様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ２６ 年　 ５ 月 ２１ 日現在

機関番号：１２５０１
研究種目：基盤研究(C)
研究期間：2011～2013
課題番号：２３５５０２１５
研究課題名（和文）分子間力制御によるナノカーボン材料の光機能性可溶化剤

研究課題名（英文）Photo-functional solubilizers of nano-carbon materials with switching of intermolecular force

研究代表者
高原　茂（Takahara, Shigeru）

千葉大学・融合科学研究科（研究院）・准教授

研究者番号：９０２７２３４３

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　4,200,000円、（間接経費）　　1,260,000円

研究成果の概要（和文）：ヘテロコアジアンスロン（HCD）やベンゾキサンテン（BDX）のアルキル置換体が有機溶媒中において単層カーボンナノチューブ（SWNT）を分散させ，かつ光反応性によって分子間力の変化を伴い可溶化能力が変化する光機能性可溶化剤となることを見出した。アルキル基の長さがSWNTの分散に影響を与え，SWNTとの分子間および可溶化剤／SWNT複合体間の相互作用バランスが重要であることが分かった。SWNT分散液中の光析出だけでなく，可溶化剤／SWNT複合体膜中からも，SWNTの光析出が起こることを見出した

研究成果の概要（英文）：We prepared dialkyl-heterocoerdianthrones (dialkyl-HCDs) and dialkyl-benzodixanthene (dialkyl-BDXs), which are well soluble in organic solvents, depending on the respective length of alkyl group. And the dialkyl-HCD and -BDXs aggregation behavior is switched by photo-oxidation, due to structural change in the molecule. Some compounds of those were found to be potential photo-reactive solubilizers of nano-carbon materials, due to this switching. In particular dipropyl-HCD acts as the solubilizer of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) in chloroform. The SWNTs are precipitated from the dispersion liquid through irradiation with visible light. Such photo-induced precipitation was also observed in SWNT/dipropyl-HCD complex film.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：カーボンナノチューブ　反応・分離工学　超分子化学　可溶化剤　フォトクロミック　光反応　ナノ材料　光析出

１．研究開始当初の背景

(1) カーボンナノチューブやフラーレン，グラフェンシートなどのナノカーボン材料が新しい素材として注目され，例えばカーボンナノチューブは銅の１０００倍以上の電流密度耐性と１０倍以上の熱伝導特性を持ち，枯渇金属の代替技術や，半導体材料として期待されている。

(2) ナノカーボン材料は各種溶媒への溶解性が低いため精製や加工が難しく，そのため可溶化技術の研究が国内外で行なわれ，高分子を用いた可溶化剤(Solubilizer)や緑茶成分による単層カーボンナノチューブの溶解などの興味深い報告がある。

２．研究の目的

(1) 光反応により誘起される分子間力の変化を用いる新規な方法によって，カーボンナノチューブなどのナノカーボン材料の光分離精製や光パターニングプロセス応用を目的とした。

(2) 具体的には，香族化合物のアントラセン誘導体であるジアルキルベンゾキサンテンやジアルキルヘテロコアジアンスロン誘導体が自己会合性を有したことからカーボンナノチューブを可溶化する可能性が高いことに注目し，それらの酸素付加反応によって引き起こされる分子間力の光変化からナノカーボン材料との会合性変化に基づく光反応性ナノカーボン材料可溶化剤を創成することを目的とした。

３．研究の方法

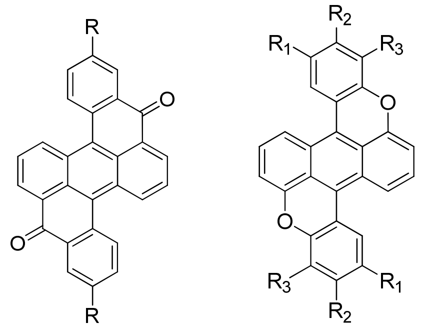
(1) 光機能性可溶化剤として機能するジアルキルヘテロコアジアンスロン誘導体やベンゾキサンテン誘導体などの分子設計と合成を行なった。これらの有機溶媒への可溶化剤に対して水溶性のヘテロコアジアンスロン誘導体の分子設計と合成を行なった。

(2) ジアルキルヘテロコアジアンスロン誘導体やベンゾキサンテン誘導体を用いたカーボンナノチューブやフラーレン，グラフェンシートなどのナノカーボン材料の選択的溶解性を分光学的方法によって観察し，アントラセン誘導体のエンドパーオキサイド生成によるナノカーボン材料の再析出現象を観察した

