

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-235651

(P2010-235651A)

(43) 公開日 平成22年10月21日(2010.10.21)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|-----------------------------|---------------|-------------|
| CO8F 38/00 (2006.01) | CO8F 38/00 | 4H020 |
| CO8F 2/48 (2006.01) | CO8F 2/48 | 4J011 |
| CO8F 2/00 (2006.01) | CO8F 2/00 Z | 4J100 |
| CO9K 3/18 (2006.01) | CO9K 3/18 101 | |

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2009-81977 (P2009-81977)
 (22) 出願日 平成21年3月30日 (2009.3.30)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成21年2月10日 インターネットアドレス「http://www3.interscience.wiley.com/journal/122191806/abstract」に発表

(71) 出願人 301023238
 独立行政法人物質・材料研究機構
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1
 (71) 出願人 503360115
 独立行政法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
 (74) 代理人 100093230
 弁理士 西澤 利夫
 (72) 発明者 中西 尚志
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内
 Fターム(参考) 4H020 BA02
 4J011 AA05 AB02 AC04 AC05 QA44
 UA01 VA04 VA09 WA09

最終頁に続く

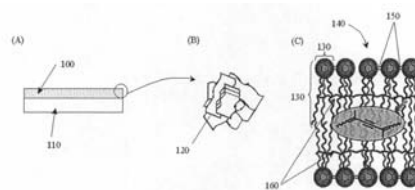
(54) 【発明の名称】 撥水性超分子組織体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 強度および耐環境特性に優れた撥水性超分子組織体およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 本発明の撥水性超分子組織体は、フラーレン構造体が層状に組織化されており、上記フラーレン構造体は、フラーレン誘導体が組織化された二分子膜構造からなり、フラーレン構造の粒子状の形状を有し、上記フラーレン誘導体のそれぞれは互いに重合されていることを特徴する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フラレン構造体が層状に組織化された撥水性超分子組織体であって

前記フラレン構造体は、フラレン誘導体が組織化された二分子膜構造からなり、フレック構造の粒子状の形状を有し、

前記フラレン誘導体は、互いに重合されていることを特徴する撥水性超分子組織体。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の撥水性超分子組織体において、

前記フラレン誘導体がそれぞれ有するフラレン部位は、互いに重合されており、

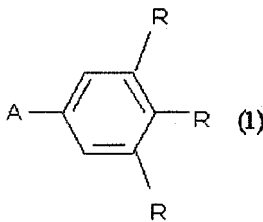
前記フラレン誘導体がそれぞれ有するアルキル鎖は、互いに重合されていることを特徴とする、撥水性超分子組織体。

10

【請求項 3】

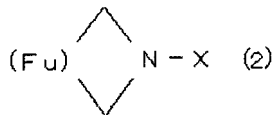
請求項 1 に記載の撥水性超分子組織体において、前記フラレン誘導体は、式 (1) で示され、式 (2) で示されるフラレン部位 A と、前記フラレン部位に結合したベンゼン環と、前記ベンゼン環の 3, 4, 5 位それぞれに結合したアルキル鎖 R とを含み、

【化 1】



20

【化 2】



ここで、前記式 (1) において、前記アルキル鎖 R のそれぞれは、少なくとも 20 個の炭素原子および重合性官能基を含み、前記アルキル鎖 R のそれぞれは、前記重合性官能基を介して重合しており、

30

前記式 (2) において、(Fu) はフラレンを、X は水素原子またはメチル基を示し、前記フラレン部位 A の含窒素 5 員環に前記ベンゼン環が結合しており、前記フラレン部位は前記フラレンを介して互いに重合していることを特徴とする、撥水性超分子組織体。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の撥水性超分子組織体において、前記重合性官能基は、ジアセチレン基であることを特徴とする、撥水性超分子組織体。

【請求項 5】

請求項 3 に記載の撥水性超分子組織体において、前記アルキル鎖 R のそれぞれは、 $-(CH_2)_9-C \equiv C-C \equiv C-(CH_2)_{13}-CH_3$ であることを特徴とする、撥水性超分子組織体。

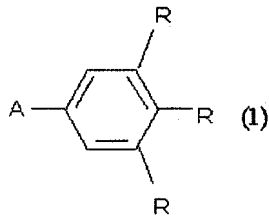
40

【請求項 6】

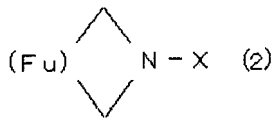
請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の撥水性超分子組織体の製造方法であって、

フラレン誘導体と、テトラヒドロフランと、メタノールとの混合物を加熱し、フラレン構造体を析出させるステップであって、前記フラレン誘導体は、式 (1) で示され、式 (2) で示されるフラレン部位 A と、前記フラレン部位に結合したベンゼン環と、前記ベンゼン環の 3, 4, 5 位それぞれに結合したアルキル鎖 R とを含み、

【化 3】



【化 4】



10

ここで、前記式(1)において、前記アルキル鎖Rのそれぞれは、少なくとも20個の炭素原子、および、重合性官能基を含む、ステップと、

前記フラーレン構造体を冷却・保持し、安定化させるステップと、

前記フラーレン構造体を層状化するステップと、

前記フラーレン構造体に光を照射するステップと

からなることを特徴とする、製造方法。

【請求項 7】

20

請求項6に記載の方法において、前記加熱し、析出させるステップは、40 ~ 60の温度範囲で行うことを特徴とする、方法。

【請求項 8】

請求項6に記載の方法において、前記冷却・保持し、安定化させるステップは、-10 ~ -90の温度範囲で12時間~24時間の間行うことを特徴とする、方法。

【請求項 9】

請求項6に記載の方法において、前記光を照射するステップは、脱酸素雰囲気で行うことを特徴とする、方法。

【請求項 10】

請求項6に記載の方法において、前記アルキル鎖Rのそれぞれは、 $-O(CH_2)_9C$ 30
 $C-C(CH_2)_{13}CH_3$ であることを特徴とする、方法。

【請求項 11】

請求項6に記載の方法において、前記加熱し、析出させるステップの後、かつ、前記層状化するステップおよび光照射するステップの前に、前記混合物に前記フラーレン誘導体に対する貧溶媒を添加するステップをさらに包含することを特徴とする、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、撥水性超分子組織体およびその製造方法に関し、詳細には、強度および耐環境特性に優れた撥水性超分子組織体およびその製造方法に関する。 40

【背景技術】

【0002】

フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンに代表されるナノカーบอนは、電子材料、触媒、生体材料への応用が期待され、注目されている。

【0003】

近年、本願発明者は、このようなナノカーบอนの中でもフラーレン誘導体を単位として種々の次元(0次元~3次元)の構造体を任意に製造できることを報告している(例えば、特許文献1を参照。)

【0004】

特許文献1によれば、フラーレン誘導体は、球状のフラーレン部位と、アルキル鎖部位 50

と、それらを結合する結合部位とからなり、アルキル鎖部位が平面性を保持することができる。それにより、フラレン部位の - 相互作用による集合力と、アルキル鎖部位の疎水性相互作用およびファンデルワールス力による集合力との間のバランスを利用して、種々の次元を有するナノサイズの構造体の構築が可能となる。

【0005】

さらに本願発明者は、特許文献1に記載のフラレン誘導体を用い、ハスの葉の表面構造を真似た超分子組織体を開発した(例えば、特許文献2を参照。)。特許文献2によれば、本願発明者は、特許文献1に記載のフラレン誘導体が形成する二分子膜構造を組織化したフラレン構造体に着目し、このフラレン構造体を層状に組織化することによって得られる超分子組織体は、ハスの葉の表面構造に類似するフラクタル構造を有し、超撥水性を発現することを見出した。

10

【0006】

また、特許文献2によれば、超分子組織体は、100 程度までの熱耐性、エタノールまたはアセトンに対する耐薬品(有機溶媒)性、および、耐酸・アルカリ性を有していることが分かっている。しかしながら、このような超分子組織体の構造は、フラレン誘導体におけるフラレンの - 相互作用、および、フラレン誘導体におけるアルキル鎖の疎水性相互作用およびファンデルワールス力によって維持されているに過ぎない。したがって、このような超分子組織体は、比較的脆く、実用に十分な強度を有していない。

【0007】

一方、有機材料における強度を向上させる技術が知られている(例えば、特許文献3および4を参照。)。特許文献3は、有機ゲル化剤に関するが、分子中に含有させたジアセチレン基を、紫外線照射によって光重合させることにより、有機ゲル化剤の強度を向上させる技術を開示している。特許文献4は、光等の重合エネルギーを付与し、フラレンを重合させたフラレン重合体を示している。このようなフラレン重合体は、フラレン本来の特性を有するとともに、導電率が高く、機械的強度が高いことが知られている。

20

【0008】

しかしながら、特許文献3に示されるようなジアセチレン基の導入による強度の向上は、物質本来の構造が損なわれる場合もあり、確実とはいえない(例えば、非特許文献1および2を参照。)

【0009】

非特許文献1は、ジアセチレン基を有する重合性両親媒性分子の分子集合体に関し、紫外線照射によってジアセチレン基を重合させることを開示している。また、非特許文献1によれば、重合性両親媒性分子が有するアルキル鎖からなるスペーサの長さによって、紫外線照射後の分子集合体の構造の規則性が変化することが示されており、必ずしも、紫外線照射前後で分子集合体の構造が維持されるとは限らないことが分かる。

30

【0010】

非特許文献2は、ツイストラメラ構造を有するジアセチレン基含有キラル脂質とシリカとのハイブリッドからなるらせん状チューブ体またはリボン体に関する。このようなチューブ体およびリボン体に紫外線を照射すると、本来の構造が変化することが示されている(例えば、非特許文献2のFigure 4d)。これら非特許文献1および2から、複雑な材料系において、重合によって本来の構造を維持するか否か、さらに本来の特性を維持するか否かを特定することは、困難であることが分かる。

40

【0011】

上記特許文献3または4に記載の技術をフラレン誘導体に適用した例もなく、当然のことながら、上述のフラレン誘導体を用いた超分子組織体を重合させ、強度および耐環境特性を改善した報告はない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2007-137809号公報

50

【特許文献2】特開2008-303148号公報

【特許文献3】特開2000-248257号公報

【特許文献4】特開平8-59220号公報

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献1】Shouchun Yin \bar{r} , Langmuir 2007, 23, 5936-5941

【非特許文献2】Annela M. Seddon \bar{r} , Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, No. 16, 2998-2991

【非特許文献3】S. B. Lee \bar{r} のNano Lett. 2005, 5, 2 10
202-2206

【非特許文献4】G. Wenz \bar{r} のMacromolecules 1984, 17, 837-850

【非特許文献5】A. Fery \bar{r} , Polymer 2007, 48, 7221-7235

【非特許文献6】J. E. Sader, J. Appl. Phys. 1998, 84, 64-76

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

20

本発明の目的は、強度および耐環境特性に優れた撥水性超分子組織体およびその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

発明1は、フラーレン構造体が層状に組織化された撥水性超分子組織体であって、前記フラーレン構造体が、フラーレン誘導体が組織化された二分子膜構造からなり、フラーレン構造の粒子状の形状を有し、前記フラーレン誘導体は、互いに重合されていることを特徴する。

【0016】

発明2は、発明1に記載の撥水性超分子組織体において、前記フラーレン誘導体がそれぞれ有するフラーレン部位が、互いに重合されており、前記フラーレン誘導体がそれぞれ有するアルキル鎖が、互いに重合されていることを特徴とする。

30

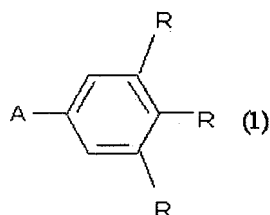
【0017】

発明3は、発明1に記載の撥水性超分子組織体において、前記フラーレン誘導体が、式(1)で示され、式(2)で示されるフラーレン部位Aと、前記フラーレン部位に結合したベンゼン環と、前記ベンゼン環の3, 4, 5位それぞれに結合したアルキル鎖Rとを含み、

【0018】

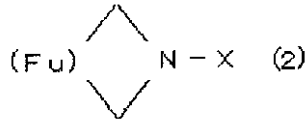
【化1】

40



【0019】

【化 2】



【0020】

ここで、前記式(1)において、前記アルキル鎖Rのそれぞれは、少なくとも20個の炭素原子および重合性官能基を含み、前記アルキル鎖Rのそれぞれは、前記重合性官能基を介して重合しており、前記式(2)において、(Fu)はフラレンを、Xは水素原子またはメチル基を示し、前記フラレン部位Aの含窒素5員環に前記ベンゼン環が結合してあり、前記フラレン部位は前記フラレンを介して互いに重合していることを特徴とする。

10

【0021】

発明4は、発明3に記載の撥水性超分子組織体において、前記重合性官能基が、ジアセチレン基であることを特徴とする。

【0022】

発明5は、発明3に記載の撥水性超分子組織体において、前記アルキル鎖Rのそれぞれが、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$ であることを特徴とする。

