

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20750097

研究課題名(和文) 機能性有機バルク材料としての超分子/高分子ハイブリッド

研究課題名(英文) Functional Supramolecular/Macromolecular Hybrid Materials

研究代表者

杉安 和憲 (SUGIYASU KAZUNORI)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ有機センター・主任研究員

研究者番号：80469759

研究成果の概要(和文)：「超分子/高分子ハイブリッド材料」という新材料の創出を狙って、有機合成、高分子合成、およびそのフィルム材料化などを行った。超分子構造を高分子ネットワーク中に組み入れることによって、(1) 光・電子機能性フィルムや(2) 力学応答光捕集システムなど超分子の高機能性を付与した高分子材料の創製に成功した。

研究成果の概要(英文)：We have designed and fabricated “supramolecular/macromolecular hybrid materials”. We have succeeded in creating, for examples, (1) optoelectronic functional films and (2) mechano-responsive light-harvesting systems by means of the hybridization between supramolecular functions and polymeric networks.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：機能性高分子、超分子集合体

## 1. 研究開始当初の背景

超分子集合体は、(1) 可逆的重合によって生成するため、リサイクルが可能、刺激応答性を付与できる、(2) 非共有結合の方向、数、種類を事前プログラムすることによって、材料の特性、機能を制御できる、(3) 繊維状、チューブ状、球状、らせん状などナノスケールの超構造体を設計することができる、等、既存の共有結合性高分子にはなかった興味深い特徴を有する。近年では、カーボンナノチューブのような構造、機能を有した超分子集合体が報告されており (Aida *et. al.*, *Science* 2004)、ナ

ノテクノロジーの観点から非常に注目を集めている。すなわち、国内外における研究動向としては、これら超分子集合体をナノスケールの部品(ナノワイヤ、ナノリアクター等)としてとらえた研究が活発に行われている。一方で、このような超分子集合体をバルク材料として応用しようという研究は数少ない。その理由として、超分子集合体の材料としての“脆さ”があげられる。例えば、このような超分子集合体が、有機溶媒をゲル化し、興味深い機能を発現することが報告されているが(申請者らによる総説として、Sugiyasu *et. al.*, *J. Synth.*

Org. Chem. Jpn., 2005, Fig. 3)、共有結合性高分子ゲルに比べ安定性が低く、バルク材料としての取り扱いが難しいため実用的材料には至っていない。

申請者はこのような背景から、超分子集合体を共有結合性高分子のように「材料」として扱うための方法論の重要性とその将来性に着目した。そのため「超分子/高分子ハイブリッド材料」という新しい材料設計概念を提案した。

## 2. 研究の目的

本研究は、超分子集合体と高分子を複合化することにより（超分子/高分子ハイブリッド）、超分子集合体を加工するための方法論を確立し、既存の高分子材料に置き換わる機能性有機材料を開発することを目的とする。特に、超分子集合体由来した光・電気化学的機能や、優れた機械的強度を有した新しいバルク有機材料の創製を行なう。

## 3. 研究の方法

本研究目的を達成するために、以下に示す通り3段階の研究を計画した。

### (1) 成形、加工ができる超分子集合体のための分子設計指針の確立

超分子の有機合成 → 超分子集合体の評価（スペクトル的手法、顕微鏡観察、X線回折） → 超分子集合体のバルク特性の評価（融点、ガラス転移温度、粘弾性、引張特性）。

