

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：37401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350070

研究課題名(和文) モジュール型分子設計を駆使する 電子系化合物の配列多様性とそのヘテロ接合体の創出

研究課題名(英文) The diversification of the aligned π -conjugated molecular assemblies and its application to construct the hetero-junction systems

研究代表者

新海 征治 (SHINKAI, Seiji)

崇城大学・工学部・教授

研究者番号：20038045

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,800,000円、(間接経費) 4,440,000円

研究成果の概要(和文)：新しい有機電子材料開発を目指して、共役系分子の配列およびその制御に関する知見を得た。オリゴチオフェンやペリレンなどの共役系小分子に分子認識部位を導入した化合物を開発し、ゲスト分子添加に集積・解離の制御に成功した。また、分子包摂能を持つらせん性多糖誘導体を用いて、共役系高分子の配列と構造制御に成功した。この多糖に、更に側鎖修飾を施すことで、刺激応答的分子包摂能の付与や、金属微粒子調製の触媒としての応用を達成した。

研究成果の概要(英文)：To develop the novel organic electronics, we have established the controlled assembling/aligning of the π -conjugated molecules. The oligothiophene or perylene derivatives possessing the molecular recognition units were prepared. The self-assembly of the π -conjugated molecules was successfully controlled by the presence of guest molecules. On the other hand, the aligning and conformation control of the conjugated polymers were carried out by using a helical polysaccharide acting as a one-dimensional host. The modification of the side chain of the polysaccharide achieved not only the stimuli-responsive molecular inclusion but also the application of the polysaccharide as a catalyst on the preparation of metal nanoparticles.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：超分子化学 多糖 有機半導体 刺激応答 自己組織化

1. 研究開始当初の背景

電子系化合物の1次元集積体は、電子移動やエネルギー移動の“ナノワイヤー”として機能することが知られており、導電性材料、センサー、電子回路などの構成部品として不可欠の存在となりつつある。典型的な電子系化合物としては、ペンタセン、オリゴチオフェン、ポルフィリン、ペリレンなどが挙げられる。しかし、これらの化合物は分子間相互作用が強く、その重なり様式に多様性を持たせることは極めて困難である。しかし、多様性を持たせることで生成する準安定集積構造は、しばしば高導電性やスイッチなどの意外性に富んだ機能をもたらすことも良く知られている。更に、溶解性が極めて乏しいために、“ナノワイヤー”や薄膜として成形するにも困難を伴うのが実情である。

我々は、最近10年以上に渡って低分子有機ゲルの研究を展開して来た。低分子有機ゲルは新しい超分子化学の分野として確立されつつあり、特に、1次元分子集積構造を分子設計するには、低分子有機ゲル化剤の分子設計研究から得られた基礎知識が不可欠となっている。すなわち、有機材料として不可欠な“ナノワイヤー”の機能を発現する系は、「共役系高分子」あるいは「電子系1次元集積体」のどちらかに限られているが、申請者のグループは本申請研究開始時点で、後者の研究開発に挑戦するための豊富な知識を蓄積して来た。

2. 研究の目的

合目的性のある電子系化合物の配列制御は、新規な電子材料や光学材料の創出に不可欠の基盤技術である。しかし、その強い相互作用や溶解性の乏しさなどから、その配列多様性を実現するための実験指針は依然として確立していない。本申請者のグループは、“低分子有機ゲル”に関する研究を通して、糖、アミノ酸、尿素、核酸などの分子間相互作用を利用して、多種多様な分子配列様式を創出する豊富なノウハウを蓄積して来た。これらの[構造形成部位]に関する知識を活用すれば、[電子系化合物]-[刺激応答部位]-[構造形成部位]の構成からなるモジュール方式を採用することにより、多様な電子系化合物の配列が実現できることに気付いた。[刺激応答部位]は配列完了後に、不要部位の切断除去や後重合による安定化に利用する機能性部位である。本研究の第一目的は、これまで極めて困難とされた電子系化合物の配列制御を実現することである。第二目的としては、創製された電子集積体を共役系高分子等と複合化することにより、“ヘテロ接合体”を創出し、効率の良い有機ELや有機太陽電池の実現に供することである。

