

令和元年6月14日現在

機関番号：82108

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：26102009

研究課題名(和文)共役ポリマーのアンサンブル 造形システム

研究課題名(英文)pi-Figuration of Conjugated Polymer Ensemble

研究代表者

竹内 正之(Takeuchi, Masayuki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・グループリーダー

研究者番号：70264083

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 49,600,000円

研究成果の概要(和文)：新学術領域「造形科学」において、共役系高分子の集合状態を制御し、共役系高分子の科学における新機能・新現象の創発を目指して、自己被覆型共役ポリマーを合成し、その光・電子物性、機械特性を明らかとした。また、分子の自己集合によって形成される超分子ポリマーの精密合成をに成功し、単一の分子から1次元および2次元の超分子ポリマーを作り分ける技術を確立した。これらの成果には、班間の共同研究が大きな役割を担った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光・電子機能を担う共役系分子、高分子はその集まり方によって物性が異なることが多い。この新学術領域研究では、分子、高分子の所望の集合体形成をどのように達成するかに関して、分子のデザインからアプローチして研究を行った。分子や高分子そのもの構造に加えて、その分子周りのデザインも物性に大きな影響を与えることを見出した。また、同一の分子から球状、ヒモ状、シート状と異なる集合体へと導く新しい方法を発見した。これは、生体内の自己集合体構造のように複雑な集合形態を合成分子から構築できる可能性を示している。

研究成果の概要(英文)：In the pi-Figuration project, we aimed at controlling the aggregation state of π -conjugated molecules and polymers for the creating new functions and phenomena. Self-threading and/or three-dimensionally designed conjugated polymers were synthesized, and we unveiled the optical, electronic and mechanical properties of them. In addition, we succeeded in the precise synthesis of supramolecular polymers formed by self-assembly process, and established a technique to create one-dimensional and two-dimensional supramolecular polymers from the same molecule. Collaborating research between groups played an important role in these results.

研究分野：超分子化学・有機材料化学

キーワード：共役ポリマー 超分子集合体 光・電子機能性 精密超分子重合

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

π 共役系高分子の物性・機能は、 π 電子系のエネルギー準位だけでなく、高分子主鎖間の相互作用・集合状態に強く依存する。したがって、 π 共役系高分子を所望の距離、配向、次元に集積するための手法を開拓することは、 π 電子系科学における最重要課題の一つである。しかしながら、高分子に特徴的な物性の多分散性や、巨大分子の集合過程に付随する多数の非平衡準安定状態のために、 π 共役系高分子の集合状態を精密制御することは未だ困難である。 π 共役系高分子を用いたデバイスの性能向上のためには、作製条件を半ば手探りで最適化せざるを得ない。不連続・飛躍的なブレークスルーをもたらすには、 π 共役系分子・高分子を多次元集積化するための新しい方法論を開拓することが急務であり、また、このように真正面から挑むアプローチによってのみ π 共役系高分子の未踏物性を開拓することが出来る。以上の学術的背景に関連して、我々のグループでは、開始時まで以下に要約される研究を展開してきた：

(1) 共役系高分子の多次元集積化のためには、高分子構造の精密設計が必要不可欠である。我々は既に、主鎖周りを精密設計したポリチオフェンの合成に成功してきており、特異構造に由来した高速のキャリア移動や劇的なキャリア種スイッチングを確認している。この研究を足がかりとして、 π 共役系高分子の π 造形科学を展開できると考えた。(2) π 共役系分子・高分子の配列に多段階平衡を利用した系をこれまでに報告してきており、その手法を利用することにより π 共役系分子・高分子の光・電子物性や機械特性を変調できる可能性があると考えた。(3) 高分子のエントロピー弾性を活用し、分子レベルの機能を巨視的な応力によって制御できることを示してきた。高分子材料の力学特性と超分子の機能を結びつけた希少な例であり、 π 共役系高分子を「Intrinsic- π 」から「Dynamic- π 」および「Elastic- π 」へ展開する上で重要な足がかりとなると考えた。

これら3つに要約した申請者らのこれまでの研究成果を、本新学術領域が特徴とする分野貫通型の研究体制の中で発展・融合させることができれば、 π 共役系高分子の π 造形に基づいた新現象・新機能が創発され得るとの着想に至った。

2. 研究の目的

本新学術領域「 π 造形科学」において、 π 共役系高分子の集合状態を制御し、 π 共役系高分子の科学における新機能・新現象の創発を目指して、我々のグループは以下の2つの戦略からアプローチする。すなわち、

