

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔平成30年度研究進捗評価用〕

平成27年度採択分
平成30年3月9日現在

活性炭素クラスター集積体の階層的次元制御と機能発現
Hierarchal Control of Carbon Cluster Organization
and Their Function

課題番号：15H05754

中村 栄一 (NAKAMURA EIICHI)

東京大学・大学院理学系研究科・特任教授



研究の概要

光電子物性や生物活性発現に関わる有機小分子の設計・合成と分子集積体の階層的次元制御を行い機能の発現を目指した。その結果、新規両親媒性フラレン分子による界面制御、平面性 π 共役分子の集合や相互作用を活かし分子ワイヤ、有機固体レーザーなど、有機エレクトロニクス、フォトニクスの発展に資する新物質を作り出すことができた。

研究分野：物理有機化学、有機合成化学、有機エレクトロニクス

キーワード： π 電子系、フラレン、分子ワイヤ、有機レーザー、非晶質粒子

1. 研究開始当初の背景

分子構造の分析と設計・合成は有機化学研究の古典的パラダイムである。しかし有機化学研究の領域が大きく広がった今日、分子設計・合成だけでは十分ではなく、原子や分子の集合体とその時空間展開の制御が必須となった。有機化学研究の枠組みを超えた新しい学術的課題であると同時に、実社会の課題とも直結した課題でもある。

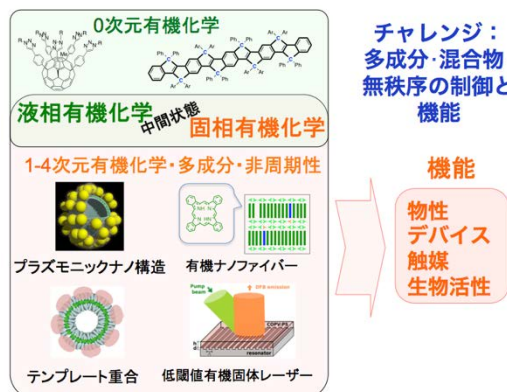
2. 研究の目的

本研究は、光電子物性や生物活性発現に関わる有機小分子の設計・合成と分子集積体の階層的次元制御を行い、新機能の発現を目指す。具体的には、フラレンや平面型 π 共役分子のような炭素クラスター化合物群の持つ多彩な機能に着目し、それらの分子の集積体の挙動の一、二、三次元構造およびその時間展開に関する理解を深め、基礎科学のみならず、関連分野の未来を切り開く基盤を提供する。

3. 研究の方法

本研究では、分子設計と合成というゼロ次元の有機化学を基盤に、液相、固相、中間相での単一または複数種類の分子や粒子を研究することで、物性・デバイス機能、生物活性で新展開を図る（下図）。フラレン、ポルフィリン、架橋共役系などの活性炭素クラスター化合物群は、自身の構造変化に伴うエントロピー変化が少なく安定な集合体を形成する分子群であり、その化学、物理、生物学的機能を探索する。本研究は学術および実用面に多様な広がりを持っていることから、国

内外の9カ所に及ぶ研究グループと共同研究を行って、所期の目的の達成に向かって邁進している。



4. これまでの成果

本研究は液相、固相、中間相での単一または複数種類の分子の集積体の構造と機能に注目し、ナノ科学、材料・生物機能などに波及効果を持つ知見を得た。以下に代表的成果を記す。

A. 水中の両親媒性フラレン集合体の機能

1) 特異な界面活性の制御（業績2）：フラレンは通常の有機分子では実現不可能な1 nmもの大きさを持つ疎水性分子である。円錐状と棒状フラレン両親媒性分子の水中での集合挙動に関して、構造活性相関の比較により、イオン性水溶性基を持つ分子は空気-水、有機溶媒-水の界面活性を全く示さない代わりに極めて低濃度でミセルを形成し、構造を少し変えるとすべての分子がミセル

ないしへミミセルに集合することが分かった。その高い固体親和力を活かして、カーボンナノチューブや磁性ナノ粒子を水に可溶化した。

2) テンプレート重合によるポリマー形態制御 (業績 5): 堅固なフラーレン二重膜構造を重合反応のテンプレートとして用い、オレフィン単量体を膜にドープさせてオレフィンメタセシス重合させ、二重膜の球形を反映したカプセル状の直径数 10nm の官能基化されたポリマー集合体を形成できた。

