

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：10103

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K20885

研究課題名(和文) 密ならせん高分子鎖を鋳型とする基盤フェイスオン配向 共役系分子積層体の構築

研究課題名(英文) Synthesis of contracted helices as template for formation of pi-stack structure with substrate face-on orientation

研究代表者

馬渡 康輝 (Mawatari, Yasuteru)

室蘭工業大学・工学研究科・助教

研究者番号：40422000

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：有機薄膜太陽電池は、従来のシリコン太陽電池と比較して柔軟で軽く、さらに低コスト、低環境負荷な塗布プロセスで作成できるため、次世代太陽電池の有力候補である。しかし、エネルギー変換効率がシリコン型の半分程度であり、この飛躍的向上が強く望まれている。この変換効率の向上に寄与する共役系分子の基板フェイスオン配向(平面分子を基板面に対して平行に積層)を目指して、らせん高分子を鋳型に活用した共役分子積層体の構築を目指した。ウェットプロセスでの素子作製が可能な材料開発を進展させる要素技術として、可溶性を保持したまま縮んだらせん構造を獲得するために必要な分子設計指針が明らかできた。

研究成果の概要(英文)：Organic thin-film solar cells that are flexible, light, and able to be fabricated by coating process are promising candidates for next-generation solar cells because they can be fabricated by a coating process. Because the energy conversion efficiency is about half that of the silicon type, dramatic improvements are strongly desired. Aiming at the substrate face-on orientation of π -conjugated molecules contributing to the improvement of conversion efficiency, we tried to form stacked π -conjugated molecule utilizing helical polyacetylenes as a template. As the results, we succeeded to clarify molecular design for acquiring a contracted helical structure with solubility.

研究分野：高分子合成、機能性高分子

キーワード：共役系高分子 ポリアセチレン 置換ポリアセチレン らせん スタック 積層

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は、従来のシリコン太陽電池と比較して柔軟で軽く、さらに低コスト、低環境負荷な塗布プロセスで作成できるため、次世代太陽電池の有力候補である。しかし、エネルギー変換効率がシリコン型の半分程度であり、この飛躍的向上が強く望まれている。ごく最近、共役系高分子の積層体を基板に対して高い割合でフェイスオン配向(基板に対して共役平面が並行配向)させた場合、この変換効率が飛躍的に向上したとの報告があった。申請者は、共役系分子を基板フェイスオン配向させるために、らせん構造を形成する置換ポリアセチレンを鋳型として共役分子積層体を構築し、これを基板に対して垂直に配列させることで達成できるのではないかとこの着想に至った。

2. 研究の目的

申請者は、らせん構造を形成する置換ポリアセチレンを鋳型として共役分子積層体を構築し、これを基板に対して垂直に配列させることで共役系分子を基板フェイスオン配向が達成できるのではないかと着想した。らせん状置換ポリアセチレンは、通常シーストランソイド(ct)構造からなる主鎖構造を取り、これは伸びたらせん構造に相当する。一方申請者は、この伸びたらせん構造を合成条件や有機溶媒蒸気に曝すなどの処理によって、シス-シソイド(cc)構造へ転換できることを更にこのcc構造は縮んだらせん構造であるため、側鎖に導入したベンゼン誘導体が積層(スタッキング)を形成し、X線構造解析によりグラファイトの層間距離に非常に近い3.4 Åの周期性を有することを明らかにしてきた。一般にベンゼンやナフタレンなどの比較的小さいπ共役系分子は、結晶中においても3.4 Å程度の近距離で積層構造を形成しない。従って、らせん状置換ポリアセチレンは、側鎖へ導入したπ共役分子を密に積層させる能力を有しているとみなせ、本研究課題を解決させる重要な基盤技術として活用できることが期待できる。

本研究では、ウェットプロセスによる【基板フェイスオン配向 共役系分子積層体】の構築を最終目的とし、この実現の鍵となる以下の3要素の検討結果を融合して実現を目指すこととした。

要素1: 密ならせん高分子を鋳型とする強固な共役系分子積層体の構築

要素2: 積層体の安定性向上と可溶性を両立する側鎖の精密な分子設計・合成

要素3: らせん分子末端へ基板高親和性部位を導入する重合末端置換反応

3. 研究の方法

本研究の鍵となる上記の3要素技術の確立を目指し、研究を2分割して進めた。

はじめに、要素1と2の検討を同時に進め、可溶性共役系分子積層体を得るために必

要な分子設計の指針の解明を目指して、ポリマー合成を進めた。得られたポリマーのらせん構造・物性評価を分子設計にフィードバックさせながら、側鎖の共役分子が積層構造を保持したまま有機溶媒に可溶となる側鎖構造の解明を目指した。基板フェイスオン配向の鍵になる要素3は、容易に入手可能なモノマーによる重合系を用い、重合末端置換反応が達成できる反応条件を探索した。