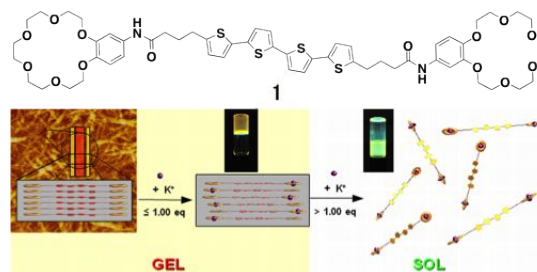
3. 研究の方法

本研究では、電子材料・光学材料として有益な機能を発現する電子系化合物の分子

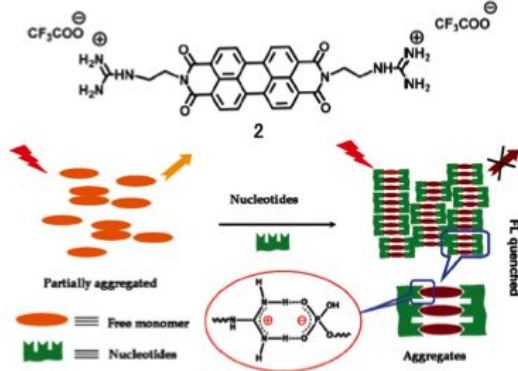
集積体の創成を目指す。種々の電子系化合物の自己組織化過程を制御することで、多様な分子配列を意図的に形成させ、その分子集積体が示す特性と分子配列の相関を明らかにする。さらに、分子集積体同士を組織化することで、ヘテロ接合などの特性を示す高次超分子複合体の創成を目指す。以上の目的を達成するために、1)意図した組織化を達成し得る合理的な分子設計、2)候補分子をライブラリ化することによる系統的評価と結果のフィードバック、の双方を満足する分子群を合成する。これらに対して、自己組織化の検討、SR部位を活用したpost modificationによる分子集積体の安定化、さらに、分子集積体のさらなる組織化によるヘテロ接合体の創成を目指す。

4. 研究成果

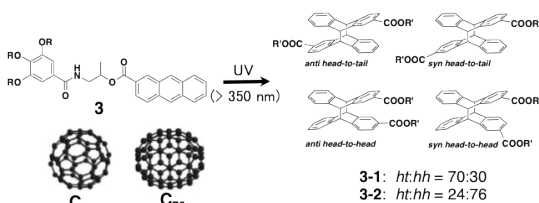
本来難溶性の共役系オリゴマーに溶媒への溶解性を付与し、かつ分子認識部位として機能し得るクラウンエーテル骨格を導入した一連のオリゴチオフェン型 π 電子系小分子を合成し、その分子集合過程の精密な制御および外部刺激による分子集積体の形態・機能変換について検討した。ベンゾクラウンエーテル型オリゴチオフェン**1**は、種々の有機溶媒とクロロホルムの混合溶媒をゲル化した。このゲルは K^+ および Cs^+ の添加に伴ってゲルの安定性が低下した。興味深いことに、ゲルの不安定化はカチオンの添加量が1:cation=1:1に至ったところで劇的に進行し、ゾルへの相転移が誘発されることが確認された。さらに、**1**の形成するゲルは、ビスアンモニウム型のゲスト分子によるクラウンエーテル部間の架橋に起因して円二色性(CD)活性となることが明らかとなった。また、ゲルが示すCD強度はビスアンモニウム型分子の添加に伴って上昇し、1:bisammonium salt = 1:1までの添加で飽和することが確認された。興味深いことに、ゲスト不在下でのゲルは物理的振動による破壊に対して不可逆であり、ゲルを再形成することはないのに対して、ビスアンモニウム型のゲスト分子存在下では物理的破壊に対して可逆的にゲルが修復・再形成するチキソトロピー性を獲得することが明らかとなった。



