

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：82108

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2009～2013

課題番号：21108010

研究課題名(和文) 電子系の分子間相互作用の緻密制御による配列制御

研究課題名(英文) Supramolecular programming of conjugated molecules and polymers

研究代表者

竹内 正之(Takeuchi, Masayuki)

独立行政法人物質・材料研究機構・高分子材料ユニット・グループリーダー

研究者番号：70264083

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,100,000円、(間接経費) 10,830,000円

研究成果の概要(和文)：分子や高分子の配列を意のままに操ることは容易なことではない。しかしながら、分子と分子、分子と高分子などに働く相互作用の理解と応用により、所望の配列に導く事が可能と考えられる。我々は、共役系高分子と配位結合で相互作用する「分子クリップ」を用いて、異なる共役系高分子の交互配列(2.0 nm間隔)が可能であることを示した。分子の配列を助ける相互作用部位を精密に分子に導入することで、円偏光発光特性を示す分子集合体や長さの揃った一分子幅の集合体を得る新たな手法を提案した。また、折り畳みを誘起可能な折尺様分子・高分子を合成し、外部刺激によりユニットとなる共役系分子の配向や電子状態を制御できることを示した。

研究成果の概要(英文)：Exploration of a general principle to control the morphology and electronic state of conjugated molecule- and polymer-based assemblies has been an important research target in materials chemistry. Especially control and modulation of molecular interactions in self-assembling process still remains a great challenge. In this research, we achieved an alternating array of different conjugated polymers aligned by a molecular clip. In the case for alignment of conjugated molecules, we utilized multiple-equilibrium in the assembly process so that we can perturb or modulate it; we demonstrated the construction of helicene-based assembly with high CPL activity and living supramolecular polymerization system. To switch of the interactions between conjugated molecules, we utilized the pivoting motion of molecular rotators and found that the orientation of the conjugated molecules can be controlled precisely via the molecular recognition event or electron-transfer reactions.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：共役系高分子 配列制御 超分子プログラミング

## 1. 研究開始当初の背景

機能性材料の構築は現代化学の中心的な課題である。中でも機能を発現する最小単位の分子素子の開発は重要な研究分野の一つである。申請者らはこれまで、従来の1分子が1分子を捕まえる「静的」な認識ではなく、1つの分子(ホスト)が協同的に複数の分子(ゲスト)を捕まえる「動的(アロステリック)」な分子認識システムとその分子機能付与(分子プログラミング)の開発を行ってきた。動的分子認識システムの動作原理は、生体のヘモグロビン(分子量64,000)に代表されるアロステリックタンパク質の動作原理と相似である。すなわち、生体のタンパク質が行う精緻な多段階平衡反応の結果得られる非線形応答を、分子量1500程度の分子に再現したことになる。申請者の開発した協同性を示す動的分子認識システムは、従来利用されていた認識部位を回転軸周りに複数個化学結合で結びつけることで達成できる。この回転軸を利用した構造変化を用いればすべてのユニットに均一、同質の情報を一斉に動的ユニットに送り込むことが出来る。この協同性から得られる、正確に同質情報を送り込める超分子プログラミング機能を用いて金属錯体の組織化ならびに配列集積化方法の創出を、さらには、金属錯体の一次元、二次元集積化に基づく新規力学応答素子の創出が可能となるものと考えた。また、分子間に働く相互作用を理解し、異種分子間相互作用を緻密に制御することにより、異種の金属錯体を利用した結晶性錯体の創成が可能となる。これらの元となる協同性の付与は申請者らがその分子デザインを見出しており、デバイス化、素子化に向け、本新学術領域研究に於いて計測系の研究者との共同研究を積極的に推し進めることが出来ることと想起した。

## 2. 研究の目的

分子構造・サイズ・形状が明確であり相互作用部位のデザインが可能となりつつある低分子系に比べ、主鎖の自由度を減じ規則的・異方的に配列させることが求められる $\pi$ 共役系高分子では相互作用の加成性が顕著に現れ、低分子系のコンセプトをそのまま適用するのは容易なことではない。超分子化学的な組織化に関する知見が集積しつつある低分子系と同様に、準安定状態を導く新たな手法を構築する。低分子系においても、特定の結晶性集合体構造から種々の多形を連続的に生み出し、合目的にプログラムされた準安定状態の集合体形態へと導くことはいまだ困難である。集合状態へと至る多段階平衡の中身を各平衡の時間軸を含めて理解し、緻密な配列制御へ導く新たな超分子プログラミング手法が必要である。

