

令和元年6月4日現在

機関番号：11301

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2014～2018

課題番号：26102007

研究課題名(和文)強誘電性・強弾性機能の発現を目指したソフト造形システム

研究課題名(英文)Soft pi-figuration system toward ferroelectric and ferroelastic functions

研究代表者

芥川 智行(Akutagawa, Tomoyuki)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：60271631

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 84,100,000円

研究成果の概要(和文)：機能性π電子化合物に着目し、強誘電性・強弾性・発光性・電子伝導性などの機能に着目し、ダイナミックまたはエラスティックな性質を有する分子集合体を設計した。プロトン移動、イオン変位や分子回転および反転は、イオン伝導、発光クロミズムや双極子反転を実現し、動的な分子集合体を舞台とした新しい物性化学のフィールドを実現した。ピレン誘導体の発光性強誘電体、ヘリセン誘導体が形成する2次元水素結合系の優れた強誘電体パラメータおよびボウル反転型チアスマネン誘導体のボウル反転型強誘電スイッチング、分子性結晶の強弾性ヒステリシスの測定とそのメカニズムの解明などを研究期間内に実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

導電性・磁性や発光性などの従来の物性化学の舞台は静的な分子集合体であったのに対して、プロトン移動・イオン変位・分子回転などの動的な分子集合体構造を舞台とした物性化学を研究対象とする事を可能とした点は、物理化学および有機材料科学の観点から学術的な意義がきわめて高いと言える。その様な視点から高感度分子センシング材料や強弾性材料などが創製可能となり、軽量でフレキシブルな有機エレクトロニクスや次世代有機メカトロニクス材料の創製の観点から、今後のさらなる進展が社会的意義として期待できる。

研究成果の概要(英文)：Functional organic pi-molecules can form one of the interesting molecular assembly structures, showing ferroelectricity, ferroelasticity, emission, and electrical transport properties. In the present project, we focused on dynamic and elastic molecular assembly structures, where the proton transfer, ionic displacement, molecular rotation, and inversion realized the fluorescent chromism and dipole inversion. Such dynamic molecular assemblies can offer a new field of functional molecular materials and physical chemistry. For instance, the fluorescent ferroelectric pyrene derivative, two dimensional high performance ferroelectric helicene derivative, and new bowl-to-bowl inversion type ferroelectric trithiasumanen derivatives became a quite interesting example of dynamic molecular assemblies. Especially in , the ferroelastic hysteresis measurement of molecular crystals were obtained in order to clarify the domain dynamics of mechanical responses.

研究分野：物性化学

キーワード：分子集合体 分子性結晶 水素結合 強誘電体 強弾性体 発光材料 センサー 有機デバイス

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

新規な π 電子化合物を用いた高性能有機ELや有機FETデバイスが開発され、有機エレクトロニクスへの期待が高まっている。一方、有機エレクトロニクスが目指すべき10年先の研究ターゲットを想定した基礎研究の重要性も指摘されている。新規な π 電子化合物の開発に加え、より複雑な分子の集積化技術と分子ダイナミクスを利用した物性制御技術の開発は、将来の”人工光合成”や”人工分子モーター”などの複雑で高度な有機メカニカルデバイスを実現するために必要である。例えば、光合成中心における光捕集・電荷分離・電子伝達などのユニットは、電子やイオンなどの物質輸送と連動したダイナミックな組織構造から成っている。本提案では、「物質・エネルギー変換技術」を将来的な視野に入れ、機能性 π 電子化合物の形成する分子集合体中のダイナミクスに着目した強誘電性・強弾性機能に関する研究を着想した（図1）。

代表者は、 π 電子系有機化合物の分子ダイナミクスを利用した分子回転型強誘電体（T. Akutagawa et al., Nature Materials 2009, 8, 342）の開発を報告している（図1左）。最近では、 π 電子化合物から成る水素結合性のソフトマテリアルが、オルガノゲル・液晶・らせんナノファイバー・ネットワーク・フラクタルなどの多岐に渡る π 集積分子システムを発現する事を見出している。この様な分子集合体中の分子間水素結合様式のダイナミックな反転運動が強誘電性の起源となる事を見出している。 π 電子系のさらなる設計から光物性、イオン伝導、電子伝導などのintrinsic- π 機能と強誘電性・強弾性などのdynamic- π およびelastic- π 機能が公差共存した分子集積システムの開拓を構想した。