以上の系とは逆に、ゲスト分子との錯形成が共役系分子の集積化を促進するシステムを開発した。ペリレンの両端にグアニジウム基を導入した界面活性剤様分子**2**は

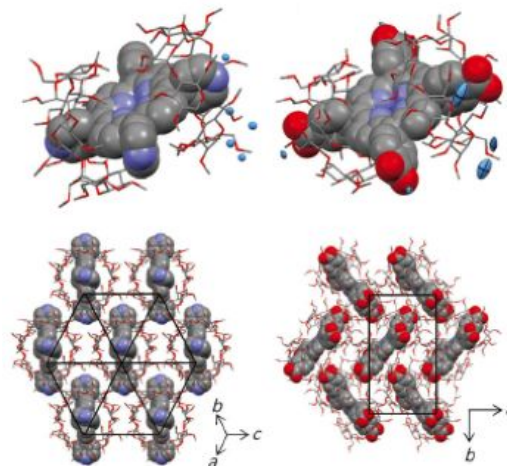


適度に水が混入したメタノールにおいて部分的に会合した溶液を形成するが、ここにヌクレオチド類を添加すると、リン酸部位とグアニジウム基間の静電相互作用による錯形成に伴って、**2** の会合が促進される。この課程は蛍光強度の減少として観測されるが、その強度の減少度合いから、この会合現象がリン酸基の数が多いヌクレオチドであるほど促進されることが明らかとなった。これはオリゴリン酸部位が複数の**2**を架橋するためと考えられる。

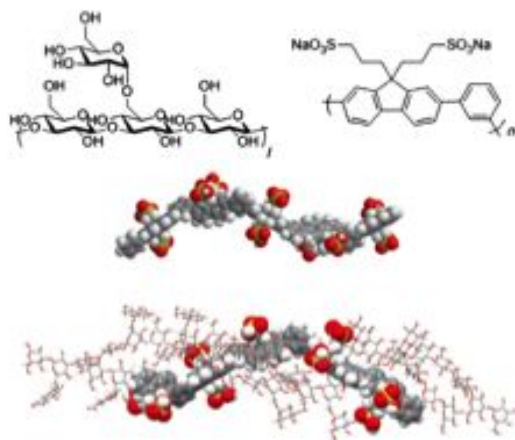


アントラセンにアミド結合を介してアルコキシ没食子酸骨格を導入した化合物**3**は飽和炭化水素系溶媒をゲル化するが、この超分子ゲルはチキソトロピー性を示さない熱可逆的な物理ゲルである。興味深いことに、**3**を光二量化して得られる構造異性体混合物**3-1**はチキソトロピー性を有する超分子ゲルを形成することが明らかとなった。走査型電子顕微鏡観察結果から、**3-1**は二次元的に集合したディスク状の一次会合体を形成し、これが経時的に積層する事で一次元的な超分子ファイバーを二次会合体として形成していることが明らかとなった。さらに、このゲルを物理的に破壊して得られるゾル中には二次会合体である超分子ファイバーが消失し、ディスク状の一次会合体が再形成していることが確認された。**3-1**が形成するゲルのチキソトロピー性は、フラレンをゲストとする事で制御することができた。フラレンはその球状の分子構造がアントラセン二量体が持つ湾曲した π 平面に良く適合しており、非極性の有機溶媒中で適度な強度の van der Waals 相互作用を形成することが、チキソトロピー性発現に有効に寄与したと考えられる。この成果は、本戦略がゲストの選択性を自己修復過程の差として読み出す新しいタイプのセンサとしての応用に繋がることを示している。

