

研究成果報告書

研 究 題 目	フラーレン/シクロデキストリン錯体の基板表面上への集積化	実施年度
		27-28 年度
代表研究者	所属	広島大学大学院・工学研究科・応用化学専攻
	氏名	杉川 幸太 印

1. 研究の目的・背景

フラーレンは直径 1nm 程度の球状幾何学構造を持ち、三次元的な π - π 相互作用を誘起する。その特徴から優れた電子受容性あるいは n 型有機半導体性などを兼ね備えた、機能性ナノ炭素物質として有機薄膜太陽電池などへの応用が検討されている。しかしながら、フラーレンは凝集力が非常に強く、集積状態をコントロールすることが困難であり、大きな課題として残っている。フラーレンの凝集を抑制する手法としてフラーレンへの化学修飾やホスト化合物(例:シクロデキストリン、カリックスアレーンなど)との複合化などが試みられているが、集積化技術の確立には至っていない。

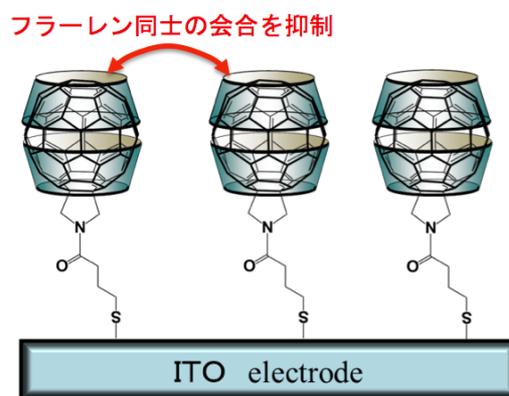


図1 フラーレン誘導体/シクロデキストリン錯体を用いた基板表面上での集積化

これまでに申請者が所属する研究グループではカリックスアレーンやシクロデキストリンなどのホスト化合物とフラーレンの複合化に関する研究を行い、光電変換素子や光線力学療法への応用を検討してきた(*Chem. Lett.*, 2014)。実際にカリックスアレーンとフラーレンの錯体を ITO 基板表面に静電相互作用により集積化させ、光電変換素子を開発することに成功

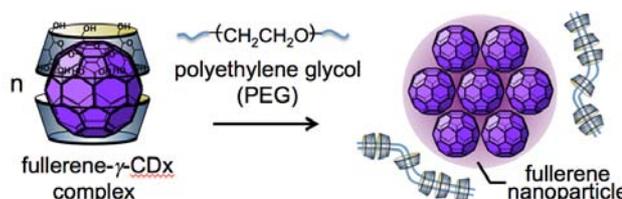


図2 フラーレン/シクロデキストリンを原料にした新たな集積技術の開発

している(*J. Am. Chem. Soc.*, 2001)。しかしながら静電相互作用による基板表面への集積化は不安定であり、フラーレンの凝集を抑制しつつ基板に安定に集積化させる技術の確立が必要であることが示唆された。そこで申請者は、基板と強い結合を形成する官能基を有するフラーレン誘導体とシクロデキストリンの複合化を行い、基板への集積化を試み、シクロデキストリンによる凝集の抑制がフラーレン集積基板の機能に及ぼす影響を検討する(図1)。また、フラーレン/シクロデキストリン錯体を出発原料にした新たな集積化技術の確立を目指す(図2)。

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

本研究では①基板に結合する官能基を有するフラーレン誘導体の合成と②合成したフラーレン誘導体とシクロデキストリンの複合化を試みた。また、③フラーレン/シクロデキストリン錯体を原料とした新たな集積化技術（フラーレンナノ粒子の合成法）の確立も試みた。

【平成 27 年度】

金基板に結合する官能基としてチオール基を有するフラーレン C_{60} (C_{60} -SH) およびジスルフィド基を有する C_{60} (C_{60} -SS) を合成した。また、ITO 基板に結合する官能基としてシリル基を有する C_{60} (C_{60} -Si) の合成を試みた。

C_{60} -SH: $^1\text{H-NMR}$ により生成が確認された。しかし、MALDI-TOF-MS 測定では C_{60} -SH の存在は確認できなかった。これは C_{60} -SH が不安定であり、ジスルフィド体を形成したためだと考えられる。 C_{60} 二量体はシクロデキストリン錯体を形成させる上で不都合であり、本研究においては C_{60} -SH は不適切であると判断した。