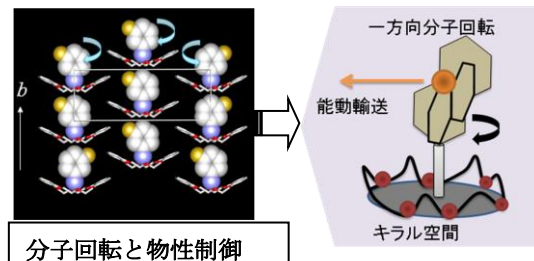


図1 分子集合体における分子回転運動の制御と強誘電体物性の実現。高度な π 分子集積化技術と運動状態制御が実現する人工分子モーター。

2. 研究の目的

本研究では、らせんナノファイバーやネットワーク構造を形成する水素結合性の π 電子化合物に関する検討を実施している。シンプルなイオン性結晶である(Anilinium)(D-Tartrate)誘導体から、オルガノゲル・らせんナノファイバーが出現し、アルキルアミド置換ベンゼン誘導体からはオルガノゲル・ナノファイバーネットワークやナノフラクタル構造が得られる。これらのdynamicな分子集合体システムは、分子間水素結合の反転に伴う強誘電性の発現を可能とする。また、シンプルなイオン性結晶である(C_nH_{2n+1}NH₃⁺)(H₂PO₄⁻)では、360 Kで強弾性体ー常弾性体転移を示し、結晶のドメイン配向の運動が外部応力により誘起できる。これらの相転移現象の検討から、強弾性体におけるアルキル鎖の分子運動と二次元水素結合シート内のプロトン伝導が連動したシステムを開発している。以上の知見をもとに、「強誘電性・強弾性機能の発現を目指したソフト π 造形システム」に関する以下の研究項目を実施する。

- ① 物質開発：光機能性、磁性や電子・イオン伝導性などの発現を可能とする水素結合性のintrinsic- π 化合物を設計し、その自己組織化により、らせんナノファイバー、シート、ネットワーク、フラクタルなどの多彩な分子集積化構造を設計する。また、有機ー無機層状化合物が示す強弾性物性に着目し、カチオン部位の設計による新規な強弾性体の開発を試みる。
- ② 薄膜化：スピコート法などのウェットプロセスにより、上記の有機材料を基板上で薄膜化させ、温度・光・吸着・周波数・電場などの外場に対する物性応答を検討する。強誘電性・強弾性相転移と連動する新規なスイッチング現象やメモリー現象を検討する。
- ③ 物性評価：バルク状態における誘電物性・強弾性物性は、偏光顕微鏡、誘電率測定装置、電場一分極ヒステリシス測定装置を用いて、その構造ー物性相関を評価する。ナノスケールの薄膜試料に対しては、高感度ミリ波RFインピーダンス測定とAFM探針による点接触イメージング原子間力顕微鏡（PCI-AFM）を用いた、分極ドメインおよび粘弾性測定システムを開発する。

3. 研究の方法

東北大学多元物質科学研究所（IMRAM）を中心に、お茶の水女子大学（森寛敏准教授～2017年まで）および東京農工大学（帯刀陽子講師）との研究分担体制を築く（図2）。研究代表者の芥川は、研究総括と物性評価全般を担当し、東北大学内に合成サブグループ（武田助教＋大学院生6名：研究①と②）、物性サブグループ（星野助教＋大学院生4名：研究②と③）および装置開発サブグループ（菊地助教＋大学院生2名：研究②）を設置する。物質開発から強弾性・強誘電体物性の評価に至る一連の研究を大学院生の教育と若手育成を兼ねて実施する。お茶の水大学の森Gは、東北大学で開発するdynamic- π 機能を有する分子集合体内のプロトン・イオン・分子運動のポテンシャルエネルギー空間に関する理論的な解釈を担当する。また、東京農工大学の帯刀Gは、東北大学Gで実施不可能なポリマー材料に関する物質探索を担当する。

