多形超分子材料の開発 — ソフトおよびハードマテリアル — Multi-Shaped Supramolecular Materials — Soft Materials and Hard Materials —

中西尚志^{1,2,3}

¹ 物質・材料研究機構 ナノ有機センター

〒305-0047 つくば市千現 1-2-1

² マックスプランク研究所コロイド界面部門

MPI-NIMS 国際連携ラボラトリー

³ 科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業さきがけ「構造制御と機能」

Takashi NAKANISHI^{1,2,3}

¹ Organic Nanomaterials Center, National Institute for Materials Science (NIMS)

1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047, JAPAN

² MPI-NIMS International Joint Laboratory, Max Planck Institute of Colloids and Interfaces

³ Structure Control and Functions, JST-PRESTO

論文要旨：ナノ・マイクロメートルサイズに次元規制，構造制御された分子組織化構造の創製は，その組織構造由来の機能，または構成分子の持つ光・電子物性を保持した構造材料となることから，ナノサイエンスおよびナノテクノロジー分野において脚光を浴びている。筆者は，超分子的手法を用い，溶かす溶媒を適宜選択することで，次元・構造規制された多形のフラーレン分子集合構造の創製に成功した（超分子ポリモルフィズム）。分子設計したフラーレン（C₆₀）誘導体は，長鎖アルキル基が導入されており，C₆₀間で生じる π - π 相互作用とアルキル鎖間で誘起されるファン・デル・ワールス（vdW）相互作用をいかに制御するかが，超分子構造材料構築の鍵となる。機能としては，薔薇様（フラクタル状）組織構造の表面が，超撥水性を示すことを見出している。また，ナノカーボンフルイド材料としてC₆₀含有の半導体性液晶や室温液体の創製に成功している。このように，適切な分子設計のもと，分子間相互作用を巧みに制御可能であれば，さまざまな超分子組織構造を創製できるのみならず，有機材料化学を中心とする多くのサイエンスを，同一分子デザインを用いて展開可能となる。本総説では，筆者の最近の研究を中心に，アルキル鎖導入C₆₀を素材とする多形超分子材料の開発に関して解説する。

Abstract: Fabrication of dimension-controllable nano/mesoscopic architectures is an important challenge in nanoscience and nanotechnology, since it can exploit the advantageous intrinsic optoelectronic properties of π -conjugated systems in their molecular building blocks. Supramolecular method that is being utilized in my research is controlling the architecture and dimensionality of hierarchical fullerene (C₆₀) nanostructures by varying the nature of the solvent system, this approach induces “Fullerene Polymorphism”. Flower-like fractal superstructures are obtained in the study and they show superhydrophobic property at the surface. Other focus is development of new fluid nanocarbons such as semi-conducting liquid crystalline-C₆₀ and room temperature liquid-C₆₀. The liquid-C₆₀ is a single component nanocarbon material with high fluidity and shows the potential use in practical materials. A delicate balance of the intermolecular interactions leads to a wide variety of supramolecular morphology and this understanding of the hierarchical assembled systems should inspire further studies for self-organized supramolecular chemistry, nanocarbon science, bio-mimetic structures, nanotechnology as well as materials science.

Key words: fullerenes, self-assembly, soft materials, superhydrophobicity, polymorphism

連絡者：中西尚志

E-mail: NAKANISHI.Takashi@nims.go.jp

1 はじめに

急速な IT 社会の成長, それに伴う過剰電力 (エネルギー) 消費, CO₂ 排出量の増加, 石油エネルギー枯渇など, 現代社会の抱えている問題の深刻度は増すばかりである。省エネ技術開発 (グリーン IT) は, われわれ科学研究者に与えられた使命でもあり, 筆者も何らかの形でその要求に貢献できないかと日々思考を巡らせている。物理を中心とする機械産業方面では, 主に省エネ型情報機器システム (低電力消費, 少 CO₂ 排出, 情報記憶容量の拡大) の開発などで, これら問題への打開策を模索しているが, システムの構築, また十分なシステムを持つパフォーマンスを引き出すためには, 適切かつ高機能の材料創製が必要となってくる。ここでわれわれ化学者の出番というわけである。有機・高分子合成を武器に, 望みの機能を意図する部位に配置した有機分子・材料を創製することは, 可能ではあるが, 実はそうやさしいものではない。お恥ずかしい話, 筆者が開発に取り組んでいる多形超分子材料の創製は, 直面している環境・エネルギー問題解決へ向けて十分な成果を挙げているとは, 現時点では言い難い。しかしながら, 筆者の目指す「分子レベルでの分子間相互作用の理解, 精密制御によるサイズ・次元・モルフォロジーが制御され, かつバルク量を取り扱えるソフト構造材料を創製する」といった概念は, 目的とする光・電子物性などを保持するニーズ依存型機能性材料を構築する際に, 重要な戦略指針になると確信している。

これまでに, 超分子化学分野 (分子間相互作用 (配位結合, 水素結合, ファン・デル・ワールス (vdW) 相互作用, π - π 相互作用など) を利用した自己組織化) において, 溶液中での平衡過程分子集合, 構造解析, 分子認識などに纏わる優れたケミストリーが展開され^{1,2)}, 同時に最先端のテクノロジーを駆使した解析技術などが培われてきた。しかしながら, 溶液中のサイエンスのみでは, 実用可能な有機ソフト材料開発の観点からは, まだ大きな隔たりがある。この溝を埋めるべく, または「超分子化学」と「材料化学」の橋渡しの方法を提案するた