(3) 分子間力に基づく会合体の形成と解離について分子モデリングの手法により理論的考察を行なった。

４．研究成果

(1) ジオクチルヘテロコアジアンスロンやジプロピルヘテロコアジアンスロンなどの光機能性可溶化剤の候補となるジアルキルヘテロコアジアンスロン誘導体を合成した。また，分子設計を拡げ，アルキル基を導入したいくつかのベンゾキサンテン誘導体を合成した。



（１）　　（２）

図１　ジアルキルヘテロコアジアンスロン誘導体（1）及びベンゾキサンテン誘導体（2）

(2) 水溶性の光機能性可溶化剤も並行して検討した。アントラセン-２－スルホン酸ナトリウム，９，１０－ジフェニルアントラセンジスルホン酸ナトリウムなどのアントラセン誘導体を合成した。水溶性のヘテロコアジアンスロンの目標化合物を設計し，途中段階まで合成した。

(3) カーボンナノチューブの可溶化について調べた。興味深いことにクロロホルム中でジオクチルヘテロコアジアンスロンは単層カーボンナノチューブと錯体を形成して沈殿してしまうのに対して，アルキル鎖の短いジプロピルヘテロコアジアンスロンによってカーボンナノチューブが可溶化できることを見出した。

図２　ジプロピルヘテロコアジアンスロンによるカーボンナノチューブの可溶化（左写真，クロロホルム溶液），右写真はジプロピルヘテロコアジアンスロンのみの溶液

(4) アントラセン-２－スルホン酸ナトリウム，９，１０－ジフェニルアントラセンジスルホン酸ナトリウムなどのアントラセン誘導体が単層カーボンナノチューブを水に可溶化することを明らかにした。

(5) ジプロピルヘテロコアジアンスロンで

可溶化した単層カーボンナノチューブの分散溶液から可視光照射によりカーボンナノチューブが目視でわかるほど明確に光析出することが観察された。基板上にも微小ながら薄膜状のものが形成された。さらに，可溶化した溶液を用いて形成したカーボンナノチューブ錯体薄膜中から光によって直接カーボンナノチューブが析出する新奇な現象を観察した。

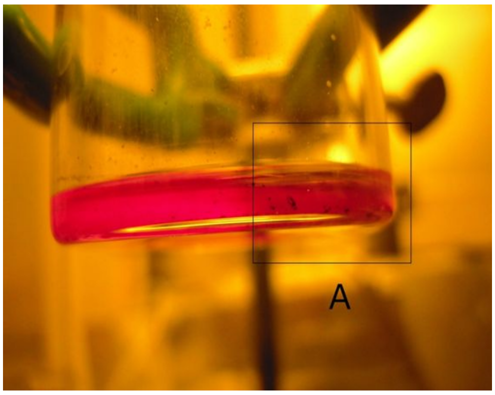


図３　プロピルヘテロコアジアンスロンによるカーボンナノチューブを可溶化した溶液からの光析出（Aの部分が光照射した部分で黒いカーボンナノチューブ凝集体が観察される）

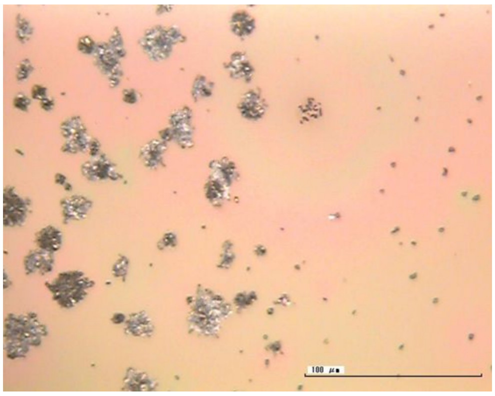


図４　プロピルヘテロコアジアンスロン／カーボンナノチューブ薄膜からの光析出（左側部分が光照射した部分で黒いカーボンナノチューブ凝集体が観察される。可視光で反応するため操作中に右側にも小さな凝集体が出現している。）

(6) アルキル基を導入したいくつかのベンゾキサンテン誘導体や，水溶性の９，１０－ジフェニルアントラセンジスルホン酸ナトリウムなどでは単層カーボンナノチューブを可溶化できる量が少なく，明確な光析出は観察されなかった。このため，よりカーボンナノチューブと相互作用の大きいと考えられるジフェニル置換ベンゾキサンテン誘導体の合成中である。

