

研究種目：特定領域研究

研究期間：2005～2008

課題番号：17067012

研究課題名（和文）：弱い相互作用による超構造の設計と超機能化

研究課題名（英文）： Super-Hierarchical Structures with Novel Functionality

研究代表者 藤木 道也 (FUJIKI MICHIIYA)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

研究者番号：00346313

研究成果の概要：シグマ共役高分子・パイ共役高分子の超階層構造化と革新機能化へ向け、(1)階層的高分子場による弱い相互作用の検出・増幅・固定、(2)特異なトポロジー構造制御と物性・機能相関解明、(3)弱い相互作用によって構築されたポリシランから発光性シリコンセラミック変換の可能性を明らかにすした。非古典的な弱い相互作用をシグマ共役・パイ共役高分子材料システム構築の設計概念に予めプログラムすると、高分子、金属、セラミクスそれぞれ単独では実現が困難であった、分子情報→分子情報変換(発生、転写、増幅、記録、反転、消去)、分子情報→電磁場変換(分子→光・電子・熱)、ケイ素高分子→セラミクス物質変換できる可能性を示した。具体的には、1. CH/ $\pi$ 相互作用による発光性高分子複合体の設計と発光イメージング(薄膜・ファイバー化)、強誘電性非発光性高分子/蛍光分子、発光性高分子/蛍光分子、発光性高分子/発光性高分子などの複合膜を作製し、誘電率の温度変化と発光スペクトル挙動・発光分子構造・配向構造相関を解明し、感熱性多色発光機能薄膜、蛍光イメージング薄膜・多孔質電界紡糸ファイバーへ発展できた。2. 弱いCH/Si間相互作用による発光性シリコン超階層構造体可溶性2次元有機ケイ素高分子(ポリシリン)のCH/Si相互作用とSi-C結合の熱解裂反応の精密制御により2～3次元の階層構造を持つ可視-近赤外域で発光する新規シリコン材料の創成に成功した。このように、弱い相互作用をキー概念として材料設計した高分子階層構造体が発光波長や強度変調などの機能を有することが明らかになった。これらの成果はACSのHeartCutとしての研究ハイライト、ElsevierのNanoTodayのトピックス紹介、Macromol. Rapid Commun.の表紙に掲載されるなどの対外的評価を得た。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	8,200,000	0	8,200,000
2006年度	9,000,000	0	9,000,000
2007年度	9,000,000	0	9,000,000
2008年度	8,000,000	0	8,000,000
年度			
総計	34,200,000		34,200,000

研究分野：複合化学：高分子化学

科研費の分科・細目：ナノテク・材料(ナノ物質・材料(電子・磁気・光学応用等))

キーワード：ナノ材料、光物性、複合材料・物性、共役高分子、セラミックス

### 1. 研究開始当初の背景

近年、非古典的な弱い分子内・分子間相互作用が重要視されている。人工高分子、超分子、DNA やタンパクの高次構造と物性・機能に関わっているからである。一方ドット・細線・リング・平面などの構造を持つ量子性無機半導体の研究が盛んであるが、共役高分子はフラスコ中で作製する可溶性量子細線とみなせる。この量子細線高分子に対して革新的機能を発現させるには、静的環境場（マトリックス、電極、基板、表面）と動的応答性を組み合わせた設計が求められる。最近我々は非古典的な弱い分子内・分子間相互作用が共役高分子によって増幅され、フッ素アニオンの特異的・高感度検出機能や数ケタにおよぶ光学活性信号増幅機能を見いだした。

### 2. 研究の目的

本研究では、(1) 階層的な高分子場による弱い相互作用の検出・増幅・固定化、(2) 特異な構造と物性、(3) 革新機能の発現へ向け、弱い相互作用・構造・物性・機能の相関関係を明らかにするとともに、これまでの高分子、金属、セラミクスでは実現不可能であった分子情報→分子情報変換（発生、転写、増幅、記録、反転、消去）、分子情報→電磁場変換（分子→光・電子・熱）、ケイ素高分子→発光性セラミックス物質変換を目指した。