めに, 筆者は以下のコンセプトを念頭に置いている。一部前述の繰り返しになるが, 分子を配向・秩序化し (分子間相互作用を巧みに利用, 精密制御), 階層化させることによって得られる多彩な構造体・形態 (モルフォロジー) を合目的にデザイン, 構築する。これにより分子特有の物性を増幅可能な薄膜, 固体, 液晶, 液体として取り扱うことができ, 有機材料としてより現実のものとする。

分子の自己集合性能のみならず, 機能性有機素材のコアとなる構成分子の選択は考慮すべき点である。筆者がここで取り扱うフラーレン C₆₀ は, 直径約 1 nm の π 共役系球状分子であり, 有機合成による自在な分子修飾が可能³⁾, 電子・光・半導体物性⁴⁾などの優れた機能性を持つことから, ナノ材料の代表格といえる。この C₆₀ に超分子化学の概念を応用することで, 新しいカーボン材料の創製やナノカーボン微細加工技術の発展が期待できる。最終目的である実応用可能な材料創製のためには, コスト・時間を多大に消費する複雑かつ巨大分子の開発では不利となる。したがって, シンプルでありながら巧みにその姿 (モルフォロジー) を変貌可能な分子設計であることが望まれる。

本稿では, 上述した分子設計, 超分子化学のコンセプトを基に, 筆者らが独自に展開している「多彩なモルフォロジーを持つ C₆₀ 超分子材料の創製」に関する最近の研究成果⁵⁻¹⁶⁾を中心に紹介する。分子設計・合成した分子は非常にシンプルであり, π - π 相互作用を持つ C₆₀ に, vdW 相互作用に支配される集合性を示す長鎖アルキル基 (長さ, 置換位置, フルオロアルキル) を導入した C₆₀ 誘導体である (Fig. 1)。これら C₆₀ 誘導体は, 典型的な合成手順として二段階の反応, および全収率を約 50% で得ることができる (大量合成可)^{15,16)}。たとえば, 3 で示す C₆₀ 素材の超撥水膜^{5,11)}の創製は, 積極的に分子自己組織化を促進, 構造制御した結果得られる素材であり, その構築された組織体の特異な表面形状によって「超撥水性」が達成された。5・2 で述べる「室温液状 C₆₀」¹⁴⁾は, アルキル置換位置を巧みに組み替えた結果, C₆₀ 間の相互作用を抑制することにより生まれたフルイ

Fig. 1 The Chemical Structures (a) of the C₆₀-Derivatives Employed in This Study and a CPK Model (b) of (3,4,5)C₂₀C₆₀ Showing the Possible Intermolecular Interactions, π - π and van der Waals, Originated from the C₆₀ and the Alkyl Chains Moieties, respectively.

ド材料である。さらには、構造制御されたソフト材料を、いかにして機械的強度に優れたハード材料化するのか？といった着眼点から発想に至った、超分子材料のプラスチック化(4・1)⁷⁾および金属化(4・2)⁸⁾に関する研究も紹介する。

2 超分子ポリモルフィズム

2.1 多形 C_{60} 集合体

C_{60} を分子集合体形成の構成成分とする際、これまでの多くの研究例では、 C_{60} を疎水部として取り扱い、分子内に親水部を導入することで、典型的な両親媒性分子を設計・合成し、その分子集合挙動が水中や限られた極性溶媒中のみで評価されてきた^{17,18)}。最近では、 C_{60} の再結晶化法を工夫することで、さまざまな形状の C_{60} 集合体を得る研究も盛んに行われている^{19,20)}。前者戦略で得られる分子集合体形状は、ほとんどが球状もしくはロッド状であり、組織構造多様性は欠如してしまう。筆者は、媒体を水に限定せず有機溶媒（アルコール、エーテル、芳香族、アルカン、それら混合溶媒）に可能性を広げることで、多彩なモルフォロジーの超分子組織構造を作製できると考えた。たとえば、 $(3,4,5)C_{16}C_{60}$ は、さまざまな溶媒条件下（この化合物を適当な溶媒中、60～70℃に加熱、次いで冷却の操作）、メゾスコピック・マイクロスケールの多形超分子組織体を形成する^{9,13,16)}。走査型電子顕微鏡（SEM）観察の結果、球状（a）、ファイバー状（b）、コーン状（c）、薔薇状（d）、風車状シート（e）、左巻きスパイラル（f）、および右巻きスパイラル（g）のさまざまな組織化構造が得られた（Fig. 2）。 $(3,4,5)C_{16}C_{60}$ は、分子内に明確な親水部位を持たないが、有機溶媒中において両親媒性分子として振る舞うことができる。前述したが、分子構成成分は、 C_{60} 部位と長鎖アルキル基部位に大別でき、 C_{60} 部位では強力な $\pi\pi$ 相互作用が働き、長鎖アルキル基部位は vdW 相互作用に

