

令和 4 年 4 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K19094

研究課題名（和文）単一ポリマー鎖のらせん・ヘテロ構造の可視化に挑む

研究課題名（英文）Challenge to visualize the helical and heterostructures of single polymer chains

研究代表者

坂本 良太（Sakamoto, Ryota）

東北大学・理学研究科・教授

研究者番号：80453843

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：二種類のジピリン架橋配位子を用いたヘテロナノワイヤを合成した。AFM観察や分光測定を含めた多角的な解析からナノワイヤ内の非対称構造を明らかにするとともに、ナノワイヤの蛍光効率を向上させることに成功した。また、光電変換可能波長の拡張も達成した。さらに、ワイヤ内の高速励起子の存在を、定常蛍光分光と数値シミュレーションにより実証する新たな方法論を提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一次元ポリマーの単一分子鎖（分子ナノワイヤ）は金属・半導体ナノ材料よりも更に微小な、究極のナノ材料となりうる。加えて、非対称構造という観点では、ランダム・ブロック・交互共重合など、様々なヘテロ構造の構築法や、らせん構造の構築法が確立されている。しかしながら、ポリマー鎖1本1本の単離に課題を残す上に、そのヘテロ・らせん構造を可視化した例は存在しない。本研究では、大気下AFMを用いた分子ナノワイヤのヘテロ構造の可視化への道筋を示した点に学術的意義が存在する。また、本研究によって非対称構造の導入が分子ナノワイヤの機能向上に有効な戦略であることが実証され、分子ナノワイヤの産業実装が今後期待される。

研究成果の概要（英文）：Heteronanowires with two types of dipyrin bridging ligands were synthesized, and the asymmetric structure in the nanowires was clarified by multifaceted analysis including AFM observation and spectroscopic measurements, and the fluorescence efficiency of the nanowires was successfully improved. In addition, we have extended the wavelength of photoelectric conversion. Furthermore, we proposed a new methodology to demonstrate the existence of fast excitons in the wire by steady-state fluorescence spectroscopy and numerical simulations.

研究分野：ナノ科学

キーワード：ナノワイヤ ジピリン 亜鉛 励起子移動

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

機能性ナノマテリアルの開発が大いに耳目を集めている。そのメインストリームである金属・半導体ナノ材料に関しては、近年単純な対称構造からヘテロ接合などの非対称構造、またはらせんに代表される特殊な幾何構造へと興味がシフトしつつある。一次元ポリマーの単一分子鎖は金属・半導体ナノ材料よりも更に微小な、究極のナノ材料となりうる。加えて、非対称構造という観点では、ランダム・ブロック・交互共重合など、様々なヘテロ構造の構築法や、らせん構造の構築法が確立されている。しかしながら、ポリマー鎖 1 本 1 本の単離に課題を残す上に、そのヘテロ・らせん構造を可視化した例は存在しない(ポリマー鎖バンドルについては観測例有)。筆者が最近開発した配位高分子「ジピリン金属錯体ナノワイヤ」は、有機溶媒中で超音波処理することで、ワイヤ繊維 1 本 1 本を剥離することができる[1,2]。この剥離挙動は有機高分子では極めて珍しい。

2. 研究の目的

本研究課題では、上記「ジピリン金属錯体ナノワイヤ」の誘導体となるヘテロナノワイヤおよびらせんナノワイヤを合成する。これらを単一ポリマー鎖へと剥離し、走査プローブ顕微鏡 (SPM) を用いて単一ポリマー鎖を観察し、そのヘテロ・らせん構造の可視化を達成することを当初の目的に設定した。加えて、ヘテロナノワイヤおよびらせんナノワイヤの特異な物性発現も追究した。