C_{60} -SS: $^1\text{H-NMR}$ および MALDI-TOF-MS 測定により目的物の生成を確認した。そこで、 C_{60} -SS を用いて γ -シクロデキストリン (γ -CDx) との複合化を試みた。 C_{60} を水溶化する場合と同様にと高速振盪法により水溶化した。 $^1\text{H-NMR}$ により溶解している γ -CDx/ C_{60} -SS 複合体の濃度を調べたところ 0.03 mM であった。未修飾の C_{60} の場合は 2.0 mM 程度まで溶解できることから、 C_{60} -SS は γ -CDx で水溶化できる濃度が低いと言える。基板に修飾する上で C_{60} -SS の水溶化度の低さは問題になると考えた。

C_{60} -Si: $^1\text{H-NMR}$ および MALDI-TOF-MS 測定により目的物の生成を確認した。 C_{60} -SS と同様に γ -CDx による水溶化を試みたが、全く水溶化されなかった。これまでの申請者らの研究により、フラーレン誘導体の官能基の親水性が高いほど、 γ -CDx による水溶化濃度が高くなる傾向が確認されていた。そのため C_{60} -Si にも四級アミン部位を持たせたが、結果的にはうまく機能しなかった。原因は不明であるが、官能基の立体障害などにより γ -CDx との複合化が困難になったのではないかと考える。

【平成 28 年度】

上述の通り、金基板や ITO 基板と相互作用するフラーレン/シクロデキストリン錯体の合成を試みたが、安定に錯体を形成するフラーレン誘導体を探し出すことができなかった。そこで、新たなフラーレン材料としてフラーレンナノ粒子に着目した。フラーレンナノ粒子はフラーレンが規則的に組織化したナノサイズの粒子であり、フラーレン単独では示さない化学的あるいは物理的性質を示す。例えば Ernest らは、フラーレンナノ粒子がフラーレン単

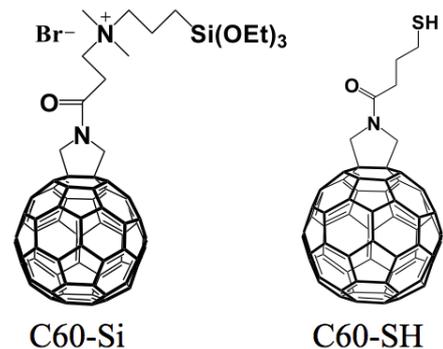


図 3 基板との結合部位を有するフラーレン誘導体の分子構造

独よりも高い電子アクセプター性を示すことを明らかにしている (*Environ. Sci. Technol.*, **2008**, *42*, 4175.)。このように新たなフラーレン材料として注目されているフラーレンナノ粒子ではあるが、合成法が確立されておらず、サイズや組成の制御が課題となっている。そこで本研究では、フラーレン/ γ -CD_x 錯体を原料とした新たなフラーレンナノ粒子合成法の確立を目指すことにした。

フラーレン/ γ -CD_x 錯体は水に安定分散するため、意図的に凝集させるにはこの錯体を崩壊させる必要がある。つまり、フラーレン/ γ -CD_x 錯体から γ -CD_x を“剥ぎ取る”必要がある。そこで申請者は、 γ -CD_x と相互作用する化合物として poly(ethylene)glycol (PEG) に着目した。C₆₀/ γ -CD_x 錯体([C₆₀]=0.5 mM)に PEG (Mw=4,000) を添加して 80°C に加熱したところ、C₆₀/ γ -CD_x 錯体が崩壊することが ¹H-NMR により明らかになった。この溶液に対して動的光散乱 (DLS) 測定および透過型電子顕微鏡観察を行なったところ、平均直径が 80 nm 程度のフラーレンナノ粒子が形成されていることが確認された。高分解能 TEM 観察および電子線回折測定の結果、C₆₀ ナノ粒子は高い結晶性を有していることが明らかとなった。この手法は C₇₀/ γ -CD_x 錯体にも適用可能であり、C₇₀ ナノ粒子の合成にも成功した。

本合成法はフラーレン/ γ -CD_x 錯体、つまりは「孤立分散した状態のフラーレン」を原料に用いているため、フラーレンナノ粒子のサイズや組成を任意に制御することができる。例えば、初期のフラーレン/ γ -CD_x 錯体濃度を制御することでナノ粒子のサイズを制御することができる。通常の有機物の結晶化プロセスでは分子の結晶化と解離が平衡状態にあり、そのため「核形成」が結晶化の律速となる。ところが、フラーレンは水の溶解度がほぼゼロであるため、結晶化に平衡が存在しない。そのため、フラーレンナノ粒子の形成においては用いるフラーレンの濃度がそのままサイズに反映される。

本手法は C₆₀ 以外のフラーレンにも適応できるが、例えば C₇₀ を表層に持つ C₆₀/C₇₀ コアシェルナノ粒子の合成も可能である。最近では C₇₀ 層の厚さによりナノ粒子としての物性が変化することも示唆されている。