支配される分子集合性を持つ。また、球状 C_{60} の幾何学形状は、一般的な平面性の $\pi\pi$ 相互作用と異なり、三次元的な分子間相互作用を導くことが可能となる。これら両部位とも疎水部として分類されるが、 C_{60} 部位は芳香族系溶媒に高い親和性を示し、アルキル基は脂肪族を有する溶媒により高い親和性を示す。したがって、 $(3,4,5)C_{16}C_{60}$ は芳香族系や脂肪族系の溶媒に対して、部位ごとに親和性の異なる両親媒性を示す。言い換えると、各種有機溶媒中において、分子の表面、組織体／溶媒界面に寄与する溶媒和のエネルギーが、より敏感にその分子集合構造に反映する。結果として、溶媒条件に応じた多彩かつユニークなナノ・マイクロ超分子組織構造の創製に成功した。

この多形超分子組織構造を与える $(3,4,5)C_{16}C_{60}$ が、どのような基礎ユニット構造を持つのかは、さまざまな解析手法の組み合わせにより明らかにすることができる。たとえば、組織構造の X 線回折解析（XRD）では、ラメラ構造を示唆するパターンが得られ、その面間隔は 4.12 nm と見積もられる。一方、Fig. 2d に見られる薔薇状組織体のエッジ部分を低温透過型電子顕微鏡（cryo-TEM）観察したところ、周期性が約 4.1 nm の多層ラメラ構造であることが確認できた（同様の解析例、Fig. 4d）。その他、 C_{60} 間の電子の相互作用は UV-Vis 吸収スペクトルにより、長鎖アルキル基の結晶状態の確認は、FT-IR および示差走査熱量分析（DSC）により行い、総合的にアルキル鎖部分がイレコ構造を採った二分子膜構造を基礎ユニット構造としてしていると結論付けた¹³⁾（Fig. 2h）。

また、ここでは紙面の都合上詳細は割愛するが、同じ $(3,4,5)C_{16}C_{60}$ 分子を用いて、基板（高配向焼結グラファイト、HOPG）との相互作用を積極的に利用することで、 C_{60} ナノワイヤ構造の創製も可能である^{12,15)}。

2.2 形成メカニズムの解明

次に、複雑な三次元組織体の形成メカニズムに関して

Fig. 2 SEM Images of Spherical (a), Fibrous (b), Conical (c), Rose-like (d), Windmill-like (e), Left-handed (f), and Right-handed (g) Spiral Objects of $(3,4,5)C_{16}C_{60}$ Obtained from Various Solvent Conditions^{9,13,16)}. The proposed structural model of bilayer assembly of $(3,4,5)C_{16}C_{60}$ (h).

検討してみた。ここでターゲットとしたのは、美しい薔薇様の形状をもつ組織体である¹³⁾ (Fig. 2d)。室温において(3,4,5) $C_{16}C_{60}$ の貧溶媒にあたる1,4-ジオキサンを媒体とし、60℃まで加熱後(均一分散となる)、室温まで冷却する過程で、懸濁したコロイド溶液が生じる。この時点での集合構造は、直径数百nm～数 μm のディスク状であった (Fig. 3a)。このコロイド溶液を、長時間かけて5℃まで冷却エイジングすることで、薔薇状組織体が沈殿として得られる (Fig. 2d,3d)。形成メカニズムの解明のためには、中間(構造)体の検出が鍵となる。60℃に加熱した1,4-ジオキサン溶液を、5℃まで急激に冷却することで、このディスク状組織体から薔薇状構造形成に向けた三次元化の発端(中間体)を垣間見ることができる (Fig. 3b,3c,3e)。Fig. 3bに示すのは、ディスク状シートの四方向が、巻き込み起こして形成された四角形状の組織体である。これは葉巻状の一次元チューブ状組織構造の形成メカニズム²¹⁾に類似しており、表面張力を最小にする働きから生じた現象である。一次元チューブ状へ収束できないのは、この巻き込みが四方向から同時に起こっているためである。その結果、巻き込みが進行する過程で四隅(角)が生じ、その部分に過剰なストレスが掛かることになる。したがって、この部分よりシートの折れ曲がり、亀裂が生じるなどの複雑な形状変化が起こることになる (Fig. 3c)。実際に薔薇状組織体が成長する過程では、ディスク状組織体からの長時間の冷却エイジングと、これら複雑な形態変化の繰返し、さらに溶液中からの分子自身の供給などによって、美しい薔薇様組織体の形成が達成されている¹³⁾ (Fig. 3e)。

自然界では、砂漠オアシスの水が干上がる際に、硫酸

Fig. 3 Formation Mechanism of Rose-shaped Assemblies of (3,4,5) $C_{16}C_{60}$.¹³⁾ SEM images of disk (a), square-shaped objects (b) loosely rolled up in every corner, the further rolled-up objects (c) of crumpled structures at the four corners, and the final rose-shaped object (d). Schematic representation of the formation mechanism of the rose-shaped assembly (e).