### 3. 研究の方法ならびに研究成果

#### 3-1. 弱い分子内・分子間相互作用による蛍光性分子・高分子複合体の構築・機能

誘電率が種々異なるビニルポリマーに発光分子をドーピングしたポリマー/発光分子系、常誘電-強誘電転移を起こす含フッ素ビニルポリマーに発光分子をドーピングしたポリマー/発光分子系を用いて、誘電率の温度変化と発光スペクトル・発光分子構造・配向構造との相関解明を目指した。弱いポリマー・発光分子間相互作用を温度可変の固体IR、誘電率変化により検出し、不可視の温度を発光波長・発光強度として可視化することに成功した。本知見より、応用展開の可能性をいくつか示すことができた。

#### Photoluminescent dyes in several polymeric matrices

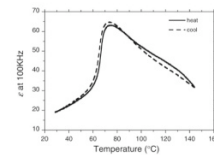
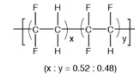
	DCM	DCM2
Chemical structure		
Dipole moment at ground state (D)	6.1 <sup>15)</sup>	11 <sup>16)</sup>
Dipole moment at excited state (D')	26.3 <sup>15)</sup>	N/A

N/A: not available.

Table II. Chemical structures and dielectric constants (ε) of various polymers.					
	PSi	PMMA	PAN	PEG	CEP
Chemical structure					
ε	2.5 <sup>17)</sup>	4.2 <sup>18)</sup>	11.2 <sup>19)</sup>	14 <sup>20)</sup>	18.3 <sup>21)</sup>

a) Measured at 1 kHz in 25 °C. b) Measured at 100 kHz in 20 °C.

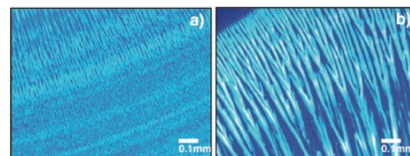
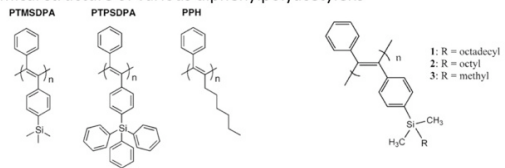
#### Photoluminescent dyes in PVDF copolymers



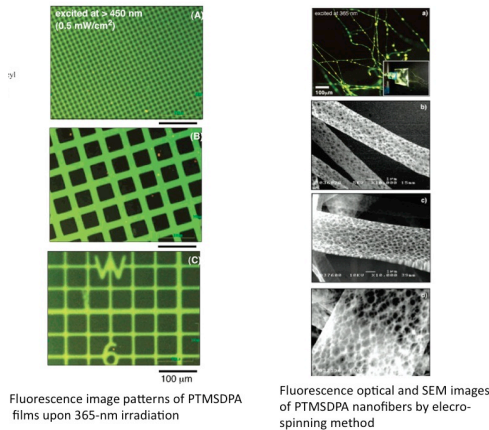
#### 3-2. 緑色蛍光性有機ケイ素置換ジフェニルポリアセチレン誘導体を用いたナノ組織体の構築・機能

パラ置換有機ケイ素系ジフェニルポリアセチレン誘導体は高い発光量子収率かつ緑色蛍光性であることが知られていた。今回さらに有機ケイ素基構造を最適化し、種々の高分子加工を施すことによって、熱応答性蛍光薄膜、蛍光イメージング薄膜、蛍光性多孔質電界紡糸ファイバー化を実現し、剪断力によるスメティック様の高配向性液晶膜へと展開することに成功した。

#### Chemical structure of various diphenylpolyacetylenes



Polarized Microscope of C18-PDPA films



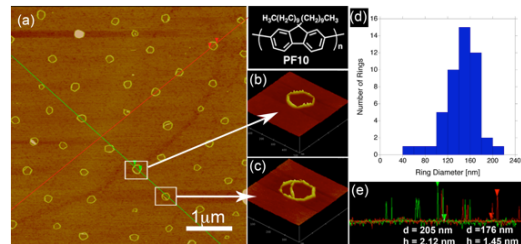
### 3-3. CF/Si 相互作用の集積化によるポリシランオルガノゲル形成とフッ素アニオンによるオルガノゲル分解

