2008, 査読有.
- ⑧ 中西尚志, “フラーレンC₆₀集合体”, *工業材料*, 56, 4-5, 2008, 査読無.
- ⑨ 中西尚志, “分子間相互作用の精密制御による超分子マテリアル創製”, *表面*, 46, 105-115, 2008, 査読無.
- ⑩ 中西尚志, “世界初! フラーレンからできた超撥水膜”, *化学*, 63, 50-55, 2008, 査読無.
- ⑪ 中西尚志, “分子間相互作用の精密制御によるフラーレン素材ソフトマテリアル”, *NEWSLETTER*, 33, 2-6, 2008, 査読無.
- ⑫ Takashi Nakanishi, Katsuhiko Ariga, Tsuyoshi Michinobu, Kaname Yoshida, Hiroaki Takahashi, Toshiharu Teranishi, Helmuth Möhwald, Dirk G. Kurth, “Flower-Shaped Supramolecular Assemblies: Hierarchical Organization of a Fullerene Bearing Long Aliphatic Chains”, *Small*, 3, 2019-2023, 2007, 査読有.
- [学会発表] (計27件)
- ① 中西尚志, “フラーレン自己組織化材料: ナノ・マイクロ・バルクスケール”, 第56回応用物理学関連講演会, 筑波大学, 2009年3月31日 (招待講演).
- ② Takashi Nakanishi, “Fullerene fluids: Liquids and liquid crystals”, ACS 237th National Meeting, American Chemical Society, Salt Lake City, USA, 2009年3月22日 (招待講演).
- ③ Takashi Nakanishi, “Supramolecular Soft Matter Based on Fullerene Organizations”, IWEPNM 2009, Kirchberg-Tirol, Austria, 2009年3月11日 (招待講演).
- ④ Takashi Nakanishi, “Fullerene Based Soft Materials Developed by Fine-Tuning of Intermolecular Interactions”, 2nd International Symposium for Young Organic Chemists, NIMS, Japan, 2009年3月5日 (招待講演).
- ⑤ Takashi Nakanishi, “Supramolecular Fullerene Organizations towards Organic Soft-Materials with Controlled Dimensionality”, IECB Institute Seminar, Bordeaux, France, 2009年1月16日 (依頼講演).
- ⑥ Takashi Nakanishi, Yanfei Shen, Helmuth Möhwald, Shiki Yagai, Masahiro Funahashi, Takashi Kato, “Long-Range Ordered Lamellar Mesophase of Fullerene Derivatives Bearing Long-Aliphatic Chains and Its Electron Transport Property”, The IUMRS International Conference in Asia 2008, Nagoya, Japan, 2008年12月12日 (Award for Encouragement of Research of Materials Science).
- ⑦ Takashi Nakanishi, “Development of Supramolecular Soft-Materials Based on Fullerene Derivatives Bearing Long-Aliphatic Chains”, The IUMRS International Conference in Asia 2008, Nagoya, Japan, 2008年12月10日 (招待講演).
- ⑧ Takashi Nakanishi, “Supramolecular Fullerene Assemblies towards Organic-Materials Applications”, International Conference on Functional Materials (FM2008), Chennai, India, 2008年11月28日 (招待講演).
- ⑨ Takashi Nakanishi, “Supramolecular Materialization Based on Fullerene Derivatives”, Institute Seminar at NIIST, CSIR, Trivandrum, India, 2008年11月24日 (依頼講演).
- ⑩ Takashi Nakanishi, “Supramolecular Fullerene Soft-Materials”, Institute Seminar at ICMAB, CSIC, Barcelona, Spain, 2008年11月6日 (依頼講演).
- ⑪ Takashi Nakanishi, “Novel Fullerene Soft-Materials Based on Supramolecular Sciences”, Department Seminar at Universidad Complutense de Madrid, Spain, 2008年11月4日 (依頼講演).
- ⑫ 中西尚志, “分子間相互作用の精密制御によるフラーレン超分子マテリアル創製”, 第61回コロイドおよび界面化学討論会, 九州大学, 2008年9月7日 (科学奨励賞受賞講演).
- ⑬ Takashi Nakanishi, “Hierarchical Assemblies of Fullerene-Aliphatic Chain Amphiphiles in Organic Solvents”, 17th International Symposium on Surfactant in Solution, Berlin, Germany, 2008年8月21日.
- ⑭ Takashi Nakanishi, “Development of Supramolecular Materials Based on Fullerene Derivatives Bearing Long-Aliphatic Chains”, Intergroup Seminar in the Laboratory of Organic Chemistry at ETH, Zurich, Switzerland, 2008年7月18日 (依頼講演).