化物無機塩の結晶、通称“砂漠の薔薇”など、無機結晶において類似の薔薇様組織体の形成は良く知られており、その形成メカニズムも比較的容易に類推可能である。一方、有機分子を素材とする系において、複雑な三次元薔薇状組織体を形成し、その形成メカニズムまで言及できた本系は、非常に稀な例である。

3 超撥水材料

3.1 世界初! C_{60} 素材の超撥水材料

形状制御された分子組織体の材料応用を考慮する際、どのような機能を目指すかによって、必要とされる組織形状も変わってくる。たとえば、薔薇状組織構造はフラクタルな表面形状をしており、分子自体が疎水性であることから、“超撥水性”を持つ材料としての可能性が思いつく。

超撥水性とは、自然界の植物の葉っぱの表面が示す自己洗浄機能(表面で水をはじき、付着する埃や汚れを洗い流す)の由来となる性質である^{22,23)}。そのトリックとなる葉っぱ表面の構造は、nm～ μm の微細な凹凸構造によって形成されている。また、水面上を自由に浮遊できるアメンボの足先端にも、同様に無数の凹凸構造が存在する²⁴⁾。これら、微細な凹凸構造上での水の接触角は、150°より大きく、超撥水性と分類される。概念的には、ナノ空間ポケットに空気を取り込まれ、水と表面物質の接触面積が小さくなり、表面疎水性が向上することで生じる現象である(Cassie-Baxterモデル)²⁵⁾。一般に表面自由エネルギーの小さいフッ素系分子を素材として、微細凹凸構造を人工的に形成することで、超撥水材料創製は行われているが²⁶⁾、環境面への悪影響を考慮するとフッ素系分子の使用は避けるべきである。一方、 C_{60} は表面自由エネルギーが小さく、疎水性表面を持つにもかかわらず、超撥水性材料として応用された例はなかった。 C_{60} を素材とする超撥水性材料は、筆者らが世界で初めて開発に成功した¹¹⁾。

3本のエイコシル基を置換フェニル基の3,4,5-位に配置した(3,4,5) $C_{20}C_{60}$ (Fig. 4a)は、1,4-ジオキサン溶媒中、前述の手順同様、加熱(70℃)、次いで冷却操作により沈殿が生じ (Fig. 4b)、表面にナノフレイク構造を持つマイクロ微粒子を与える (Fig. 4c)。この微粒子を形づくる分子組織化の基礎ユニット構造は、薔薇状組織体の構造解析で述べた (Fig. 2h) のと同様に、アルキル鎖部分がイレコ配置、 C_{60} 部分が層状のラメラ状二分子膜構造であった。このラメラ層の面間隔は、cryo-TEM観測では4.4 nmであった (Fig. 4d)。ここで特筆すべきは、本手法・分子自己組織化に基づいて得られる沈殿物は、

Fig. 4bの写真で判断できるように、ほぼ100%の回収率で得られるため、バルク量このマイクロ微粒子を創製することができる。

Fig. 4 Chemical Structure (a) and a Photograph (b) of (3,4,5)C₂₀C₆₀ in 1,4-Dioxane at 70°C (left) and Dark-brown Precipitate Generated by Cooling the Solution to 20°C (right). SEM image (c) of globular objects and HR-cryo-TEM image (d) of the flake edge, the periodicity of the lamellae is 4.4 nm. SEM image (e) of a thin film of globular objects on Si and a photograph (inset) of a water droplet on the surface (CA = 152°)¹¹.

このマイクロ微粒子のジオキサン溶液を基板上へ塗布、次いで溶媒を蒸発乾燥させることで、微細な（ナノフレーク+数μmの微粒子）凹凸表面を持つ比較的大面積（～cm²）の薄膜を作製できる（Fig. 4e）。この表面における水の接触角は152°を示し（Fig. 4e inset）、超撥水性を達成した。本技術は、C₆₀を素材とする初の超撥水性素材の製造法であり、さらに有機分子による自己組織化と階層化によってその機能を達成した貴重な例といえる。また、基板上で超撥水膜をつくる方法が簡便だけでなく、任意の基板（基材）に付与可能、良溶媒（クロロホルムやトルエン）にて分子の再溶解・回収・再利用もできるなど、サステナブル・ケミストリーへの配慮もできる優れた超撥水材料である。

3・2 超撥水性への寄与成分の解明（C₆₀？アルキル鎖？）

ここで、(3,4,5)C₂₀C₆₀自体が疎水的な分子であることが超撥水性発現に大きく寄与している訳だが、C₆₀部位とアルキル鎖のどちらがこの表面機能に直接的に寄与しているのか？ 言い換えると、組織体の最外表面にはどちらの部位が配置しているのか？ といった興味が生じる。実際には、この課題を解決するのは容易ではない。

さまざまな表面スペクトル解析技術（ラマン、X線、IRなど）による評価を試みたが、1～2 nm程度の最外表面の分子成分の判断は、解析手法の入射光がより深く浸透してしまうため、常に分子全体の情報として検出されてしまう。そこで、二つのコントロール実験によりこの問題への解決の糸口を見出すことにした。

