

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K21156

研究課題名(和文)柔軟なπ電子化合物にもとづく機能性ソフトマテリアルの創出

研究課題名(英文)Creation of Functional Soft Materials Based on Flexible Pi-Conjugated Compounds

研究代表者

信末 俊平(Nobusue, Shunpei)

大阪大学・基礎工学研究科・特任助教(常勤)

研究者番号：80774661

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)：配座変換によって物性を变化する分子特性を活かし、それらを構成単位とする機能性有機材料の創出と応力や光照射などの外部刺激に応答した固体状態での動的な物性の変換を行った。その結果、(1) 応力によって分子配座が変化することに起因したエラストマーフィルムの蛍光色変化、(2) 光照射によって配向が変化する有機ポリマーの紫外光照射による熱伝導性の変化を観測することに成功した。これは有機分子を基盤とする機能性材料の発展に寄与する成果である。

研究成果の概要(英文)：I have developed the synthesis of functional organic materials based on flexible organic molecules and their properties that can be changed by external stimuli such as stretching of the materials or light-irradiation. The dynamic properties are due to the flexibility of key functional molecule. In this respect, I succeeded in the investigation of the synthesis and measurements via two different projects, (1) fluorescent properties of elastomer films that can be changed by stretching of the films, (2) thermal conductance property of polymer films that can be changed by irradiation of UV light. These results will contribute to the development of functional organic materials based on organic molecules.

研究分野：化学

キーワード：π共役系 構造変化 外部刺激 有機材料 ソフトマテリアル

1. 研究開始当初の背景

近年発展の目覚ましい有機エレクトロニクス分野において、電子系有機材料はその根幹を担っている。電子輸送材料・光物性・磁性などの高機能化は、将来の電子材料をさらなる高みへ導く鍵を握っている。そのためには、目的に応じて考え抜かれた「分子レベルでの骨格設計」と「分子の集合体としての精緻な配列制御」を達成することが重要である。

有機物のカテゴリの中では、共役分子は一般的に剛直である。これは共役分子が、主に芳香環やアセチレンなどの剛直なユニットから構成されていることに由来する。骨格が剛直であれば、設計や合成がイメージしやすく狙った形のものを作りやすい。また、分子の剛直さは物性面においても発光特性や電荷輸送能の向上にプラスに働く。しかし一方で、このような剛直な共役分子は無機材料のように、構造の変化に由来する物性の変換を誘起することは困難であり、「静的な物性」を示していると捉えることもできる。この点で、さらなる次世代の電子材料の開発を見据える上では、種々の環境や外部刺激に反応して固体物性を可逆的に変化させる高度な機能の付与が必要である。すなわち、コンフォメーションを変えられる柔軟な骨格をもち、その構造変化に応じて可逆的に物性を変換させることができれば、外部刺激に反応した「動的な物性変化」を引き出すことができると考えた。さらにその物性変化を、分子の集合体として固体状態で制御することができれば、材料としての新たな機能を付与できる。そういった柔軟な共役分子を固体状態で扱い、分子構造の変化に伴う材料物性を制御する研究は現時点では数少ないことに着目した。

2. 研究の目的

配座変換によって特性を変化させる分子特性を最大限に活用し、それらを構成単位とする機能性有機材料の創出と、応力や光照射などの外部刺激に反応した固体状態での動的な物性の変換を研究目的とした。

柔軟な骨格をもち共役分子はこれまでもいくつか報告がなされているが、分子構造の変化に伴って物性が劇的に変化する電子系は限られている。このような背景から、柔軟な共役骨格の構造変化に伴う「固体状態での動的な構造変化とそれに伴う物性の変化の発現」を行い、電子材料の物性と機能性の向上に向けて独特のアプローチで研究を展開することを目標として掲げた。

具体的には、以下の異なる2つの課題に取り組んだ。

(1) 柔軟なパイ共役骨格の構造変化に伴って発光特性の変化する分子を用いたソフトマテリアルの合成および応力に対する発光色の変化の解析

(2) 光照射によって異性化する分子を導入

した高分子の熱伝導特性の変化

より高度な機能を付与することを目的として、新たに熱伝導度の変化を起こす熱スイッチングを行うことを目的として加えた。熱が流れてほしくないときは断熱的に、流れてほしいときにはよく熱を伝えるようにコントロールすることができれば、より効率的に熱エネルギーを利用する省エネ技術として利用することができる。このような熱輸送特性に関して機能性をもたせる研究については、異種の金属を接合させるなどの手法で無機物質を用いた熱輸送特性の制御は比較的多くの例が報告されているが、有機物を基盤とする物質を用いて熱マネージメントを行った研究例が少ないことに着目した。