よって本研究では、究極の情報担体であり、機能単位である単一分子の配位プログラミング、配位化学が織りなす集合体の超分子プ

ログラミングの確立ならびに創製を目指し、金属錯体分子種を利用した $\pi$ 電子系化合物の自律的組織化、集積化を多次的に展開する。分子間あるいは集合体間相互作用に基づく高機能化、すなわち、超分子プログラミング機能を持つ金属錯体を創出し、自律的な組織化、集積化手法を確立する。次元性、階層性を兼ね備え、電子的なネットワークの発達した $\pi$ 共役系高分子集合体ならびに $\pi$ 共役系分子集合体の緻密配列制御を達成する。

## 3. 研究の方法

$\pi$ 共役系高分子に関しては、協同性・非線形応答性を示す超分子プログラム型クロスリンカーが、電気的、光学的に優れた機能を示す共役系高分子を二次元結晶性集合体へと高効率に変換することを利用して、新規 $\pi$ 共役系高分子の配列制御法の開発と結晶性集合体の創出を行った。また $\pi$ 共役系分子種の配列に関しては、 $\pi$ 共役系分子の集積化における多段階平衡に摂動を与え階層配列制御された分子集合体の構築を行った。さらには、回転軸を有する $\pi$ 共役系分子の回転運動を精密に制御し、回転運動からの折り畳み運動への変換を利用した力学応答素子の創製に関する研究を行った。これらの(1)–(3)の研究を通して、新規な化学素子への展開とその組織化によるデバイス化を追求した。以下に具体例を示す。

## 4. 研究成果

### (1) 共役系高分子の配列制御

共役系高分子の配列過程を多段階平衡だと考えれば、高分子のみでは取り得ない準安定なあるいは最安定な集合形態へと導く新たな平衡系を組み込めば、緻密な配列制御が可能となると思われる。我々は、1つのアプローチとして、「高分子を束ねる事の出来る分子と高分子との平衡」を新たに付与することで、 $\pi$ 共役系高分子の配列が可能であることを示した。高分子を束ねる際の複数の配位平衡を協同的に利用することにより、高分子間が会合する平衡が阻害され、あたかもクリップ(超分子クロスリンカー)で架橋されたような一次元高分子の二次元集合体が形成される。これは、動物細胞におけるアクチンフィラメント配列のコンセプトに似通っており、ポリアニリンの配列制御に加え、異種の高分子との相互作用が可能な超分子クロスリンカーを整備することにより、ポリフェニレンエチニレンとポリアニリンの異種高分子完全交互配列(図1. A)を可能とした。また、気液界面では、溶液中とは異なる高分子鎖間周期で二次元共役系高分子集合体が得られることを新たに見出した(図1. B)。上記の共役系高分子の post-alignment ではなく、pre-alignment を指向して、 $\pi$ 共役系高分子のモノマー(アニリン)を対カチオンとして持つイオン性分子集合体において重合反応を行った結果、PDI=1.3 のポリアニ