(1) 徹底的に π 造形された特異構造 π 共役系分子・高分子の開発：モノマー分子の立体構造を造り込み (Intrinsic- π)、 π 電子系を重ね合わせるだけでなく、孤立化させるあるいは集合状態／孤立状態を共存させる等、分子凝集相における π 電子系間の相互作用を精密制御する (Dynamic- π 、Elastic- π)。

(2) π 共役系分子・高分子の集合過程の制御：これまでに見出していた π 共役系高分子あるいは π 共役系分子の自己集合プロセス (超分子ポリマー合成プロセス) を発展、高度化させる研究を遂行する (Intrinsic- π 、Dynamic- π)。

合成、集積に関しては A01 班、A02 班と、物性評価は A03 班メンバーと協働のもとに進め、 π 共役系分子・高分子薄膜中における光と電子の挙動を機能相関あるいは機能分離させ、外部刺激による光物性・導電性制御に繋がる π 共役系高分子の未踏機能・物性を最大限に引き出すことを目的として、研究を遂行した。

3. 研究の方法

(1) 徹底的に π 造形された特異構造 π 共役分子・ポリマーの開発： π 電子系を重ね合わせる戦略だけでなく π 電子系を孤立化させる、あるいは集合状態／孤立状態を共存させるデザイン戦略を導入し、 π 電子系分子周りの立体構造を造り込んだ π 共役系分子・高分子を合成した。異なる π 電子機能を融合・集積化することで、 π 機能の相乗効果を狙った (Intrinsic- π ・Elastic- π) 研究を遂行した。(2) π 共役系分子の集合過程を多段階平衡で制御する手法の開発：我々グループで確立した速度論的な自己集合プロセス評価法を利用した熱力学的には得られない分子集合体構築とその物性・機能に関する検討を進めた。

4. 研究成果

(1) 徹底的に π 造形された特異構造 π 共役分子・ポリマーの開発：

π 電子系を重ね合わせる戦略だけでなく π 電子系を孤立化させる、あるいは集合状態／孤立状態を共存させるデザイン戦略を導入し、 π 電子系分子周りの立体構造を造り込んだ π 共役系分子・高分子を合成した。以下、 π 共役系分子系、分子系に分けて主な研究成果を報告する。

特異構造 π 共役系分子系： π 共役系分子・高分子は、発達した共役系とその2次元的な分子構造のために積み重なりやすい性質を持っており、固体状態では分子間相互作用の影響を受けた物性が発現される。我々は、主鎖周りの精密設計により π 共役系高分子を積極的に孤立

化させ、溶液中や固体状態においてもスタッキングせずに1分子としてふるまう新たな分子系（自己被覆型共役ポリマー）を構築した。具体的には、7-スピロ(9-フルオレニル)-シクロペンタジチオフェン骨格に基づく新しい被覆部位（ピケットフェンス）を設計し、合成した。スピロ結合はピケットフェンス構造の構築と高分子鎖間相互作用の防止に有効であること、かさ高い側鎖にもかかわらずよく発達した接合が達成されたこと、を紫外可視吸収スペクトル等により確認した。この新しい分子設計では、被覆部位である7-スピロ(9-フルオレニル)-シクロペンタジチオフェン骨格へ導入する側鎖を変更することで誘電体シーすを変えることができ、鎖間非局在化がなくとも絶縁ポリチオフェンの高ドープ状態が高誘電率のシーすを用いて安定化できることを見いだした（Intrinsic- π 、A03 班との協同研究）。この新しい分子設計概念は、電荷キャリアの性質が重要な役割を果たす応用分野へと拡張できると考えている。同様の分子設計指針により種々の自己被覆型共役ポリマーを合成し、その光・電子物性、機械特性を検討した。その中で、凝集状態でも高い蛍光量子収率を有する共役ポリマーは、A02 班との共同研究によって、マイクロ球体のウィスパリングギャラリー発光が実現することを報告した。