まず、“C₆₀”と“アルキル鎖”、どちらがより高い疎水性を持つのかを比較した⁵⁾。①平坦な基板上に作製された自己組織化単分子膜の表面濡れ性を比較すると、C₆₀では75～100°²⁷⁾、アルキル単分子膜では～110°²⁸⁾の水の接触角を示すとの報告例がある。②アルキル長鎖が導入されたC₆₀誘導体が、気-水界面において、C₆₀部位を水面に、アルキル鎖が気相側を向いたLangmuir単分子膜を形成することが、X線反射測定により確認されている²⁹⁾。さらには、③親水性表面上により高い吸着能を示す、大気中のコンタミネーションとして知られるポリジメチルシロキサン（PDMS）が、C₆₀表面には吸着し、アルキル基末端の膜上には吸着しないことが、飛行時間型二次元イオン質量分析法（TOF-SIMS）により、最近確認された³⁰⁾。以上、総合するとアルキル鎖表面の方が、C₆₀表面より高い疎水性を示すことになる。ここで一つの仮説を立てた。「1,4-ジオキサンなどの極性溶媒中での組織体形成では、アルキル鎖よりも疎水性の低いC₆₀部位が組織体最外表面へ配置する」。この仮説を踏まえ、組織体形成の溶媒を逆に疎水性のアルカン性溶媒とすることで、意図的にアルキル鎖末端が組織体の最外表面に配置するよう工夫した。*n*-デカン（*n*-C₁₀H₂₂）および*n*-ドデカン（*n*-C₁₂H₂₆）を溶媒として得られた(3,4,5)C₂₀C₆₀の自己組織化集合構造のSEM像をFig. 5に示す。いずれの溶媒条件においても、表面にナノフレーク構造を持つ数μm～10μm程度の直径の微粒子が得られた。この組織体表面に滴下した水の接触角は、いずれも約163～164°（Fig. 5a, 5c inset）と、1,4-ジオキサン中より作製された組織体上の接触角（152°）より、10°以上も大きいことがわかった。撥水性は表面モルフォロジーにより変化するため、この超撥水性の向上は、一概に組織体末端成分のみの効果であるとは言い難いが、アルカン性溶媒を用いた場合、分子内のアルキル鎖末端が組織体の最外表面に配置している可能性がここで言及できる⁵⁾。

次に、C₆₀誘導体の基礎骨格はそのままに、置換フェニル基の3,4,5-位にセミパーフルオロアルキル基を導入し（Fig. 6d, (3,4,5)C₃F₈C₆₀）、その溶媒中における組織体形成、および基板表面での濡れ性の評価を行った⁵⁾。表面自由エネルギーの小さなフッ素導入アルキル基が、組織体最外表面に配置する場合は、超撥水性の向上（水接

Fig. 5 SEM Images of Assemblies of (3,4,5) $C_{20}C_{60}$ Prepared from (a and b) $n-C_{10}H_{22}$ and (c and d) $n-C_{12}H_{26}$ ⁵⁾. Insets are photographs of a water droplet on the surface (CA of (a) 163° and (c) 164°).

Fig. 6 A SEM Image (a) of Assemblies of (3,4,5) $C_3F_8C_{60}$ and a Photograph of a Water Droplet (inset) on the Surface (CA = 148°)⁶⁾. A HR-cryo-TEM image (b) of the edge of a plate structure and its corresponding FFT analysis (c), the periodicity of the lamellae is 4.1 nm. A CPK model (d) and proposed structure model of perfluoro-chain interdigitated configuration of (3,4,5) $C_3F_8C_{60}$ (e).

触角の増加)が得られると仮定できる。ここで用いた溶媒は、極性の高いジエトキシエタンである。この溶媒中得られる組織体は、数 μm の直径の微粒子であり、表面に数十nmのフレーク構造を持つ (Fig. 6a)。フレーク構造のエッジ部分の cryo-TEM 観察より、4.1 nmの周期性を持つラメラ状二分子膜構造がこの組織体の基礎構造であることが分かった (Fig. 6b)。ラメラ構造画像の高速フーリエ変換解析により得られる4次におよぶスポットは、その高い周期性を意味している (Fig. 6c)。分子組織構造を推定する際、フルオロアルキル鎖同士がイレコ構造を採る二分子膜構造 (4.3 nm) とすると、ラメラ構造の周期性と比較的良好一致を示した (Fig. 6e)。

この組織体上における水の接触角は、 $\sim 148^\circ$ であり (Fig. 6a inset), (3,4,5) $C_{20}C_{60}$ の1,4-ジオキサン中より作製された組織体上の接触角 (152°) と同等の値に留まった。これら結果より、ここでの仮説「極性溶媒中での組織体形成では、アルキル鎖よりも疎水性の低い C_{60} 部位が組織体最外表面へ配置する」ことが強く示唆された。したがって、形成されたマイクロ・ナノメートルサイズの微細な凹凸構造と最外表面に配置する C_{60} によって、超撥水性が誘起されたと結論づけることができる⁵⁾。

4 超分子的に構造制御されたハード材料

4.1 プラスチック化

分子の自己組織化, 集合, 階層化からなる構造材料は, 次元・モルフォロジー制御された組織構造の多様性の利点を持つ反面, 最も懸念される問題点として, その機械的強度の弱さ, 環境 (熱・光・酸塩基) 耐性の低さが挙げられる。上述した C_{60} 誘導体 ((3,4,5) $C_{20}C_{60}$) の超分子組織体により達成された超撥水性素材もまた, 同様の欠点は否めない。筆者は, この問題解決に向けて, 重合性のジアセチレン基をアルキル鎖内に持つ C_{60} 誘導体 (Fig. 7a, (3,4,5) $C_{DA27}C_{60}$) を合成し, その光重合 (ポリマー化=プラスチック化) を試みた⁷⁾。ここでもまた, C_{60} 間/アルキル鎖間で生じる $\pi-\pi$ / vdW の分子間相互作用のバランスからなる超分子組織体形成の概念は保持されている。(3,4,5) $C_{DA27}C_{60}$ のテトラヒドロフラン-メタノール混合溶液の加熱・冷却操作により, 数十 nm のフレーク幅, 約 1 μm 直径のフレーク状微粒子を得た (Fig. 7b)。この微粒子を敷き詰めた表面でもやはり, 超撥水性は観測される (水の接触角 $\sim 146^\circ$)。この系での狙いは, 紫外線照射によるジアセチレン部位および隣接する C_{60} 間でのダブルクロスリンク反応 (Fig. 7c) を誘起し, 表面撥水性能を保ったまま (表面) 組織構造を強固に固定することである。実際に, この光重合過程前後における素材の超撥水性に変化は見られず (Fig. 7d, 重合後の水の接触角 $\sim 145^\circ$), 素材の機械的強度は約 25 倍増大 (AFM 測定により計測), 熱 ($> 200^\circ C$), 各種有機溶媒 (分子の良溶媒であるクロロホルムやトルエンも含む), 酸・塩基性水溶液への良好な耐性を示した⁷⁾。ここで達成された機械的強度, 環境耐性の向上は, 微弱な分子間相互作用を起源とする超分子組織化素材を, 真の有機材料へと後押しする指針となるであろう。