2種類の有機ジクロロシランの Wurtz 縮合反応からポリシランマルチブロック共重合体が形成していることを見いだした。マルチブロック共重合体は高分子の新物性・新機能付与に対する重要な設計手法である。一般にポリシラン合成に使用される Wurtz 法は不均一反応であるため共重合体生成機構は未解明で、共重合体の微細構造の有力な解析方法がなく、長らく不明であった。今回  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ , UV, 発光, 発光励起スペクトル測定からフルオロアルキルジクロロシランとジアルキルジクロロシランからマルチブロック共重合体が生成し、主鎖一次構造解析と共重合体生成機構を明らかにした。平均ブロック長は、フッ素アニオンによるブロック選択的主鎖切断実験から平均ブロック長は 3.5 nm、4.8 nm と算出した。応用として、マルチブロック性を利用したポリシランオルガノゲルの自発的形成を見出し、ナノ構造解析からゲル化に与える種々の要因を明らかにした。フッ素アニオンによるポリシランオルガノゲルの主鎖切断によるゲル分解反応を実現した。複数の弱い分子内・分子間相互作用によるフッ化アルキルポリシランのブロックコポリマーの自発形成とオルガノゲル形成とフッ素アニオンによる簡便なゲル分解を実現した。フッ化アルキルポリシランブロックコポリマーの UV 吸収変化

によりフッ素アニオンの選択的検出に成功した。

### 3-4. 複数の弱い分子内・分子間相互作用によるポリフルオレン微小円環構造体の設計と構築・機能

紅色光合成細菌の光合成系では、光反応中心、アンテナ色素 LH1 円環構造複合体、アンテナ色素 LH2 円環構造複合体の3種類の色素蛋白複合体から構成され、超階層構造をソフトマター系で構築している。ポルフィリン分子を用いたソフトマター系の円環状超分子構造体と機能、微細加工による G a A s や S i の円環構造体と機能に最近注目が集まっている。環サイズによって2次元電子構造が決定され、新機能発現が期待されるからである。筆者らはこれまで鎖状高分子系ソフトマターであるポリシランを用い、常温・常圧下、固体基板上で直径 100nm 程度の円環構造の自発形成を報告した。本研究では、高い青色量子発光効率を与えるポリフルオレンから円環ナノ構造 (直径 100-150nm、高さ 2nm) が溶媒蒸発法により自発形成し、円環構造由来の発光スペクトル測定に成功した。



ポリフルオレンの水飽和クロロホルム溶液 (含水量 0.1%) をマイカ上に大気下自然蒸発させると、ポリフルオレン鎖からなる円環状のナノ構造組織体が高い歩止まりで形成できた。一方、脱水クロロホルム溶液からは直径 20nm 程度のドット構造のみを与えた。円環構造とドット構造の作り分けはクロロホルムの水分量で制御でき、低沸点クロロホルム (bp65°C) の蒸発に伴って凝縮してくる高沸点の微小水滴 (bp100°C) が円環構造形成の足場となっている。ポリフルオレン分子量の最適化により円環構造の均一性がほぼ決定された。9位のアルキル側鎖長によっても円環とドット構造の形成性に大きな差異が認められた。アルキル鎖長が  $n$ -hexyl <  $n$ -octyl <  $n$ -decyl の順序で環径サイズが大きくなり、 $n$ -dodecyl、 $n$ -tetradecyl、 $n$ -octadecyl と側鎖長が長くなると円環構造の形成はなくドット構造のみとなった。円環構造

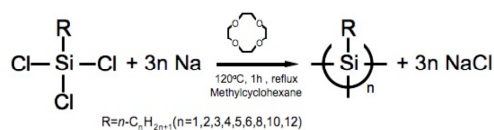
はバルク薄膜とは異なる発光スペクトルを示した。このように含水クロロホルムの蒸発過程を通じて円環構造とドット構造の作り分けができた。これらの知見は、これまでに報告された低分子色素や高分子集合体にも適用が可能で、直径 100nm～数 $\mu\text{m}$  の円環構造とドット構造制御が簡便になる。

### 3-5. 弱い CH/Si 間相互作用による発光性シリコンの波長制御

ケイ素骨格からなる 1 次元（鎖状）構造、2 次元（架橋）構造の可溶性有機ケイ素高分子を創成した。2 次元（架橋）構造からは CH/Si 間相互作用の制御と Si-C 結合の熱分解制御により可視-近赤外域で発光するシリコン薄膜を構築した。1 次元（鎖状）構造からは真空下注意深い観察によって青色（燐光）発光（従来は紫外（蛍光）発光）を示すことを見いだした。2 次元構造からも真空下での発光測定から青色と緑色の二重発光性を見いだした。