色素は天然において様々な重要な役割を担っており、これを人工系で模倣する為に、色素分子を対象としたホスト-ゲスト化学が盛んに進められてきた。しかし、色素をゲストとした包摂錯体に関する研究成果は多数報告されているにも関わらず、その包摂錯体の単結晶化技術は発展途上であり、錯体の構造解析や包摂錯体の単結晶の物性評価・機能化は未だ困難な研究課題である。今回、有機半導体開発における重要課題である電子系化合物の結晶化に関する新しい知見を得た。ポルフィリンのシクロデキストリン包摂錯体の単結晶の調製に成功したが、その中でシクロデキストリンの構造的自由度が重要な因子であることが明らかとなった。この色素包摂錯体の単結晶について、その構造特性と光化学特性を評価した。この結晶中でポルフィリンはモノマー的に存在するものの、それぞれの分子間距離が近いため、効率的にエネルギー移動を起こす事が可能であった。興味深いことに、この単結晶の発光特性には角度依存性が観測された。以上の成果は、包摂錯体の単結晶を得るための基礎的知見に留まらず、超分子化学的戦略に基づいた結晶性材料開発にも重要な知見を与えるものである。



続いて、シクロデキストリンが持つ分子包摂能を利用して、ポリロタキサン型の Tb^{III} 一次元ポリマーの開発に成功し、その詳細について蛍光測定円二色性スペクトル測定、および AFM 観察により検討した。このポリマーはモノマーとなる分子がシクロデキストリンに包摂されており、この包摂錯体を Tb^{III} が架橋することで形成している。興味深いことに、この一次元錯体には更なる添加物であるジカルボン酸誘導体の不斉を識別して、蛍光や CD スペクトルに変化を与えることが見出された。今回見出したポリロタキサン型一次元ポリマーの調製法は簡便であり、よって、更に多様な一次元ポリマーを超分子化学的に創製するための重要な知見である。今後、光学材料・磁性材料の開発や、超配向性ポリマー膜の開発が期待される。

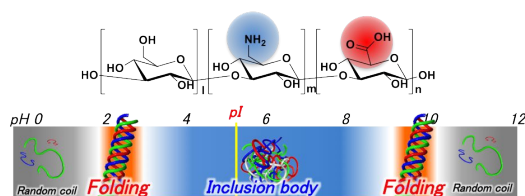


円偏光発光 (CPL) は次世代の光学技術への応用が期待され、近年盛んに研究が行われている。今回、ポリフルオレン誘導体の主鎖骨格に一般的なパラ位ではなくメタ位でのフェニレン結合を採用することで、らせん形成多糖であるシゾフィラン (SPG) との共らせん状複合体形成が可能となり、高効率な CPL 特性が発現することを見出した。ここで観測された CPL は、SPG のらせん構造中への包摂により孤立化されたポリフルオレン鎖が、らせん状コンフォメーションを採ることに起因している。また、複合体の構造として溶媒に分散可能な 1 次元状ナノワイヤを形成するなどの特長がある。以上のことから、本複合体は新たな 1 次元状ナノ材料としてだけでなく、分子集積化技術による 2 次元・3 次元の高次元組織化構造を構築するためのビルディングブロックとすることなどにより、新規な CPL 材料を開発するための新素材になると期待される。

そこで次に、側鎖に金属配位子である NTA を修飾した SPG を調製し、その蛍光色素錯体を利用した、新しい銀微粒子調製法を開発した。先行研究により SPG には環境応答性色素である 2,6-ANS が選択的に包摂されることが確認されている。そこで、2,6-ANS もしくはその構造異性体である 1,8-ANS 共存下で色素増感型光還元による銀微粒子の調製を行ったところ、2,6-ANS が SPG 誘導体に包摂される条件でのみ、効率的な銀のナノ微粒子が得られることが確認された。

このような包摂能を持つらせん性多糖を活用して、様々な機能性分子に対して超分子化学的に刺激応答性を付与する「刺激応答機能拡張モジュール」の開発を目指して、カードラン (CUR) の側鎖修飾による、刺激応答型高分子材料の開発を行った。