リンの合成が可能となった (図 1. C)。

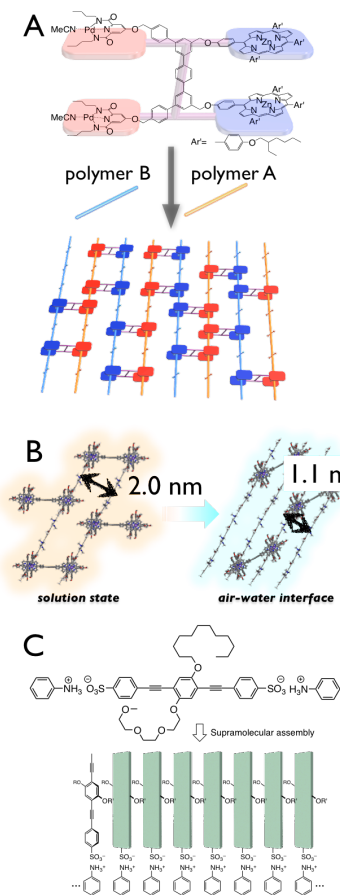


図 1. A 超分子架橋剤による異種高分子交互配列、B 界面における鎖間距離の制御、C イオン性超分子集合体を利用したポリアニリンの重合

## (2) 共役系分子の配列制御

集積化における平衡過程の制御は  $\pi$  共役系分子種の集積構造、すなわちモルフォロジーの制御にも有効であることを見出した。以下、成果について抜粋して紹介する。 $\pi$  電子系有機分子の 1 つであるフラレーンは、その結晶化条件により種々のモルフォロジーをとり得ることが報告されている。共役系高分子がフラレーンの自己組織化 (結晶化) 過程に影響を与えることが報告されており、分子そのものでは取り得ない準安定状態の達成には、補助剤を使うことが有用だと考えられる。我々は、フラレーンと相互作用可能なポルフィリン部位を有する有機高分子の存在下、フラレーンを形状制御しながら結晶成長させること、すなわち、「生体におけるバイオミネラルの結晶成長メカニズム (biomineralization) が  $\pi$  電子性有機結晶形態制御にも応用可能である」ということを見出した (図 2. A)。フタロヒドラジド部位を有するヘリセン誘導体は、水素結合相互作用駆動の三量体形成と、その三量体の一次元積層化という逐次的組織化を経て数  $\mu\text{m}$  長

の非常に軸比の高い集合体へと成長する。三量体の積層平衡にヘリシティの向き (ねじれ) が影響を及ぼし、ラセミ体を用いた場合は軸比の低い数 100 nm 程度の集合体に収束した。このヘリセン誘導体は優れた円偏光発光 (CPL) 特性を示し、本系では一次元集合体を形成するクロロホルム溶液中における非対称性因子の値は、 $|g_{\text{lum}}| = 0.035$  と既報の有機分子のみから得られる  $g$  値 ( $\sim 0.01$ ) と比較して、有意に大きな値であった (図 2. B)。我々が新規に合成した水素結合部位に加えて長鎖アルキル鎖を有する自己集合性のポルフィリン誘導体は、メチルシクロヘキサン中で、速度論的に安定な J 会合体と、熱力学的に安定な H 会合体の二つの状態をとる。興味深いことに、これら二種類の会合体溶液を混合させたと、J 会合体は直ちに H 会合体へ転移し始め、ファイバー状集合体が得られた。この現象はプリオン病で認知される感染機構に類似しており、二種類の化学平衡 (Isodesmic および Cooperative モデル) が交錯して発現することを明らかにした。さらに、この感染機構を応用してリビング超分子重合に成功した (図 2. C)。

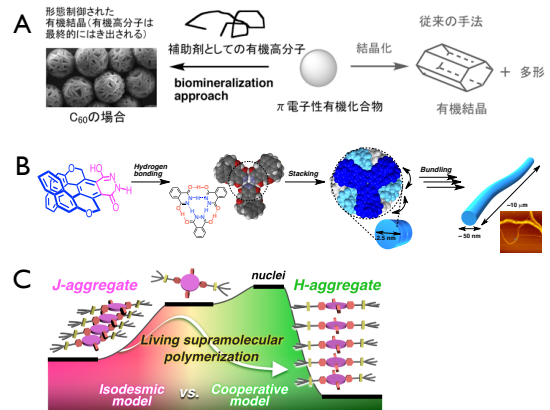


図 2. A フラレーンの結晶形態制御、B ヘリセン誘導体の逐次組織体構築、C ポルフィリン誘導体を用いたリビング超分子ポリマーの創製

## (3) $\pi$ 共役系分子の回転運動を利用した力学応答素子の創製

$\pi$  共役系分子の積層構造や電子状態を高次のスケールへ増幅・創発することが可能になれば、アクチュエーターや有機電子デバイスを指向した新しい機能性有機材料の設計・応用へとつながることが期待される。このような観点から、回転軸を有する分子ローターを基本骨格とし、ゲストの認識によりその構造を大きく変化させる、あるいは、外部刺激によって  $\pi$  共役系分子の大きな構造変化と電子状態の変化を誘起できる系を構築した。酸化還元応答型の NDI-Fc-NDI 分子 (NDI: ナフィタレンジイミド、Fc: フェロセン) では、フ