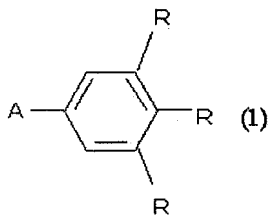
【0023】

発明6は、発明1~5のいずれかに記載の撥水性超分子組織体の製造方法であって、フラレン誘導体と、テトラヒドロフランと、メタノールとの混合物を加熱し、フラレン構造体を析出させるステップであって、前記フラレン誘導体は、式(1)で示され、式(2)で示されるフラレン部位Aと、前記フラレン部位に結合したベンゼン環と、前記ベンゼン環の3, 4, 5位それぞれに結合したアルキル鎖Rとを含み、

20

【0024】

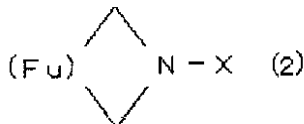
【化 3】



30

【0025】

【化 4】



【0026】

ここで、前記式(1)において、前記アルキル鎖Rのそれぞれは、少なくとも20個の炭素原子、および、重合性官能基を含む、ステップと、前記フラレン構造体を冷却・保持し、安定化させるステップと、前記フラレン構造体を層状化するステップと、前記フラレン構造体に光を照射するステップとからなることを特徴とする。

40

【0027】

発明7は、発明6に記載の方法において、前記加熱し、析出させるステップが、40~60の温度範囲で行うことを特徴とする。

【0028】

発明8は、発明6に記載の方法において、前記冷却・保持し、安定化させるステップが、-10~-90の温度範囲で12時間~24時間の間行うことを特徴とする。

50

【0029】

発明9は、発明6に記載の方法において、前記光を照射するステップが、脱酸素雰囲気で行うことを特徴とする。

【0030】

発明10は、発明6に記載の方法において、前記アルキル鎖Rのそれぞれが、 $-O(C_2H_5)_9C-C-C(CH_2)_{13}CH_3$ であることを特徴とする。

【0031】

発明11は、発明6に記載の方法において、前記加熱し、析出させるステップの後、かつ、前記層状化するステップおよび光照射するステップの前に、前記混合物に前記フラーレン誘導体に対する貧溶媒を添加するステップをさらに包含することを特徴とする。

10

【発明の効果】

【0032】

本発明による撥水性超分子組織体は、フラーレン誘導体が組織化され二分子膜構造を形成し、フレック構造の粒子状の形状を有するフラーレン構造体が層状に組織化されている。このような構造により撥水性を発現する。また、撥水性超分子組織体は、フラーレン誘導体のそれぞれが互いに重合されている。これにより、強度が増大するとともに、温度、各種有機溶媒、pH等の耐環境特性が著しく向上し得る。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】本発明による撥水性超分子組織体(A)、フラーレン構造体(B)、および、二分子膜構造(C)の模式図

20

【図2】本発明の撥水性超分子組織体100の製造ステップを示すフローチャート

【図3】本発明の光照射による変化を示す模式図

【図4】本発明の撥水性超分子組織体100の別の製造ステップを示すフローチャート

【図5】参考例1の光照射前のフラーレン誘導体1からなるフラーレン構造体のHR-cryo-TEM像を示す図

【図6】参考例1の光照射前のフラーレン誘導体1からなるフラーレン構造体のXRDパターンを示す図

【図7】参考例1の光照射前のフラーレン誘導体1からなるフラーレン構造体のFT-IRスペクトルを示す図

30

【図8】参考例1の光照射前のフラーレン構造体を層状化した超分子組織体のSEM像を示す図

【図9】参考例1の光照射前のフラーレン構造体を層状化した超分子組織体のUV-visスペクトルを示す図

【図10】参考例1の光照射前の、フラーレン構造体を層状化した超分子組織体、および、フラーレン誘導体1を層状化した薄膜の水との接触角の状態を示す図

【図11】実施例1の光照射(9時間)後のフラーレン誘導体1からなるフラーレン構造体のHR-cryo-TEM像を示す図

【図12】実施例1の光照射に伴うフラーレン誘導体1からなるフラーレン構造体のFT-IRスペクトルを示す図

40

【図13】光照射に伴うスキーム1に示す生成物EのFT-IRスペクトルを示す図

【図14】実施例2の光照射(9時間)後の撥水性超分子組織体のSEM像を示す図

【図15】実施例2の光照射後の撥水性超分子組織体のUV-visスペクトルを示す図

【図16】光照射に伴うスキーム1に示す生成物EのUV-visスペクトルを示す図

【図17】実施例2の光照射に伴う撥水性超分子組織体のラマンスペクトルを示す図

【図18】実施例3の光照射後の撥水性超分子組織体のDSC示差走査熱量変化を示す図

【図19】実施例3の光照射後の撥水性超分子組織体の歪みと力との関係を示す図

【図20】実施例3の光照射後の撥水性超分子組織体の硬度の分布を示す図

【図21】実施例3の光照射後の撥水性超分子組織体の接着力の分布を示す図

【図22】実施例4の加熱前後の撥水性超分子組織体のSEM像を示す図

50

【図 2 3】実施例 4 の加熱前後の撥水性超分子組織体の水との接触角の状態を示す図

【図 2 4】実施例 4 の撥水性超分子組織体の水に対する接触角の加熱温度依存性を示す図

【図 2 5】比較例 1 の加熱前後の超分子組織体の水との接触角の状態を示す図

【図 2 6】実施例 5 のクロロホルムへ浸漬前後の撥水性超分子組織体の SEM 像を示す図

【図 2 7】実施例 5 の撥水性超分子組織体の水との接触角の各種有機溶媒依存性を示す図

【図 2 8】比較例 2 のクロロホルムへ浸漬前後の従来技術による超分子組織体の SEM 像を示す図

【発明を実施するための形態】

【0034】

以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。なお、同様の要素には同様の番号を付し、その説明を省略する。

10

【0035】

図 1 は、本発明による撥水性超分子組織体 (A)、フラレン構造体 (B)、および、二分子膜構造 (C) の模式図を示す。

【0036】

図 1 (A) は、本発明の撥水性超分子組織体 100 が基材 110 上に位置する様子を示しており、撥水性超分子組織体 100 は、層状の様態である。基材 110 は、Si、GaAs 等の半導体基板、石英基板、ガラス基板、金属基板など任意の基材であり得る。基材 110 は、平板である必要はなく、表面に曲率あるいは凹凸を有していてもよい。このように、本発明の撥水性超分子組織体 100 が基材 110 上に位置すれば、取扱が簡便である。

20

【0037】

本発明の撥水性超分子組織体 100 は、図 1 (B) に模式的に示すフラレン構造体 120 が層状に組織化されている。さらにフラレン構造体 120 は、粒子状の形状を有し、その表面はフレイク構造である。この表面のフレイク構造によって、本発明の撥水性超分子組織体 100 は、撥水性を発現する。

【0038】

フラレン構造体 120 は、図 1 (C) に模式的に示されるフラレン誘導体 130 が組織化された二分子膜構造 140 からなる。なお、「フラレン誘導体 130 が二分子膜構造 140 からなる」とは、フラレン構造体 120 が、二分子膜構造 140 を基礎構造として構成されていることを意味する。二分子膜構造 140 におけるフラレン誘導体 130 は、それぞれ互いに、重合 (150、160) されている。これにより、本発明の撥水性超分子組織体 100 は強度に優れる。詳細には、本発明の撥水性超分子組織体 100 は、フラレン誘導体 130 のフラレン部位の - 相互作用による集合力、および、アルキル鎖の疎水性相互作用およびファンデルワールス力による集合力に加えて、フラレン誘導体 130 それぞれの重合 (150、160) による結合力を有するため、例えば、特許文献 2 に記載の超分子組織体の強度よりも高い強度を有する。

30

【0039】

上述のフラレン誘導体 130 のそれぞれの重合は、具体的には、フラレン誘導体 130 がそれぞれ有するフラレン部位が互いに重合されており (150)、フラレン誘導体 130 がそれぞれ有するアルキル鎖が互いに重合されている (160)。なお、本明細書において「重合されている」とは、ラジカル重合によるポリマー化またはダイマー化、カチオン重合によるポリマー化に代表される付加重合を意図するが、必ずしも、重合度が高くある必要はなく、一部ポリマー化/ダイマー化がされていなくてもよい。

40

【0040】

次に、本発明の撥水性超分子組織体 100 を、一般式を用いてさらに詳述する。

【0041】

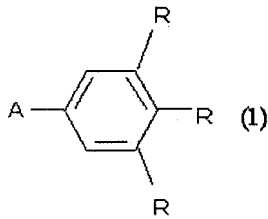
本発明の撥水性超分子組織体 100 は、フラレン誘導体 130 から構成される。フラレン誘導体 130 は、次式 (1) で示され、次式 (2) で示されるフラレン部位 A と、フラレン部位 A に結合したベンゼン環の 3, 4, 5 位それぞれに結合したアルキル鎖

50

Rとを含む。式(2)において、(Fu)はフラレンを、Xは水素原子またはメチル基を示し、フラレン部位Aの含窒素5員環にベンゼン環が結合している。

【0042】

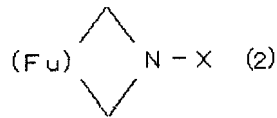
【化5】



10

【0043】

【化6】



【0044】

式(1)において、アルキル鎖Rのそれぞれは、重合効率および撥水性の観点から、少なくとも20個の炭素原子を含むアルキル鎖である。さらに、アルキル鎖Rのそれぞれは、重合性官能基を介して重合している。重合効率および重合後の二分子膜構造140の構造維持の観点から、重合性官能基はアルキル鎖Rそれぞれの同位置に位置すること、および、そのような重合性官能基を有するアルキル鎖Rはそれぞれ同一であることが望ましい。

20

【0045】

重合性官能基は、例えば、ジアセチレン基、エポキシ基、オレフィン基であるが、これらに限定されない。好ましくは、アルキル鎖Rは、重合性官能基としてジアセチレン基を有する。これは、アルキル鎖Rそれぞれにおけるジアセチレン基の位置が同位置であれば、アルキル鎖Rの中間であっても、末端であっても、フラレン誘導体130および二分子膜構造140の構造を損なうことなく、重合が達成できるためである。なお、図1(C)は、アルキル鎖Rが、重合性官能基としてジアセチレン基を中間に有し、アルキル鎖R間で重合している様子を示す。

30

【0046】

このようなジアセチレン基を有するアルキル鎖Rそれぞれは、具体的には、 $-O(CH_2)_9C-C-C(CH_2)_{13}CH_3$ 、 $-(CH_2)_9C-C-C(CH_2)_{13}CH_3$ または $-S(CH_2)_9C-C-C(CH_2)_{13}CH_3$ である。これらは、重合効率および撥水性の観点から十分な数の炭素原子を含んでいるとともに、同様の特性を有している。また、これらのアルキル鎖Rであれば、フラレン誘導体130および二分子膜構造140の構造を損なうことなく、重合が達成できる。本発明では、例えば、ジアセチレン基の重合は、図1(C)に模式的に示すように、アルキル鎖R間で共役が結ばれることによって達成される。また、ジアセチレン基の不飽和結合(三重-三重結合)が必ずしも飽和結合になるのではなく、例えば、三重-三重結合の二重-三重結合への変化を含むものであり、必ずしも高い重合度を有しないことに留意されたい。

40

【0047】

一方、アルキル鎖Rが、重合性官能基としてエポキシ基またはオレフィン基を有する場合には、フラレン誘導体130および二分子膜構造140の構造を維持するために、エポキシ基またはオレフィン基の位置は、好ましくは、アルキル鎖Rの末端である。

【0048】

アルキル鎖Rが含有する重合性官能基を1つとして説明してきたがこれに限定されない。上述の条件を満たしていれば、アルキル鎖Rのそれぞれが、複数の重合性官能基、また

50

は、組み合わせた重合性官能基を有していてもよい。しかしながら、アルキル鎖 R の不飽和度が高くなることにより、フラレン誘導体 130 および二分子膜構造 140 の構造の維持が困難になるとともに、重合効率が低下する恐れがあるため、アルキル鎖 R は、それぞれ、1つの重合性官能基を有すれば十分である。

【0049】

フラレン誘導体 130 のフラレン部位 A のフラレンは、C₆₀、C₇₀、C₇₆、および、C₈₄ からなる群から選択される。これらのフラレンは類似の性質を有しているとともに、工業的に生産されており容易に入手できる。中でも C₆₀ は、安価であるとともに取扱が簡便であるために有利である。上述したように、フラレン部位 A のフラレンは互いに重合している (150)。詳細には、二分子膜構造 140 において隣接するフラレン部位 A のフラレンが互いに重合する。図 1 (C) では、一部重合していないフラレンを含むものの、フラレンが互いに重合している様子を示す。

10

【0050】

このように、本発明の撥水性超分子組織体 100 は、フラレン誘導体 130 それぞれのフラレン部位 A が互いに重合し、かつ、フラレン誘導体 130 それぞれのアルキル鎖 R が互いに重合している (ダブルクロスリンクとも呼ぶ)。このような構造をとることにより、既存の超分子組織体の撥水性を維持しつつ、既存の超分子組織体よりも高い強度を達成することができる。さらに、本発明の撥水性超分子組織体 100 は、著しく向上した温度耐性、各種有機溶媒、pH 等の耐環境特性を有することが分かった。これにより、本発明の撥水性超分子組織体 100 の使用環境への制限がなくなり、実用化を促進できるとともに、用途拡大が大いに期待できる。

