

令和元年6月10日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06753

研究課題名(和文)メタリック塗料の代替を目指した有機光沢結晶の調製と応用

研究課題名(英文)Preparation and application of organic lustrous crystals as an alternative to metallic paints

研究代表者

近藤 行成 (Kondo, Yukishige)

東京理科大学・工学部工業化学科・教授

研究者番号：70277276

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：申請者は、界面活性剤の合成中、偶然にその合成中間体が金色光沢結晶となることを見出した。絶縁性の金色有機物として、この発見は世界初である。この化合物に加え3種類の新たな化合物が金色光沢結晶をつくることを見出すとともに、1種類の化合物が銀色光沢結晶を形成することを世界で初めて明らかにした。しかしながら、これまでに得られた結晶は硬く、可撓性がないため、自由表面を修飾するために利用することができなかった。そこで本研究では、前回の科研費研究で見出した金色光沢有機結晶を形成する化合物に柔軟性のあるポリエチレングリコール(PEG)鎖を導入し、可撓性のある金色光沢有機結晶の創製を目指した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、金色光沢塗膜を得るためには、メタリック塗料・インクが用いられているが、その光沢を表現するため、銅や真鍮、アルミの粉体が塗料に含有されている。メタリック塗料・インクの代替として、我々の金色光沢シートを利用することができれば、1) 電波通信機器の金属光沢塗装(絶縁性のため電波を透過するため)、2) 金属アレルギーを惹起しない金色光沢材料の製造(真の金属を含まないため)、3) 金属光沢塗装される輸送機器の燃費向上や二酸化炭素排出低減(メタリック塗料による塗膜に比べ比重が小さいため)を可能にすると期待され、その社会的意義は大きいと考えられる。

研究成果の概要(英文)：We have found that an azobenzene compound can form gold-colored crystals. This is the world's first finding of electrically insulating gold crystals. In addition to the compound, we have found that three additional compounds can give gold-colored crystals. However these crystals are all brittle, and therefore they cannot apply to free surfaces. In this study, we have investigated on flexible gold-colored crystals. Novel azobenzene compounds having a polyethylene glycol (PEG) chain have been synthesized. One of them forms a flexible gold-colored sheet. We can fold it into a crane.

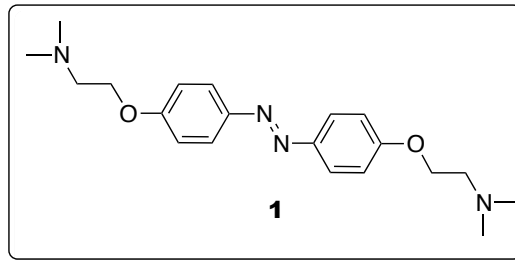
研究分野：応用界面化学

キーワード：金色 アゾベンゼン 結晶 ポリエチレングリコール 金属光沢

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

申請者は、界面活性剤の合成中、偶然にその合成中間体(分子構造 **1**: 下記参照)が金色光沢結晶となることを見出した。絶縁性の金色有機物として、この発見は世界初であり、H21~H23年度の科研費研究(基盤研究(C) 課題番号 21550182)では、**1**に加え3種類の新たな化合物が金色光沢結晶をつくることを見出すとともに、1種類の化合物が銀色光沢結晶を形成することを世界で初めて明らかにした。



これまで、金色光沢はメタリック塗料を塗布することで得られているが、その光沢を表現するため、銅や真鍮、アルミの粉体が塗料に含有されている。これらの金属の代替として金属と同じ光沢をもつ有機物を用いることができれば、

- ・電波通信機器の金属光沢塗装(絶縁性のため電波を透過するため)
- ・金属アレルギーを惹起しない金色光沢材料の製造(真の金属を含まないため)
- ・金属光沢塗装される輸送機器の燃費向上や二酸化炭素排出低減(メタリック塗料による塗膜に比べ比重が小さいため)

を可能にする。しかしながら、これまでに得られた結晶は硬く、可撓性がないため、自由表面を修飾するために利用することができなかった。

2. 研究の目的

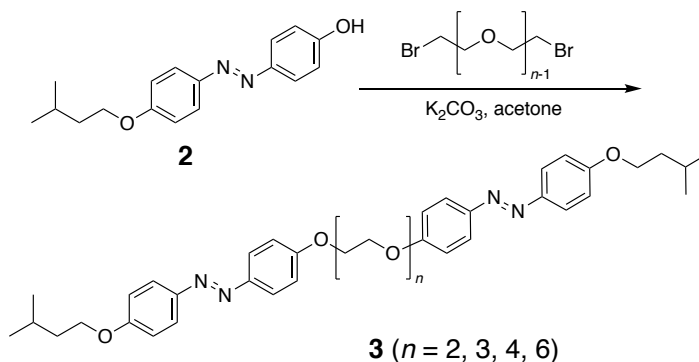
そこで本研究では、前回の科研費研究で見出した金色光沢有機結晶を形成する化合物に柔軟性のあるポリエチレングリコール(PEG)鎖を導入し、可撓性のある金色光沢有機結晶の創製を目指した。