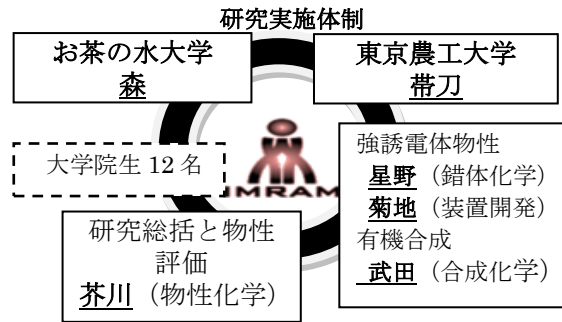


図2 物質開発から物性評価を網羅した研究組織。

4. 研究成果

(1) アルキルアミド置換ピレン誘導体の光学特性と強誘電性

ベンゼンの1,3,5位にテトラデシルアミド基を導入したベンゼントリアミド (BTA) は、60 ~ 209 °Cの幅広い温度領域でデスクロティックヘキサゴナルカラムナ一相 (Col_h) を形成する。また、BTA が Col_h を形成している時に電場を印加すると、アミド基の分極反転が起こり電場一分極 (*P-E*) 曲線に強誘電体に特徴的なヒステリシスが見られる。更に、BTA はゲル化能を有し、キセロゲルでナノファイバーを形成可能である。一方、ベンゼンよりもπ電子が拡張したピレンは、エキシマー発光として知られる濃度に依存した蛍光変化を示す。そこで本研究では、ピレンにテトラデシルアミド基を導入した新規化合物 **4** の合成を行い、液晶性・誘電物性・溶液中での会合挙動・光物性・ゲル化能に関する検討を行った。結果、分子 **4** の高い分子会合能と多重機能性が明らかとなった。

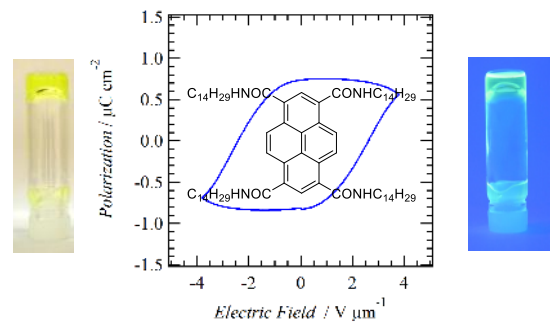


図3 強誘電体 **4** の分子構造と電場一分極 (*P-E*) ヒステリシス曲線。オルガノゲルの形成 (左は可視光。右は紫外光照射下)。

既報に従ってピレンテトラカルボン酸を合成し、これを酸塩化物とした後にテトラデシルアミンを加えることで分子 **4** を作製した。DSC、偏光顕微鏡 (POM) 観測、XRD で液晶相の同定を行った。誘電率の温度一周波数依存性と *P-E* 測定は、ITO 基板を用いたサンドイッチ型電極構造を用いた測定した。

DSC の結果から 300 K 付近でピークが出現し、また POM 観測および XRD 測定から、これが固相 - Col_h 相転移である事が確認された。BTA と同様な液晶相が出現したことから、アルキルアミド基間の分子間水素結合によるカラムナ一構造の形成が予測される。誘電率の温度一周波数依存の誘電率では、固相 - Col_h 相転移付近に大きな変化は見られなかった。一方、*P-E* 曲線では 393 K 以上の温度域でヒステリシスが出現し、強誘電性が確認された (図3)。これは BTA 同様に、アルキルアミド基の分子間水素結合に起因する分極反転により強誘電性が実現したと考えられる。