4. 研究成果

置換ポリアセチレンは置換基の影響を強く受け、密な(縮んだ)らせん構造を形成する。はじめに、比較的広い共役系分子であるナフタレン環を置換したポリアセチレンを用いて、そのナフタレン環を最も密に積層させるために最適な置換基導入位置を検討した。重合基であるエチニル基は、ポリマー主鎖の二重結合が高度にシス体をとることができる2位を選択した。導入位置を検討する官能基は、立体的な高さの影響が特に小さいメトキシ基とした。検討した置換位置は、原料入手および合成の容易さに基づき、6、7、8位を選択した。この3種のモノマーを合成し、立体規則性重合触媒のRh錯体で重合反応を実施した。重合溶媒にエタノールまたはトルエンを用いた結果、エタノールの場合はいずれのモノマーも黄色のポリマーを与えたが、トルエンの場合には6位にメトキシ基を導入したモノマーのみ赤色のポリマーを与えることがわかった(Figure 1)。この色の違い(吸収波長の長波長シフト)は、詳細な構造解析の結果、密ならせん構造の形成に起因していることが明らかになった。この結果から、置換基の位置によって生じる側鎖間の微小な立体障害の差が、らせん構造の伸縮の程度に影響することを示唆された。したがって、以後の検討は置換基導入位置を6位に限定する方向性が確立できた。

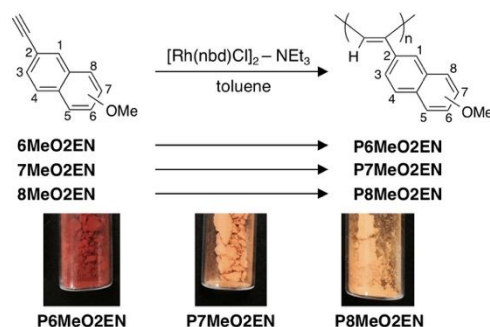


Figure 1. Synthesis of methoxy-substituted poly(2-ethynyl naphthalene)s using a Rh complex catalyst.

次に、前述の知見に基づき、ナフタレン環の6位に直鎖および分岐アルキル基を付与したモノマーおよびポリマー合成を進め、比較的密ならせん構造を維持したまま溶媒可溶性を付与できる分子構造を検討した。ナフタレン環の6位に長さが異なるアルキルエーテル基を持つ種々のモノマーを合成し、重合

反応を試みた。その結果、溶解性が向上すると予想された長鎖アルキル基(C12, C16)を導入しても溶解性が向上しなかった。このため、アルキル鎖を連結する官能基をエステル基に変更してモノマーを新たに合成し、重合反応を試みた。その結果、得られたポリマーは、アルキル基の炭素数にそれほど依存せず、クロロホルム等に比較的容易に溶解することが明らかになった。また、得られたポリマーの色はアルキル基に強く依存せず黄色であった。このことは、エステル基を有するポリマーは比較的伸びたらせんを取っていることを示しており、このことがエーテル基を有するポリマーの場合より溶解性が向上したと考えられる。このようにらせんピッチと溶解性はトレードオフの関係にあることが明らかになった。溶解性を保ちながら側鎖ナフタレン環を積層させる必要があり、エステル基を有するポリマーのらせん構造を縮められれば達成できると着想した。そこで、溶液の温度低下によってらせんを縮ませることができれば、可溶性ポリマーでも比較的密な積層構造が得られると仮定した。評価は、温度可変 NMR 測定で行った。その結果、分岐アルキル基を付与したポリマーにおいて、主鎖および側鎖のプロトン由来のシグナルが2本に分裂することを見出した(Figure 2)。

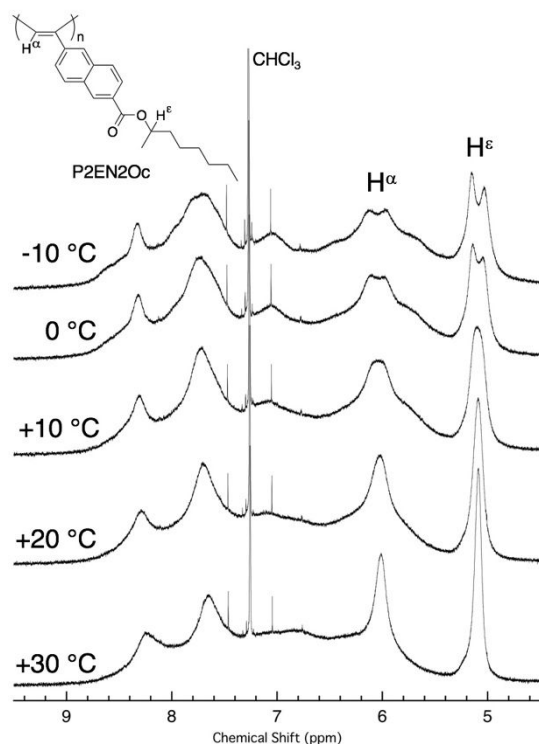


Figure 2. Temperature-dependent ^1H NMR (500 MHz) spectra due to aromatic, main-chain, and methyn protons in P2EN2Oc.