20

【0051】

上述したように、本発明の撥水性超分子組織体 100 におけるフラレン部位 A およびアルキル鎖 R は、必ずしも完全に重合されている必要はないが、当然のことながら、重合度が高いほど、強度が高くなる。また、重合度が高いほど、温度耐性等の耐環境特性も向上し得る。したがって、用途に応じて異なる重合度の撥水性超分子組織体を適宜選択することが望ましい。なお、本明細書において、「完全に重合されている」とは、重合がこれ以上進まない安定な状態を意図し、必ずしも重合度が高いとは限らないことに留意されたい。

【0052】

次に、本発明の撥水性超分子組織体 100 の例示的な製造方法を説明する。

30

【0053】

図 2 は、本発明の撥水性超分子組織体 100 の製造ステップを示すフローチャートである。

【0054】

図 3 は、本発明の光照射による変化を示す模式図である。

【0055】

ステップ S210 : フラレン誘導体 130 (図 1) と所定の溶媒との混合物を加熱する。これにより、フラレン誘導体 130 が組織化された二分子膜構造 310 からなるフラレン構造体 (図示せず) が析出する。フラレン誘導体 130 は図 1 を参照して説明したフラレン誘導体と同様であるため、説明を省略する。また、ここでは、フラレン誘導体 130 は、重合されていないことに留意されたい。所定の溶媒は、テトラヒドロフラン (THF) およびメタノールである。好ましくは、THF とメタノールとの混合比率は、3 : 2 (体積%比率) である。この混合比率であれば、歩留まりよく、フラレン構造体を製造できる。

40

【0056】

混合物の加熱は、40 ~ 60 の温度範囲で行われる。加熱時間は、溶媒の蒸発による組成変動を考慮すれば、15分 ~ 30分の短時間で行うことが好ましい。このような加熱により、混合物中に二分子膜構造 310 からなるフラレン構造体が析出物として生じる。このような析出物は目視にて確認できる。

50

【0057】

ステップS220：ステップS210で得られたフラーレン構造体を含む混合物を冷却・保持する。これにより、二分子膜構造310からなるフラーレン構造体が安定化する。冷却・保持は、-10～-90の温度範囲で12時間～24時間行われる。温度範囲は、THFおよびメタノールの凝固点（-98～-108）を考慮すれば、-10～-20の温度範囲で十分である。

【0058】

ステップS230：ステップS220で得られたフラーレン構造体を層状化する。これにより、フラーレン構造体からなる撥水性超分子組織体を得る。ただし、ここでもやはり、撥水性超分子組織体を構成するフラーレン誘導体130は重合されていない。

10

【0059】

層状化は、例えば、フラーレン構造体を水面上に展開し、空気と水との界面にフラーレン構造体からなる層を形成し、形成された層を基材110（図1）に移し取るLB法（Langmuir-Blodgett法）によって行われる。LB法は、均一かつ良質な層が得られるため好ましいが、この方法に限定されない。例えば、フラーレン構造体を含む溶液に基材110を浸漬させる浸漬法、基材110上にフラーレン構造体を含む溶液を滴下する滴下法、回転する基材110上にフラーレン構造体を含む溶液を滴下するスピコート法を採用してもよい。また、ステップS240は、要求される厚さに応じて、複数回行ってよい。

【0060】

このような層状化は、通常、基材110上で行われ、基材110には、半導体基板、石英基板、ガラス基板、金属基板など任意の基材が適用可能であるとともに、基材110は平板である必要はなく、表面に曲率あるいは凹凸を有していてもよい。本発明の撥水性超分子組織体100を、用途に応じた形状の基材110に形成できるので、実用化に有利である。

20

【0061】

ステップS240：ステップS230で得られた撥水性超分子組織体に光を照射する。これにより、撥水性超分子組織体は、二分子膜構造310が重合した二分子膜構造140（図1、図3）からなるフラーレン構造体120（図1）を有する。すなわち、二分子膜構造310を構成するフラーレン誘導体130のフラーレン部位Aのそれぞれと、アルキル鎖Rのそれぞれとが互いに重合する。

30

【0062】

光照射は、図1を参照して説明した重合性官能基の種類にもよるが、例えば、重合性官能基がジアセチレン基であれば、紫外線が好ましく、エポキシ基であれば可視光線が好ましい。

【0063】

また、光照射は、好ましくは、脱酸素雰囲気で行う。酸素を含有する雰囲気下において光照射すると、二分子膜構造を構成するフラーレン誘導体130のフラーレン部位Aの表面でエポキシ化が発生し、エポキサイドが生成する場合がある。このようなエポキサイドの生成は、最終的に得られる撥水性超分子組織体100の撥水性を低下させる場合がある。脱酸素雰囲気は、例えば、真空または窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気がある。

40

【0064】

図1を参照して上述したように、本発明の撥水性超分子組織体100のフラーレン部位Aおよびアルキル鎖Rは必ずしも完全に重合されている必要はないが、用途に応じて適宜重合度を制御できることが望ましい。例えば、光照射は、例示的には、150WのHgランプを用いて、室温にて行うことができるが、光照射の時間を変化させることによって、重合度を制御することができる。上記光照射の条件では、9時間照射を行うと、完全に重合され、これ以上光照射を行っても、重合度は変化しない。

【0065】

所望の重合度を有するフラーレン構造体を得られたか否かは、例えば、フーリエ変換赤

50

外分光法 (FT - IR)、紫外可視分光法 (UV - vis) およびラマン分光法のスペクトルにより判定できる。例えば、フラレン誘導体 130 のアルキル鎖 R がジアセチレン基を有する場合、FT - IR スペクトルを見れば、ポリジアセチレンにおける C - C 結合を示すバンドの出現およびその強度の変化から完全に重合されたか否かが分かる。また、UV - vis スペクトルまたはラマンスペクトルを見れば、フラレンを示すバンドの強度の低下から重合度の程度を知ることができる。

【0066】

このようにステップ S 2 1 0 ~ S 2 4 0 によって、本発明の撥水性超分子組織体 1 0 0 が得られる。

【0067】

図 4 は、本発明の撥水性超分子組織体 1 0 0 の別の製造ステップを示すフローチャートである。

【0068】

図 4 は、図 2 の製造方法においてステップ S 2 3 0 と S 2 4 0 とを逆に行う以外同様である。

【0069】

ステップ S 4 1 0 : フラレン誘導体 1 3 0 (図 1) と所定の溶媒との混合物を加熱し、フラレン構造体を析出させる。

【0070】

ステップ S 4 2 0 : ステップ S 4 1 0 で得られたフラレン構造体を冷却・保持し、安定化させる。

【0071】

ステップ S 4 3 0 : ステップ S 4 2 0 で得られたフラレン構造体に光を照射する。なお、この場合、ステップ S 4 2 0 で得られたフラレン構造体をろ過し、固体粉末として取扱えばよい。

【0072】

ステップ S 4 4 0 : ステップ S 4 3 0 で得られたフラレン構造体を層状化する。

【0073】

ステップ S 4 1 0 および S 4 2 0 は、それぞれ、ステップ S 2 1 0 および S 2 2 0 と同様であり、ステップ S 4 3 0 は、フラレン構造体が層状化されていない点を除いてステップ S 2 4 0 と同様であり、ステップ S 4 4 0 は、フラレン構造体が重合されている点を除いてステップ S 2 3 0 と同様であるため説明を省略する。

【0074】

このように、本発明の製造方法によれば、フラレン構造体への光照射、すなわち、フラレン構造体中のフラレン誘導体 1 3 0 の重合は、層状化の前であってもよいし、層状化の後であってもよく、順番は問わない。本発明の製造方法は、特定の混合物の加熱およびフラレン構造体の析出ステップ、フラレン構造体の冷却・保持・安定化ステップ、フラレン構造体の層状化ステップ、および、フラレン構造体への光照射ステップを包含していればよい。

【0075】

なお、図 2 のステップ S 2 2 0 の後およびステップ S 2 3 0 の前、および、図 4 のステップ S 4 2 0 の後およびステップ S 4 3 0 の前に、フラレン構造体を含む混合物にフラレン誘導体 1 3 0 に対する貧溶媒を添加するステップをさらに包含してもよい。これにより、二分子膜構造 3 1 0 (図 3) からなるフラレン構造体を、室温においても効果的に安定化させることができる。貧溶媒は、例えば、メタノールである。

【0076】

次に具体的な実施例を用いて本発明を詳述するが、本発明がこれら実施例に限定されないことに留意されたい。

【0077】

< 参考例 1 >

10

20

30

40

50

参考例 1 では、本発明で用いるフラレン誘導体 (i)、それを組織化したフラレン構造体 (ii)、および、それを層状化した撥水性超分子組織体 (iii) を合成し、フラレン誘導体が重合される前の各種の特性について調べた。

【0078】

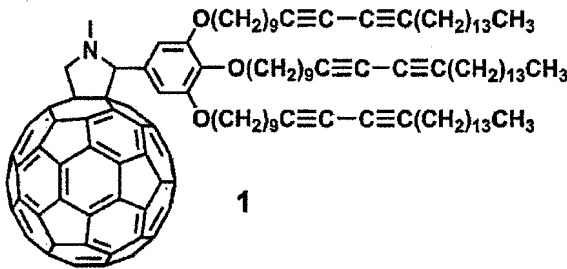
本発明のフラレン誘導体として、上式 (1) においてアルキル鎖 R が、 $-(CH_2)_9C \equiv C - C \equiv C(CH_2)_{13}CH_3$ であり、上式 (2) において (Fu) が C_{60} であり、X が CH_3 である、フラレン誘導体 1 を合成した。次いで、合成したフラレン誘導体 1 を二分子膜構造に組織化し、これを基礎構造としたフラレン構造体、および、フラレン構造体からなる撥水性超分子組織体を合成した。まず、本発明で用いられるフラレン誘導体 1 の合成手順を詳述する。

10

(i) フラレン誘導体 1 の合成

【0079】

【化 7】



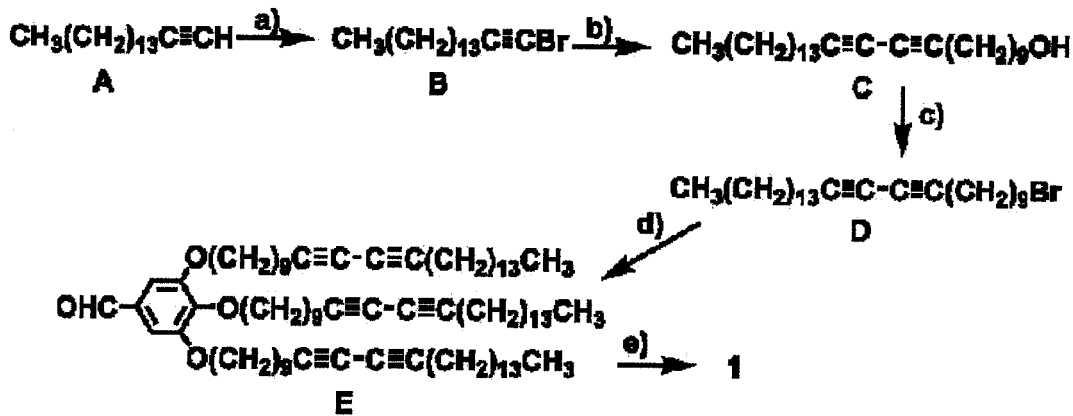
20

【0080】

フラレン誘導体 1 の合成手順をスキーム 1 に示す。

【0081】

【化 8】



30

スキーム 1

【0082】

フラレン誘導体 1 は、1 - ヘキサデシン A から出発し、B、C、D および E を経て得られる。これらを詳述する。

40

【0083】

ステップ a) : N - プロモこはく酸イミド (8.9 g、50.0 mmol) と、1 - ヘキサデシン A (8.88 g、20.0 mmol) と、 $AgNO_3$ (800 mg、4.7 mmol) と、アセトン (80 mL) とを、室温で 2 時間混合・攪拌し、白い懸濁液をろ過した。ろ液を減圧下で濃縮した。残渣を溶離剤として n - ヘキサンを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製し、無色のオイル状の生成物 B を得た。核磁気共鳴 (NMR 分光法) を用いて生成物 B を同定した。用いた装置は、Bruker DMX 400 であった。同定結果を示す。同定結果から生成物 B は、ブロムアルキンであることが分かった。

【0084】

50

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 2.20 (t, 2H, $J = 7.2\text{ Hz}$), 1.62 - 1.15 (m, 24H), 0.90 (t, 3H)

ステップ b: 塩酸ヒドロキシルアミン (0.5 g) および塩化第一銅 (0.25 g) を、アルゴン雰囲気中、10-ウンデシン-1-オール (10.0 mmol) と、70% エチルアミン水溶液 (5.0 mL) と、メタノール (20.0 mL) と、テトラヒドロフラン (THF) (80.0 mL) との混合溶液に添加し、混合物を10分間攪拌し、Cadiot-Chodkiewiczカップリングを行った。次いで、ステップ a で得られた生成物 B (3.01 g, 10.0 mmol) を加え、30分間攪拌した。これらの混合溶液の色が青色に変化した際に、さらに微量の塩化ヒドロキシルアミンを加えた。室温にて3時間攪拌し、反応させた。