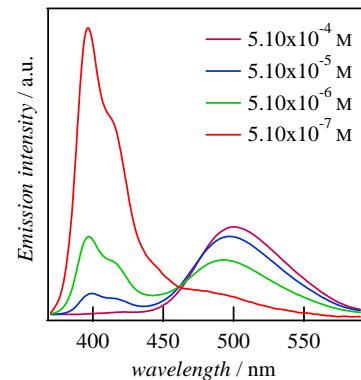


図4 分子 **4** の発光スペクトルの濃度依存性。

分子 **4** の光物性を、濃度依存の観点から無置換ピレンと比較した。吸光スペクトルの濃度依存性には変化が見られなかったが、蛍光スペクトルに大きな変化が見られた (図4)。ピレン同様に、低濃度下におけるモノマー発光 (~400 nm) と高濃度下におけるエキシマー発光 (~500 nm) が観測された。分子 **4** のエキシマー発光は無置換ピレンよりも 1000 倍薄い濃度で生じた。液中 IR スペクトルの測定から、アルキルアミド基間の分子間水素結合による会合体の存在が示された事から、分子 **4** は分子間水素結合による強い会合能を有すると考えられる。また、濃度の増加に伴いエキシマー発光にレッドシフトが確認された (図4の左プロット)。これは、エキシマー発光の蛍光寿命と対応している事から (図4の右プロット)、濃度に依存したピレン分子間のπ-π相互作用の変化が示唆される。分子 **4** は、ヘキサシクロヘキサン・ベンゼン・トルエンで、いずれも透明で黄緑色のオルガノゲルを形成した (図3)。分子 **4** は非常に単純な分子骨格を有するにもかかわらず、多彩な分子集合体構造と機能性を発現する事が可能な多重機能性材料である。

(2) 熱によりジャンプする有機結晶の創製

熱や光などの外場に対するダイナミックなバルク応答を示す有機材料は、アクチュエーターやセンサーなどの次世代メカニカルデバイスへの応用が期待されるが、その動作メカニズムや分子・結晶設計指針は確立していない。我々は、溶液中における分子反転が可能なゆがんだπ共役平面構造を有する分子に着目し、その結晶構造と結晶内における分子ダイナミクスに関する

検討を実施した。結果、エチルアクリドン誘導体 (**1b**)とジシアノメチル化されたアクリドン誘導体 (**2a, 2b** および **2d**) が、加熱により結晶ジャンプ挙動を示す事が明らかとなった (図 5a)。異なるアルキル鎖長を有する誘導体に関する単結晶 X 線構造解析から、分子配列様式と結晶ジャンプ挙動の有無を検証した。結晶 **1b** では、熱による結晶内の分子フラッピング運動が、 π ダイマーの異方的な解離を引き起こし、結晶をジャンプさせた。一方、結晶 **2a, 2b** および **2d** では、ジシアノメチレン基の結晶内における協奏的なフラッピング運動が、結晶ジャンプ現象の要因となっていた。単純な芳香族ケトン誘導体であるにもかかわらず結晶ジャンプ挙動が見られ、その発現メカニズムは互いに異なっていた。さらに、アルキル鎖長の僅かな相違が、結晶ジャンプ挙動を消失させる事が判明した。溶液中において小さなエネルギー障壁でフラッピング運動を示す非平面 π 共役分子は、結晶ジャンプ挙動を発現する有力な候補となる。

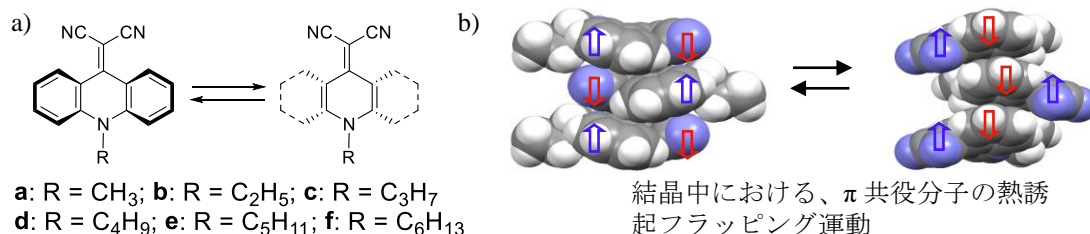


図 5 加熱により結晶ジャンプ現象を示す非平面型 π 共役分子。a) アルキル鎖長の異なる、ジシアノメチル基を導入したアクリドン誘導体。b) 非平面分子の π スタック構造と協奏的なフラッピング運動を起源とした結晶ジャンプ挙動の出現。