フェロセンを軸として回転し、NDI が対面で近接した“closed form”と、NDI が互いに離れた“open form”を取り得るが、常温においては NMR のタイムスケールよりも高速で回転する。酸化還元による NDI-Fc-NDI の回転挙動の変化について詳細に検討し、フェロセンの回転運動と  $\pi$  共役系分子の  $\pi$  電子間の相互作用を組み合わせることで、NDI の積層構造を電子移動反応によって可逆的かつ定量的に制御することが可能となることを明らかとした (図 3. A)。ダブルデッカー型ポルフィリン錯体 (Ce(IV)DD) を回転部位として利用したゲスト誘起型の力学応答分子系では、Ce(IV)DD からなる回転部位と亜鉛(II)ポルフィリンからなる認識部位を交互に有しており、亜鉛(II)ポルフィリンと相互作用するジアミンを添加することで、認識部位間がゲストによって架橋され、その結果ポリマーが折りたたまれて収縮することを明らかとした (図 3. B)

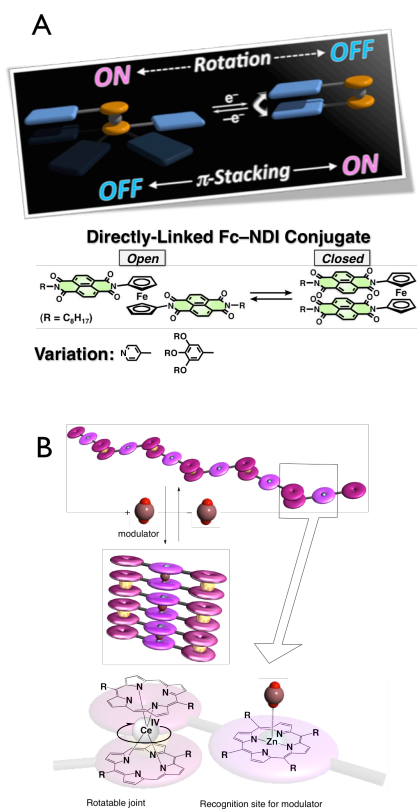


図 3. A フラーレンの結晶形態制御、B ヘリセン誘導体の逐次組織体構築、C ポルフィリン誘導体を用いたリビング超分子ポリマーの創製

## 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 27 件)

(1) T. Ikeda, T. Tsukahara, R. Iino, M. Takeuchi,

H. Noji, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, accepted (2014). 査読有

10.1002/anie.201403091

(2) S. Ogi, K. Sugiyasu, S. Manna, S. Samitsu, M. Takeuchi, Living supramolecular polymerization realized through a biomimetic approach, *Nature Chem.*, **6**, 188-195 (2014). 査読有

DOI: 10.1038/NCHEM.1849

(3) R. Wakabayashi, H. Endo, S. Shinkai, K. Ariga, M. Takeuchi, Cross-Linked Conjugated Polymer Assemblies at Air-Water Interface through Supramolecular Bundling, *Dalton Trans.*, 15911-15914 (2013). 査読有

DOI: 10.1039/C3DT51468D

(4) J. Xu, A. Takai, Y. Kobayashi, M. Takeuchi, Phosphorescence from pure organic fluorene derivative in solution at room temperature, *Chem. Commun.*, **59**, 8447-8449 (2013). 査読有

DOI: 10.1039/C3CC44809F

(5) A. Takai, T. Yasuda, T. Ishizuka, T. Kojima, M. Takeuchi, Directly Linked Ferrocene Naphthalenediimide Conjugate: Precise Control of Stacking Structures of  $\pi$ -Systems by Redox Stimuli, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 9167-9171 (2013). 査読有

DOI: 10.1002/anie.201302587

(6) S. Xu, S. Das, S. Ogi, K. Sugiyasu, H. Okazaki, Y. Takano, T. Yasuda, K. Deguchi, S. Ohki, T. Shimizu, M. Takeuchi, Synthesis of Polyaniline with low Polydispersity using Supramolecular Ionic Assembly as Reaction Media, *Chem. Eur. J.*, **19**, 5824-5829 (2013). 査読有

DOI: 10.1002/chem.201204134

(7) M. Shibata, S. Tanaka, T. Ikeda, S. Shinkai, S. Ogi, M. Takeuchi, Stimuli-responsive Folding and Unfolding of a Polymer Bearing Cerium(IV)Bis(porphyrinate)s Multiple Joints: Mechano-imitation of an Action of a Folding Ruler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 397-400 (2013). 査読有

DOI: 10.1002/anie.201205584

(8) B. Balan, C. Vijayakumar, S. Ogi, M. Takeuchi, Oligofluorene-based nanoparticles in aqueous medium: hydrogen bond assisted modulation of functional properties and color tunable FRET emission, *J. Mater. Chem.*, **22**, 11224-11234 (2012). 査読有