3. 研究の方法

らせんワイヤについては既報にて合成したものを採用した[2]。ヘテロナノワイヤは二種類のジピリン架橋配位子 **BL1** と **BL2** をジクロロメタン/メタノール中で亜鉛イオンと混合し数日静置することで合成される(図 1a)。不溶性固体として配位コポリマー粉末が沈殿するので、ろ過によってこれを回収した。得られたナノワイヤの凝集体をトルエン分散媒中で超音波処理することにより単分子鎖一本一本に剥離することができる。光物性を調べるため、配位子の混合割合を変えた 7 種類のヘテロナノワイヤ **Hetero-k** (**k** は **BL1** の混合割合%を表す)を調整した。図 1b に **Hetero-k** トルエン分散液の吸光スペクトルを示した。二種類のジピリン **BL1** および **BL2** に由来する二つの吸収ピークがそれぞれ 550 nm と 490 nm に確認された。未配位のジピリン架橋配位子に比べてこれらの吸収ピークが長波長シフトしていることから、亜鉛イオンとの錯形成反応が進行したことが確かめられた。二つのピークの強度比は配位子の混合割合によって変化し、その強度比からヘテロナノワイヤ中の **BL1** のモル比率 x を決定した。得られたヘテロナノワイヤ・らせんナノワイヤを用いて次項の追究を行った。

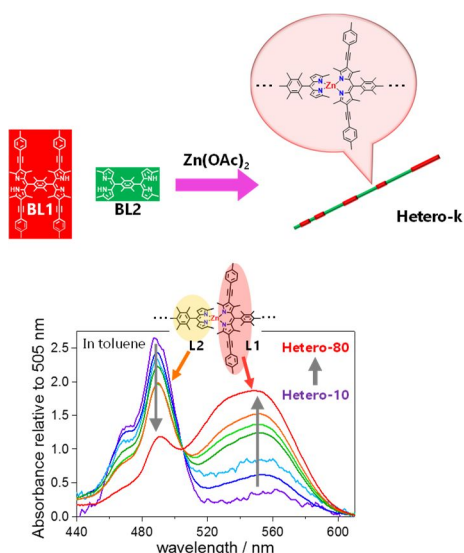


図 1. (a) ヘテロナノワイヤ **Hetero-k** の合成スキーム。(b) **Hetero-k** のトルエン中における吸収スペクトル。

4. 研究成果

ヘテロナノワイヤのトルエン分散液を HOPG 基板の上に塗布することで大気下における原子間力顕微鏡 (AFM) 観察を行った。図 2a は **Hetero-30** の AFM 像を示しており、マイクロメートルオーダーの一次元ワイヤ構造が数本観察された。このナノワイヤについて高さ解析を行い、図 2b のヒストグラムを得た。ワイヤの太さは 1~2 nm 程度であり、**Hetero-30** は単分子サイズに

相当する太さを有している．ワイヤ長が太さの 1,000 倍以上に達することを考慮するとコポリマーは特異な一次元異方構造を持つことが分かる．さらに，BL1 のみ，および BL1 のみを架橋配位子とした配位ホモノワイヤ **Homo-1**，**Homo-2** についても AFM 測定を行うとそれぞれ計算によって構造最適化された分子サイズに対応する高さとなった．ここまでの結果を比較すると **Hetero-30** は二つのホモノワイヤの中間の高さ分布を持つことが明らかとなった．また，他の **Hetero-k** についても AFM 高さ解析を行ったところ，同様にヘテロワイヤの高さ分布はホモノワイヤの中間に位置し， x の増大に伴い観測される高さの値も大きくなった．このことはコポリマー内でより高い BL1 の割合が増えていることに対応している．以上の結果は，ヘテロワイヤのヘテロ構造が，広義の意味で可視化されたことを意味している．らせんワイヤについてはらせん構造の可視化は達成されなかった．