側鎖にアミノ基・カルボキシル基を導入した両性カードラン (AC) を開発した。この多糖の等電点は側鎖置換基の導入率に大きく依存し、有機合成的に調節可能であることが明らかとなった。興味深いことに AC の 3 重らせん構造形成・解離を pH 応答的に制御することに成功し、その応答領域は側鎖置換基の導入率・比により可変であ



った。AC とイオン性薬剤モデル分子との pH 応答的な複合・解離について検討したところ DNA および TAT ペプチド双方に対して、有効に機能することが確認された。さらに、カードランが本来持つ分子包摂能を活用することで、カーボンナノチューブの包摂や導電性高分子との共らせん錯体形成、環境応答性色素を利用した pH センサへの展開を図ることに成功した。以上の様に、両性カードランは様々な機能性分子に刺激応答性を簡便に付与できる刺激応答機能拡張モジュールとして有用であることが確認された。

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9件)

1. Bappaditya ROY, Takao NOGUCHI, Daisuke YOSHIHARA, Youichi TSUCHIYA, Arnab DAWN, Seiji SHINKAI; Nucleotide Sensing with a Perylene-Based Molecular Receptor via Amplified Fluorescence Quenching; *Organic & Biomolecular Chemistry*, 12, 561-565, (2014), DOI: 10.1039/c3ob41586d, 査読有
2. Tomohiro SHIRAKI, Youichi TSUCHIYA, Takao NOGUCHI, Shun-ichi TAMARU, Mozomu SUZUKI, Makoto TAGUCHI, Michiya FUJIKI, Seiji SHINKAI; Creation of Circularly Polarized Luminescence from an Achiral Polyfluorene Derivative through Complexation with Helix-Forming Polysaccharides: Importance of the meta-Linkage Chain for Helix Formation; *Chemistry- An Asian Journal*, 9, 218-222, (2014), DOI: 10.1002/asia.201301216, 査読有
3. Shun-ichi TAMARU, Daisuke TOKUNAGA, Kaori HORI, Sayaka MATSUDA, Seiji SHINKAI; Giant Amino Acids Designed on the Polysaccharide Scaffold and Their Protein-Like Structural Interconversion; *Organic & Biomolecular Chemistry*, 12, 815-822, (2014), DOI: 10.1039/c3ob41845f, 査読有
4. Youichi TSUCHIYA, Takao NOGUCHI, Daisuke YOSHIHARA, Tatsuhiro YAMAMOTO, Tomohiro SHIRAKI, Shun-ichi