(4) 分子センシングに向けた固体 ES IPT 蛍光クロミズム材料の開発

温度、圧力、ガス吸着などの外部刺激に応答して蛍光特性が変化する蛍光クロミック材料が、蛍光センサーやメモリー材料への応用の観点から研究されている。蛍光クロミズムのメカニズムとして、励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) 蛍光が挙げられる。ESIPT 蛍光は、分子内水素結合を持つ分子の励起状態プロトン移動で生じる異性体からの蛍光であり、ストークスシフトが非常に大きな値をとる (図 6)。ESIPT 蛍光の ON/OFF を外部刺激により制御できれば、波長変化の大きな蛍光応答が誘起できるが、その様な報告例はない。本研究では、ESIPT 蛍光分子として 2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾール (HBT) に着目した。HBT 分子に、塩基性分子を認識した蛍光クロミズムを可能とするためにスルホン酸基を導入した新規分子 **1** を設計した。分子 **1** の分子構造、蛍光特性およびピリジンなどの塩基性分子の吸着させた際の蛍光クロミズムに関する検討を行った。

分子 **1** は、450 nm に蛍光極大を有するストークスシフトが約 2,200 cm⁻¹ の弱い蛍光を示した。これは、分子内水素結合型のコンフォメーションの形成が阻害され ESIPT 蛍光が消失したためである。固体 **1** に、室温でピリジン (Py) 蒸気を気相拡散させたところ、Py 一分子に相当する 20.5 % の重量減少が TG 測定から確認され、分子 **1** が Py を吸着可能であることが明らかとなった。さらに、Py 吸着は、分子 **1** の蛍光特性を劇的に変化させ、Py 吸着後は ESIPT 由来のストークスシフトの大きな蛍光を 515 nm に示し、蛍光波長を 65 nm も長波長シフトさせた。同時に、Py 吸着後の発光色も、弱い青色から強い緑色へと劇的に変化した。単結晶 X 線構造解析より、Py を吸着した分子 **1** が、ESIPT 蛍光が可能な分子内水素結合型の分子構造に変化していることが確認され、分子吸着に伴うダイナミックなコンフォメーション変化が結晶中で生じ、蛍光クロミズムが実現したことが明らかとなった。分子 **1** はピリジンに加えてアニリン・キノリン・チアゾールなどの有機塩基や生体分子であるヒスタミンの固体センシングも可能であった (図 7)。

Excited State Intermolecular Proton Transfer (ESIPT)

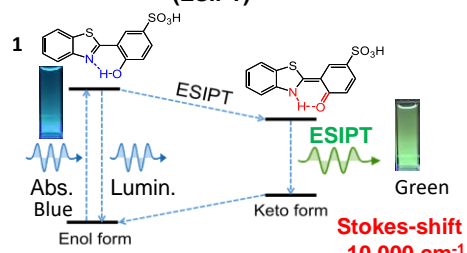


図 6 ケト-エノール平衡を利用した分子 **1** の ESIPT 蛍光のメカニズム。ノーマル発光 (青) と ESIPT 発光 (緑) を示す。

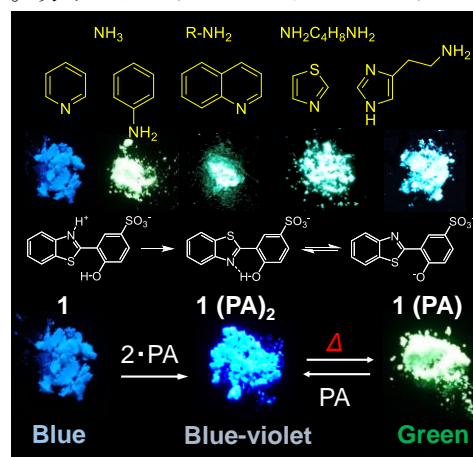


図 7 分子 **1** が様々な有機分子の吸脱着過程で示す ESIPT 蛍光クロミズムと分子センシング機能。

(5) 優れた円偏光発光特性を示す水素結合型キラルピレン誘導体の開発

ピレンにテトラデシルアミド基を導入した分子 **2** は、室温付近でディスコティックヘキサゴナルカラムナー相 (Col_h) と呼ばれる液晶相を発現し、Col_h で電場一分極 (*P-E*) 測定に強誘電体に特徴的なヒステリシスループを示す。また、分子 **2** は CHCl₃ 溶液中で、無置換のピレンでは観測されない濃度に依存した特異なエキシマー発光を示した。本研究では、キラルな分岐アルキル鎖を有するアルキルアミド基をピレンに導入した分子 **S-2** と **R-2** を新規に合成し、キラリティー由来の分子集合体構造の変化について検討を行った (図 8)。