- ⑮ Takashi Nakanishi, “Hierarchically Ordered Supramolecular Materials Based on Fullerene Assemblies”, E-MRS Spring Meeting 2008, Strasbourg, France, 2008年5月29日 (The Best Poster Award) .
- ⑯ Takashi Nakanishi, “Supramolecular Materials Based on Self-Organizations of Fullerene-Aliphatic Chains Amphiphiles”, Department Seminar at University Neuchatel, Switzerland, 2008年5月23日 (依頼講演) .
- ⑰ Takashi Nakanishi, “Development of Novel Supramolecular Soft-Materials Based on Fullerene-Aliphatic Chains Derivatives”, Department Seminar at University Erlangen-Nurnberg, Germany, 2008年4月8日 (依頼講演) .
- ⑱ 中西尚志, “フラーレンを素材とする超分子材料創製への挑戦”, 産業技術総合研究所, ナノテクノロジー研究部門セミナー, 産業技術総合研究所(つくば)2008年3月10日 (依頼講演) .
- ⑲ Takashi Nakanishi, “Supramolecular Materials Based on Hierarchical Organization of Fullerenes”, 日中機能性分子の合成と自己組織化シンポジウム, Chinese Academy of Science in Beijing, China, 2008年2月24日 (招待講演) .
- ⑳ Takashi Nakanishi, “Hierarchical Ordered Fullerene Assemblies -Development of Novel Supramolecular Soft Materials-”, Institute Seminar at Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Science, China, 2007年12月13日 (依頼講演) .
- ㉑ 中西尚志, “超分子材料創製への挑戦-フラーレン超分子・分子間相互作用の精密制御-“, 名古屋大学 G-COE in Chemistry, Materials Chemistry Seminar, 名古屋大学工学部, 2007年12月11日 (依頼講演) .
- ㉒ 中西尚志, 竹内正之, 有賀克彦, Dirk G. Kurth, “フラワー状フラーレン超分子組織体”, 第18回 MRS 日本学術シンポジウム, 日本大学駿河台, 2007年12月8日.
- ㉓ 中西尚志, 竹内正之, 有賀克彦, Dirk G. Kurth, フラーレン超分子階層組織化による超撥水膜表面の創製, 第18回 MRS 日本学術シンポジウム, 日本大学駿河台, 2007年12月8日.
- ㉔ 中西尚志, “超分子材料創製を指向した多形フラーレン集合体の開発”, 千葉大学工学部セミナー, 千葉大学工学部, 2007年12月7日 (依頼講演) .
- ㉕ 中西尚志, 高橋宏和, 竹内正之, Dirk G. Kurth, 有賀克彦, “フラワー状フラーレン超分子組織体の形成メカニズムおよび応用”, 第60回コロイドおよび界面化学討論会, 信州大学, 2007年9月22日 (ポスター賞受賞) .
- ㉖ 中西尚志, 竹内正之, Dirk G. Kurth, 有賀克彦, フラーレン超分子を素材とするナノカーボン超撥水表面の創製, 第60回コロイドおよび界面化学討論会, 信州大学, 2007年9月20日.
- ㉗ Takashi Nakanishi, Hirokazu Takahashi, Tsuyoshi Michinobu, Dirk G. Kurth, Katsuhiko Ariga, “Supramolecular Self-Organized Systems of Fullerenes Bearing Long Alkyl Chains”, The 12th International Conference on Organized Molecular Films, Krakow, Poland, 2007年7月2日.

〔図書〕 (計6件)

- ① Takashi Nakanishi, Kun'ichi Miyazawa, Katsuhiko Ariga, “Materialization of Fullerenes”, *BOTTOM-UP NANOFABRICATION*, American Scientific Publishers, Vol. 1, Chapter 9, 249-263, **2009**.
- ② Takashi Nakanishi, Katsuhiko Ariga, “Supramolecular Chemistry of Fullerenes: Regulation of Properties and Self-Organized Structures of Fullerenes”, *BOTTOM-UP NANOFABRICATION*, American Scientific Publishers, Vol. 1, Chapter 7, 203-223, **2009**.
- ③ 中西尚志, “自己組織化による凹凸制御”, 撥水・撥油の技術と材料, シーエムシー出版, 114-124, **2008**.
- ④ 中西尚志, 道信剛志, “フラーレン超分子の微細加工技術と展望”, ナノカーボンハンドブック, エヌ・ティー・エス, 695-699, **2007**.
- ⑤ 中西尚志, 有賀克彦, “有機溶媒によるフラーレン集合体の作製”, ナノカーボンハンドブック, エヌ・ティー・エス, 588-594, **2007**.
- ⑥ 中西尚志, 中嶋直敏, “フラーレン超分子化学”, ナノカーボンハンドブック, エヌ・ティー・エス, 567-581, **2007**.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計6件)

- ① 名称: 撥水性超分子組織体およびその製造方法
 発明者: 中西尚志
 権利者: 物質・材料研究機構/科学技術

振興機構
種類：特願
番号：2009-81977
出願年月日：2009年3月30日
国内外の別：国内

- ② 名称：機能性金属複合基板およびその製造方法

発明者：中西尚志
権利者：物質・材料研究機構/科学技術振興機構
種類：特願
番号：2008-276146
出願年月日：2008年10月27日
国内外の別：国内

- ③ 名称：ナノフレーク状金属複合材料、その製造方法および表面増強ラマン散乱活性基板

発明者：中西尚志、有賀克彦
権利者：物質・材料研究機構
種類：特願
番号：2008-199217
出願年月日：2008年8月1日
国内外の別：国内

- ④ 名称：フレレン誘導体組成物とこれを用いた電界効果トランジスタ素子

発明者：中西尚志
権利者：物質・材料研究機構/科学技術振興機構
種類：特願
番号：2008-163860
出願年月日：2008年6月23日
国内外の別：国内

- ⑤ 名称：液状フレレン誘導体、その製造方法、および、これを用いた素子

発明者：中西尚志、道信剛志、ジョナサン・ヒル、有賀克彦
権利者：物質・材料研究機構
種類：PCT
番号：JP2007/63502
出願年月日：2007年7月5日
国内外の別：外国

- ⑥ 名称：超分子組織体およびその製造方法
発明者：中西尚志、有賀克彦、Dirk G.

Kurth
権利者：物質・材料研究機構
種類：特開
番号：2008-303148
出願年月日：2007年6月5日
国内外の別：国内

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.nims.go.jp/macromol/nakanishi>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中西 尚志 (NAKANISHI TAKASHI)
独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ有機センター・主任研究員
研究者番号：40391221

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