4.2 超分子転写法による金属化

超分子組織体は, 上述したように機械的強度等の問題から, そのまま材料化するには高いハードルが存在する。しかしながら, 有機・高分子素材の特徴を活かした特異な組織構造の造形能力は, 貴重なナノテクノロジー

技術として捉えることができる。ここでは、3の「 C_{60} 素材超撥水性材料」において紹介した C_{60} 誘導体・ $(3,4,5)C_{20}C_{60}$ の超分子組織構造（表面にナノフレイク構造を有するマイクロ微粒子）の表面モルフォロジーの応用に着目した。この微粒子は超撥水性を示すことから、水面上に浮遊し、気-水界面において高密度の水面展開膜を作製できる。この組織膜は、基板の素材、種類に依存せず、基板上へ移し取ることができる。ここに金属の真空スパッタ蒸着（金属ソースに依存しない）、分子の良溶媒による鋳型となる超分子組織構造の抜き取りを施し（転写操作）、薔薇花弁様の金属ナノフレイク構造を高密度に基板上へ加工創製できる⁸⁾（「超分子転写法」, Fig. 8a,8b）。金属ナノフレイク化された表面の機械的強度は、構造転写前の超分子組織体そのものと比較して約30倍（金ナノフレイク）、10倍（白金ナノフレイク）増加することが確認されている。これら金属ナノフレイク表面をチオール自己組織化単分子（SAM）膜やポリマー被覆により修飾することで、容易に表面濡れ性が制御可能となる。たとえば、末端メチル基（水の接触角 $\sim 157^\circ$ ）やフッ化メチル基（水の接触角 $\sim 170^\circ$ ）の場合は、基板表面は超撥水性を示し、カルボン酸末端の場合は、超親水性となる（水の接触角 $\sim 11^\circ$ ）。さらには、この金属ナノフレイク基板はラマン活性分子を修飾することで、表面増強ラマン散乱（SERS）効果も見出すことができる⁸⁾（金の場合、約 10^5 の効果）。ここでのSERS効果は、主にナノフレイク状の金属間に生じるナノ接合点（ホットスポット）の形成と大きい比表面積によると考えられる。本超分子転写法は、集合体分子の回

収・再利用により、サステイナブル・ケミストリーへ貢献できる。さらに、金属ナノ組織化構造は、金属特性を活かした触媒や電極としての応用も十分に期待できる。

Fig. 8 Schematic Representation (a) for Preparation of Metal-nanoflake Surfaces by Using Supramolecular Architectures of $(3,4,5)C_{20}C_{60}$ as Templates⁸⁾. SEM images (b) of globular assemblies of $(3,4,5)C_{20}C_{60}$ before and after transcription.

5 フルイド（ソフト）材料

5.1 サーモトロピック液晶

超分子組織構造をバルク材料として取り扱う場合、集合構造の制御のみならず、流動性を示す機能性ソフト材料の創製も重要な課題である。ウェットプロセスでの取り扱い、規則性分子配列を持ち、かつ流動性のある物質として液晶が知られている。近年の光電変換有機デバイス創製に関しても、半導体性の液晶素材の有用性が注目されている³¹⁾。 n 型の有機半導体の代表例として C_{60} が挙げられる。 C_{60} の単結晶では、約 $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ もの電荷移動度が観測されているが³²⁾、加工性に制限のある単結晶物質では、デバイス等へ組み込む際にその汎用性が著しく乏しく非現実的である。一方、 C_{60} 含有の液晶物質の開発は1996年のDeschenauxらの研究に始まり³³⁾、球状幾何学構造でありながら液晶分子成分となり得ることから、その形成する液晶モルフォロジーの観測・解析等を中心に展開されてきた³⁴⁾。これら過去の研究例のほとんどが C_{60} コアに対し、複数のメソゲン基を導入することで液晶相を安定化させる戦略であり、 C_{60} の含有量はその大きな置換基のために最高でも40%程度、低い場合はわずか $\sim 3\%$ に留まる系もある³⁵⁾。この低い C_{60} 含有量（低密度）、もしくは液晶中における C_{60} の低い

Fig. 7 Molecular Structure (a) of $(3,4,5)C_{DA27}C_{60}$ Modified with Diacetylene and SEM Image (b) of the Self-organized Nanoflaked-particles⁷⁾. The inset shows an enlarged particle image. A schematic representation (c) of the photo-cross-linking process in the bilayer structural subunit. Water contact angle (d) at surface of photo-cross-linked particles of $(3,4,5)C_{DA27}C_{60}$ (CA = 145.3°).