【0085】

次いで、混合溶液を水300 mLで希釈し、 CH_2Cl_2 を用いて抽出した。抽出された生成物は有機相と化合しているため、飽和 Na_2CO_3 および水を用いて洗浄し、硫酸ソーダを用いて乾燥させた。溶媒を減圧留去させ、アセトンおよびエタノールから再結晶化を数回行って、無色固体の生成物 C (1.98 g, 5.1 mmol, 71%) を得た。NMR分光法を用いて生成物 C を同定した。同定結果を示す。同定結果から生成物 C は、水酸基で末端されたジアセチレン化合物であることが分かった。

【0086】

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 3.60 - 3.66 (m, 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2$), 2.23 (t, 4H, $J = 7.2\text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{t}-\text{t}-\text{CH}_2-$), 1.59 - 1.46 (m, 6H), 1.41 - 1.22 (m, 34H), 0.89 (t, 3H, $J = 6.1\text{ Hz}$, $-\text{CH}_3$)

ステップ c: PPh_3 (8.9 g, 50.0 mmol) および CBr_4 (800 mg, 2.2 mmol) を、アルゴン雰囲気中、生成物 C (2.0 g, 20.0 mmol) と脱水 THF (40 mL) との混合溶液に加え、室温で30分間攪拌し反応させた。次いで、混合溶液を減圧下で濃縮した。残渣を溶離剤として *n*-ヘキサンを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製し、無色のオイル状の生成物 D (11.04 g, 90%) を得た。NMR分光法を用いて、生成物 D を同定した。同定結果を示す。同定結果から生成物 D は、臭素で末端された生成物 C の誘導体であることが分かった。

【0087】

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 3.40 (t, 2H, $J = 6.8\text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{Br}$), 2.23 (t, 4H, $J = 6.8\text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{t}-\text{t}-\text{CH}_2-$), 1.80 - 1.88 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 1.51 - 1.27 (m, 36H, CH_2), 0.88 (t, 3H, $J = 6.8\text{ Hz}$, CH_3-CH_2)

ステップ d: K_2CO_3 (1.04 g, 7.5 mmol) と、KI (25 mg) と、3,4,5-トリヒドロキシベンズアルデヒド (430 mg, 2.5 mmol) と、生成物 D (4.52 g, 10 mmol) と、脱水ジメチルホルムアミド (DMF) (60 mL) との混合物を、アルゴン雰囲気中、16時間70 で攪拌し、Williamson エーテル合成を行った。反応した混合物を室温まで冷却し、混合物に水 (200 mL) を注ぎ、ジクロロメタン (200 mL) を用いて2回抽出した。抽出された有機相を、硫酸ソーダを用いて乾燥させた。溶媒を減圧下で濃縮し、残渣を溶離剤としてジクロロメタン/メタノール (50/1) を用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製し、白色固体の生成物 E (2.1 g, 1.6 mmol, 64%) を得た。NMR分光法を用いて、生成物 E を同定した。同定結果を示す。同定結果から生成物 E は、前駆体ベンズアルデヒドであることが分かった。

【0088】

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 9.83 (s, 1H), 7.08 (s, 2H), 4.06 (t, 2H, $J = 6.6\text{ Hz}$), 4.03 (t, 4H, $J = 6.4\text{ Hz}$), 2.20 (t, 12H, $J = 6.4\text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{t}-\text{t}-\text{CH}_2-$), 1.87 - 1.70 (m, 6H), 1.47 - 1.26 (m, 108H), 0.88 (t, 9H)

10

20

30

40

50

, $J = 6.8 \text{ Hz}$)

ステップ e: Prato法を採用し、生成物 E (600 mg、0.47 mmol) と、N-メチルグリシン (445 mg、5.0 mmol) と、 C_{60} (504 mg、0.7 mmol) と、脱水クロロベンゼン (500 mL) との混合物を、アルゴン雰囲気中、20 時間 130 で加熱し、反応させた。冷却後、溶媒を減圧留去させた。残渣を溶離剤としてクロロホルムを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィにより粗精製した。粗生成物をゲル浸透クロマトグラフィ (Bio-beads S-X3、トルエン) により精製し、クロロホルム/メタノールから再結晶し、茶色の固体の生成物 (398 mg、0.18 mmol、38%) を合成した。

【0089】

NMR分光法に加えて、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)、マトリクス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析法 (MALDI-TOF-MS) および紫外可視分光法により、生成物を同定した。FT-IRスペクトルの測定は、Bruker EQUINOX 55/S 分光光度計により KBrペレットを用いて行った。MALDI-TOF-MSスペクトルの測定は、Bruker Reflex II (マトリクス: 2-(4-ヒドロキシフェニルアゾ)安息香酸) を用い、反射モードで行った。UV-visスペクトルの測定は、Varian Cary 50 Conc 分光光度計を用いて行った。同定結果を示す。同定結果から生成物は、目的とするフラレン誘導体 1 であることが分かった。

【0090】

^1H NMR (400 MHz、 CDCl_3): 7.26 - 6.68 (br, 2H)、4.97 (d, 1H, $J = 9.6 \text{ Hz}$)、4.81 (s, 1H)、4.25 (d, 1H, $J = 9.6 \text{ Hz}$)、4.02 - 3.92 (m, 6H)、2.85 (s, 3H)、2.27 - 2.18 (m, 12H)、1.75 - 1.65 (m, 6H)、1.55 - 1.20 (m, 108H)、0.88 (t, 9H, $J = 6.8 \text{ Hz}$)

^{13}C NMR (100 MHz、 CDCl_3): 156.0、154.0、153.8、153.4、153.1、147.2、147.0、146.4、146.1、146.0、145.9、145.7、154.4、145.2、144.6、144.3、143.1、143.0、142.5、142.1、142.1、142.0、141.8、141.6、141.5、140.1、140.0、139.6、138.3、136.5、136.1、135.7、131.8、83.6、73.1、70.0、69.2、68.9、65.3、40.0、31.9、30.2、29.6、29.4、29.3、29.1、28.8、28.3、25.9、22.6、19.2、14.1

FT-IR (cm^{-1}): 2924.0、2852.4、2776.7、2256.3、1587.4、1116.4

MALDI-TOF-MS: $C_{150}H_{149}NO_3$ の計算値 2013.75、測定値 2013.45 [M⁻]

UV-vis (n-ヘキサン、 $0.5 \times 10^{-5} \text{ M}$): λ_{max} (、 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 210 (178820)、254 (129676)、313 (43120)、430 (4254)

(ii) フラレン誘導体 1 を組織化した二分子膜構造からなるフラレン構造体の合成

フラレン誘導体 1 (2.0 mg、1 μmol) と、テトラヒドロフラン THF と、メタノールとの混合物を 50 で 15 分加熱した (図 2 のステップ S 210 および図 4 のステップ S 410)。ここで、THF とメタノールとの混合割合は、体積% で 3 : 2 であり、合計 1 mL であった。

【0091】

混合物を 20 まで冷却し、-14 で 24 時間保持し、暗黄色の析出物を析出させた (図 2 のステップ S 220 および図 4 のステップ S 420)。さらに、フラレン誘導体 1 に対して貧溶媒であるメタノール (3 mL) を、析出物を含む混合物に添加し、室温に

10

20

30

40

50

において析出物を安定化させた。

【0092】

析出物がフラレン誘導体1の二分子膜構造を基礎構造とするフラレン構造体(ただし重合していない状態)であることを、高解像度クライオ透過型電子顕微鏡(HR-cryo-TEM)による観察、粉末X線回折(XRD)およびFT-IRによる同定を行った。

【0093】

HR-cryo-TEMによる観察は、JEOL透過型電子顕微鏡JEM-4000SFXにより加速電圧400kVで行った。観察結果は、電子ビームによる試料の放射ダメージを最小限に抑えた低ドーズシステムを用いて写真用フィルムに記録した。HR-cryo-TEM用の試料は、以下のように調製した。

10

【0094】

炭素をコーティングした銅製グリッド上に析出物を含む混合物を滴下し、グリッド上の過剰な溶液をフィルタペーパーで除去した。次いで、浸透低温固定化装置(immersion cryofixation apparatus)内で100K以下の温度に維持した液体プロパンにグリッドを入れ、凍結させた。凍結したグリッドをHR-cryo-TEM用の試料として用いた。なお、試料そのままの構造を観察するため、染色等は一切行っていない。

【0095】

試料をHR-cryo-TEMに取り付けられた特別仕様のクライオトランスファシステムの仕切り内に設置した。なお、クライオトランスファシステムは、液体ヘリウムステージを備えており、試料を約4Kに維持できる。

20

【0096】

粉末XRD回折は、モノクロメータで単色化したCu K α 線($\lambda = 0.15405 \text{ nm}$)を用いたRIGAKU RINT Ultima III X線回折計により2 θ で行った。UV-visおよびFT-IRによる同定は上述したとおりである。これらのHR-cryo-TEM、XRDおよびFT-IRの結果を図5~図7に示す。

【0097】

図5は、参考例1の光照射前のフラレン誘導体1からなるフラレン構造体のHR-cryo-TEM像を示す図である。

30

【0098】

図5の挿入図は、ストライプ状画像の高速フーリエ変換画像である。図5にはフラレン構造体の端部が示されている。図5より、フラレン構造体は、多層構造(マルチラメラ構造)であることが分かる。図5の挿入図に示すように、高速フーリエ変換(FFT)解析によれば、その層間距離は、 $5.7 \pm 0.1 \text{ nm}$ であることが分かった。さらに、FFTに第三次スポットの輝点が現れたことから、多層構造は極めて高い規則性を有していることが分かる。フラレン誘導体1の大きさ(約 4.5 nm)を考慮すれば、フラレン構造体が二分子膜構造310(図3)を有していることが示唆される。

【0099】

図6は、参考例1の光照射前のフラレン誘導体1からなるフラレン構造体のXRDパターンを示す図である。

40

【0100】

図6によれば、フラレン構造体は、(001)、(002)、(003)、(004)、(005)、(006)、(007)、(008)および(009)の反射を示した。このことは、長距離にわたって規則的な多層構造であることを示し、図5の結果に良好に一致する。図6から得られる層間距離は 6.0 nm であり、図5の結果よりわずかに大きいものの、比較的一致した。このわずかな差は、温度および圧力等の実験条件の差異に起因する。さらに、図6は、約 10.3° および約 19.4° に2つのブロードなハローを示した。これらのハローは、それぞれ、近接するC₆₀間の面内平均距離(約 8.7 nm)、および、アルキル鎖間の面内平均距離(約 0.46 nm)に相当する。

50

【0101】

図7は、参考例1の光照射前のフラーレン誘導体1からなるフラーレン構造体のFT-IRスペクトルを示す図である。

【0102】

図7のFT-IRスペクトルは、波数 2924 cm^{-1} にメチレン基の非対称伸縮モード、および、波数 2852 cm^{-1} にメチレン基の対称伸縮モードを示した。このことは、フラーレン構造体において、フラーレン構造体を構成するフラーレン誘導体1のアルキル鎖が結晶状態ではないことを示す。さらに、オリゴメチレン基の斜方晶系副格子構造によれば、図7の挿入部に示すように、波数約 1463 cm^{-1} を中心としてブロードなピーク分裂（分裂後の波数 1467 cm^{-1} および 1460 cm^{-1} ）を示した。このピーク分裂は、メチレン基のはさみモードに相当し、フラーレン構造体において、フラーレン誘導体1のアルキル鎖が二分子膜構造301（図3）に示すように互いに噛み合った状態にあることを示唆する。

10

【0103】

以上、図5～図7により、フラーレン誘導体1に、図2（または図4）に示すステップS210（S410）およびS220（S420）を行うことによって、フラーレン誘導体1が組織化された二分子膜構造310（図3）からなるフラーレン構造体が形成されたことを確認した。

【0104】

(iii) フラーレン誘導体1が組織化された二分子膜構造を基礎構造とするフラーレン構造体の層状化

20

LB法を採用し、層状化を行った。上記(iii)で得られた析出物であるフラーレン構造体を水面上に展開し、空気と水との界面にフラーレン構造体からなる層を形成し、形成された層をSi基板、石英ガラスおよびガラス（スライドガラスカバー）にそれぞれ移し取り、フラーレン構造体を層状に組織化した薄膜を作製した（図2のステップS230）。このようにして得られた薄膜が、フラーレン構造体からなること、および、撥水性を有することを調べた。

【0105】

Si基板上に層状化した薄膜の表面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。SEMによる観察は、Philips XL30電子顕微鏡により加速電圧3kVで行われた。SEM用の試料には、Si基板上の薄膜の上に、MTM-20膜厚コントローラを備えたJFC-1300 JEOL自動スパッタコータでAuをスパッタリングした試料を用いた。上記(i)と同様に、石英基板上に層状化した薄膜のUV-visスペクトルを測定した。これらの結果を図8および図9に示す。