### (2) 超分子集合体を成形および加工するための方法の探索と物性の測定・制御

剪断、紡糸など古典的な加工方法、および電場、磁場等を用いた新しい方法の開拓。

### (3) 得られた材料の機能性マテリアルへの展開：本プロジェクトの有用性の実証

（上記（1）、（2）で得られた知見をもとに）強化プラスチック材料（粘弾性、引張特性）や、光・電気化学的に高機能な有機材料（異方的発光特性、導電性）の創製。

上記の研究当初の計画に加え、研究期間中に派生した分子設計指針から、下記の2つの研究方針を追加・遂行した。

### (4) 電界重合による電極の修飾

超分子化学に基づいたモノマー分子の合成および電界重合による薄膜材料化。

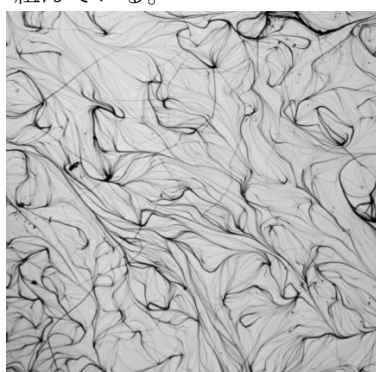
### (5) 特殊構造導電性高分子の合成

超分子化学に基づいたモノマー分子の合成およびポリマー化。導電性高分子の分子間相互作用の制御。ポリチオフェン1本のホール移動度測定。

## 4. 研究成果

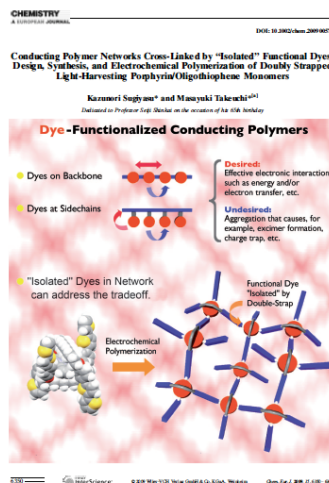
### (1) [論文・学会未発表]

超分子集合体を形成する分子として、ポプフィリンを基体とし、水素結合部位を有する化合物を合成した。この分子は、有機溶媒中で1次元繊維状集合体を形成した（下図は透過型電子顕微鏡写真）。種々スペクトル的手法や顕微鏡観察によって、超分子集合体の構造解析を行った。この分子を基盤として、超分子/高分子ハイブリッド材料の合成に取り組んでいる。



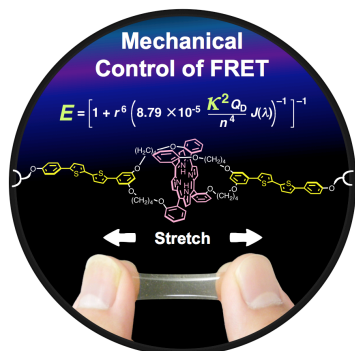
### (2) [Chem. Eur. J., 2009]

前述した分子の合成法を改良することによって、超分子構造を内包した高分子ネットワーク構造の合成に成功した。電気化学的重合法によって、電極上に超分子/高分子ハイブリッドフィルムを作製することができた。ここでいう高分子はポリチオフェン骨格を有しており、光・電子機能性のバルク材料として、有機薄膜太陽電池などへの応用が期待できる。本成果は、論文の中表紙にハイライトされた。



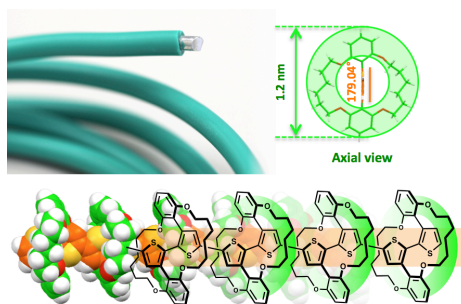
(3) [Bull. Chem. Soc. Jpn., 2011]

高分子ネットワークに PDMS エラストマーを用いることによって、力学的に分子機能を制御できる超分子/高分子ハイブリッド材料の創製に成功した。「手で引っ張る」という巨視的な入力で、蛍光共鳴エネルギー移動の効率という分子レベルの機能を制御できた。Selected Papers に選出された。また、共同研究者の大城宗一郎君は、環太平洋国際会議でベストプレゼンテーション賞を受賞（採択率 2% の難関）し、国際的に高い評価を得た。



(4) [J. Am. Chem. Soc., 2010]