B. 平面共役系集積体のデバイス機能

分子全体を新規に設計合成した COPV などの平面型 π 共役分子とその集積体の物理特性を探索したところ、有機フォトニクス、有機エレクトロニクスの展開に資する材料を開発できた。

1) 広波長域で安定に作動する固体有機レーザー (業績 7): 架橋型平面共役分子 COPV が光照射に強くかつ電子伝導性安定な色素であることに着目して、有機固体中に埋包して有機固体レーザー発振特性を検討した。既知の色素に比べて誘導放出係数および安定性が大幅に高いばかりでなく、分子長に合わせた適切な固体薄膜導波路の形成により、低閾値の分布帰還型固体レーザーデバイスを作製できた。

2) 酸性度でスイッチする一次元結晶ナノワイヤ (業績 1): 有機分子の結晶成長機構の検討の過程で、テトラベンゾポルフィリン分子を有機酸に溶解するとラジカルカチオンと中性分子がスタックし、マイクロスケールの一次元結晶が生成することを見いだした。このワイヤは最高 1900 S/m という有機半導体としては最高レベルの導電性を示し、かつその導電性は用いる有機酸の pK_a に比例関係を示すため、酸塩基により導電性をスイッチングできることが分かった。

5. 今後の計画

これまでの研究で明らかにした、両親媒性フラーレン分子の特異な界面活性作用を活用して、平面や筒状の分子集合体形成の可能性を探究し、その機能について研究を進める。非晶質の完全球形粒子形成の条件をもとにして、逆に結晶性の完全球状粒子を得られることも分かったので、医薬の新規製剤法としての開発を企業と共同で進める。

平面型共役分子の示す分子ワイヤ機能、帰還型固体レーザーデバイス機能は、分子エレクトロニクス、フォトニクスへの直接的展開可能な機能である。研究後半ではこれらの機能の起源の解明と更なる性能向上を目指す。以て、ゼロ次元の有機化学をより次元性の高い科学・技術へと導く。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

1) Acid-Responsive Conductive Nanofiber of Tetrabenzoporphyrin Made by Solution Processing, Y. Zhen, K. Inoue, Z. Wang, T. Kusamoto, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, W. Hu, Y. Guo, K. Harano, E. Nakamura, J. Am. Chem. Soc., 140, 62-65 (2018).

2) Conical Ionic Amphiphiles Endowed with Micellization Ability but Lacking Air- and Oil-Water Interfacial Activity, H. Nitta, K. Harano, M. Isomura, E. H. G. Backus, M. Bonn, E. Nakamura, J. Am. Chem. Soc., 139, 7677-7680 (2017).

3) Indole Synthesis via Cyclative Formation of 2,3-Dizincindoles and Regioselective Electrophilic Trapping, L. Iles, M. Isomura, S. Yamauchi, T. Nakamura, E. Nakamura, J. Am. Chem. Soc., 139, 23-26 (2017).

4) Supramolecular Differentiation for Constructing Anisotropic Fullerene Nanostructures by Time-Programmed Control of Interfacial Growth, P. Bairi, K. Minami, J. P. Hill, W. Nakanishi, L. K. Shrestha, C. Liu, K. Harano, E. Nakamura, K. Ariga, ACS Nano, 10, 8796-8802 (2016).

5) Nanoscale Control of Polymer Assembly on a Synthetic Catalyst-Bilayer System, R. M. Gorgoll, K. Harano, E. Nakamura, J. Am. Chem. Soc., 138, 9675-9681 (2016).

6) Design and Functions of Semiconducting Fused Polycyclic Furans for Optoelectronic Applications, H. Tsuji, E. Nakamura, Acc. Chem. Res., 50, 396-406 (2017).

7) Carbon-bridged oligo(p-phenylenevinylene)s for photostable and broadly tunable, solution-processable thin film organic lasers, M. Morales-Vidal, P. G. Boj, J. M. Villalvilla, J. A. Quintana, Q. Yan, N.-T. Lin, X. Zhu, N. Ruangsapapichat, J. Casado, H. Tsuji, E. Nakamura, M. A. Díaz-García, Nat. Commun., 6, 8458 (2015).

8) Cooperative Self-Assembly of Gold Nanoparticles on the Hydrophobic Surface of Vesicles in Water, R. M. Gorgoll, T. Tsubota, K. Harano, E. Nakamura, J. Am. Chem. Soc., 137, 7568-7571 (2015).

受賞: 原野幸治; 平成 28 年第 65 回日本化学会進歩賞、平成 28 年第 9 回風戸研究奨励賞

ホームページ等

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/common/NakamuraLab.html>