#### 3-5-1. ネットワーク Si 重合体の主鎖吸収・発光特性

室温で約 400～600nm にかけて非常に弱く発光するアルキルポリシリンを系統的に ( $\text{R}=\text{n-C}_n\text{H}_{2n+1}$  ( $n=1\sim 12$ )) 合成し、その光学的特性と熱分解特性の側鎖基依存効果を検討した。合成は窒素雰囲気下でクラウンエーテル (12-crown-4) を触媒に用いて Wurtz 反応を行った。光学特性は精製したポリシリンの UV、PL 測定から、熱分解特性は TGA 測定と真空熱分解生成物の蛍光顕微鏡観察、Raman 測定により検討した。高分子量体のブチルポリシリンにおいて 300～350nm の可視域にこれまでの報告にない階段状の吸収帯が出現した。熱分解特性に関して、高真空下 ( $<10^{-4}\text{Torr}$ ) で熱分解した生成物は光沢のある少し赤みがかかった暗褐色の固体になった。TGA 測定の結果から元素シリコンと示唆された。Raman スペクトル測定からアモルファスシリコンに特徴的な  $480\text{cm}^{-1}$  を中心としたブロードピークを観測した。



さらに  $n$ -アルキル側鎖ポリシリンの合成と吸収・発光特性のアルキル鎖長効果を検討した。その結果  $n$ -ブチル基の時、重量平均分子量が最

大 4 万 (ポリスチレン換算) となった。350-400nm 付近に階段状の骨格吸収が発現し、440-470nm に 2 種類の発光帯を示した。

#### 3-5-2. 直鎖状 14 族元素高分子 [ $n\text{-Bu}_2\text{M}$ ] $_n$ [M=Si, Ge, Sn] の主鎖吸収・発光特性

直鎖状重合体は対応する  $n\text{-Bu}_2\text{MCl}_2$  (M=Si, Ge, Sn) の Na 縮合反応により得た。trans-zigzag 構造 ( $\text{SiH}_2$ ) $_n$ , ( $\text{GeH}_2$ ) $_n$ , ( $\text{SnH}_2$ ) $_n$  に対するバンド理論では、主鎖が Si, Ge, Sn になるにつれ直接遷移型かつ低バンドギャップ化する。本研究では主鎖吸収・発光帯の低バンドギャップ化を実験的に初めて確認した。また発光強度 (室温、THF 溶液) は、Ge, Sn 体は Si 体よりも 3/1000 (Ge), 5/10000 (Sn) と大きく異なった。重原子効果によるスピン軌道相互作用の影響と考えられた。Si, Ge, Sn 体の薄膜 (77K) から燐光成分と考えられる長寿命成分の 450-500nm の発光帯を初めて観測した。

#### 3-6. Si-O-Si 結合や Al-F/Al 配位結合を主鎖骨格とするフタロシアニン一次元集積体の設計と構築・機能

平面環状色素として知られるフタロシアニン (Pc) は、 $\pi\pi$  スタックした 1 次元集積体とすることにより、Pc 分子のフロンティア軌道がバンド構造を形成し真性半導体となるため高移動度が期待できる。本研究では分子間の Al-F/F 相互作用の集積化により *tert*-butyl 置換フッ化アルミニウム Pc (ttbPcAlF, Figure 1) を合成し、溶液中・固体状態での超分子会合体の構造について吸収・発光スペクトル、透過型電子顕微鏡 (TEM) および粉末広角 X 線回折 (WAXD) により検討した。



その結果 Al-F-Al 結合からなる一次元集積構造の形成と電極レス法による移動度の見積もりから  $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$  を超える高移動度を与えることを見いだした。可溶性 Pc から半導体高分子に匹敵する超分子ポリマー半導体の構築と機能発現に成功した。