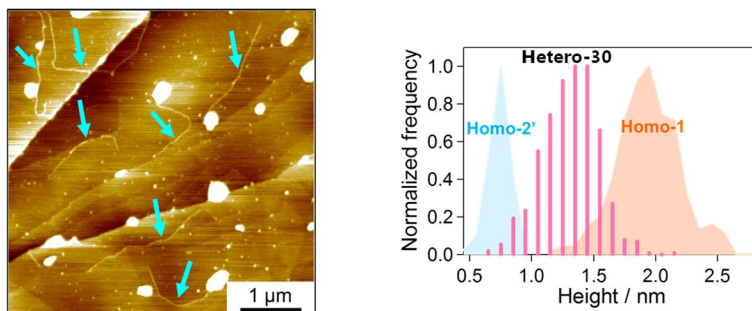


図 2. (a) **Hetero-30** の AFM 高さ像．(b) **Hetero-30**, **Hetero-1** and **Hetero-2** の高さヒストグラム．

Hetero-k トルエン分散液の発光特性を調査した．550 nm の励起光で BL1 を励起すると，BL1 由来の蛍光が 600 nm に観測された．一方，490 nm の励起光を用いて BL2 を励起した場合， x の大きなサンプル(**Hetero-40** から **Hetero-80**)については BL1 からの蛍光のみが観測された．このことは BL2 で生じた励起子が BL1 へ完全に移動したことを示している． x の小さなサンプル (**Hetero-10** から **Hetero-30**) については BL1 の発光とともに BL2 からの蛍光も検出され，二重発光特性を示した．分子鎖中の BL1 の割合が少なくなると，BL2 から BL1 に到達できない励起子も存在するようになるため BL2 での発光も見られるようになったことが読み取れる．励起子移動についてさらなる実験と考察を行った結果，ヘテロワイヤの主たる励起子移動は分子鎖内で起こる一方，分子鎖間移動は無視できることが分かった．調製した **Hetero-k** が励起子移動挙動を示すこととあわせて考えると，**Hetero-k** 分子鎖内の非対称配位構造の存在が裏付けられる．次に，**Hetero-k** の蛍光量子収率測定を行った．図 3 は x と量子収率 ϕ_F の関係を示したものである．ここで，ヘテロワイヤの ϕ_F は励起波長依存性を示した．この現象は非対称錯体が対称錯体よりも効率よく発光するという単核錯体研究の結果と一貫している．550 nm 励起のグラフ (図 3b) を見ると， ϕ_F は x の減少とともに増加していく．分子鎖中の BL1 の割合が少なくなるほど非対称錯体要素の割合が対称錯体要素に比べて多くなるため，配位コポリマーの発光効率向上につながる．490 nm で励起したとき (図 3a) も同様に x の減少によって ϕ_F の向上が見られるが， $x = 0.3$ 付近を境に ϕ_F は減少傾向に転じた．これは BL2 に生じた励起子が分子内移動で非対称錯体部位に到達できなくなることに対応している．結果として，**Hetero-k** は **Hetero-1** ($\phi_F = 0.08$) や **Hetero-2** ($\phi_F = 0.10$) よりも高い値を示し，**Hetero-1** の 4 倍にあたる 32% まで発光効率の向上が見られた．

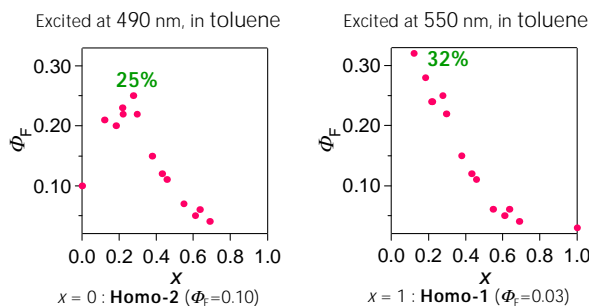


図 3. **Hetero-k** の x に対する (a) 490 nm 励起; (b) 550 nm 励起における発光量子収率のプロット．

図 3a に示した ϕ_F - x の特徴的なベルカーブを手掛かりとして，ヘテロワイヤにおける分子鎖内励起子移動過程の追究を行った．図 4 に示す励起子ホッピングモデルを構築し，このモデルに基づく数値シミュレーションを手製のプログラムを用いて行った．すると励起子移動頻度が大きくなると上記ベルカーブが再現されることが分かった．励起子ホッピングの頻度は 24-43 ns⁻¹ と見積もられ，高速の励起子移動の存在が示された．本手法は高速分光を用いずに励起子ホ

ッピングの存在を初めて証明した、独創的な結果である[3].