- TAMARU, Seiji SHINKAI;
Dye-sensitized Preparation of Chiral Plasmonic Ag Nanoparticles on Helical Polysaccharides; *Supramolecular Chemistry*, 25, 748-755, (2013), DOI: 10.1080/10610278.2013.835049, 査読有
5. Daisuke YOSHIHARA, Youichi TSUCHIYA, Takao NOGUCHI, Tatsuhiro YAMAMOTO, Arnab DAWN, Seiji SHINKAI; Cyclodextrin-Assisted Synthesis of a Metallo-supramolecular Tb(III) Polymer and Its Fluorescence Properties and Chiral Recognition; *Chemistry- A European Journal*, 19, 15485-15488, (2013), DOI: 10.1002/chem.201302138, 査読有
 6. Youichi TSUCHIYA, Shuichi HARAGUCHI, Masashi OGAWA, Tomohiro SHIRAKI, Hidenobu KAKIMOTO, Osamu GOTOU, Takeshi YAMADA, Kenji OKUMOTO, Shuhei NAKATANI, Kei SAKANOE, Seiji SHINKAI; Fine Wettability Control Created by a Photochemical Combination Method for Inkjet Printing on Self-Assembled Monolayers; *Advanced Materials* 24, 968-972 (2012), DOI: 10.1002/adma.20110427, 査読有
 7. Youichi Tsuchiya, Tomohiro Shiraki, Takashi Matsumoto, Kouta Sugikawa, Kazuki Sada, Akihito Yamano, Seiji Shinkai; "Supramolecular Dye Inclusion Single Crystals Created from 2,3,6-Trimethyl-beta-cyclodextrin and Porphyrins; *Chemistry-A European Journal* 18, 456-465 (2012), DOI: 10.1002/chem.201102075, 査読有
 8. Adam A. Sobczuk, Youichi Tsuchiya, Tomohiro Shiraki, Shun-ichi Tamaru, Seiji Shinkai; Creation of Chiral Thixotropic Gels through a Crown-Ammonium Interaction and their Application to a Memory-Erasing Recycle System; *Chemistry-A European Journal* 18, 2832-2838 (2012), DOI: 10.1002/chem.201103249, 査読有
 9. Arnab Dawn, Tomohiro Shiraki, Hiroshi Ichikawa, Akihiko Takada, Yoshiaki Takahashi, Youichi Tsuchiya, Le Thi Ngoc Lien, Seiji Shinkai; Stereochemistry-Dependent, Mechanoresponsive Supramolecular Host Assemblies for Fullerenes: A Guest-Induced Enhancement of Thixotropy; *Journal of the American Chemical Society*, 125, 2161-2171 (2012), DOI: 10.1021/ja211032m, 査読有
- [学会発表](計 24 件)
1. 堀華織,石田拓己, 田丸俊一, 新海征治, 側鎖修飾カードランの自己組織化挙動, 日本化学会第 94 春期年会, 2014, 3/27-30, 名古屋大学, 名古屋
 2. 本崎弥夜美, 田丸俊一, 新海征治, らせん性半人工分岐多糖の開発とその自己組織化挙動, 日本化学会第 94 春期年会, 2014, 3/27-30, 名古屋大学, 名古屋
 3. 野口誉夫, 新海征治, 環形成による分子運動差を利用するジカルボン酸の非線形型蛍光検出, 日本化学会第 94 春期年会, 2014, 3/27-30, 名古屋大学, 名古屋
 4. 堀華織, 田丸俊一, 新海征治, 側鎖修飾カードランの自己組織化挙動, 高分子学会支部特別講演会, 2013, 12/15, 鹿児島大学, 鹿児島
 5. Kaori Hori, Shun-ichi TAMARU, Seiji SHINKAI, Self-assembling properties of semi-artificial curdlan derivatives, The 26th International Symposium on Chemical Engineering, 2013, 12/6-8, Bexco, Busan
 6. Seiji SHINKAI, Compensation Breaking Is the Source of Widely Spreading Research Targets, *Chemonostics: Chemical Receptors in the Development of Simple Diagnostic Devices*, 2013, 11/28, University of Bath, Bath
 7. Shun-ichi TAMARU, Seiji SHINKAI, Giant amino acids designed on the polysaccharide scaffold and their protein-like structural interconversion, *New Trends of Nano- or Bio-materials Design in Supramolecular Chemistry*, 2013, 9/21-22, 九州大学, 福岡
 8. 土屋陽一, 新海征治, シクロデキストリン-ポルフィリン包接錯体結晶の結晶構造および光機能解析, 第 30 回シクロデキストリンシンポジウム, 2013, 9/11-12, 熊本大学, 熊本
 9. Daisuke YOSHIHARA, Youichi TSUCHIYA, Takao NOGUCHI, Tatsuhiro YAMAMOTO, Arnab DAWN, Seiji SHINKAI, Construction, Fluorescence Properties and Chiral Recognition of Polyrotaxane Type Metallo-supramolecular Tb(III) Polymer, 大津会議合同研究発表会, 2013, 9/3-4, 大津プリンスホテル, 大津
 10. 堀華織, 田丸俊一, 新海征治, 側鎖修飾カードランの自己組織化挙動, 第 50 回化学関連支部合同九州大会, 2013, 7/6, 北九州国際会議場, 北九州
 11. Takao NOGUCHI, Seiji SHINKAI,