DOI: 10.1039/C2JM30315A

(9) T. Kaseyama, S. Furumi, X. Zhang, K. Tanaka, M. Takeuchi, Hierarchical Assembly of a Helicene functionalized with Phthalhydrazide, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 3084-3087 (2011). 査読有

DOI: 10.1002/anie.201007849

(10) C. Vijayakumar, K. Sugiyasu, M. Takeuchi, Oligofluorene based electrophoretic nanoparticles in aqueous medium as a donor scaffold for fluorescence resonance energy transfer and white light emission, *Chem. Sci.*, **2**,

291-294 (2011). 査読有

DOI:10.1039/C0SC00343C

(11) T. Kaseyama, R. Wakabayashi, S. Shinkai, K. Kaneko, M. Takeuchi, Alternating Arrays of Different Conjugated Polymers Utilizing a Synthetic Cross-linker, *Chem. Eur. J.*, **17**, 1793-1797 (2011). 査読有

DOI:10.1002/chem.201002675.

(12) S. Ogi, T. Ikeda, R. Wakabayashi, S. Shinkai, M. Takeuchi, Bevel Gear-shaped Rotor Bearing a Double-decker Porphyrin Complex, *Chem. Eur. J.*, **16**, 8285-8290 (2010). 査読有

DOI: 10.1002/chem.201000276

(13) X. Zhang, M. Takeuchi, Controlled Fabrication of Fullerene C<sub>60</sub> into Microsphere of Nanoplates through Porphyrin Polymer Assisted Self-Assembly *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 9646-9651 (2009). 査読有

DOI: 10.1002/anie.200904985

(14) T. Kaseyama, S. Takebayashi, R. Wakabayashi, S. Shinkai, K. Kaneko, M. Takeuchi, Supramolecular Assemblies of Polyaniline through Cooperative Bundling by a Palladium Complex-appended Synthetic Cross-linker *Chem. Eur. J.*, **15**, 12627-12635 (2009). 査読有

10.1002/chem.200902305

〔学会発表〕(計 46 件)

(1) Masayuki Takeuchi

Supramolecular Approach toward Functional Organic Materials

Symposium on Molecular Science and Synthesis of Functional Molecules for Next Generation (March 11, 2014, Hiroshima, Japan)

(2) Masayuki Takeuchi

Functional Supramolecular Materials based on Designed Conjugated molecules

NZ-Japan Symposium on Supramolecular Nanomaterials (December 17, 2013, Queenstown, New Zealand)

(3) Masayuki Takeuchi

Supramolecular Approach toward Functional Organic Materials

KJF International Conference 2013 on Organic Materials for Electronics (August 30, 2013, Busan, Korea)

(4) Masayuki Takeuchi

Functional Supramolecular Materials based on Three Dimensionally-Designed  $\pi$ -Conjugated Molecules

The 15th Asian Chemical Congress (August 23, 2013, Singapore)

(5) Masayuki Takeuchi

Supramolecular Approach toward Functional Organic Materials

International Conference on Frontiers in Energy, Environment, Materials Science (August 13, 2013, CSIR-IMMT Bhubaneswar, India)

(6) Masayuki Takeuchi

Functional Supramolecular and Polymer Materials based on Designed  $\pi$ -Conjugated Molecules

Advanced  $\pi$ -Electron Materials: Elaborated Design toward New Functional Materials (May 22, 2013, Nagoya University, Nagoya Japan)

(7) Masayuki Takeuchi

Functional Supramolecular Materials based on Three Dimensionally-Designed  $\pi$ -Conjugated Molecules

FAPS-MACRO 2013 (May 17, 2013, IIT Bangalore, India)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/macromol>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

竹内 正之 (TAKEUCHI, Masayuki)

独立行政法人物質・材料研究機構・高分子材料ユニット・有機材料グループ・グループリーダー

研究者番号：70264083

### (2)連携研究者

杉安 和憲 (SUGIYASU, Kazunori)

独立行政法人物質・材料研究機構・高分子材料ユニット・有機材料グループ・主任研究員

研究者番号：80469759

中西 尚志 (NAKANISHI, Takashi)

独立行政法人物質・材料研究機構・高分子材料ユニット・有機材料グループ・主幹研究員

研究者番号：40391221

相見 順子 (AIMI, Junko)

独立行政法人物質・材料研究機構・高分子材料ユニット・有機材料グループ・研究員

研究者番号：80579821