この結果は計画の段階で予想していなかった結果であり、溶液中でらせん構造がバネのように伸縮振動しており、観測温度の低下に伴いその交換速度(伸縮速度)が低下することを新たに見出すことができた。このことは、

本研究の先にある有機デバイスに動的性能を付与できる可能性を示唆するものである。また、温度低下に伴い、吸収スペクトルの短波長シフトが観測できた。このことは、温度低下に伴い伸びたらせんと縮んだらせんの割合が縮んだらせんリッチの状態に変化したことを示している。このように、溶解性の獲得のためにはらせん構造を伸ばす必要があるか、溶液温度を下げることで溶解性を維持したままらせん構造を縮められることが明らかになった。

分子鎖末端への官能基導入については、反応進行を追跡する部分が課題であることがわかり、今後も継続して検討を進めることとした。これを達成することで、「基板フェイスオン配向 共役系分子積層体」が溶液塗布プロセスによって基板上に作製可能になることが強く期待される。

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2件)

1. Y. Yoshida, Y. Mawatari, T. Sasaki, T. Hiraoki, M. Wagner, K. Müllen, M. Tabata / Strictly Alternating Sequences When Copolymerizing Racemic and Chiral Acetylene Monomers with an Organo-Rhodium Catalyst, *Macromolecules*, 50, 1291-1301 (2017). 査読あり、DOI: 10.1021/acs.macromol.6b02508
2. M. Tabata, Y. Mawatari / Emerging π -Conjugated Stretched and Contracted Helices and their Mutual Conversions of Substituted Polyacetylenes Prepared using an Organo-rhodium Catalyst, *Polymer Reviews*, 57, 65-88 (2017). 査読あり、DOI:10.1080/15583724.2016.1176038

〔学会発表〕(計12件)

招待講演

1. Yasuteru Mawatari, Atsunori Kamegawa, Masayoshi Tabata / Molecular design, synthesis, and characterization of substituted helical polyacetylenes toward color-tunable material / FiMPART'17, Bordeaux, France, 2017年07月10日
2. 馬渡康輝 / らせん伸縮に着目した置換ポリアセチレンの構造解析 / 第13回電子移動化学若手の会, 小樽, 2017年06月23日
3. Yasuteru Mawatari / Selective Preparation of Stretched and Contracted Helices and Their Interconversion Accompanied by Drastic Change in Color of Mono

Substituted Polyacetylenes Prepared using a Rh Complex Catalyst / BIT's 5th Annual World Congress of Advanced Materials-2016, Chongqing, China, 2016年06月06日

一般講演 (国内学会)

4. 馬渡康輝、田畑昌祥 / 伸縮するらせん状置換ポリアセチレンの段階的色彩制御 / 第25回ポリイミド・芳香族系高分子会議, 東京, 2017年11月25日
5. 馬渡康輝、田畑昌祥 / 芳香族置換ポリアセチレンの側鎖間πスタックに起因するらせん伸縮 / 第66回高分子討論会, 愛媛, 2017年09月20日
6. 馬渡康輝、田畑昌祥 / 側鎖間πスタックに起因するらせん状芳香族置換ポリアセチレンの溶液中での伸縮 / 第66回高分子学会年次大会, 千葉, 2017年05月29日
7. 馬渡康輝、田畑昌祥 / ヘリカルポリフェニルアセチレンの溶液中の可逆的相転移 / 第66回高分子学会年次大会, 千葉, 2017年05月29日
8. Yasuteru Mawatari, Masatoshi Tabata / Color gradation originated with stretch and contract of aromatic substituted helical polyacetylenes / 日本化学会大97春季年会2017, 横浜, 2017年03月16日
9. 佐々木隆浩・馬渡康輝・田畑昌祥 / 嵩高い置換基を有するポリアセチレンの構造転移 / 第65回高分子学討論会, 横浜, 2016年09月14日
10. 吉田嘉明・馬渡康輝・佐々木隆浩・平沖敏文・Manfred Wagner・Klaus Müllen・田畑昌祥 / ロジウム錯体触媒によるラセミ体アルキルプロピオレートモノマーの交互共重合生成 / 第65回高分子学討論会, 横浜, 2016年09月14日
11. 佐々木隆浩・馬渡康輝・田畑昌祥 / 芳香族置換ポリアセチレンの構造転移における溶媒効果 / 第65回高分子学会年次大会, 神戸, 2016年05月25日
12. 吉田嘉明・馬渡康輝・佐々木隆浩・平沖敏文・Manfred Wagner・Klaus Müllen・田畑昌祥 / ロジウム錯体触媒によるラセミ体置換アセチレンモノマーの交互共重合 / 第65回高分子学会年次大会, 神戸, 2016年05月25日

〔図書〕(計1件)

1. Yasuteru Mawatari, Masayoshi Tabata / Synthetic Molecular Springs: Stretched and Contracted Helices with Their Interconversion of Monosubstituted Polyacetylenes Prepared with a Rh Complex Catalyst, Carbon-related Materials -in Recognition of Nobel Lectures by Prof.

Akira Suzuki in ICCE, Part III pp:305-326, Springer, 2017年05月

〔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://rdsoran.muroran-it.ac.jp/html/10000132_ja.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

馬渡 康輝 (MAWATARI, Yasuteru)

室蘭工業大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 40422000