30

【0106】

図8は、参考例1の光照射前のフラーレン構造体を層状化した超分子組織体のSEM像を示す図である。

【0107】

図8より、Si基板上に得られた薄膜は、粒子状の形状を有したフラーレン構造体から構成されている超分子組織体であることを確認した。また、挿入図に示されるように（スケールバー=500nm）、フラーレン構造体の表面はフレーク構造であることを確認した。粒子状の形状の大きさは、約 $1\text{ }\mu\text{m}$ であり、フレーク構造の各フレークの厚さは約100nmであった。

40

【0108】

図9は、参考例1の光照射前のフラーレン構造体を層状化した超分子組織体のUV-visスペクトルを示す図である。

【0109】

図9には、上記(i)で得られたフラーレン誘導体1のUV-visスペクトルを併せて示す。超分子組織体のUV-visスペクトルは、329nm、271nmおよび212nmに吸収最大値を有する3つのピークを示した。一方、上述したように、フラーレン

50

誘導体 1 の UV - vis スペクトル (溶液中均一分散状態) は、 313 nm、 254 nm および 210 nm に吸収最大値を有する 3 つのピークを示した。フラレン誘導体 1 を組織化したフラレン構造体を層状化することによって、 3 つのピークは、長波長側にそれぞれ 16 nm、 17 nm および 2 nm ピークシフト (レッドシフト) するとともに、可視領域の吸収が増大した。このことは、層状化した薄膜中のフラレン構造体において、近接する C₆₀ 間に - 相互作用が働いていることを示唆する。

【 0110 】

以上、図 5 ~ 図 7 に加えて、図 8 および図 9 から、フラレン誘導体 1 が組織化された二分子膜構造 310 (図 3) からなる、フレック構造の粒子状の形状を有するフラレン構造体が形成されたこと、および、フラレン構造体を層状化しても、フラレン構造体の形状が維持された超分子組織体が形成されたことを確認した。

10

【 0111 】

次に、Si 基板上の超分子組織体の水との接触角から表面濡れ性を調べた。水との接触角の測定は、接触角測定システム G10 装置 (Kruss (但し u にはウムラウト)、Germany) を用い、室温で行った。結果を図 10 に示す。

【 0112 】

図 10 は、参考例 1 の照射前の、フラレン構造体を層状化した超分子組織体、および、フラレン誘導体 1 を層状化した薄膜の水との接触角の状態を示す図である。

【 0113 】

図 10 (A) は、超分子組織体の水との接触角の状態を示す。図 10 (B) には、上記 (i) で合成したフラレン誘導体 1 を組織化することなく、直接層状化した薄膜の水との接触角の状態を併せて示す。詳細には、フラレン誘導体 1 を含有するクロロホルム溶液をスピコートにより Si 基板の上に付与し、層状化し、薄膜を得た。

20

【 0114 】

図 10 (A) より、フラレン誘導体 1 を組織化しフラレン構造体を層状化することによって、超分子組織体は、接触角約 146.2° を有する高い撥水性を示した。一方、図 10 (B) より、フラレン誘導体 1 を直接層状化し、薄膜とした場合には、接触角は 102.1° と撥水性が極めて低いことが分かった。このことから、撥水性を十分に発現させるためには、フラレン誘導体 1 を二分子膜構造 310 (図 3) に組織化させ、これを基礎構造としたフラレン構造体を層状化することが有効であることが分かった。

30

【 実施例 1 】

【 0115 】

参考例 1 の (ii) において合成したフラレン構造体に光を照射し (図 4 のステップ S430)、フラレン構造体を構成するフラレン誘導体 1 を重合させ、その特性を調べた。照射は、25 で 150 W の低圧 Hg ランプを用い、最大 11 時間まで行った。詳細には、照射の時間を、4 分、30 分 (0.5 時間)、43 分、108 分、180 分 (3 時間)、198 分、312 分、426 分、540 分 (9 時間)、666 分 (11 時間) と変化させた。

【 0116 】

照射後のフラレン構造体の先端部の様子を HR - cryo - TEM により観察した。HR - cryo - TEM 用の試料の調整は (ii) と同様であった。照射を 9 時間行ったフラレン構造体の観察結果を図 11 に示す。

40

【 0117 】

図 11 は、実施例 1 の照射 (9 時間) 後のフラレン誘導体 1 からなるフラレン構造体の HR - cryo - TEM 像を示す図である。

【 0118 】

図 11 の挿入図は、ストライプ状画像の高速フーリエ変換画像である。図 11 は、図 5 と同様に、照射後であっても、フラレン構造体が多層構造 (マルチラメラ構造) を維持していることが分かる。図 11 の挿入図に示すように、FFT 解析によれば、その層間距離は、図 5 と同様に、5.7 ± 0.1 nm であることが分かった。さらに、FFT に第

50

三次スポットの輝点が現れたことから、光照射後であっても、多層構造は極めて高い規則性を維持していることが分かる。

【0119】

光照射後のフラレン構造体についてFT-IRスペクトルを測定した。FT-IRスペクトルの測定は、25℃、アルゴン雰囲気下で、(i)および(ii)と同様に行った。結果を図12に示す。

【0120】

結果を解釈するために、参照実験を行った。参照実験として、上記(i)のステップdにおいて得られた生成物E(スキーム1に示される前駆体ベンズアルデヒド)に光照射を行い、生成物E、詳細には、生成物Eが有するジアセチレン基を備えたアルキル鎖を重合させた。光照射には20℃で150Wの低圧Hgランプを用いた。光照射の時間を、0分、1分、3分、5分、6分、10分、15分、25分、35分、75分および180分と変化させた。0分、5分、35分、75分および180分間それぞれ光照射した生成物EについてFT-IRスペクトルを測定した。これらの結果を図13に示す。

10

【0121】

図12は、実施例1の光照射後のフラレン誘導体1からなるフラレン構造体のFT-IRスペクトルを示す図である。

【0122】

図12は、4分、43分、108分、198分、312分、426分および666分間それぞれ光照射したフラレン構造体の各FT-IRスペクトルを示すとともに、参考のため、図7に示す光照射前のフラレン誘導体1からなるフラレン構造体のFT-IRスペクトル(光照射時間が0分)を併せて示す。

20

【0123】

図12によれば、光照射時間が増加するにつれて、ジアセチレン基の非対称振動モードに相当する 2256 cm^{-1} および 2191 cm^{-1} を中心とする吸収バンドの強度が低くなった。一方、光照射時間が増加するにつれて、ポリジアセチレンのC-C三重結合の非対称振動モードに相当する 2212 cm^{-1} を中心とする吸収バンドが出現し、その強度が高くなった。図12のFT-IRスペクトルには等吸収点がない。このことは、光照射による重合反応に2種以上の種類が含まれていることを示唆する。

30

【0124】

なお、図示しないが、540分(9時間)光照射したフラレン構造体のFT-IRスペクトルは、666分間光照射したフラレン構造体のそれと一致した。このことから、上記光照射の条件では、9時間照射するとフラレン構造体は完全に重合され、安定化したものと考えられる。

【0125】

図13は、光照射後のスキーム1に示す生成物EのFT-IRスペクトルを示す図である。

【0126】

図13によれば、図12の挙動と同様に、光照射時間が増加するにつれて、 2256 cm^{-1} および 2179 cm^{-1} を中心とする吸収バンドの強度が低くなった。また、図12の挙動と同様に、光照射時間が増加するにつれて、 2215 cm^{-1} を中心とする吸収バンドが出現し、その強度が高くなった。

40

【0127】

図12および図13から、フラレン構造体を構成するフラレン誘導体1のアルキル鎖間において重合されたことが示唆される。この後、重合されたフラレン構造体を層状化し(図4のステップS440)、超分子組織体が合成され得る。以上、実施例1より、本発明の図4に示す方法の有効性が示された。

【実施例2】

【0128】

参考例1の(iii)において合成した各種基板上の撥水性超分子組織体に光を照射し

50

(図2のステップS240)、撥水性超分子組織体を構成するフラレン誘導体1を重合させ、その特性を調べた。光照射は、実施例1と同様に、25で150Wの低圧Hgランプを用い、最大11時間まで行った。詳細には、光照射の時間を、4分、30分(0.5時間)、43分、108分、180分(3時間)、198分、312分、426分、540分(9時間)、666分(11時間)と変化させた。

【0129】

光照射後の撥水性超分子組織体の表面の様子をSEMにより観察した。光照射を9時間行った撥水性超分子組織体の観察結果を図14に示す。

【0130】

図14は、実施例2の光照射(9時間)後の撥水性超分子組織体のSEM像を示す図である。

10

【0131】

図14は、図8と同様のモルフォロジを示し、光照射後であっても、フラレン構造体は粒子状の形状を維持しており、表面全体がフレーク構造であることを確認した。粒子状の形状の大きさは、約1 μ mであり、フレーク構造の各フレークの厚さは約100nmであった。

【0132】

実施例1の図11の結果と合わせて、光照射前のフラレン構造体のモルフォロジは、層状化前および光照射後のフラレン構造体、および、層状化後および光照射後の超分子組織体においても良好に維持されることが確認された。

20

【0133】

光照射後の撥水性超分子組織体について、UV-visスペクトルおよびラマンスペクトルを測定した。これらの結果を図15および図17にそれぞれ示す。UV-visスペクトルの測定は、25、アルゴン雰囲気下で、(i)と同様に行った。ラマンスペクトルの測定は、HAL100Witec分光光度計を用いて、レーザ波数785 cm^{-1} 、アルゴン雰囲気下、25で行った。レーザ強度を可能な限り低く維持し、測定中に C_{60} が重合することを防いだ。なお、UV-visスペクトルおよびラマンスペクトルの測定には、光照射後の石英基板上の撥水性超分子組織体を用いた。

【0134】

実施例1と同様に、結果を解釈するために、参照実験を行った。実施例1で用いた、0分、1分、3分、6分、10分、15分および25分間それぞれ光照射した生成物EについてUV-visスペクトルを測定した。結果を図16に示す。

30

【0135】

図15は、実施例2の光照射に伴う撥水性超分子組織体のUV-visスペクトルを示す図である。

【0136】

図15は、666分(11時間)光照射後の撥水性超分子組織体のUV-visスペクトルを示すとともに、参考のため、図9に示す光照射前の撥水性超分子組織体のUV-visスペクトル(光照射時間が0分)を併せて示す。

【0137】

図15によれば、光照射によって、 C_{60} の吸収バンドの強度が低下するとともにブロードになった。このことは、撥水性超分子組織体を構成するフラレン構造体における近接する C_{60} 間で重合が生じたことを示唆する。また、図示しないが、540分(9時間)光照射した撥水性超分子組織体のUV-visスペクトルは、666分間光照射した撥水性超分子組織体のそれと一致した。実施例1の図12と同様に、上記光照射の条件では、9時間照射すると撥水性超分子組織体におけるフラレン構造体は完全に重合され、安定化したものと考えられる。

40

【0138】

図16は、光照射後のスキーム1に示す生成物EのUV-visスペクトルを示す図である。

50

【0139】

図16によれば、光照射時間が増加するにつれて、550nm近傍の吸収バンドが出現し、その強度が増大した。これは、非特許文献3に示される、長い共役長を有するポリジアセチレンが生成されると、約550nmに吸収バンドが生じるという知見に良好に一致した。

【0140】

図15の結果は図16のそれとは異なる。このことは、非特許文献4に示される、重合により共役長の長さおよび構造の変化したポリジアセチレンが生成されるという知見を参照すれば、本発明による撥水性超分子組織体においては、アルキル鎖中のジアセチレン基は、延伸型共役した(トランス型二重-三重-二重結合)長い共役長を有するポリジアセチレンとなりにくいことを示唆する(例えば、図3の二分子膜構造140)。具体的には、フラレン誘導体1が有するアルキル鎖中のジアセチレン基の三重-三重結合が、部分的に、非直線状のシス型二重-三重-二重結合に変化している。

10

【0141】

二分子膜構造140(図3)に模式的に示されるような、重合後のフラレン構造体は、フラレン誘導体1におけるアルキル鎖中のジアセチレン基の配列に起因している。本発明で用いるフラレン誘導体1におけるアルキル鎖中のジアセチレン基の配列は、スキーム1の生成物Eのそれと比較して、幾分不完全であり、その結果、光照射による重合が阻害され、延伸型共役を有するポリジアセチレンの生成が抑制される。

【0142】

図17は、実施例2の光照射後の撥水性超分子組織体のラマンスペクトルを示す図である。

20

【0143】

図17は、30分(0.5時間)、180分(3時間)および540分(9時間)それぞれ光照射した撥水性超分子組織体のラマンスペクトルを示すとともに、参考のため、光照射前の撥水性超分子組織体のラマンスペクトル(光照射時間が0分)、および、上記(i)のステップeにおいて用いたフラレンC₆₀のラマンスペクトルを併せて示す。

【0144】

図17によれば、光照射時間が増加するにつれて、C₆₀のペンタゴナルピンチモード(pentagonal pinch mode)に相当する1467cm⁻¹を中心とするバンドの強度が低くなった。図15に加えて、このことから、フラレン構造体における近接するC₆₀間で重合が生じたことが示唆される。

30

【0145】

以上、図15~図17から、撥水性超分子組織体を構成するフラレン誘導体1のフラレン部位間およびアルキル鎖間において重合されたことが示唆される。また、実施例2より、本発明の図2に示す方法の有効性が示された。