配向性の影響により、過去に C_{60} 液晶を用いた半導体性の評価はほとんどなされていなかった³⁶⁾。一方、筆者の推進する分子設計コンセプトで取り扱われている分子は、高い C_{60} 含有量 (>50%)、高い配向性、酸化還元特性、比較的大きい半導体性 ($\sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) を有するサーモトロピック液晶を創製可能である¹⁰⁾。具体例を挙げると、(3,4,5) $C_{20}C_{60}$ (Fig. 9a), (3,4,5) $C_{16}C_{60}$ および (3,4) $C_{20}C_{60}$ (Fig. 9b) はスメクティック液晶相を形成する。三次元性の C_{60} ヘッドグループが存在するため、液晶相を安定化させるには、適切なアルキル鎖数、鎖長が必要である。たとえば、少ないアルキル鎖数の(4) $C_{20}C_{60}$ や短いアルキル鎖長の(3,4,5) $C_{12}C_{60}$ では液晶相は安定に形成されない。ここで、最も注目すべき特徴はその高い配向性にある。液晶相における XRD パターンでは、(0 0 14) 面までおよぼ回折ピークが観測されている (Fig. 9d)。この特異的な XRD パターンとピーク強度の比を参考に、分子構成成分の電子密度、パッキング構造を考慮することで、液晶状態における詳細な分子配列構造をシミュレーション解析することが可能となった (Fig. 9c, 9d)⁶⁾。ちなみに本系における電荷移動度 ($\sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) は、 C_{60} 液晶系での現時点の最高値である¹⁰⁾。この結果は、良好な C_{60} 配向性と高い C_{60} 密度によるものと推測され、筆者の開発分子の特徴が十分に活かされている。

5.2 室温液体 (無溶媒)

ナノ物質の材料化への一つのアプローチとして、凝集

Fig. 9 Polarized Optical Microscopy Images of (3,4,5) $C_{20}C_{60}$ (a) and (3,4) $C_{20}C_{60}$ in their Mesophases (b)⁶⁾. Three-box electronic density profile (c) and comparison (d) between corresponding model (solid line) and experimental (shaggy line) XRD pattern for C_{60} derivatives in the mesophase¹⁰⁾.

を引き起こすことなく、高密度にナノ物質を均一分散化させることが重要とされている。 C_{60} の場合、バルク材料として扱う際には、 C_{60} 間に生じる強い π - π 相互作用による不規則な自己会合・凝集により、 C_{60} 単独・独自の特性が発揮できないことが問題視されている。溶媒中への溶解性も非常に低いため、 C_{60} の特性を最大限に発現できる材料としては、“ C_{60} 分子そのものを液化する”発想に辿り着く。

筆者は、 C_{60} の電子機能を保持する、液状のフルイド材料化を実現するために、 C_{60} 表面への化学修飾は一箇所に留め (他の誘導体と同様)、 C_{60} 間の凝集を十分に抑制できる置換基の導入を考案した。 C_{60} 上に3本の長鎖アルキル基がまとまることなく配置できるように分子設計を工夫し、フェニル置換基の2,4,6-位への長鎖アルキル基の導入を行った。その結果、室温において液 (飴) 状の物質となった (Fig. 10b)¹⁴⁾。この際、炭素鎖数12以上のアルキル基の導入が必要であり (Fig. 10a, (2,4,6) C_nC_{60} , $n = 20, 16, 12$)、これより短いと C_{60} 間の相互作用により固化してしまう。長鎖アルキル基はここでは立体障害による C_{60} 部位の凝集抑制効果を生み出している。この液状 C_{60} は、溶媒を一切含まず (NMR および TGA により確認)、0°C 付近から約 350°C までの幅広い温度領域で液体状態を保持する。また、導入するアルキル鎖長のチューニングにより、液体の粘性を $10^3 \sim 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の範囲で調製できる。興味深いことに、アルキル鎖長が長い分子の方が粘性は低く、一般的なアルカン分子の示す粘性挙動とは正反対の性質を持つ。さらに重要なことに、この液状 C_{60} は、 C_{60} 固有の多段階の酸化還元特性や、 $0.03 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の比較的高いホール移動度を有している¹⁴⁾。

Fig. 10 Chemical Structure (a) of C_{60} -derivatives (2,4,6) C_nC_{60} ($n = 20, 16, 12$) and Showing a Photograph (b) of the Room Temperature Liquid Nature¹⁴⁾. A photograph (c) of prepared gut wire containing the liquid C_{60} for tennis racket.