(7) グラフェンシートの溶解を試みたが，ジプロピルヘテロコアジアンスロンなどではグラフェンシートを溶解する現象は今のところ観測されなかった。

(8) 以上の結果から，ジアルキルヘテロコアジアンスロン誘導体については光反応性可溶化剤として作用することが明確に観測された例となり進展を得ることができた。アルキル鎖長のような単純な分子構造の差により可溶化や光析出の現象が大きく異なることから機能性設計上も興味ある結果が得られた。したがって，研究目的のひとつであった「分子間力の変化にもとづく可溶化－不溶化メカニズムによるナノカーボン材料の光精製と光パターニングの原理的な検証」は達成された。

(9) ナノカーボン材料の光分離と光パターニングの工学的プロセスについてはカーボンナノチューブの物理特性についての測定が十分でなく，また，対象とするナノカーボン材料の拡大のため，グラフェンシートの溶解と光析出プロセスを試みたが，カーボンナノチューブを溶解－光析出する反応条件では同様な現象は観測されず，基礎的な相互作用の違いを明らかにする必要がある。このような可溶化するナノカーボン材料の多様化とともに，カーボンナノチューブのキラリティを含む溶解選択性も今後の課題となっている。

５．主な発表論文等
（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計　１件）

①Shigeru Takahara, PXG and PRS: Expanding the Concept of Photoinitiator to Photo-X-Generator and Photoreactive Solubilizer, J. Printing Sci. Tech., 査読無, 2014, 51(1), pp.35-40.
https://www.jstage.jst.go.jp/browse/nig/51/1/_contents/-char/ja/

〔学会発表〕（計　７件）

①高原　茂 (招待講演発表者), 光開始剤から PXG へ：光両性物質発生剤の開発, 第 135 回ラドテック研究会講演会, 学士会館（東京・神保町） 2014（平成 26 年 2 月 19 日）.

②Shigeru Takahara, PXG and PRS: Expanding the Concept of Photoinitiator to Photo-X-Generator and Photo Reactive Solubilizer, The 4th Asian Symposium on Printing Technology　(2013ASPT), Ho Chi Minh, Vietnam (2013)(平成 25 年 9 月 26-27 日).（招待講演）

③高原　茂, 二之夕雅也, 近藤　篤, 唐津　孝；カーボンナノチューブのフォトクロミック可溶化剤；光化学討論会, １B10,（松山）2013

（平成25年9月11-13日）．

④Masaya Ninoyu, Atsushi Kondo, Takashi Karatsu, Shigeru Takahara, Photo Precipitation of Single-walled Carbon Nanotube by Photo-functional Soubilizer, 7th *Asian Photochemistry Conference 2012,* PII-24, Osaka, Japan (2012)（平成24年11月12-15日）．（ポスター発表）

⑤Shigeru Takahara, Masaya Ninoyu, Atsushi Kondo, Takashi Karatsu, Photochromic solubilizer of carbon nanotube: dialkyl-heterocoerdianthrones, *XXIV IUPAC Symposium on Photochemistry,* OC-55, Coimbra, Portugal (2012)（平成24年7月15-7月20日）．（口頭発表）

⑥Shunhei Aoyama, Atsushi Kondo, Shigeru Takahara, Photo functional solubilizer of carbon materials in water, The2011Asian Symposium on Printing Technology　(2001ASPT), 東京ビッグサイト，Tokyo, Japan (2011)（平成23年9月19日-9月20日）．（ポスター発表）

⑦Masaya Ninoyu, Shigeru Takahara, Molecular Association of Dialkyl-Heterocoerdianthrones and Application to Photo Functional Solubilizer, International Conference on Imaging and Printing Technologies (ICIPT2001), p187, Asia Hotel, Bangkok, Thailand (2011)（平成23年8月17日-8月20日）．（ポスター発表）

〔図書〕（計　１件）
①高原　茂　（単著），先端技術に広がる有機光化学　つながる光化学と光機能分子材料，開成出版株式会社（東京）　2013（平成25 年 7 月）．ISBN978-4-87603-475-8

〔産業財産権〕
○出願状況（計　１件）

名称：可溶化剤及びこれを用いたカーボンナノ材料層の形成方法
発明者：高原　茂，二之夕雅也
権利者：千葉大学
種類：特許
番号：特願 2013-185686
出願年月日：25 年 9 月 6 日
国内外の別：国内

○取得状況（計　０件）

〔その他〕
ホームページ等
http://www.takaharalab.tp.chiba-u.jp/

６．研究組織
(1)研究代表者
　高原　茂(TAKAHARA, Shigeru)

千葉大学・大学院融合科学研究科・准教授
研究者番号：90272343