特異構造 π 共役分子系：炭化水素のみからなる overcrowded alkene（ビフロオレニリデン誘導体）をモデル分子として、 π 共役分子の根幹をなす炭素-炭素二重結合の歪み角と電子物性の相関の定量的評価を行った（ π 造形科学の目的の1つである Elastic- π に繋がる分子系の構築）。具体的には、二つのフルオレン π 面が二重結合を通して異なる二面角 (φ) を持つ 99°-BF 誘導体の構造と光電子特性を系統的に研究した。メチル基をフルオレン環の1位に段階的に導入したところ、それぞれのフルオレン環にメチル基が1つずつ導入された分子では、相対するフルオレン π 面とメチル置換基との間の立体的込み合いのためにねじれた構造($\varphi=56^\circ$)を有することを単結晶 X 線構造解析により確認した。歪みのために異性化回転障壁は予想されたとおり比較的小さく、また、実験・理論の両面から基底状態および励起状態におけるビフロオレニリデン誘導体の特異な電子とスピン物性を明らかにすることができた（Intrinsic- π 、Elastic- π : A01 班、03 班との協同研究）。また骨格内に歪んだ二重結合が複数箇所導入されたヘリカルラダー分子の合成にも成功し、単結晶中での特異な集積構造を報告した。

上記に加え、 π 共役系分子の重なり方をスイッチ可能な分子の合成とその物性についても検討を行った。2つのシクロペンタジエニル環がベアリングのように回転するフェロセン (Fc) に置換基を導入すると、その動きは Fc の回転運動に連動する。この2つのシクロペンタジエニル環の面間距離は約 3.3 Å であり、 π スタッキング間距離に相当する。そこで、電子アクセプター性 π 共役系として知られるナフタレンジイミド (NDI) 2つを Fc に直結した新規分子を新たに設計し、外部刺激による重なり方のスイッチとそれに伴う物性変化を検討した。長鎖アルキル鎖が導入された誘導体は自己集合能を示し、その超分子ポリマーは、薄膜状態で Fc 部位の回転運動と連動した特異な相転移挙動を示した。この相転移に伴って NDI に由来した電子物性が変化することを見いだした（Intrinsic- π 、Dynamic- π 、A02 班との協同研究）。

以上の例が示すように、 π 共役系分子の重なり方についてその角度や距離の制御を可能とする分子設計は、 π 共役系分子の新しい物性・機能を引き出すことにつながることを明らかとした。

(2) 共役系分子の集合過程を多段階平衡で制御する手法の開発：

非共有結合性相互作用により重合され構築される超分子ポリマーは、光・電子機能の設計性や自己修復能などから構造的には生体材料に類似性が見られるものの、共有結合からなる高分子に比する新奇機能性材料として注目されてきた。しかしながら、得られる超分子ポリマーの機能開拓に重点が置かれたため、重合機構などの基礎的知見の蓄積は最近のことである。そのため、材料化に重要だと考えられる分子量や分子量分布の制御が困難であり、さらなる発展の障壁となっていた。そのような課題に対して、速度論的準安定状態と熱力学平衡双方を制御することで、ポルフィリン分子を用いた精密超分子重合（リビング超分子重合）が実現可能であること我々は初めて報告した。また、複数の平衡を制御することで超分子ポリマーの時間発展現象をプログラムする事にも成功した。これら我々グループで確立した速度論的な自己集合プロセス評価法を利用した新しい分子システムの構築を目指して、長さの異なるアルキル鎖ならびにメソ位への導入数を変更したポルフィリン分子を整備し、分子構造と自己組織化挙動の相関について詳細に検討した。主な成果に関して以下に報告する（A02 班、A03 班との協同研究）。

アルキル鎖長の違い、即ち分子構造の僅かな違いが自己組織化の経路に与える影響を検討するために種々のアルキル鎖が導入されたポルフィリン分子を合成した。アルキル鎖長が C4、C5 の場合、速度論的に形成されるナノ粒子は数時間の攪拌の後にナノ粒子からモノマーへの平衡を経由して1次元ナノファイバーへ形態転移した。一方、アルキル鎖長が C6、C7 場合、先と同様の条件で、ナノ粒子は数時間の誘導期ののちに2次元ナノシートへ形態転移することを見出した。ナノシートの形成は、ナノファイバーの形成時のモノマー経由の経路とは異なり、ナノ粒子同士の集合による核形成を経て進行することを自己組織化過程のエネルギーランドス

テープとともに明らかとした。

ポルフィリン分子にヘキシル基が導入された分子においては、速度論的に形成されるナノ粒子は攪拌という刺激で上述の通り 2 次元ナノシートへ形態転移するが、刺激として超音波照射を用いたところ 1 次元ナノファイバーへと形態転移した。これはナノ粒子という 1 つの集合状態から異なる複数の状態へ超分子集合体が分化する現象、と言い換えることが出来る。各超分子集合体の熱力学的安定性を求め、速度論的な解析から各集合体の形成経路を明らかにすることにも成功した。さらには、超分子集合体の分化現象がナノファイバーもしくはナノシートの種を添加することでも誘導可能であり、種の添加によりナノファイバーの長さ、ナノシートの面積を自在に制御できることを実験的に示すことに成功した。つまり、同一分子から、1 次元と 2 次元のリビング超分子重合の両方、すなわち超分子ポリマーの次元精密合成を達成したことになる。熱力学的には得られない分子集合体構築だけでなく、A03 班との共同研究により次元が異なれば光伝導も異なることも同時に明らかとすることができた (Intrinsic- π 、Dynamic- π)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 40 件)