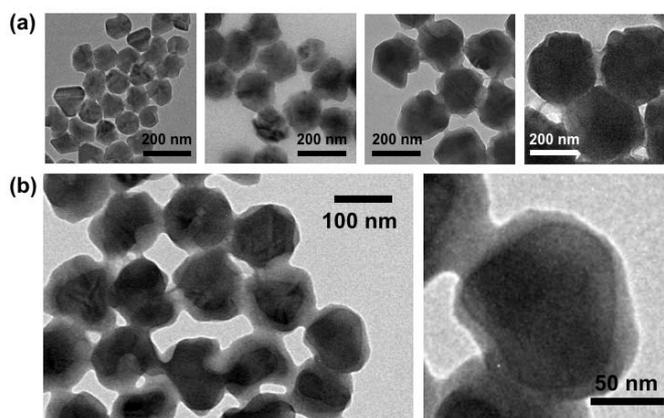


図 4. (a) フラーレン/シクロデキストリン錯体の初期濃度を変えることによるフラーレンナノ粒子のサイズ制御 (TEM 像). (b) コアに C₆₀ ナノ粒子、シェルに C₇₀ 層を持つフラーレンナノ粒子の TEM 像.

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

【申請時の経費計画】

設備備品費	150,000 円
消耗品費	800,000 円
借料損料	150,000 円
旅費	350,000 円
合計	1,450,000 円

【経費の実績】

設備備品費 42,984 円

- ・ 電気化学測定用ファンクションジェネレーター 42,984 円

消耗品費 1,161,916 円

- ・ 薬品（フラーレン誘導体合成試薬、各種溶媒、シクロデキストリン類 等）596,649 円
- ・ 実験用消耗品（耐薬手袋、ITO ガラス基板、NMR 用チューブ 等）565,267 円

旅費 238,100 円

実験および研究打ち合わせを行うための出張旅費

- ・ 青山学院大学 機能物質化学研究室 70,070 円
- ・ 中部大学 分子性触媒センター 29,180 円
- ・ 大阪大学 宮坂研究室 72,660 円
- ・ 東京大学 長田健介准教授 66,190 円

その他 7,000 円

- ・ 学会参加費（生体機能関連化学部会若手の会 第 28 回サマースクール）

合計 1,450,000 円

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

上記「2. 研究成果及び考察」に示した通り、本研究期間内に基板への相互作用部位を持つフラーレン誘導体/シクロデキストリン錯体を合成するには至らなかった。本研究により得られた知見を元にフラーレン誘導体の分子設計を見直し、より安定なシクロデキストリン錯体を形成する分子の合成を試みていく。一方、新たな集積技術を模索する中で、フラーレン/シクロデキストリン錯体を原料に用いた結晶性フラーレンナノ粒子の合成に成功した。従来の合成法では不可能な厳密なサイズ制御や組成の制御が可能であった。最近では、本手法を用いることでフラーレンと有機色素（ポルフィリンやシアニン色素）が共存したナノ粒子を合成することも可能になっており、今後は光電変換能の評価などを進めて実用化材料の創製を目指す。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

【発表論文】

1. K. Sugikawa, K. Kozawa, M. Ueda, A. Ikeda, Size controlled fullerene nanoparticles prepared by guest exchange of γ -cyclodextrin complexes in water, *RSC Adv.*, **6**, 74696-74699 (2016).
2. K. Sugikawa, K. Kozawa, M. Ueda, A. Ikeda, Stepwise Growth of Fullerene Nanoparticles through Guest Exchange of γ -Cyclodextrin Complexes in Water, *Chem. Eur. J.*, **Accepted**.

【学会発表】

1. 小澤賢太郎(指導学生)・杉川幸太・池田篤志、交換反応法を用いた水分散性フラーレンナノ粒子の合成、第14回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、高知、2P-34 (2016年6月5日)
2. 小澤賢太郎(指導学生)・杉川幸太・上田将史・池田篤志、水溶性フラーレンナノ粒子の合成とサイズ制御、第10回バイオ関連化学シンポジウム、石川、2P-009 (2016年9月8日)
3. 小澤賢太郎(指導学生)・杉川幸太・上田将史・池田篤志、フラーレン/シクロデキストリン錯体を用いたフラーレンナノ粒子の合成、第10回有機 π 電子系シンポジウム、京都、PB-22 (2016年12月16日)
4. 杉川幸太・小澤賢太郎・池田篤志、シクロデキストリン錯体のゲスト交換を利用したフラーレンナノ粒子の合成、第15回ホスト・ゲスト・超分子化学シンポジウム、滋賀、B-06 (2017年6月3日)