溶液状態では、分子 **2**、**S-2** および **R-2** は、同一溶媒の UV-vis および蛍光スペクトルにおいて同じ濃度依存性を示した。しかしながら、溶媒を変化させるとスペクトルが大きく変化した。1×10⁻⁴ M の分子 **R-2** 溶液では、メチルシクロヘキサン (MCH) とトルエンではエキシマー発光 (500 nm 付近) のみが見えるのに対して、CHCl₃ では弱いモノマー発光 (400 nm 付近) が確認され、THF では強いモノマー発光が出現した (図 9)。

以上の溶媒に依存した発光変化の起源を、CD スペクトル測定から検討した。CHCl₃ 中では、分子 **S-2** と **R-2** は対称的なスペクトル形状となった。従って、分子 **S-2** と **R-2** は、それぞれ対称関係にある螺旋会合体を形成し、また、CHCl₃ と MCH の **S-2** の CD スペクトルを比較すると、同じ分子であるにも関わらず、逆向きの螺旋会合体を形成し、その強度も 30 倍近く増加していた。次に、励起状態における超分子構造を評価するため、円偏光発光 (CPL) スペクトルを測定した。CPL スペクトルのスペクトル形状と活性に大きな相違が出現した。**S-2** の CPL 活性の大きさを示す g_{lum} 値は、MCH で -2.5×10^{-2} 、CHCl₃ で $+1.3 \times 10^{-3}$ および THF で -1.7×10^{-3} であった。その絶対値を比較すると、MCH 中で一桁大きな g_{lum} 値を示し、この値は螺旋構造を形成するピレン修飾 RNA 誘導体の値である $|g_{lum}|=2 \times 10^{-2}$ より大きな値となり、均一に秩序高い螺旋会合体の形成を支持する結果であった。水素結合能が高い THF では、孤立分子で存在し、モノマー発光が優位になった。以上、溶媒の種類に依存した超分子構造の制御が可能であり、その発光および CPL 特性を制御可能である事を明らかにした。

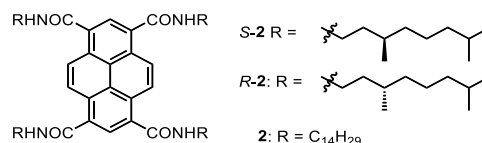


図 8 キラルピレン誘導体 **S-2** と **R-2** およびアキラル分子 **2** の分子構造。

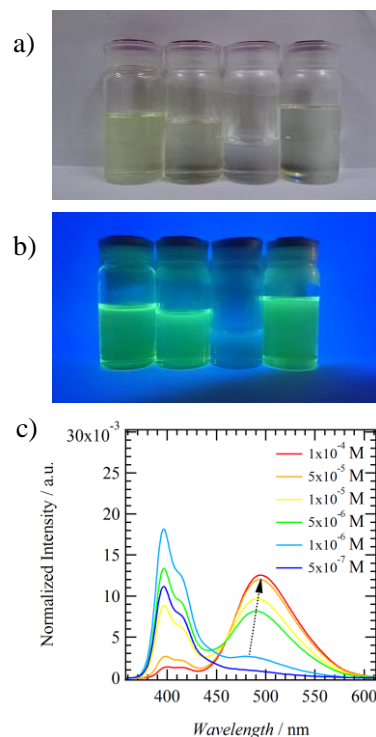


図 9 **S-2** の溶液中の発光挙動。a) 可視光下および b) UV 照射下における分子 **S-2** の CHCl₃, MCH, THF, toluene 溶液の写真。c) CHCl₃ 中のモノマー / エキシマー発光の濃度依存性。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 90 件)