【0146】

実施例1および2によれば、フラレン誘導体1が組織化されたフラレン構造体、および、それを層状化した撥水性超分子組織体のような分子の集合系において、光照射による重合後であっても、図5および図8に示される重合前のフラレン構造体のモルフォロジが良好に維持されることが、実験をして初めて確認された。

40

【実施例3】

【0147】

実施例2において、完全に重合され安定化している、9時間光照射した撥水性超分子組織体を用いて、熱量変化および強度特性を調べた。熱量変化の測定は、DSC204を用いて、走査速度5 /分、アルゴン雰囲気で行い、示差走査熱量変化図を得た。熱量変化の測定には、9時間光照射後のSi基板上の撥水性超分子組織体をSi基板から剥離し、粉末状にした試料を用いた。結果を図18に示す。

【0148】

強度特性の測定は、原子間力顕微鏡AFM(MFP1D、Asylum rese

50

arch)を用い、非特許文献5に示されるコロイドブローブ法により大気中にて行った。強度特性の測定には、9時間光照射後のガラス基板上の撥水性超分子組織体を用いた。直径約50 μm のガラスビーズ(Polyscience Inc.)を、マイクロニピュレータ(Suttner Instruments Co.)を用いて2種のエポキシ系接着剤(UHU Plus endfest 300, UHU GmbH & Co. KG, Germany)により取り付けたチップレスカンチレバー(Micro Mash)を用いた。カンチレバーのばね定数を、非特許文献6に示されるSader法により求めた。各試料について異なる4つの領域を測定した。これらの結果を図19~図21に示す。

【0149】

図18は、実施例3の光照射後の撥水性超分子組織体のDSC示差走査熱量変化を示す図である。

【0150】

図18には、参考のため、光照射前の撥水性超分子組織体のDSC示差走査熱量変化(UV照射前)を併せて示す。光照射前の撥水性超分子組織体のDSC示差走査熱量変化によれば、約15近傍にブロードなピーク(図中黒丸で示す)、および、29.1を中心とする明瞭なピークを示した。これらのピークは、いずれも、撥水性超分子組織体を構成するフラレン誘導体1におけるアルキル鎖が固相から固液中間相への相転移に起因する吸熱ピークである。これらのピークから求められるエンタルピーHおよびエントロピーSは、それぞれ、55.4 kJ mol^{-1} および180 $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ であった。さらに、光照射前の撥水性超分子組織体のDSC示差走査熱量変化は、140.3(フラレン誘導体1の融点)を中心とする明瞭なピークを示した。このピークは、固液中間相から等方相への相転移に起因する吸熱ピークである。

【0151】

一方、光照射後の撥水性超分子組織体のDSC示差走査熱量変化は、わずかながら15、29.1および104.3に吸熱ピークを示すが、その強度は、光照射前の撥水性超分子組織体のその5%以下であった。このわずかながら検出された吸熱ピークは、光照射後の撥水性超分子組織体におけるフラレン誘導体1中の未反応のモノマーと考えられる。このことから、上述したように、本発明では、フラレン誘導体1が完全に重合していても、重合度は必ずしも高いわけではないことが示される。

【0152】

さらに、光照射後の撥水性超分子組織体のDSC示差走査熱量変化は、51.2にブロードなピークを示した。これは、光照射後の撥水性超分子組織体における互いに重合したアルキル鎖のガラス転移点と考えられる。

【0153】

以上より、フラレン誘導体1を組織化したフラレン構造体からなる撥水性超分子組織体を光照射によって重合させることで、フラレン誘導体1の融点を超えても、相転移することなく構造が安定であることがわかった。すなわち、光照射後の撥水性超分子組織体は熱安定性が高いことが示された。

【0154】

図19は、実施例3の光照射後の撥水性超分子組織体の歪みと力との関係を示す図である。

【0155】

図19には、参考のため、光照射前の撥水性超分子組織体の歪みと力との関係を併せて示す。実線は、往路を示し、点線は復路を示す。光照射後の撥水性超分子組織体の挙動によれば、歪みの増大にともなって、大きな力が印加されることが分かる。このことは、光照射後の撥水性超分子組織体は、光照射前のそれに比べて高い強度を有することを示す。図19から、光照射前および光照射後の撥水性超分子組織体の硬度は、それぞれ、0.64 N/m および14.4 N/m と算出された。

【0156】

10

20

30

40

50

図 20 は、実施例 3 の光照射後の撥水性超分子組織体の硬度の分布を示す図である。

【0157】

図 20 には、参考のため、光照射前の撥水性超分子組織体の硬度の分布を併せて示す。図 20 から、光照射後の撥水性超分子組織体は、試料全体にわたって、光照射前のそれらに比べて高い強度を有することが分かった。詳細には、光照射前の撥水性超分子組織体の硬度は、 $0.54 \pm 0.48 \text{ N/m}$ であったが、光照射後の撥水性超分子組織体の硬度は、 $1.45 \pm 1.7 \text{ N/m}$ であり、光照射前のそれの約 2.5 倍増大した。

【0158】

図 21 は、実施例 3 の光照射後の撥水性超分子組織体の接着力の分布を示す図である。

【0159】

図 21 には、参考のため、光照射前の撥水性超分子組織体の接着力の分布を併せて示す。図 21 から、光照射後の撥水性超分子組織体は、試料全体にわたって、光照射前のそれらに比べて低い接着力を有することが分かった。詳細には、光照射前の撥水性超分子組織体の接着力は、 $425 \pm 90 \text{ nN}$ であったが、光照射後の撥水性超分子組織体の接着力は、 $140 \pm 28 \text{ nN}$ であった。このことは、例えば、光照射後の撥水性超分子組織体の接着力は、光照射前のそれらに比べて低いため、本発明の撥水性超分子組織体は、表面の埃を落とすやすく、表面洗浄機能に優れることを示す。

【実施例 4】

【0160】

本発明の撥水性超分子組織体の耐熱性と撥水性との関係を調べた。試料には、実施例 2 において、完全に重合され安定化している、9 時間光照射した、Si 基板上的撥水性超分子組織体を用いた。

【0161】

150 (フラーレン誘導体 1 の融点 (140.3) 以上の温度設定) で 12 時間加熱した超分子組織体の表面を SEM で観察した。結果を図 22 に示す。200 で 20 時間加熱した超分子組織体の水との接触角を測定した。結果を図 23 に示す。さらに、150、50、75、100、125、150、200、250 および 300 の各温度まで昇温し、各温度で 3 分間保持した超分子組織体について、水との接触角の加熱温度依存性を調べた。なお、測定は、各加熱温度で加熱後、室温にて行った。結果を図 24 に示す。

【0162】

図 22 は、実施例 4 の加熱前後の撥水性超分子組織体の SEM 像を示す図である。

【0163】

図 22 (A) は、加熱前の撥水性超分子組織体の SEM 像であり、図 22 (B) は加熱後の撥水性超分子組織体の SEM 像である。図 22 から、加熱前後であっても超分子組織体のモルフォロジになら変化がないことが分かる。この結果は、図 18 の結果に一致し、撥水性超分子組織体を構成するフラーレン誘導体 1 の融点 (140.3) を超えても、本発明の撥水性超分子組織体は安定であることを示す。このことから本発明の撥水性超分子組織体の構造の高い熱安定性が示される。

【0164】

図 23 は、実施例 4 の加熱前後の撥水性超分子組織体の水との接触角の状態を示す図である。

【0165】

図 23 (A) は、加熱前の撥水性超分子組織体の水との接触角の状態を示し、図 23 (B) は、加熱後の撥水性超分子組織体の水との接触角の状態を示す。図 23 (A) は、図 2 に示されるステップ S210 ~ S240 を経た光照射前の超分子組織体が、高い撥水性 (接触角 145.3°) を有することを示す。このことは、光照射によってフラーレン誘導体 1 が重合されても、光照射前に撥水性超分子組織体が生じた撥水性が、良好に維持されることを示す (例えば、図 10 (A))。図 23 (B) は、加熱後の撥水性超分子組織体もまた高い撥水性 (接触角 144.1°) を有することを示す。このことから、フラー

10

20

30

40

50

レン誘導体 1 の融点を越える温度で超分子組織体を加熱しても、その撥水性（接触角 144.1° ）に何ら影響がないことが分かった。

【0166】

図 24 は、実施例 4 の撥水性超分子組織体の水に対する接触角の加熱温度依存性を示す図である。

【0167】

図 24 には、図 23 (A) で得られた加熱前の超分子組織体の水との接触角の値を併せて示す。加熱温度 200 までは、接触角の値に加熱温度依存性はなかった。すなわち、本発明の超分子組織体は、加熱温度 200 までは極めて高い耐熱性および高い撥水性を有することが分かる。なお、加熱温度が 250 を超えると、撥水性は示すものの接触角の値の低下が見られた。 250 以上の温度では、要求される撥水性の程度に応じて本発明の撥水性超分子組織体が適用可能である。

10

【0168】

< 比較例 1 >

光照射されていない、すなわち重合されていないフラレン誘導体 1 の超分子組織体の耐熱性と撥水性との関係を調べた。試料には、参考例 1 の (iii) で得られた Si 基板上の超分子組織体を用いた。 150 で 5 秒加熱した超分子組織体の水との接触角を測定した。結果を図 25 に示す。

【0169】

図 25 は、比較例 1 の加熱前後の超分子組織体の水との接触角の状態を示す図である。

20

【0170】

図 25 (A) は、光照射前かつ加熱前の超分子組織体の水との接触角の様子を示し、図 10 (A) と同一である。図 25 (B) は、光照射前かつ加熱後の超分子組織体の水との接触角の様子を示す。図 10 (A) を参照して説明したように、光照射前であっても、超分子組織体を構成するフラレン構造体のフレイク構造によって良好な撥水性（接触角 146.2° ）を示す。しかしながら、図 25 (B) に示されるように、光照射していない超分子組織体を加熱すると、撥水性（接触角 100.8° ）が著しく低下した。これは、図 18 を参照して説明したように、超分子組織体を構成するフラレン誘導体 1 の融点（ 140.3 ）を越える温度で加熱すると、フラレン構造体を維持することができず、フレイク構造が壊れるためである。

30

【0171】

実施例 4 および比較例 1 から、高い耐熱性の維持に、超分子組織体を構成するフラレン誘導体 1 の重合が寄与していることが示された。

【実施例 5】

【0172】

本発明の撥水性超分子組織体の耐薬品性および耐酸・アルカリ性と表面濡れ性との関係を調べた。試料には、実施例 2 において、完全に重合され安定化している、9 時間光照射した、Si 基板上の撥水性超分子組織体を用いた。

【0173】

光照射後の撥水性超分子組織体を各種有機溶媒に浸漬させ、耐薬品性および耐酸・アルカリ性と表面濡れ性との関係を調べた。クロロホルム (CHCl_3) に 12 時間浸漬させた撥水性超分子組織体の表面を SEM で観察した。結果を図 26 に示す。各種有機溶媒としてエタノール、アセトン、テトラヒドロフラン (THF)、アセトニトリル (CH_3CN)、酢酸エチル (AcOEt)、クロロホルム (CHCl_3)、トルエンおよび n-ヘキサン、酸・アルカリとして $\text{pH} = 1$ の強酸水溶液および $\text{pH} = 11$ の強アルカリ水溶液それぞれに、光照射後の撥水性超分子組織体を 3 分間浸漬させ、アセトンにて洗浄、乾燥後、水との接触角を測定した。結果を図 27 に示す。

40

【0174】

図 26 は、実施例 5 のクロロホルムへ浸漬前後の撥水性超分子組織体の SEM 像を示す図である。

50

【0175】

図26(A)は、クロロホルムへ浸漬前の撥水性超分子組織体のSEM像を示し、図26(B)は、クロロホルムへ浸漬後の撥水性超分子組織体のSEM像を示す。また、図26(B)から、本発明の超分子組織体を、フラーレン誘導体1に対して良溶媒であるクロロホルムに長時間浸漬させてもモルフォロジに何ら影響がないことが分かった。

【0176】

図27は、実施例5の撥水性超分子組織体の水との接触角の各種有機溶媒依存性を示す図である。

【0177】

図27によれば、強酸性および強アルカリ性水溶液、クロロホルム、THFおよびトルエン等のフラーレン誘導体1に対する良溶媒、および、その他代表的な有機溶媒に本発明の撥水性超分子組織体を浸漬させても、その接触角は、いずれも144°以上を維持し、高い撥水性に何ら影響しないことがわかった。

10

【0178】

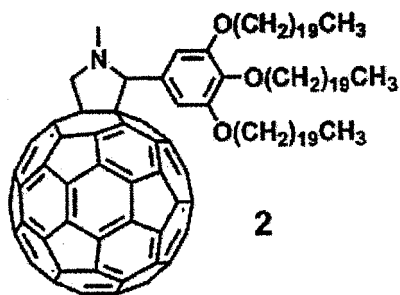
<比較例2>

従来技術による超分子組織体として、特許文献2に記載の超分子組織体の耐薬品性を調べた。上式(1)においてアルキル鎖Rが、 $-O(CH_2)_{19}CH_3$ であり、上式(2)において(Fu)が C_{60} であり、Xが CH_3 である、フラーレン誘導体2を用いて、特許文献2に記載の超分子組織体を合成した。