- Self-Assembly as a Tool for Fluorescence Sensing of ATP, International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, 2013, 6/7-11, Indiana University, Arlington
12. Daisuke YOSHIHARA, Youichi TSUCHIYA, Takao NOGUCHI, Tatsuhiro YAMAMOTO, Arnab DAWN, Seiji SHINKAI, Construction, Fluorescent Property and Chiral Recognition of Polytaxane Type Metallosupramolecular Tb(III) Polymer, International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, 2013, 6/7-11, Indiana University, Arlington
 13. 堀華織, 田丸俊一, 新海征治, 側鎖修飾カードランの自己組織化挙動, 日本化学会第93春季年会, 2013, 3/22-25, 立命館大学, 草津
 14. 片山理沙, 田丸俊一, 新海征治, 水/イオン液体界面を利用した自己組織化, 日本化学会第93春季年会, 2013, 3/22-25, 立命館大学, 草津
 15. 田丸俊一, 新海征治, らせん性多糖の側鎖修飾による機能化, 日本化学会第93春季年会, 2013.3/22-25, 立命館大学, 草津
 16. Seiji SHINKAI, Dynamic Polymer-Polymer Recognition Inspired by Helix-forming Polysaccharides, MANA International Symposium, 2013, 2/27-3/1, つくば国際会議場, 筑波
 17. 田丸俊一, 新海征治, 自己組織化に基づく階層性超構造の構築, 第61回高分子討論会, 2012, 9/19-21, 名古屋工業大学, 名古屋
 18. 田丸俊一, Self-assembly strategies for the construction of a hierarchical superstructure, The 2nd SOJO-UTP Joint Seminar on NANO&BIO RESEARCH, 2012, 8/29, UTP, Malaysia
 19. 平尾みなみ, 田丸俊一, 新海征治, 界面重合反応を利用した機能性二次元高分子膜の研究開発, 第49回化学関連支部合同九州大会, 2012, 6/30, 北九州国際会議場, 北九州
 20. Seiji SHINKAI, Dynamic Molecules Combined with Recognition Systems-Bio-inspired or Serendipity-inspired-, 第9回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2012, 5/26-27, 北海道大学, 札幌
 21. 土屋陽一, 白木智丈, 松本孝史, 杉川幸太, 佐田和己, 山野昭人, 新海征治, バイオミメティック包接複合体の単結晶, 日本化学会第92春季年会, 2012, 3/25-28, 慶應義塾大学, 横浜
 22. 山本竜広, 土屋陽一, 新海征治, 色素包

接錯体結晶-新しい非会合性色素配向材料-, 第11回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議. 2012, 2/15-17, 東京ビッグサイト, 東京

23. Adam A.SOBCZUK, Shun-ichi TAMARU, Seiji SHINKAI, Development of stimuli-responsive supramolecular gel based on oligothiophene derivative, 60th SPSJ Annual Meeting (international session). 2012, 1/9-12, 大阪国際会議場, 大阪
24. Tomohiro SHIRAKI, Arnab DAWN, Youichi TSUCHIYA, Seiji SHINKAI, One-dimensional Nanowires of Conjugated Polymers and Carbon Nanotubes Functionalized by Helical Polysaccharide Wrapping, 2nd Molecular Materials Meeting. 2012, 1/9-12, 大阪国際会議場, 大阪

〔その他〕

九州先端科学技術研究所 (ISIT) ナノテク研究室ホームページ

<http://www.isit.or.jp/lab4/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

新海 征治 (SHINKAI, Seiji)

崇城大学・工学部・教授

研究者番号: 20038045

(2) 研究分担者

田丸 俊一 (TAMARU, Shun-ichi)

崇城大学・工学部・准教授

研究者番号: 10454951

土屋 陽一 (TSUCHIYA, Youichi)

公益財団法人九州先端科学技術研究所・

ナノテク研究室・研究員

研究者番号: 105172121