- ① [Tomoyuki Akutagawa](#), Dynamic Molecular Assemblies Toward a New Frontier in Materials Chemistry, *Mater. Chem. Front.* **2**, 1064 – 1073 (2018). 10.1039/C7QM00603A **Front Cover Article** 査読有
- ② Hayato Anetai, Takashi Takeda, Norihisa Hoshino, Yasuyuki Araki, Takehiko Wada, Shunsuke Yamamoto, Masaya Mitsuiishi, Hiromu Tsuchida, Tomoki Ogoshi, and [Tomoyuki Akutagawa](#), Circular Polarized Luminescence of Hydrogen-Bonded Molecular Assemblies of Chiral Pyrene Derivatives, *J. Phys. Chem. C.* **122**, 6323–6331 (2018) DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b12747 査読有
- ③ Hayato Anetai, Yoshifumi Wada, Takashi Takeda, Norihisa Hoshino, Shunsuke Yamamoto, Masaya Mitsuiishi, Taishi Takenobu, and [Tomoyuki Akutagawa](#), Fluorescent Ferroelectrics of Hydrogen-Bonded Pyrene Derivatives, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1813–1818 (2015). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5b00703 Selected as ACSLive Slide presentation 査読有
- ④ Jun-ichi Ichikawa, Norihisa Hoshino, Takashi Takeda, [Tomoyuki Akutagawa](#), A Collective In-plane Molecular Rotator based on Dibromiodomesitylene π -Stacks, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 13155–13160 (2015). DOI: 10.1021/jacs.5b08215. 査読有
- ⑤ Tatsuya Shima, Takahiro Muraoka, Norihisa Hoshino, [Tomoyuki Akutagawa](#), Yuka Kobayashi, and Kazushi Kinbara, Thermally Driven Polymorphic Transition Prompting a Naked-Eye-Detectable Bending and Straightening Motion of Single Crystals, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 7173–7178 (2014). doi.org/10.1002/anie.201402560 査読有

[学会発表] (計 342 件)

- ① 芥川智行、水素結合ダイナミクスを有する分子集合体の物性制御、森野ディスカッション (2018)
- ② Tomoyuki Akutagawa, Y. Nakane, K. Sakai, Dual-locking Fluorescent Molecular Assembly of an Ion-sensing Quinoxalinone Derivative, The 6th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC6), Melbourne Convention Centre, Australia (2017 7. 23–28)
- ③ 芥川智行、水素結合性 π 電子系システムを用いた多重機能性の創製、日本物理学会 2017 秋季大会 (2017)
- ④ 芥川智行、動的な水素結合型超分子集合体が示す機能性、第 26 回有機結晶シンポジウム (2017)
- ⑤ 芥川智行、分子ダイナミクスを利用した分子集合体の機能開拓、第 16 回リング・チューブ超分子研究会 (2015)
- ⑥ 芥川智行、分子間水素結合ダイナミクスを利用した液晶性強誘電体の設計、第 1 回資源研フォーラム (2014)

[図書] (計 4 件)

- ① 中根由太、芥川智行、「互変異性を利用した多重認識型蛍光イオンセンサー分子の開発」、日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」ニュースレター、LPM Lett., 11、pp. 2-6 (2016)
- ② 芥川智行、「発光特性を有する有機強誘電体」、SIMAZUアプリケーションノート No.38, pp.1-4 (2016).

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/akutagawa/Homepage2010/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：帯刀 陽子
ローマ字氏名：Tatewaki, Yoko
所属研究機関名：東京農工大学
部局名：工学研究科
職名：講師
研究者番号 (8 桁)：30435763
研究分担者氏名：森 寛敏
ローマ字氏名：Mori, Horotoshi
所属研究機関名：お茶の水大学
部局名：基幹研究院
職名：准教授
研究者番号 (8 桁)：90501825
研究分担者氏名：松田 真生
ローマ字氏名：Matsuda, Masaki
所属研究機関名：熊本大学
部局名：大学院先端科学研究部
職名：准教授
研究者番号 (8 桁)：80376649

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：星野 哲久
ローマ字氏名：Hoshino Norihisa
研究協力者氏名：武田 貴志
ローマ字氏名：Takeda Takashi
研究協力者氏名：菊地 毅光
ローマ字氏名：Kikuchi Takemitsu

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。