【0179】

【化9】

20



【0180】

フラーレン誘導体2を1,4-ジオキサン溶液(1mL)に溶解させ、70℃で2時間加熱し、室温まで冷却した。これにより、溶液の底部に黒茶色の析出物が生成した。実施例1の(iii)と同様の手順にて、析出物をSi基板上に層状化し、超分子組織体を合成した。

30

【0181】

次いで、従来技術による超分子組織体に、実施例3および4と同様に光照射を行った。光照射は、25℃で150Wの低圧Hgランプを用い、9時間行った。光照射後の従来技術による超分子組織体の表面の様子をSEMにより観察した。その後、光照射後の従来技術による超分子組織体を、フラーレン誘導体2に対する良溶媒であるクロロホルムに5秒浸漬させた後、再度、超分子組織体の表面の様子をSEMにより観察した。これらの観察結果を図28に示す。

40

【0182】

図28は、比較例2のクロロホルムへ浸漬前後の従来技術による超分子組織体のSEM像を示す図である。

【0183】

図28(A)は、光照射後、かつ、クロロホルム浸漬前の従来技術による超分子組織体の表面の様子を示し、図28(B)は、光照射後、かつ、クロロホルム浸漬後の従来技術による超分子組織体の表面の様子を示す。図28(A)より、従来技術による超分子組織体を光照射しても、図26(A)に示す本発明の撥水性超分子組織体と同様のモルフォロジを示すことを確認した。一方、図28(B)によれば、超分子組織体の多くはクロロホ

50

ルムに溶解し、超分子組織体のごく一部がSi基板上に残っていることを示す。

【0184】

従来技術による超分子組織体を構成するフラーレン誘導体2のアルキル鎖は、重合性官能基を有さない。したがって、照射後の従来技術による超分子組織体は、超分子組織体を構成するフラーレン誘導体2のフラーレン部位が互いに重合しているものの、アルキル鎖は互いに重合していない。このフラーレン部位の重合により、超分子組織体の一部のみがSi基板上に留まったものと考えられる。

【0185】

実施例5および比較例2から、撥水性超分子組織体の高い耐環境特性は、撥水性超分子組織体を構成する、フラーレン誘導体1のフラーレン部位が互いに重合するとともに、アルキル鎖が互いに重合することによって達成されることが示された。

10

【産業上の利用可能性】

【0186】

上述したように、本発明による撥水性超分子組織体は、フラーレン誘導体が組織化され二分子膜構造を形成し、フレイク構造の粒子状の形状を有するフラーレン構造体が層状に組織化されている。このような構造により撥水性を発現する。また、撥水性超分子組織体は、フラーレン誘導体のそれぞれが重合されている。これにより、本発明による撥水性超分子組織体は、高い強度、および、高い耐薬品性、耐酸・アルカリ性、耐熱性等の高い耐環境特性を有する。このような撥水性超分子組織体は、耐環境特性が要求される、防水性、防曇性、防湿性、防着氷雪性などが要求される各種部材や製品に利用可能である。また、本発明による撥水性超分子組織体は、高力学耐久材料、光電子材料としても利用可能である。さらに、本発明の撥水性超分子組織体を低摩擦、不濡れが要求されるMEMS/NEMS、マイクロ流路等へ適用してもよい。

20

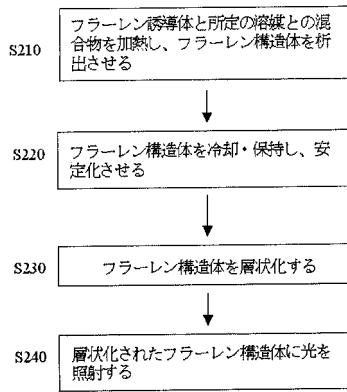
【符号の説明】

【0187】

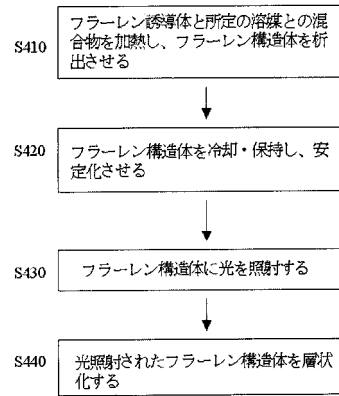
- 100 撥水性超分子組織体
- 110 基材
- 120 フラーレン構造体
- 130、310 フラーレン誘導体
- 140 二分子膜構造
- 150、160 重合