3. 研究の方法

1の類似構造を分子両端に有する化合物**3**をScheme 1に従って合成した。**3**は分子中心部に長さの異なるPEG鎖($n = 2, 3, 4, 6$)を有している。また、化合物**2**は、p-nitrophenolを出発物質として全3段階で合成した。出発物質に対する**2**の収率は、40%であった。**3**はいずれのPEG鎖長を有するものも黄色粉末として得られた。

4. 研究成果

PEG鎖長の異なる化合物**3**について、種々の溶媒を用いて再結晶し、得られた微結晶をろ過により、ろ紙上に集め、ろ紙上の微結晶の積層体の色を観察した。その結果、 $n = 2, 3$ 及び**6**のものは、再結晶溶媒を変化させても、金色の積層体をろ紙上に得ることはできなかった。一方、 $n = 4$ については、**図1**に示すように、金色の積層体がろ紙上に得られることが分かった。



Scheme 1. 化合物 **3** の合成



図1. **3** ($n = 4$) の金色光沢有機結晶積層体写真の下の溶媒は、再結晶溶媒を示す。

次に、得られた金色光沢積層体の曲げに対する耐久性を検討した。ろ紙上に得た **3** ($n = 4$) の金色光沢積層体を折り曲げたときの様子を **図 2** に示す。

図から分かるように、金色光沢を呈する積層体は、曲げに対し、割れることなく、可撓性があることがわかった。研究室では、鶴を折ることに成功している。

以上のことから、本物の金属を含まない、可撓性の金色光沢有機結晶積層体を作製することに成功した。この積層体は曲げに対し耐久性があるため、自由表面への適用も可能であり、従来のメタリック塗料・インクの代替として期待される。

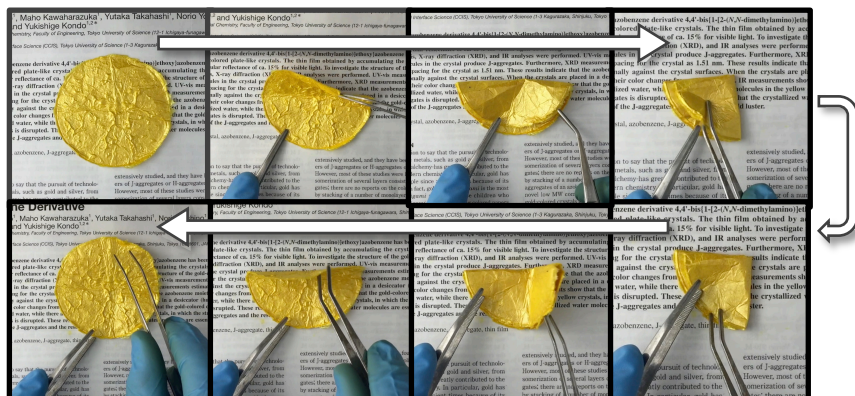


図 2. **3** ($n = 4$) の金色光沢有機結晶の折り曲げの様子 (折り紙のように折ることができるのはお分かりいただけるかと思えます)

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 5 件)

- (1) 近藤行成、“Self-Assembly of Azobenzene Compounds Giving Light-Responsive Solutions and Metal-Lustrous Crystals”、第 67 回コロイドおよび界面化学討論会、旭川市 (2016)
- (2) 小松原裕樹、高橋 裕、近藤行成、“アゾベンゼン誘導体から形成される金色光沢結晶の光沢発現機構”、第 67 回コロイドおよび界面化学討論会、旭川市 (2016)
- (3) 右井樹基、高橋 裕、近藤行成、“ベンズアニリド骨格を有する銀色光沢有機結晶の作製”、第 68 回コロイドおよび界面化学討論会、神戸市 (2017)
- (4) K. Yamada, Y. Takahashi, Y. Kondo, “Preparation of flexible silver-colored organic crystals”, 256th ACS National Meeting & Exposition, Boston, USA (2018)
- (5) 見米峻太郎、齋藤典生、高橋 裕、近藤行成、“折り紙様金色光沢有機シートの創製”、2018 年度色材研究発表会、東大阪市 (2018)

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

名称：有機着色剤、着色組成物、及びインクジェットインク

発明者：藤田卓也、宮沢由昌、戸村辰也、柳澤匡浩、永井希世文、近藤行成、右井樹基

権利者：株式会社リコー、学校法人東京理科大学

種類：特許願

番号：特願 2018-080416

出願年：平成 30 年

国内外の別： 国内

名称：化合物、加飾材、加飾品、及びインク組成物

発明者：市川秀寿、近藤行成、見米峻太郎

権利者：三菱鉛筆株式会社、学校法人東京理科大学

種類：特許願

番号：特願 2018-151660

出願年：平成 30 年

国内外の別： 国内

名称：金属光沢有機結晶薄膜の製造方法
発明者：近藤行成、齋藤典生、築田耕作
権利者：学校法人東京理科大学
種類：特許願
番号：特願 2019-031400
出願年：平成 31 年
国内外の別： 国内

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。