この室温液状 C_{60} の開発は、ナノカーボン類のバルク材料化 (潤滑材、硬質繊維添加剤など) へのブレークスルーとなり得る。実際に国内スポーツメーカーとの連携で、テニスラケット用ワイヤ (ガット) ポリマーへの添

加（優れたポリマー内分散性）が施され（Fig. 10c）、その性能評価が行われるなど高い興味が示されている。

6 おわりに

本稿では、分子間相互作用の精密制御によって創製される超分子材料の一例として、フラーレン（ C_{60} ）と長鎖アルキル基を構成成分とする分子を用い、次元・モルフォロジーの規制されたソフト材料、これら組織構造を基にするハード材料に関して紹介した。ソフト材料としては、さまざまな形状を分子組織化により達成する“超分子ポリモルフィズム”，その中でもナノフレック表面を持つ薔薇様微粒子を用いた超撥水膜、半導体性高配向液晶、さらには室温液体などが得られており、同一分子コンセプトから多様なサイエンスを展開できることが証明された。複雑で、凝った分子設計によって生み出される多機能性分子は、実際に汎用的な有機材料として扱う際には必ずしも重要ではなく、十分な分子間相互作用の理解の上に設計されたシンプルな分子こそ、超分子材料としての可能性を秘めている。また、ハード材料としては、優れた環境耐性、機械的強度を持つ超撥水膜、および“超分子転写法”により作製される金属ナノフレックの創製技術を示すことで、分子レベルでの自己組織化、階層化を経て得られる超分子構造材料のさらなる発展応用の可能性を具現化した。

柔軟性を持つ材料でありながら、ある程度の機械的強度を保持する（ハード材料化）ことが、超分子ソフト材料を今後実際に応用可能な有機材料として取り扱う際には重要となるであろう。この実現には、無機素材ではなく、有機・高分子素材がその中心的役割を担うことになる。自己組織化の理解を深め、構造制御を精密に行うことで、意図するモルフォロジーを形成し、その組織構造・電子・表面機能を維持したままでのポリマー化（プラスチック化）が、今後の有機材料の発展、グリーンIT開発への貢献、また一指針になると期待したい。

謝 辞

本研究は、筆者の所属する（独）物質・材料研究機構およびマックスプランク研究所コロイド界面部門の関係者の協力の下行われたものであり、ここに深く感謝いたします。また、本研究は、（独）科学技術振興機構のさきがけ研究、科学研究費補助金の研究援助を受けて行われたものであり、心より深く感謝いたします。

文 献

- 1) J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.*, **50**, 871-92 (1978).
- 2) T. Kawamichi, T. Haneda *et al.*, *Nature*, **461**, 633-5 (2009).
- 3) J.-F. Nierengarten, *New J. Chem.*, **28**, 1177-91 (2004).

- 4) D.M. Guldi, N. Martín *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1587-97 (2009).
- 5) T. Nakanishi *et al.*, *J. Mater. Chem.*, in press, DOI: 10.1039/b916612b.
- 6) P. Fernandes, T. Nakanishi *et al.*, *Langmuir*, in press, DOI: 10.1021/la903429j.
- 7) T. Nakanishi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 2166-70 (2009).
- 8) T. Nakanishi *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **15**, 2763-7 (2009).
- 9) T. Nakanishi *et al.*, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 550-6 (2009).
- 10) T. Nakanishi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 9236-7 (2008).
- 11) T. Nakanishi *et al.*, *Adv. Mater.*, **20**, 443-6 (2008).
- 12) T. Nakanishi *et al.*, *Colloids Surf. A*, **321**, 99-105 (2008).
- 13) T. Nakanishi *et al.*, *Small*, **3**, 2019-23 (2007).
- 14) T. Nakanishi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 10384-5 (2006).
- 15) T. Nakanishi, D. G. Kurth *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 6328-9 (2006).
- 16) T. Nakanishi *et al.*, *Chem. Commun.*, 5982-4 (2005).
- 17) B. Chu *et al.*, *Science*, **291**, 1944-7 (2001).
- 18) J. M. Tour *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 2403-5 (1999).
- 19) K. Miyazawa, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 41-50 (2009).
- 20) X. Zhang & M. Takeuchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 9646-51 (2009).
- 21) J.-H. Fuhrhop & W. Helfrich, *Chem. Rev.*, **93**, 1565-82 (1993).
- 22) W. Barthlott & C. Neinhuis, *Planta*, **202**, 1-8 (1997).
- 23) X.-M. Li, D. Reinhoudt & M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 1350-68 (2007).
- 24) X. Gao & L. Jiang, *Nature*, **432**, 36, (2004).
- 25) A.B.D. Cassie & S. Baxter, *Trans Faraday Soc.*, **40**, 546-51 (1944).
- 26) K.K.S. Lau *et al.*, *Nano Lett.*, **3**, 1701-5 (2003).
- 27) M. Maggini, G. Mistura *et al.*, *Langmuir*, **22**, 8764-9 (2006).
- 28) E.D. Chidsey *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3145-55 (1995).
- 29) T. Nakanishi, H. Matsuoka *et al.*, *Langmuir*, **18**, 10042-5 (2002).
- 30) T. Nakanishi, M.R. Linford *et al.*, *Langmuir*, **25**, 5674-83 (2009).
- 31) M. Funahashi, N. Tamaoki *et al.*, *Adv. Mater.*, **19**, 353-8 (2007).
- 32) E. Frankevich, Y. Maruyama & H. Ogata, *Chem. Phys. Lett.*, **214**, 39-44 (1993).
- 33) T. Chuard & R. Deschenaux, *Helv. Chim. Acta*, **79**, 736-41 (1996).
- 34) E. Nakamura *et al.*, *Nature*, **419**, 702-5 (2002).
- 35) D. Guillon, R. Deschenaux *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2814-31 (2001).
- 36) W.-S. Li, T. Fukushima, T. Aida *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8886-7 (2008).