4. 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(すべて査読あり)〕（計 19 件）
- 1) M. Naito, T. Kawabe, M. Nakamura, K. Wakayama, W. Chung, K. Yasui, M. Fujiki, Chemical Degelation of Polysilane Organogel by Selective Scission of Silicon Main Chain by Fluoride Anion, *Chem. Lett.*, 414–415 (2009).
  - 2) M. Naito, M. Nakamura, T. Kawabe, W. Chung, M. Fujiki, *Synth. Met.* (2009), doi:10.1016/j.synthmet. (2009).
  - 3) C. Woojung, M. Naito, R. Fujii, M. Morisue, M. Fujiki, Preparation of Phthalocyanine Ultrathin film via Layer-by-Layer Assembly, *Thin Solid Film*, in press (2009).
  - 4) M. Fujiki, Y. Kawamoto, M. Kato, Y. Fujimoto, T. Saito, S. Hososhima, G. Kwak, Full- Visible- Spectrum Emitters from Pyrolysis of Soluble Si-Si Bonded Network Polymers, *Chem. Mater.* 2009 (in press).
  - 5) M. Naito, M. Fujiki, Polysilanes on surfaces, *Soft Matter*, **4**, 211-223 (2008).
  - 6) M. Fujiki, A. Saxena, Non-classical Forces: Seemingly Insignificant But a Powerful Tool to Control Macromolecular Structures, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **46**, 4637– 4650 (2008).
  - 7) M. Naito, M. Fujiki, Stiffness- and Conformation-Dependent Polymer Wrapping onto Single-Walled Carbon Nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 16697–16703 (2008).
  - 8) G. Kwak, C. Okada, M. Fujiki, H. Takeda, T. Nishida, T. Shiosaki, Polar Laser Dyes Dispersed in Polymer Matrices: Reverification of Charge Transfer Character and New Optical Functions, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 1753–1756 (2008).
  - 9) T. Kawabe, M. Naito, M. Fujiki, Polysilane Organogel via Hierarchically Amplified Weak Intra-/Inter-chain Si/FC and van der Waals Interactions, *Polym. J.* **40**, 317–326 (2008).
  - 10) T. Kawabe, M. Naito, M. Fujiki, Multiblock Polysilane Copolymers: One-Pot Wurtz Synthesis, Fluoride Anion-Induced Block- Selective Scission Experiments, and Spectro- scopic Characterization, *Macromolecules*, **41**, 1952–1960 (2008).
  - 11) Y. Liu, M. Takanori, Y. Nakano, M. Naito, M. Fujiki, Polyfluorene, Nano- rings and Nano-dots on Mica Surfaces: Evaporation Induced Polymer SelfAssembly and Photoluminescence Properties of The Assemblies, *Soft Matter*, **4**, 2396–2401 (2008).
  - 12) M. Ishikawa, M. Naito, M. Fujiki, Highly Organized Phthalocyanine Assembly onto Gold Surface: through Spontaneous Polymerization, *Chem. Lett.*, **36**, 304–305 (2007).
  - 13) T. Kawai, K. Kawamura, H. Tsumatori, M. Ishikawa, M. Naito, M. Fujiki, T. Nakashima, Circularly Polarized Luminescence of a Fluorescent Chiral Binaphthyleneperylene- bis-carboxy diimide Dimer, *ChemPhysChem.*, **8**, 1465–1468 (2007).
  - 14) G. Kwak, M. Minakuchi, T. Sakaguchi, T. Masuda, M. Fujiki, Ultrahigh Molecular Weight Poly(diphenyl- acetylene) bearing *n*-Octadecyl- silylene Moiety: Smectic Liquid Crystallinity and Unexpected Inversed Optical Anisotropy, *Chem. Mater.*, **19**, 3654– 3661 (2007).
  - 15) A. Saxena, R. Rai, S.-Y. Kim, M. Fujiki, M. Naito, K. Okoshi, G. Kwak, Weak Non-covalent Si/F-C Interactions Stabilized Fluoroalkylated Rod-like Polysilanes As Ultrasensitive Chemo- sensors, *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.*, **44**, 5060–5075 (2006).
  - 16) G. Kwak, S. Fukao, M. Fujiki, T. Sakaguchi, T. Masuda, Nanoporous, Honeycom-structured Network Fibers Spun from Semi-flexible, Ultrahigh-Molecular Weight, Di-substituted Aromatic Polyacetylenes: Super-hierarchical Structure and Unique Optical Anisotrop, *Chem. Mater.* **18**, 5537–5542 (2006).
  - 17) G. Kwak, M. Fujiki, T. Sakaguchi, T. Masuda, Mono- and Multicolor FL Image Patterning Based on Highly Luminous Diphenyl-acetylene Polymer Derivative by Facile Photobleaching, *Macromolecules*, **39**, 319–323 (2006).
  - 18) G. Kwak, S. Fukao, M. Fujiki, T. Sakaguchi, T. Masuda, Temperature-Dependent, Static and Dynamic Fluorescence Properties of Di- substituted Acetylene Polymer Films, *Chem. Mater.*, **18**, 2081–2085 (2006).
  - 19) A. Ohira, S.-Y. Kim, M. Fujiki, Y. Kawakami, M. Naito, G. Kwak, A. Saxena, Switching in Molecular Shapes: Main Chain Length Driven Rod-Circle Transition of Isolated Helical Polysilane *Chem. Commun.* 2705– 2707 (2006).