3. 研究の方法

上で挙げた2つの各課題において、物性変化を起こさせる鍵となる分子とその分子を導入したソフトマテリアルの作製、および外部刺激によって特性が変化する様子を観測した。

(1) 配座変換によって発光色が変化する独自の発光団を合成し、その発光団を高分子鎖中に導入した有機ポリマーを作製した。具体的には、発光団の両末端にノルボルネン誘導体を導入し、ノルボルネンそのものとの共重合を行うことにより、発光団を架橋構造に持つポリマーを合成し、延伸前後で発光色がどう変化するかを観察した。



図 1. ポリマーの延伸による発光色変化の模式図

(2) 光照射によって形状を変化させるアゾベンゼン誘導体を用いて、有機ポリマーからなるバルク試料の熱伝導度特性のスイッチングを行った(図2)。アゾベンゼンは紫外光を照射することで、トランス体からシス体へと構造が変化することが知られており、さらに非常に安定であることから高分子試料の配向性制御などに広く用いられている化合物である。ここでは高分子鎖中にアゾベンゼン部位を複数導入した有機ポリマーを合成し、その薄膜に対して紫外光照射を行い、その前後の熱伝導特性の測定を行った

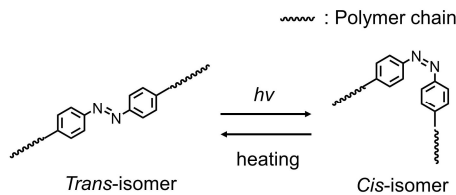


図 2. アゾベンゼン誘導体の光と熱による構造異性化

4. 研究成果

2つの各課題において、合成した分子を導入した有機ポリマーを作製し、延伸および光照射による発光挙動、熱伝導特性の変化について観測を行った。

(1) ノルボルネンポリマー中に架橋構造として発光団を導入したエラストマーフィルムを合成し、その延伸前後での蛍光色変化を観測した。その結果、伸ばす前は青色に発光したフィルムが、延伸によって緑色に発光する変化が観測された。この変化は図1のような分子の形状変化と一致しており、ポリマーの延伸というマクロな力によって分子の配座変換というミクロな分子の形状変化が起こっていることと一致する。

これまでも応力によって色彩の変化する材料は報告されているが、それらはいずれも結合の開裂や会合状態の変化など不可逆な変化であったのに対し、配座変換を用いることで可逆かつ迅速な変化を観測することができた。今後、分子レベルなどの変化を調べることでより詳細な高分子内部の力の伝わり方など分子レベルの変化を調べることができると期待される。

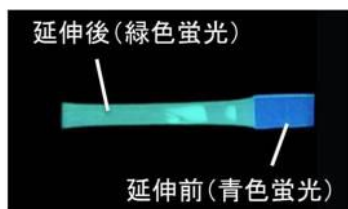


図 3. ポリマーを暗所で紫外光照射しながら延伸した前後の蛍光色変化

(2) アゾベンゼン部位を複数組み込んだ有機ポリマーを合成し、基板上に薄膜を作製、光照射の前後での熱伝導特性の変化を測定した。測定は3w法を用いたACカロリメトリにより測定を行い、特に基板に平行な熱伝導度変化の測定を行った。これは薄膜の配向性は基板の影響を受けるため、各種の伝導性を正確に評価するためには基板に垂直な成分と平行な成分とを分けて評価することが必要なためである(図4)。その結果、初期状態と比較して、紫外光照射によって熱伝導度の低下する様子が観測された。これは、高分子鎖中に組み込んだ分子が光照射によって構造変化を起こし、それに伴って高分子鎖が配

向変化を起こしたことに起因すると考えられる(図5)。つまり、初期状態であるトランス体では高分子鎖が互いに平行に配向しているために鎖方向に熱伝導度が大きくなるのに対し、光照射後はシス体に変化することで配向性が低下しよりアモルファスに近い状態になることで熱伝導度が低下したと予想される。このように熱伝導特性を変化させることは、熱が流れないようにしたいときには断熱、流れるようにしたいときには高熱流速といった熱伝導特性のスイッチングを行うものである。これは、再生可能エネルギーの活用に大きな関心もたれる一方で、未利用熱(廃熱)を利用して電気へ変換する熱電変換に関わる技術につながる可能性がある。