- (1) “Control over differentiation of a metastable supramolecular assembly in one and two dimensions”, T. Fukui, S. Kawai, S. Fujinuma, Y. Matsushita, T. Yasuda, T. Sakurai, S. Seki, *M. Takeuchi, *K. Sugiyasu, *Nature Chem.* **2017**, 9, 493–499. 査読有
- (2) “The Effect of highly twisted C=C double bond on the electronic structures of 9,9'-bifluorenylidene derivatives in the ground and excited states”, *A. Takai, D. J. Freas, T. Suzuki, M. Sugimoto, J. Labuta, R. Haruki, R. Kumai, S.-i. Adachi, H. Sakai, T. Hasobe, Y. Matsushita, *M. Takeuchi, *Org. Chem. Front.* **2017**, 4, 650–657 (Inside Front Cover). 査読有
- (3) “Photo-regulated living supramolecular polymerization established by combining energy landscapes of photoisomerization and nucleation-elongation processes”, M. Endo, T. Fukui, S.-H. Jung, S. Yagai, *M. Takeuchi, *K. Sugiyasu, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 14347–14353. 査読有
- (4) “Supramolecular Assemblies of Ferrocene-Hinged Naphthalenediimides: Multiple Conformational Changes in Film States”, *A. Takai, T. Kajitani, T. Fukushima, K. Kishikawa, T. Yasuda, *M. Takeuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 11245–11253. 査読有
- (5) “Stabilization of Charge Carriers in Picket-Fence Polythiophenes Using Dielectric Side Chains”, C. Zhao, T. Sakurai, S. Yoneda, S. Seki, M. Sugimoto, C. Oki, *M. Takeuchi, *K. Sugiyasu, *Chem. Asian J.* **2016**, 11, 2284–2290 (Cover Picture). 査読有

上記に加え 35 件

〔学会発表〕 (計 156 件)

- (1) Asturo Takai, “Eliciting Unique Optical and Electronic Properties from Simple π -Systems”, 日本化学会 第 99 春季年会, 2019.
- (2) 杉安和憲, “精密超分子重合”, 第 67 回高分子学会年次大会, 2018.
- (3) 竹内正之, 杉安和憲, 高井淳朗, “長さの制御 分子まかせか、人まかせか?”, 第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018, 2018.
- (4) Masayuki Takeuchi, “Supramolecular Design of Conjugated Molecules and Polymers toward Functional Organic Materials”, 3rd International Symposium on Center of Excellence for Innovative Material Sciences Based on Supramolecules, 2017.
- (5) 竹内正之, 杉安和憲, 高井淳朗, “ π 共役系分子・高分子の機能プログラミング”, 第 152 回東海高分子研究会講演会, 2015.
- (6) Masayuki Takeuchi, “Supramolecular Approach Toward Functional π -Materials Ensemble”, ICMAT2015&IUMRS-ICA2015, 2015.
- (7) Masayuki Takeuchi, “Functional Supramolecular Materials based on Designed π -Conjugated Molecules and Polymers”, AFM-7, 2015.

上記に加え 149 件

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：杉安 和憲

ローマ字氏名：Kazunori Sugiyasu

所属研究機関名：国立研究開発法人物質・材料研究機構

部局名：機能性材料研究拠点

職名：主幹研究員

研究者番号（8桁）：80469759

研究分担者氏名：高井 淳朗

ローマ字氏名：Atsuro Takai

所属研究機関名：国立研究開発法人物質・材料研究機構

部局名：機能性材料研究拠点

職名：主任研究員

研究者番号（8桁）：90746728

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：名倉 和彦

ローマ字氏名：Kazuhiko Nagura

研究協力者氏名：Chengjun Pan

ローマ字氏名：Chengjun Pan

研究協力者氏名：井上 亮太

ローマ字氏名：Ryota Inoue

研究協力者氏名：Jinjia Xu

ローマ字氏名：Jinjia Xu

研究協力者氏名：Sung Ho Jung

ローマ字氏名：Sung Ho Jung

※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。