30

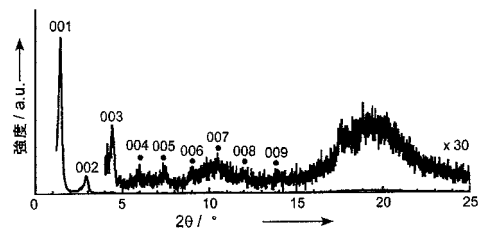
【 図 2 】



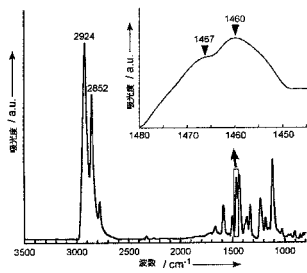
【 図 4 】



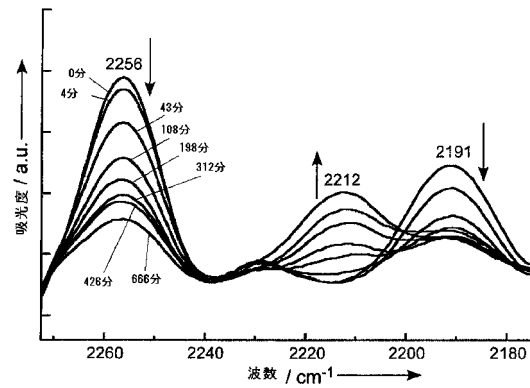
【 図 6 】



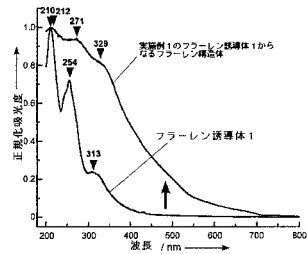
【 図 7 】



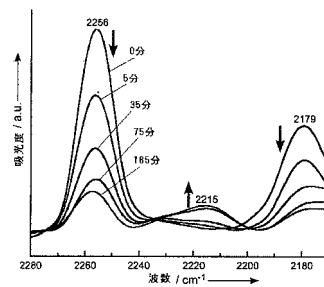
【 図 1 2 】



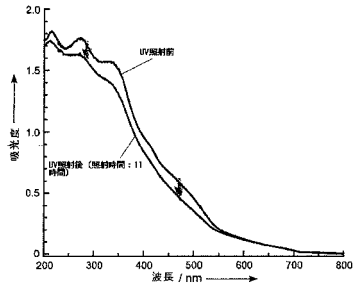
【 図 9 】



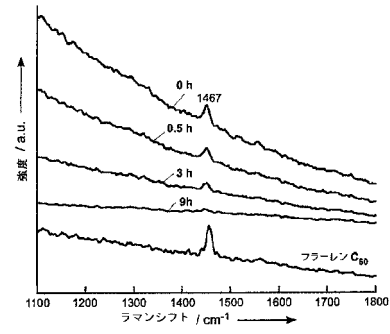
【 図 1 3 】



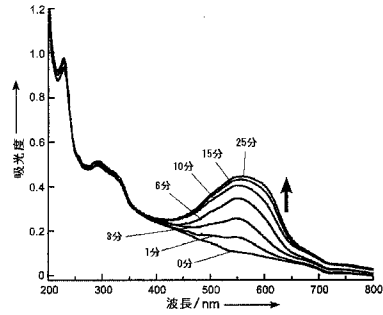
【図 15】



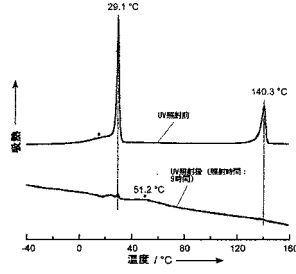
【図 17】



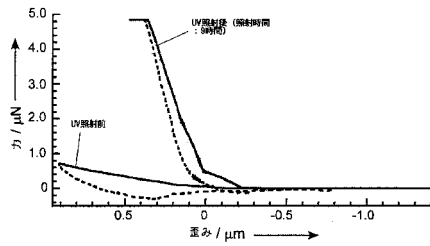
【図 16】



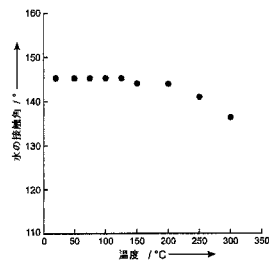
【図 18】



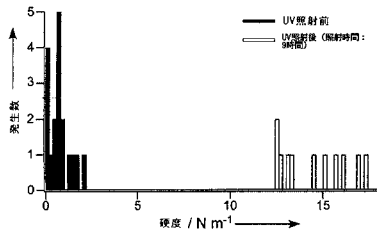
【図 19】



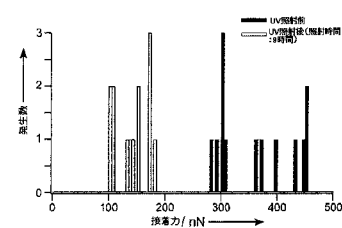
【図 24】



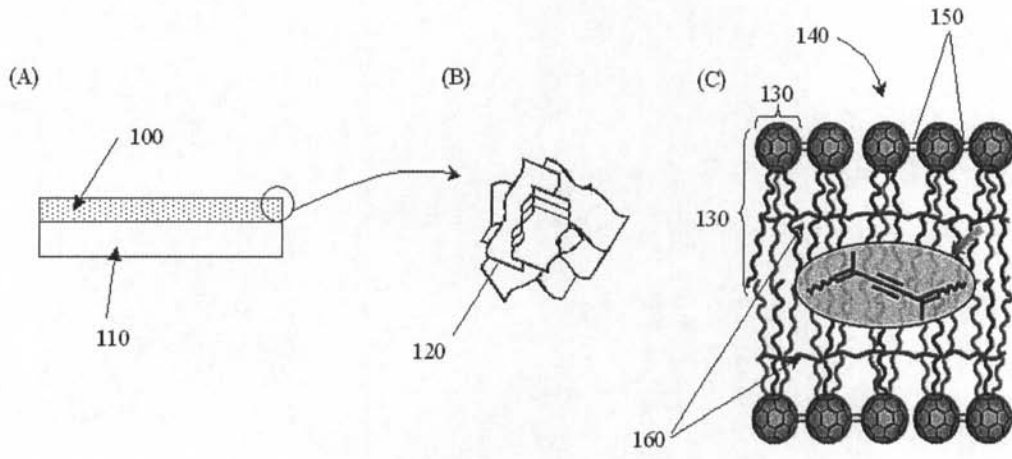
【図 20】



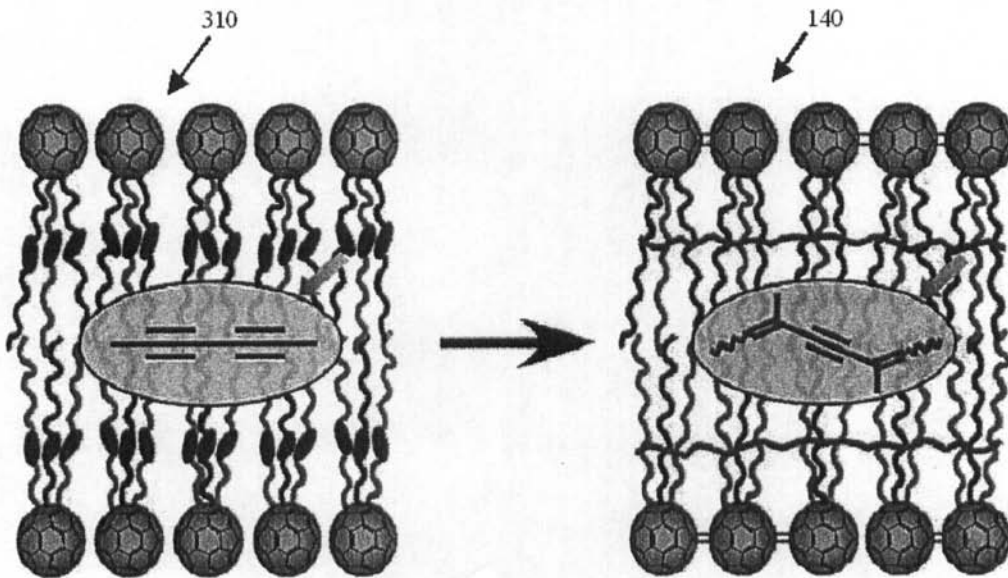
【図 21】



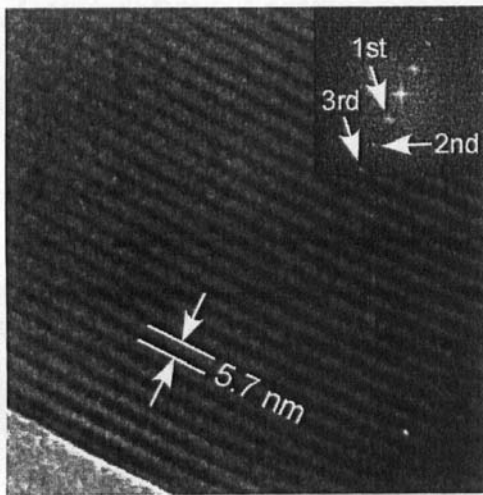
【 図 1 】



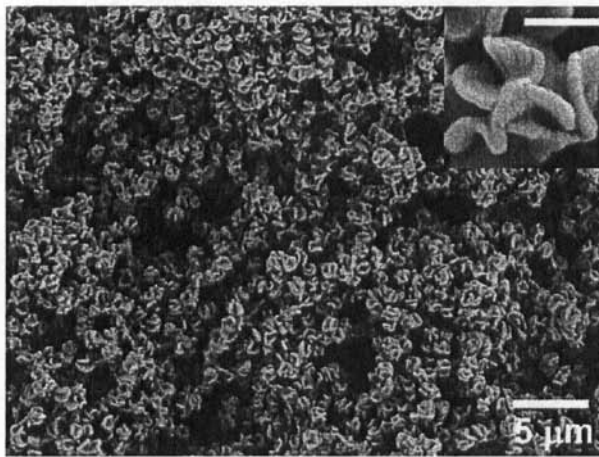
【 図 3 】



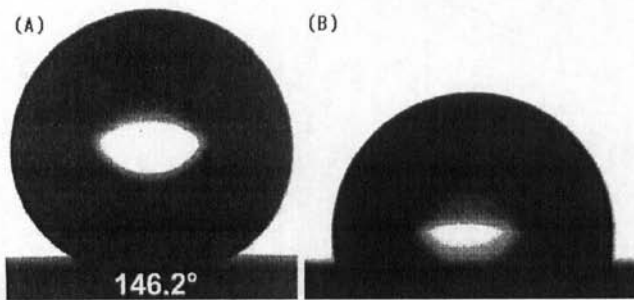
【 図 5 】



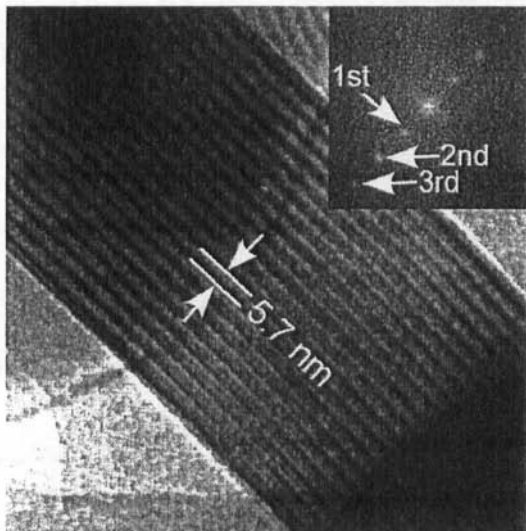
【 図 8 】



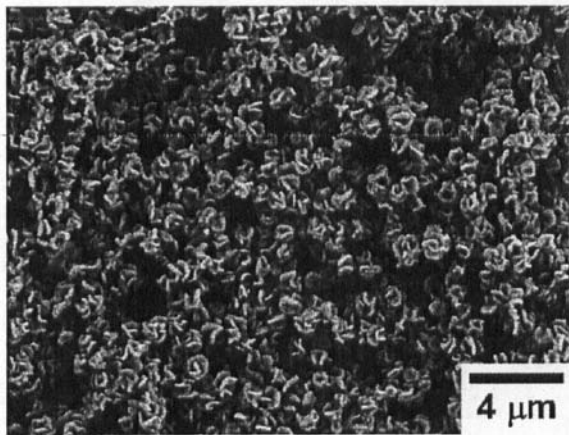
【 図 1 0 】



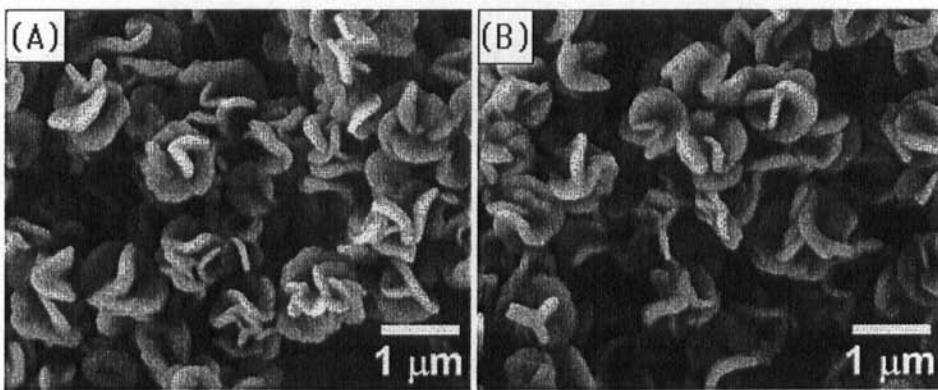
【 図 1 1 】



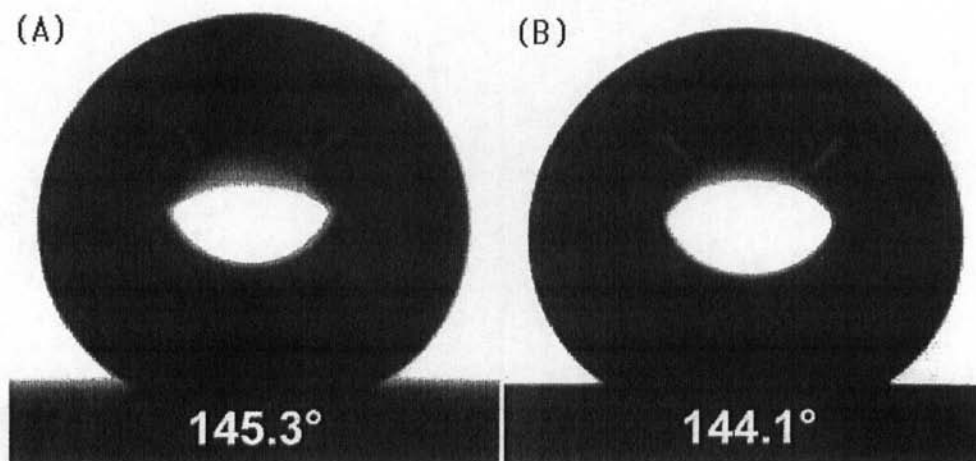
【 図 1 4 】



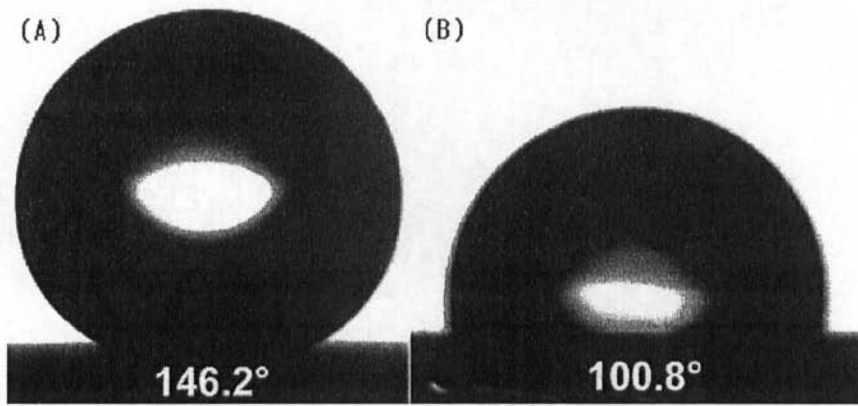
【 図 2 2 】



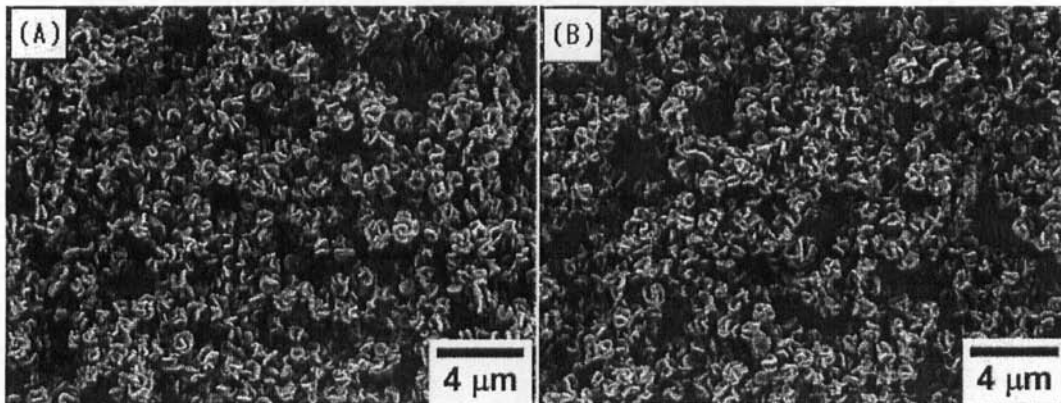
【 図 2 3 】



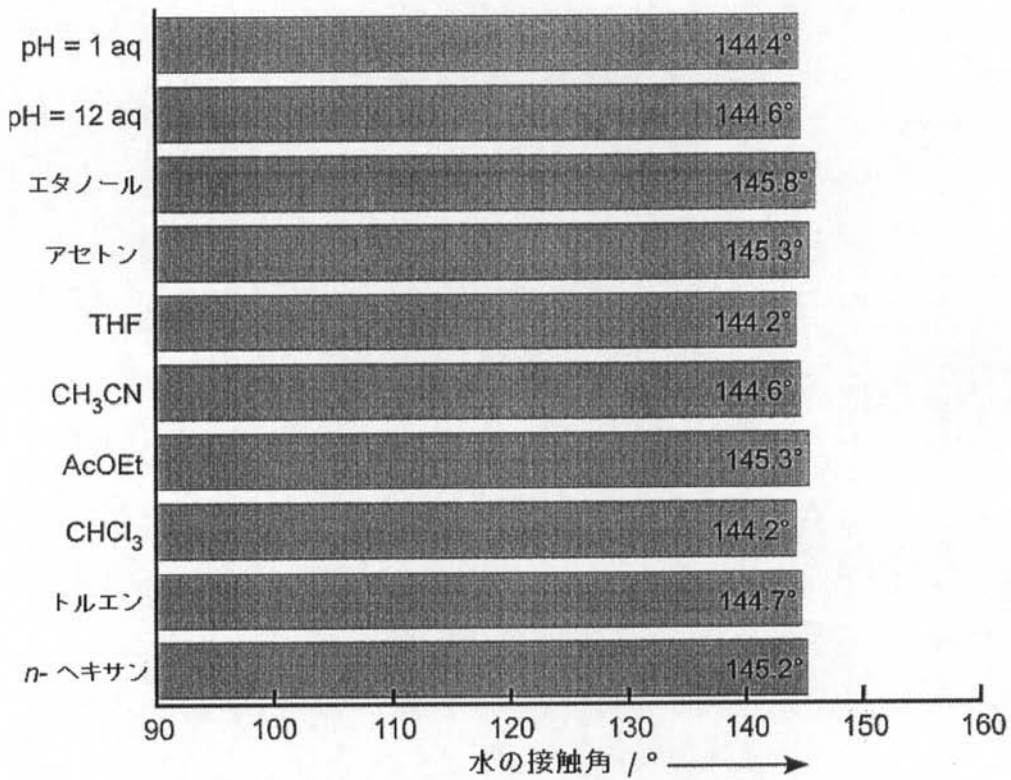
【 図 2 5 】



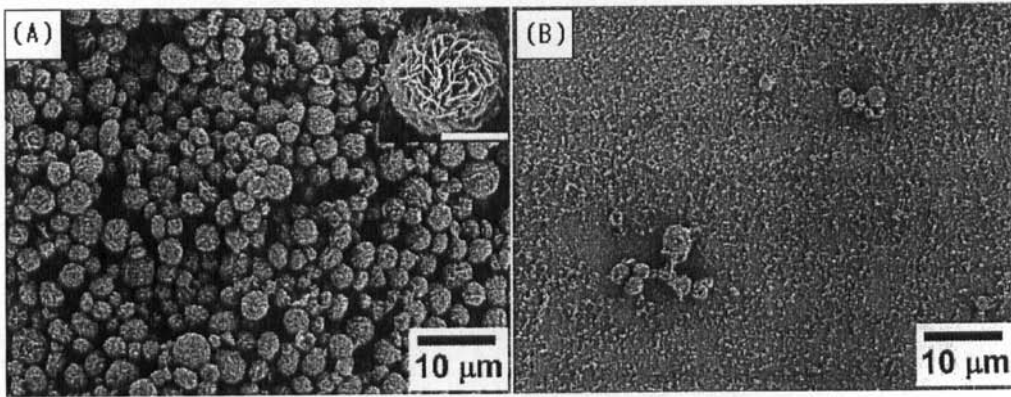
【 図 2 6 】



【 図 2 7 】



【 図 28 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J100 AT20P BA02P BC43P BC65P BD00P BD10P CA01 FA17 JA15 JA43
JA50