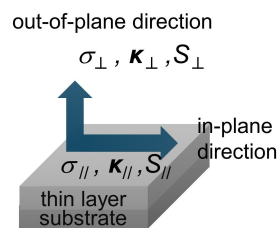


図 4. 伝導特性の異方性の模式図

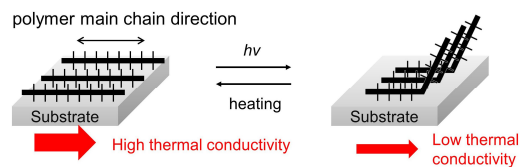


図 5. ポリマーの配向変化による熱伝導性変化のイメージ図

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3件)

Skeletal Rearrangement of Twisted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons under Scholl Reaction Conditions, Shunpei Nobusue, Kazuya Fujita, Yoshito Tobe, *Org. Lett.*, **19**, 3227-3230 (2017). DOI: 10.1021/acs.orglett.7b01341

Light-Melt Adhesive Based on Dynamic Carbon Frameworks in a Columnar Liquid-Crystal Phase, Shohei Saito, S.; Shunpei Nobusue, S.; Eri Tsuzaka, E.; Yuan, C.; Mori, C.; Hara, M.; Seki, T.; Camacho, C.; Irle, S.; Yamaguchi, S., *Nature Commun.*, **7**, 12094 (2016). DOI: 10.1038/ncomms12094

Twisted Polycyclic Aromatic Hydrocarbon with a Cyclooctatetraene Core via Formal [4+4] Dimerization of Indenofluorene, Shunpei Nobusue, Yoshito Tobe, *Synlett*, **27**, 2140-2144 (2016). DOI: 10.1055/s-0035-1562361

〔学会発表〕(計 18 件)

信末俊平、Thi-Mai Huong Duong、多田博一、ピリジン誘導体を用いた一次元状有機-無機ペロブスカイトの構造制御、第 8 回分子アーキテクトニクス研究会、2017.12.5、愛媛大学

信末俊平、Thi-Mai Huong Duong、後北寛明、多田博一、層状有機-無機ハイブリッドペロブスカイト薄膜の配向性と熱伝導率の異方性、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017.9.6、福岡国際会議場

Thi-Mai Huong Duong、信末俊平、多田博一、Structural Control and Their Effects on the Properties of One-Dimensional Organic-Inorganic Perovskites、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017.9.6、福岡国際会議場
Shunpei Nobusue, Thi-Mai Huong Duong, Hirokazu Tada, Thermal Conductivity of Layered Organic-Inorganic Hybrid Perovskites, Korea-Japan Joint Forum International Conference on Organic Materials for Electronic and Photonics (KJF-ICOMEF 2017), 2017.9.1, Gwangju (Korea)

Thi-Mai Huong Duong, Shunpei Nobusue, Hirokazu Tada, Preparation of Large-Sized Single Crystals of Layered Organic-Inorganic Hybrid Perovskites, Korea-Japan Joint Forum International Conference on Organic Materials for Electronic and Photonics (KJF-ICOMEF 2017), 2017.9.2, Gwangju (Korea)

Shunpei Nobusue, Thi-Mai Huong Duong, Hiroaki Ushirokita, Hirokazu Tada, Preparation and Thermal Conductivity Measurement of Layered Organic-Inorganic Hybrid Perovskites, 1st European Conference on Chemistry of Two-Dimensional Materials (Chem2Dmat), 2017.8.24, Strasbourg (France)

信末俊平、Thi-Mai Huong Duong、後北寛明、多田博一、層状有機-無機ハイブリッドペロブスカイトの熱伝導特性、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017.3.15、パシフィコ横浜

Thi-Mai Huong Duong、信末俊平、多田博一、Large-Sized Single Crystals of Layered Organic-Inorganic Hybrid Perovskite: Growth and Characterization、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017.3.16、パシフィコ横浜

Mariko Yamaguchi, Shunpei Nobusue, Tatsuhiko Ohto, Ryo Yamada, Hirokazu Tada, Memristive Switching Effects in Large-Area Molecular Junctions with -Conjugated Molecular Wires, Asia Nano 2016, 2016.10.11, Sapporo Convention Center

山口真理子、信末俊平、大戸達彦、山田亮、多田博一、共役系分子ワイヤを用いた単分子膜素子における電圧における抵抗変化スイッチング現象、2016.9.13、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、朱鷺メッセ

ほか 8 件

〔その他〕
ホームページ等
<http://molelectronics.jp/>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

信末 俊平 (NOBUSUE, Shunpei)
大阪大学・基礎工学研究科・特任助教
研究者番号：8 0 7 7 4 6 6 1