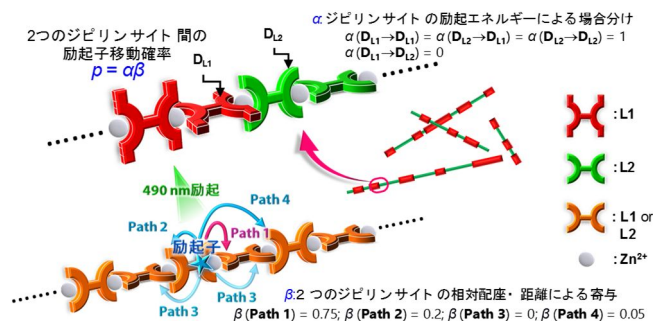


図 4. Hetero-kにおける励起子ホッピングモデル.

<引用文献>

- [1] Ryota Matsuoka, Ryojun Toyoda, Ryota Sakamoto,* Mizuho Tsuchiya, Ken Hoshiko, Yoshiyuki Nonoguchi, Eiji Nishibori, Tsuyoshi Kawai, Hiroshi Nishihara* "Bis(dipyrrinato)metal(II) coordination polymers: crystallization, exfoliation into single wires, and electric conversion ability" *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2853-2858.
- [2] Risa Aoki, Ryojun Toyoda, Julius F. Kögel, Ryota Sakamoto,* Jatish Kumar, Yasutaka Kitagawa, Koji Harano, Tsuyoshi Kawai, Hiroshi Nishihara* "Bis(dipyrrinato)zinc(II) Complex Chiroptical Wires: Exfoliation into Single Strands and Intensification of Circularly Polarized Luminescence" *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16024-16027.
- [3] Ryojun Toyoda, Ryota Sakamoto,* Naoya Fukui, Ryota Matsuoka, Mizuho Tsuchiya, Hiroshi Nishihara "A single-stranded coordination copolymer affords heterostructure observation and photoluminescence intensification" *Sci. Adv.* **2019**, *5*, eaau0637.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ryojun Toyoda, Ryota Sakamoto, Naoya Fukui, Ryota Matsuoka, Mizuho Tsuchiya, Hiroshi Nishihara	4. 巻 5
2. 論文標題 A single-stranded coordination copolymer affords heterostructure observation and photoluminescence intensification	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Sci. Adv.	6. 最初と最後の頁 eaa0637
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1126/sciadv.aau0637	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 7件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 坂本 良太
2. 発表標題 分子低次元物質の新展開
3. 学会等名 CEMS Topical Meeting Online— 超分子ポリマーの進化形 —（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 坂本 良太
2. 発表標題 分子性ナノシート・ナノワイヤの新展開
3. 学会等名 第245 回有機エレクトロニクス材料研究会 「トポロジカル絶縁体」（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 坂本 良太
2. 発表標題 光機能性ナノワイヤ・ナノシート
3. 学会等名 第68回高分子討論会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 坂本 良太
2. 発表標題 機能性分子低次元系の合成・分析・機能
3. 学会等名 新化学技術推進協会 先端化学・材料技術部会 新素材分科会 講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 坂本 良太
2. 発表標題 機能性分子低次元系の合成・分析・機能
3. 学会等名 錯体化学若手の会北陸支部勉強会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 坂本 良太
2. 発表標題 機能性分子低次元系のボトムアップ創製
3. 学会等名 第67回高分子討論会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 坂本 良太
2. 発表標題 機能性分子低次元系のボトムアップ創製
3. 学会等名 2018万有札幌シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------