3次元的に精密設計されたチオフェンモノマーの合成とそのポリマー化を行った。ポリチオフェン鎖 1 本が絶縁層によって覆われており「分子電気コード」のような構造を有し、その物性に興味を持たれる。本材料を用いることによって、まっすぐなポリチオフェン 1 本のホール移動度を世界で初めて測定することに成功した。Nature Asia Materials, C&E News, SYNFACTS, Noteworthy Chemistry など多くのメディアにハイライトされ、国内外で大きな注目を集めた。



まとめ

以上のように、超分子化学的に設計された機能性分子を高分子材料とハイブリッド化することによって、非常に興味深い材料の創製が可能となりつつある。得られた成果を足がかりとして、さらなる研究の進展が期待できる。

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)

- 1) S. Ogi, K. Sugiyasu\*, M. Takeuchi\*  
“Synthesis of a Doubly Strapped Light-Harvesting Porphyrin Bearing Energy Donor Molecules Hanging on to the Straps: An Attempt toward Macroscopic Control over Molecular Conformation that Affects the Efficiency of Fluorescence Resonance Energy Transfer”

Bull. Chem. Soc. Jpn., 2011, 84, 40.

査読有

- 2) K. Sugiyasu\*, Y. Honsho, R. M. Harrison, A. Sato, T. Yasuda, S. Seki, M. Takeuchi\*  
“A Self-Threading Polythiophene: Defect-Free Insulated Molecular Wires Endowed with Long Effective Conjugation Length”

J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 14754.

査読有

- 3) K. Sugiyasu\*, M. Takeuchi\*  
“Conducting Polymer Networks Cross-Linked by “Isolated” Functional Dyes: Design, Synthesis, and Electrochemical Polymerization of Doubly Strapped Light-Harvesting Porphyrin/Oligothiophene Monomers”

Chem. Eur. J., 2009, 15, 6350.

査読有

[学会発表] (計 6 件)

- 1) K. Sugiyasu\*, M. Takeuchi\*  
“Self-Threading Polythiophene: Defect-Free Insulated Molecular Wires Endowed with Long Effective Conjugation Length” (高島)

Pacificchem, Hawaii (2010年12月19日)

- 2) 杉安和憲\*, 大内祐輝, 本庄義人, 関修平, 竹内正之\*  
“自己貫通ポリチオフェン” (口頭)

第 5 9 回高分子討論会, 北海道大学 (2010年9月15日)

- 3) K. Sugiyasu\*, Y. Ouchi, M. Takeuchi\*  
“Space Design around Conducting Polymers” (口頭)

International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Kyoto (2010年7月5日)

- 4) 杉安和憲\*, 竹内正之\*  
“自己貫通ポリチオフェン” (口頭)

日本化学会第 9 0 春季年会, 近畿大学 (2010年3月26日)

- 5) K. Sugiyasu\*, M. Takeuchi\*  
“Isolated Functional Molecules in Conjugated Polymers” (口頭)

1<sup>st</sup> Federation of Asian Polymer Societies Polymer Congress, Nagoya (2009年10月22日)

6) **K. Sugiyasu\***, M. Takeuchi\*

“Polythiophene Networks Cross-Linked by  
“Isolated” Functional Dyes: Design, Synthesis,  
and Electrochemical Polymerization of Doubly  
Strapped Light-Harvesting Porphyrin/  
Oligothiophene Monomers” (ポスター)

13<sup>th</sup> International IUPAC Conference on  
Polymers and Organic Chemistry, Montreal  
(2009年7月5日)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：導電性モノマーとそのポリマー又はオリゴマーおよび

発明者：杉安和憲、竹内正之、大内祐輝、ライアンエムハリソン

権利者：独立行政法人物質・材料研究機構

種類：

番号：特願 2009-178991

出願年月日：2009年7月31日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

(1) 有機材料グループ

<http://www.nims.go.jp/macromol/>

(2) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2011**, *84*, **40** への  
オープンアクセス

[http://www.jstage.jst.go.jp/article/bcsj/84/1/40/\\_pdf/-char/ja/](http://www.jstage.jst.go.jp/article/bcsj/84/1/40/_pdf/-char/ja/)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉安 和憲 (SUGIYASU KAZUNORI)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ有機センター・主任研究員

研究者番号：80469759

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし