

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：14301

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2012～2016

課題番号：24102014

研究課題名(和文) 元素ブロック高分子材料の分子設計と電子物性の探索

研究課題名(英文) Molecular Design and Research of the Electronic Properties of Polymers Based on Element-Blocks

研究代表者

田中 一義(TANAKA, KAZUYOSHI)

京都大学・福井謙一記念研究センター・研究員

研究者番号：90155119

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,500,000円

研究成果の概要(和文)：本領域における班内連携、他班との連携のすべてを視野に入れながら、元素ブロック高分子材料に対する理論化学的シミュレーション解析を行い、電子状態を始めとした必要な情報と知見を供することを目的とした。

特に分子軌道計算及び結晶軌道計算を用いて基本的な電子状態の解析とともに、種々の外場に応じて現れる電子物性・機能の探索と予測により、この新学術領域研究に対して理論面からの積極的な支援を行うことができた。研究成果については国際的学術誌や国内の有力学会誌へ発表し、領域内外のシンポジウム等に参加することによって、元素ブロック高分子の有効性・価値について、広く社会・若い研究者に向けた発信を行うこともできた。

研究成果の概要(英文)：Simulation based on the theoretical chemistry was performed with respect to polymers containing element blocks and information on the electronic structures of those was afforded for the intragroup and intergroup collaborations throughout this Scientific Research on Innovative Areas. Analyses of the fundamental electronic states have been successfully carried on with the use of both molecular orbital and crystal orbital calculations and search and conjecture on electronic property and function have been effectively attempted as well. By doing these, active assistance has been provided with from the theoretical aspects for the whole researches on creation of polymer materials containing elemental blocks as well.

研究分野：物理化学

キーワード：電子状態 電子物性 高分子 量子化学 理論化学 計算化学 量子機能材料

## 1. 研究開始当初の背景

研究開始当初においては、いわゆる元素戦略を掲げた材料開発研究が多く開始されていた。そのなかでは個々の特異元素をとりあげた触媒開発、特異な固体物性を示す無機材料へのエレメント採用、また異種元素含有化学などが進展していたが、最も重要な材料の一つである高分子材料では、必ずしもそのことを基軸とする本格的な展開は見られていなかった。国内外においては特色ある電子物性をもつ高分子材料の合成開発は少なからず行われていたが、一方でこれを理論・実験の両面から検証しながら推進する総合的開発はほとんど見られないという状況であった。したがって、本新学術研究領域の中にあつて、本研究ではこの当時の趨勢に鑑み、元素ブロック高分子材料として多彩な元素を包含させながら特色ある高次構造を発現させることによって、新奇で有用な電気特性・磁気特性・光学特性を示す電子物性を引き出すことが必要な課題であると考えた。また本領域の研究全体を効率的に推進するためには、堅固な量子力学的原理に基づく信頼性の高い理論化学的シミュレーション・解析による分子設計や物性の解明が不可欠であるとの考えに至った。

## 2. 研究の目的

異種元素の存在は、分子系全体に対して大きな化学的・物性的影響を及ぼすことが明らかであり、異種元素を効果的・系統的に元素ブロックの形で組み込んだ高分子群の開発は、所望の高分子機能、特に新奇な電子物性を引き出すうえできわめて有効であると考えられる。すなわち異種元素を含む低分子化合物から元素ブロック高分子材料に移行することにより、特色ある空間的配置や相互作用を通して有為な機能素子に至る材料群を創出できる可能性が充分期待できる。これらの具体的な状況を正確に把握しつつ、元素ブロックとしての積極的な活用を図り、多様な機能を持つ高分子材料の実現にとっての根幹的な戦略を与えることを目的とした。同時に本研究では研究期間全体を通じて、本領域における班内連携、他班との連携、さらに公募研究者との連携のすべてを視野に入れながら、元素ブロック高分子材料に対する理論化学的シミュレーション解析を行い、電子状態を始めとした必要な情報と知見を供することも目的とした。具体的には、分子軌道計算および結晶軌道計算を中軸にした基本的な電子状態の解析を行うとともに、電場、磁場、電磁場など種々の外場に応じて現れる電子物性・機能の探索と予測を行うことにより、元素ブロック高分子材料創製研究に対して理論面からの積極的な支援を行うことを行った。これらの研究成果については、国際的学術誌への発表はもとより、領域内外で開催されるシンポジウムほか各種媒体にも参加することによって、元素ブロック高分子の有

効性や価値について若い研究者、さらに広くアウトリーチ活動として社会に向けた発信も積極的に行うこととした。

## 3. 研究の方法

本研究では、高分子の元素ブロックとなる分子クラスターおよび特異な単位セルを持つ高分子の電子状態を解析し、有用な電子物性、光学物性、磁気物性などを解析・設計することを主な目的としており、これらの実施のための計算用ソフトウェアである Gaussian06 パッケージを用いて、問題に応じて適切な基底関数を選択した。特に分子クラスターについては密度汎関数理論(Density Functional Theory : DFT)に基づく分子軌道法、また高分子については周期的境界条件を課した DFT に基づく結晶軌道法を用いた。原子の正味電荷解析については Natural Population Analysis (NPA)法を、また原子間の結合次数解析については Natural Bond Order (NBO)法をそれぞれ用いた。また一部では、独自に開発した計算解析ソフトも使用した。さらに一部実験的な研究も行った。

## 4. 研究成果

(1) ホウ素原子を含むカルボランブロックを含む新規な  $\pi$  共役高分子の電子状態の制御についての理論的設計を行った。具体的には図 1 のように、(a)カルボランを含まない原型高分子であるポリ (*p*-フェニレンエチニレン) (PPE)、(b) *o*-カルボランが PPE のフェニレン骨格と融合した高分子、および(c) *p*-カルボランが PPE 主鎖内に挿入された、3 通りの無限長のモデル高分子を考えてその結晶軌道解析を行った。PPE に比較して (b)では  $\pi$  共役系の電子親和性が向上し、また(c)では  $\pi$  共役性の分断が見られることが明らかになった。これはカルボランブロックを含む新規な  $\pi$  共役高分子の導電性に関する電子物性についての興味深い知見を与えるものである。

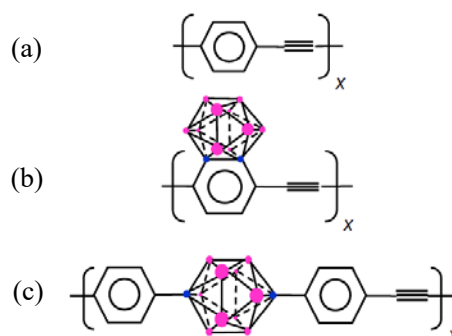


図1 考察したモデル高分子。(a)PPE、(b)*o*-カルボランを含むもの、および(c)*p*-カルボランを含むもの

(2)  $\pi$  電子系元素ブロック高分子の一環として、図 2 (a)のようなジシラノピチオフェン(DSBT)とベンゾチアジアゾール(BT)を単位セルに含む高分子(pDSBT-BT)が合成されており、これを用いるヘテロ接合型の太陽電池

作製が試みられている。この太陽電池デバイスは変換効率 6.38 %を示し、図 2 (b)のようなジチエノシロール(DTS)と BT に基づく高分子 (pDTS-BT)に基づく同デバイスの効率 5.1 % ①を凌駕している。これらの高分子の特性について明らかにするための理論的解析を行った。その結果、いずれの高分子でも厳密な意味での  $\pi$  共役性は消えるものの擬  $\pi$  的な HO, LU バンド構造は存在することが分かった。また pDSBT-BT と pDTS-BT のバンド構造は図 3 のようになり、バンドギャップ値はそれぞれ 2.5816 eV および 1.9850 eV であって前者がよりワイドギャップとなることが明らかである。この結果と単位セル構造における共平面性からの著しいずれの存在が pDSBT-BT の太陽電池特性に反映されることを結論した。

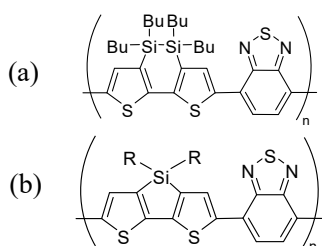


図 2 (a) pDSBT-BT と (b) pDTS-BT

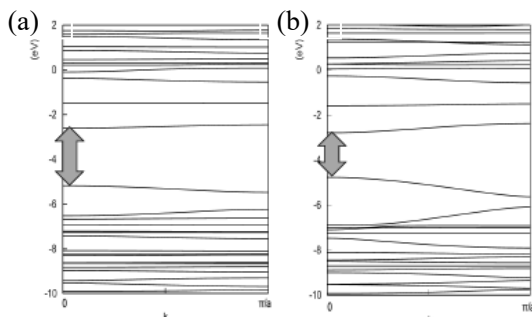


図 3 (a) pDSBT-BT と (b) pDTS-BT のバンド構造。矢印はバンドギャップを示す

(3) カゴ型オクタシルセスキオキサン ( $\text{RSiO}_{1.5}$ )<sub>8</sub> (図 4 (a))は Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)とも呼ばれ、元素ブロック高分子における有用なブロックとなる。POSS 分子は図 4 (b)に示すように、カゴ内部に広がる全対称的な ( $A_{1g}$ ) 球状の最低空分子軌道(LUMO)を持つことが分かっており②、このような特徴を持つ POSS の LUMO に余剰電子を収容した POSS アニオン、特に POSS アニオンのオリゴマーのスピ特性は興味深い。本研究では二つのメチレン基を介して接続した POSS 分子オリゴマーをアニオン化させることを考えて、POSS 分子を構成単位とする高分子磁性体に向けた理論的設計を行った。これによって、POSS 2 量体ジアニオンにおける spin 相関が反磁性的<反強磁性的<強磁性的の順に優位となることが結論できた。POSS ケージ以外の部分には、ほとんど spin 密度が存在しない。従って、さらにこの 2 量体を延長して得られる POSS

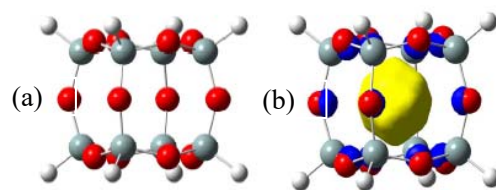


図 4 (a)POSS の分子構造、および(b)その LUMO。この LUMO は全対称的で、カゴの内部に広がっている

アニオンを含む一次元的および二次元的な高分子が示す spin 相関を調べることは高分子磁性体の設計上重要であると指摘した。

(4) 有機 EL 素子(OLED)の発光メカニズムには大きく分けて、 $S_1 \rightarrow S_0$  遷移を利用する蛍光発光、 $T_1 \rightarrow S_0$  遷移を利用するリン光発光、および  $S_1 \rightarrow S_0$  遷移に加えて  $T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$  遷移すなわち熱活性型遅延蛍光 (TADF)がある。本研究ではこれに向けた分子ブロックの設計を行った。まず TADF 発現のための分子設計の条件 3 つを導出し、それらをすべて満たすような分子 9-(4-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl)-9'-phenyl-9H,9'H-3,3'-bicarbazole (BCzT) (図 5)を新規に設計した。右側のトリアジン環はかなり捻じれており、これによって  $S_1$  状態と  $T_1$  状態とのエネルギー差を低減することができた (実験値は 0.29-0.33 eV)。一方で  $S_0 \rightarrow S_1$  状態間の遷移双極子モーメントの増加を図ることにより  $S_1$  からの無輻射遷移は低減できる。またこの分子は分子内電荷移動を起こしやすい構造になっており、左側のカルbazol部分ドナー、右側のトリアジン環がアクセプターとなっている。この分子を実際に合成し、ホスト材として bis(2-(diphenylphosphino)phenyl) ether oxide (DPEPO)を用いた OLED を作製して 483 nm 発光の外部量子効率を測定した。結果として、従来の限界値とされる 5-7.5 % の 3-4 倍である 21.7 % の値を達成した。460 nm の化学発光 (387 nm 励起) の蛍光量子収率は 300 K において 95.6 % に達した。

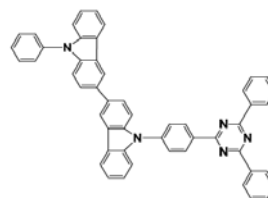


図 5 本研究で設計した BCzT

(5) 比較的自由に電子を収容あるいは放出できる機能を持つ材料として電子化物がある。これは電子親和力が適度に大きいことなど電子の授受に対する柔軟な電子物性を有することや、具体的な電子の収容サイトを持つ必要性がある。したがって電子化物としての

機能を備えたソフトマテリアルを得るためには、電子を安定に補足しうる無機元素ブロックが必要となる。本研究ではこのための無機元素ブロックとなりうるカゴ型分子として、(3)の POSS に加えて図6の  $As_4S_6$  および  $[HPO_3BH]_4$  (POB と略) を提案し、それらの電子捕捉能を検討した。これらの分子の直径は  $5 \text{ \AA}$  程度である。本研究から  $As_4S_6$  と POB では少なくとも1個の余剰電子を安定的に捕捉すると予測できた。またこれらのモノアニオンは中性状態よりも安定であることも分かった。したがって図7に示すように適当な置換基をつけて高分子鎖に組み込むことができれば、磁性、誘電性、あるいは特徴的な光物性など種々の機能を持つ安定なソフトマテリアル電子化物の作製が可能になると期待できる。

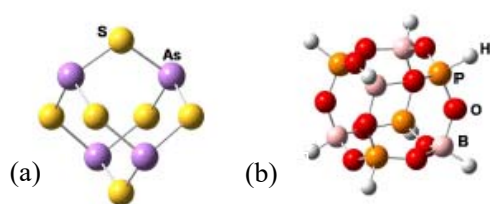


図6 カゴ状構造をもつ(a)  $As_4S_6$  および(b) POB 分子

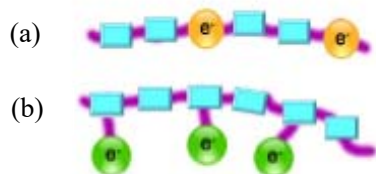


図7  $As_4S_6$  アニオンあるいは POB アニオンを含む高分子鎖で作られるソフトマテリアルとしての電子化物。(a) 主鎖中に含むものおよび(b) 側鎖中に含むもの

#### <引用文献>

- ① J. Hou 他、*J. Am. Chem. Soc.*、130 巻、2008、16144-16145
- ② R. M. Laine 他、*J. Am. Chem. Soc.*、132 巻、2010、3708-3722

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計50件)

- ① J. Zapico, M. Shirai, R. Sugiura, N. Idota, H. Fueno, K. Tanaka, and Y. Sugahara, Borophosphonate Cages as Element-blocks: Ab Initio Calculation of the Electronic Structure of a Simple Borophosphonate,  $[HPO_3BH]_4$ , and Synthesis of Two Novel Borophosphonate Cages with Polymerizable Groups, *Chem. Lett.*、査読有、46 巻、2017、181-184  
DOI: 10.1246/cl.160913
- ② Y. Matsumura, M. Ishidoshiro, Y. Irie, H.

Imoto, K. Naka, K. Tanaka, S. Inagi, and I. Tomita, Arsole-Containing  $\pi$ -Conjugated Polymer by the Post-Element-Transformation Technique, *Angew. Chem. Int. Ed.*、査読有、55 巻、2016、1-5

<http://dx.doi.org/10.1002/anie.201608404>

③ H. Watanabe, M. Hirose, K. Tanaka, K. Tanaka, and Y. Chujo, Color Tuning of Alternating Conjugated Polymers Composed of Pentaazaphenanthrene by Modulating Their Unique Electronic Structures Involving Isolated-LUMOs, *Polym. Chem.*、査読有、7 巻、2016、3674-3680

DOI: 10.1039/c6py00685j

④ D. Sakamaki, S. Yano, T. Kobashi, S. Seki, T. Kurahashi, S. Matsubara, A. Ito, and K. Tanaka, A Triphenylamine with Two Phenoxy Radicals Having Unusual Bonding Patterns and a Closed-Shell Electronic State, *Angew. Chem. Int. Ed.*、査読有、54 巻、2015、8267-8270

<http://dx.doi.org/10.1002/anie.201502949>

⑤ K. Shizu, M. Uejima, H. Nomura, T. Sato, K. Tanaka, H. Kaji, and C. Adachi, Enhanced Electroluminescence from a Thermally Activated Delayed-Fluorescence Emitter by Suppressing Nonradiative Decay, *Phys. Rev. Appl.*、査読有、3 巻、2015、014001 1-7

DOI: 10.1103/PhysRevApplied.3.014001

[学会発表] (計93件)

- ① K. Tanaka, Dawn of Electronic-Structure Study of CNT and Its Relatives, CNT25、2016年11月17日、東京工業大学(東京都・目黒区)
- ② 田中 一義、計算科学に基づく高分子材料設計、第64回高分子討論会、2015年9月15日、東北大学(宮城県・仙台市)
- ③ K. Tanaka, Vibronic Interaction Analysis and Its Application to Molecular Electronics, World Networking of Frontier Scientist Workshop (WNFSW)、2012年12月27日、Seoul (Korea)

[図書] (計5件)

- ① 田中 一義、笹野 博之、シーエムシー、元素ブロック材料の基礎と実用化のための理論化学、2015、262-270
- ② 田中 一義、飯島 澄男 編、Elsevier Science, Carbon Nanotubes and Graphene、2014、458
- ③ 田中 一義、化学同人、統計力学入門 化学の視点から、2014、280

[その他]

アウトリーチ活動情報

- ① 日本化学会秋季事業 第6回CSJ化学フェスタ2016 特別企画における講演「元素ブロック設計のための計算化学とその事例」、一般対象、タワーホール船堀(東京都・江戸川区)、2016年11月15日

② 平成 27 年度 (第 31 回) 新材料・新技術  
利用研究会における講演「導電性高分子」、  
企業研究者対象、(一財)生産開発科学研究  
所(京都府・京都市)、2016 年 3 月 8 日

③ 京都グリーンケミカル・ネットワーク人  
材育成事業における講演「企業研究者のため  
の計算化学」、企業研究者対象、京都市成長  
産業創造センター(京都府・京都市)、2015  
年 12 月 17 日

④ 元素ブロック第 1 回産官学連携シンポジ  
ウムにおける講演「企業研究で役に立つ計算  
科学」大阪市工業研究所(大阪府・大阪市)、  
産官学の研究者対象、2013 年 12 月 12 日

⑤ 導電性高分子についての出張講義および  
実験指導、京都府立嵯峨野高校(受講生 25  
名)(京都府・京都市)、2012 年 10 月 25 日お  
よび 11 月 15 日

⑥ 京都府立嵯峨野高校生(7 名)の研究室  
訪問と ESR 測定の体験実習、京都大学桂キ  
ャンパス(京都府・京都市)、2012 年 8 月 1 日

ホームページ

<http://www.fukui.kyoto-u.ac.jp/>

<http://element-block.org/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田中 一義(TANAKA, Kazuyoshi)  
京都大学・福井謙一記念研究センター・  
研究員  
研究者番号：9 0 1 5 5 1 1 9

### (2) 研究分担者

笛野 博之(FUENO, Hiroyuki)  
京都大学・工学研究科・助教  
研究者番号：3 0 2 1 2 1 7 9