

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料  
〔令和5（2023）年度 中間評価用〕

令和5年3月31日現在

研究期間：2021～2025  
課題番号：21H05024  
研究課題名：2次元性を基盤とするソフトマテリアルサイエンスの開拓  
研究代表者氏名（ローマ字）：福島 孝典（FUKUSHIMA Takanori）  
所属研究機関・部局・職：東京工業大学・科学技術創成研究院・教授  
研究者番号：70281970

研究の概要：

本研究では、申請者らが開発した「2次元入れ子状ハニカム構造」への集合化を強力に誘起する分子モチーフを「2次元超分子足場」とする独自のアプローチにより、単分子膜から多層膜、さらにはバルクな結晶や高分子集合体までの広範な物質群を対象に、種々の官能基や機能団を、密度、配列・配向を高度に制御して2次元集積化し、2次元性により発現する電子、磁気、動的機能や新現象を探索する。

研究分野：有機化学、高分子化学、超分子化学、機能物質化学、ナノ構造化学

キーワード：2次元分子集合化、トリプチセン、自己組織化単分子膜、有機薄膜、表面・界面、ヘテロ接合、自己集合、分子集合体、 $\pi$ 電子系、液晶、ソフトマテリアル、機能性材料、高分子材料、有機半導体

1. 研究開始当初の背景

グラフェンや遷移金属カルコゲニド、またファンデルワールス材料と呼ばれる物質系に象徴されるように、2次元性は特異な物性発現のための重要な構造要素である。しかし有機物質系においては、構成要素となる分子の配向や配列を制御して2次元構造を構築するための合理的な設計指針は確立されていない。結合長や角度が厳密に規定される元素間の化学結合により構成されている無機材料とは異なり、有機分子は対称性が低く、その構造化の駆動力は方向性を持たない弱い分子間力である。また熱力学的支配のもとで進行する自己集合化では、個々の分子の立体構造や電荷分布に応じて固有の安定構造が選択されるため、望みの構造を予測、制御することが困難であった。そのため分子・電子・状態密度が凝縮化した2次元有機構造体の形成を実現するためには、革新的なアプローチの開発が不可欠であった。

2. 研究の目的

本研究課題では、申請者らが独自に見いだした「2次元ハニカム状超分子足場」を利用した有機構造体構築のアプローチを深化、発展させることで、有機分子・高分子ならではの特性を活かした機能探索を目指す。有機分子系の特徴である自在設計性、柔らかさ、刺激応答性、運動性ととも、無機や金属材料との複合化も視野に入れ、官能基や分子機能団を相互配置や配列の対称性まで含めた精密2次元集積化により、ホモ・ヘテロ界面構造の造り込みを、単分子膜～薄膜～バルクなどの多様な物質系で実現し、創発的な新機能を創出する。超分子足場により、配向・配列を次元制御して組み込まれた機能団間の相互作用により生じる、電荷やスピン、キラリティーが関わる振る舞いや、刺激応答性や動的特性などを綿密に調査し、有機・高分子系では未開拓であった2次元集合体が織りなす新機能・新現象を発掘する。

3. 研究の方法

本研究課題では下記の検討項目に沿って研究を推進する。【研究項目1：三脚型トリプチセンを足場とした多要素2次元構造体の構築と機能開拓】では、2次元ハニカム入れ子構造を形成する三脚型トリプチセン分子を超分子足場とし、機能団を高密度かつ3回対称性をもって分子配向・配列を完全に制御して周期的に集積化する。様々な機能団を合目的的に導入した単・多層膜を構築し、2次元有機構造体に特有の機能を探索する。【研究項目2：新たな2次元入れ子状分子集合モチーフの開発と応用】では、トリプチセンの顕著に優れた構造化能力と多様な機能をより広い分子系へと拡張すべく、新たな2次元集合モチーフを開発する。研究期間後半にあたる【研究項目3：単分子膜～薄膜材料を用いた有機デバイス作製】では、開発した単分子膜～薄膜材料を用いて、既存の有機デバイスへの組み込みによる高機能化のみならず、外場印加に対して巨大な応答性を示す有機電子・スピンドバイスや、新たな動作原理で作動する化学センサーやアクチュエータなど、新しい機能を示すデバイスを提案する。

4. これまでの成果

研究期間前半は、研究項目1および2を重点的に推進し、これまでに多岐にわたる物質開発が順調に進展していると同時に、2次元有機構造体に特有な機能や物質の振る舞いについても、新たな知見が次々と得られつつある。

【研究項目1】高分子の末端、主鎖へのトリプチセンユニットの導入により、高分子が長距離秩序構造へ

と集合化することで力学物性、熱安定性が劇的に向上することを見いだした。特に、液体高分子である PDMS の両末端にトリプチセンを導入するだけで自己修復性のある固体フィルム化が実現できたことは特筆すべき成果として挙げられる。三脚型トリプチセンを剛直な三座配位子として用いることで金属イオンを集積化し、新たな構造形態をもつ多彩な金属酸化物クラスターの合成を達成した。金属イオンクラスターをさらに、次元制御して高次集合体へとボトムアップすることにも成功している。

【研究項目 2】独自に開発した円盤状メソゲンであるトリフェニレンヘキサカルボン酸エステルに、相分離を強く促すセミフルオロアルキル側鎖を導入した新規カラムナー液晶を開発した。この液晶は固体基板上で自発的に垂直配向を示すが、せん断を加えると水平配向へとスイッチし、かつこの配向がメモリされる。一般的に 2 次元構造相関を示すカラムナー液晶は硬く、せん断による配向スイッチは困難であるため、極めて例外的な配向挙動である。また、回転可能な *o*-ジフルオロベンゼンユニットをもち、結晶中や固体基板上で 2 次元集合化を示すヘキサアリアルベンゼン誘導体について、その回転異性体が互いに異なる単分子電気伝導を示すことを見いだした。この知見は、ナノエレクトロニクスの大目標の一つである単分子メモリ開発に向けた重要な足がかりと位置付けられる。

## 5. 今後の計画

三脚型トリプチセンを足場とした多要素 2 次元構築、新たな 2 次元入れ子状分子集合体モチーフの開発、および新現象の探索に引き続き取り組むと同時に、研究期間後半からこれまでに開発した 2 次元有機構造体からなる単分子膜～薄膜材料を用いた有機デバイス作製に着手する。巨大な応答性を示す有機電子・スピンドバイスや、新たな動作原理で作動する化学センサー・アクチュエータなど、2 次元有機構造体の特性を活かした新デバイスを提案するとともに、分子の合理的設計から新規物性・機能探索、デバイス作製まで含めた 2 次元ソフトマテリアルサイエンスの学理構築を目指す。

## 6. これまでの発表論文等（受賞等も含む）

原著論文（全て査読あり）

- Triptycene-Based Self-Assembled Monolayer as a Template for Successive Click Reactions, S. Das, F. Ishiwari, Y. Shoji, T. Fukushima,\* M. Zharnikov,\* *J. Phys. Chem. C* 127, 5178–5185 (2023).
- Overcoming the entropy of polymer chains by making a plane with terminal groups: a thermoplastic PDMS with a long-range 1D structural order, Y. Chen, F. Ishiwari,\* T. Fukui, T. Kajitani, H. Liu, X. Liang, K. Nakajima, M. Tokita, T. Fukushima,\* *Chem. Sci.* 14, 2431–2440 (2023).
- Single-Molecule Observation of Redox Reactions Enabled by Rigid and Isolated Tripodal Molecules, Y. Kobayashi, Y. Yokota,\* R. A. Wong, M. Hong, J. Takeya, S. Osawa, F. Ishiwari, Y. Shoji, T. Harimoto, K. Sugimoto, Y. Ishigaki, T. Suzuki,\* T. Fukushima,\* Y. Kim,\* *J. Phys. Chem. C* 127, 746–758 (2023).
- Design of discotic liquid crystal enabling complete switching along with memory of homeotropic and homogeneous alignment over a large area, Y. Shoji, M. Kobayashi, A. Kosaka, R. Haruki, R. Kumai, S. Adachi, T. Kajitani, T. Fukushima,\* *Chem. Sci.* 13, 9891–9901 (2022). [Highlighted in 2022 Chemical Science HOT Article Collection]
- Capturing the Trajectory of Metal-Ion-Cluster Formation: Stepwise Accumulation of Zn(II) Ions in a Robust Coordination Space Formed by a Rigid Tridentate Carboxylate Ligand, M. Kato, T. Fukui,\* H. Sato, Y. Shoji, T. Fukushima,\* *Inorg. Chem.* 61, 3649–3654 (2022). [Selected as Supplementary Cover]
- Introduction of Triptycene with a Particular Substitution Pattern into Polymer Chains Can Dramatically Improve the Structural and Rheological Properties, F. Ishiwari,\* G. Okabe, T. Kajitani, T. Fukushima,\* *ACS Macro Lett.* 10, 1529–1534 (2021).
- Visualization of Thermal Transport Properties of Self-Assembled Monolayers on Au(111) by Contact and Noncontact Scanning Thermal Microscopy, S. Fujii,\* Y. Shoji, T. Fukushima,\* T. Nishino,\* *J. Am. Chem. Soc.* 143, 18777–18783 (2021). [Press release: EurekAlert (AAAS) (<https://www.eurekalert.org/news-releases/935283>), 東工大ニュース(<https://www.titech.ac.jp/news/2021/062460>)]
- Structure-preserving Solid-state Thermal Huisgen Cycloaddition Polymerization of a Self-assembled Triptycene-based AB<sub>3</sub>-type Monomer, F. Ishiwari,\* S. Kawahara, T. Kajitani, T. Fukushima,\* *Chem. Lett.* 50, 2006–2010 (2021).
- A single-molecule conductance study on the rotational isomers of a hexaarylbenzene derivative carrying dipolar rotating units, T. Miyazaki, Y. Shoji,\* S. Fujii, T. Fukushima,\* *Jpn. J. Appl. Phys.* 60, 108002 (2021).

## 7. ホームページ等

<http://fuku.res.titech.ac.jp>