[学会発表] (計7件)

- 1) S. Fukao, M. Fujiki, Preparation and Chiroptical Properties of a Silicon Network Polymer with a Chiral Alkyl Group, IUPAC MACRO, June 29-July04, 2008, Taipei, Taiwan.
- 2) M. Naito, M. Ishikawa, H. Onouchi, M. Fujiki, Self-Assembly-Assisted Spontaneous Polymerization of Soluble Silicon Phthalocyanine on Gold Surface, 18th Iketani Conference, Oct 21-23 2008, Awajishima, Japan
- 3) Y. Nakano, Y. Liu, M. Fujiki, Generation and Switching of p-Conjugating Polymer Chirality in Organocoacervate, 18th Iketani Conference, Oct 21-23 2008, Awajishima, Japan
- 4) H. Onouchi, A. Ishimaru, M. Naito, M. Fujiki, Preparation and Supramolecular Structures of Soluble Cu(II) Phthalocyanines with Chiral Amide Groups, 18th Iketani Conference, Oct 21-23 2008, Awajishima, Japan
- 5) K. Nakamura, H. Onouchi, M. Naito, M. Fujiki, K. Ohta, Preparation and Self-assembled Structures of Phthalocyanines Bearing rialkoxypenyl Pendants Through an Amide Linkage, 18th Iketani Conference, Oct 21-23 2008, Awajishima, Japan
- 6) M. Nakamura, M. Naito, T. Kawabe, H. Onouchi, A. Saxena, M. Fujiki, Poly(fluoroalkylsilane)-based Chemosensor for Fluorine Anion, 18th Iketani Conference, Oct 21-23 2008, Awajishima, Japan
- 7) C. Woojung, M. Naito, R. Fujii, M. Fujiki, M. Morisue, Preparation of Semiconducting Polysiloxane-phthalocyanine Ultrathin film via Layer-by-Layer Deposition, 8th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2008), Dec 16-18, 2008, Kobe, Japan.

[図書] (計4件)

- 1) 藤木道也, 第IV編: 第1章: 弱い相互作用による超構造の設計と超機能化 「次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能」シーエムシー出版(東京) 2009.
- 2) A. Saxena, R. Rai, S.-Y. Kim, M. Fujiki, M. Naito, K. Okoshi, Fluoroalkylated Rod-like Polysilanes: From Cooperative Weak Noncovalent Si/F-C Interactions to Ultra sensitive Chemosensors: Bottom-up Nanofabrication (Vol. 2 Chap. 14, p. 353- 372), American Scientific

Publishers, 2009.

- 3) M. Fujiki, Helix Generation, Amplification, Switching, and Memory of Chromophoric Polymers (Soai, K., Ed., Amplification of Chirality), Springer, 2008.
- 4) 藤木道也, 尾之内久成, 分子認識と超分子, 三共出版(早下隆士、築部浩編著(東京) 2008.

[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://mswebs.naist.jp/LABs/fujiki/fujiki/>

<http://mswebs.naist.jp/LABs/fujiki/fujiki/researchreport.html>

#### 5. 研究組織

##### (1) 研究代表者

- ・藤木 道也 (FUJIKI, MICHIO) 奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授 研究者番号: 00346313

##### (2) 研究分担者

- ・郭 起燮 (KWAK, GISEOP) 奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助手 研究者番号: 70362845
- ・内藤 昌信 (NAITO, MASANOBU) 奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教 研究者番号: 30346316
- ・尾之内 久成 (ONOUCHI, HISANARU) 奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教 研究者番号: 3034631

##### (3) 連携研究者

なし