

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：82108

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06849

研究課題名(和文)水素結合により構造制御されたループ状 共役高分子の合成戦略構築と光電子機能開拓

研究課題名(英文)Development of Loop-shape pi-Conjugated Polymers with Hydrogen-bond Network

研究代表者

名倉 和彦(NAGURA, Kazuhiko)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・若手国際研究センター・ICYS研究員

研究者番号：60758332

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、分子内水素結合により自発的にフォールドする 共役高分子を設計、合成し、得られた化合物の物性・機能の解明を行った。今回、共役骨格としてポリチオフェンを用い、水素結合ユニットとしてイミダゾールを置換基または縮環部位として導入した。標的化合物は触媒移動型重合または直接的C-Hアリール化反応、続く脱保護反応により合成に成功した。水素結合部位を活性化したポリチオフェンは、種々の分光測定、顕微鏡測定により分子内水素結合によりループ構造を形成することを明らかにした。さらに、得られたループ状化合物は、単体および集合状態において直鎖状化合物とは全く異なる光学、導電特性を示すことを見出した。

研究成果の概要(英文)：We have designed and synthesized π -conjugated polymers with loop-shape structures constructed by hydrogen-bond network. The polythiophenes with imidazolyl side chains or fused imidazole rings, which work as hydrogen bond platform, were synthesized by the catalyst-transfer polymerization or direct CH arylation polymerization, and subsequent deprotection. The loop-shape structures of obtained polymers were confirmed by the various spectroscopic, and microscope measurements. The obtained loop-shape polymers showed distinct optical and conducting characters from linear polymers in the single molecule and aggregation states.

研究分野：構造有機化学，高分子化学，

キーワード：共役高分子 フォルダマー チオフェン イミダゾール 水素結合

1. 研究開始当初の背景

特異な光・電子機能をもつ有機材料の創出は、近年発展の著しい有機エレクトロニクス分野において根幹を担っており、近未来の資源・エネルギー問題を解決する中心的課題の一つである。特に、 π 電子系有機材料の光学特性・伝導性・磁性の各種特性の向上と斬新な機能の発現が、真に優れた材料の創製の鍵を握っている。なかでも、 π 共役高分子は、光学特性、伝導性、成膜性に優れていることから、有機デバイスへの応用において重要な化合物群である。しかしながら、分子構造(立体選択制、位置選択制)の不均一性や高次構造の制御の困難さのため、目的とした物性・機能の実現には、モノマーレベルでの緻密な設計と集合状態における分子配列の精密制御が肝要である[1]。

2. 研究の目的

本研究では、水素結合によりループ状にフォールディングする π 共役高分子の合成戦略の構築と光・電子機能の開拓を目指す。この目的のために、 π 共役モノマーに水素結合部位をもつ配向基を導入し、1次元ポリ(アレーン)を効率的かつ位置選択的に合成する手法を確立する。配向基の水素結合ネットワークを足掛かりとしてポリ(アレーン)鎖の配座を制御し、リングやヘリックスといったループ状 π 共役フォルダマーを形成する。さらに、2次構造の立体構造・電子的特徴を最大限に活かすことで、高次の会合体や超分子の構築を行う。従来の平面性1次元ポリ(アレーン)類にはみられない「フォルダマー単一分子」に由来した光学特性・導電性・磁性を見出すとともに、フォルダマーの「集合体」としての光・電子機能の発現を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、ループ状にフォールディングする π 共役高分子骨格としてポリチオフェンを選択し、水素結合形成ユニットとしてイミダゾールを用いた。また、2次構造を精密にループ状に制御するために、イミダゾール環をチオフェンモノマーに(1)置換基として、または、(2)縮環部位として導入した。設計したモノマーを有機合成手法により合成し、それらを種々のポリマー化法により標的の高分子化合物を立体、位置選択的に合成した。得られたポリマーの構造を種々の分光測定、顕微鏡測定により同定した。さらに、得られたポリマーの「フォルダマー単一分子」としての基礎物性の評価と集積体としての機能開拓を行った。

4. 研究成果

(1)イミダゾール置換基をもつ立体規則性ポリチオフェンの開発

まず、チオフェンの3位に水素結合部位が保護されたイミダゾール基をもつモノマー7段階の反応により合成した。次に、モノマ

ーの Grignard 試薬とニッケル触媒を用いた触媒移動型重合法により標的の前駆体となるポリチオフェンを合成した。得られたポリチオフェンは、種々の有機溶媒に可溶であり、サイズ排除クロマトグラフィーの測定により数平均分子量 20,900、多分散度は 1.31 と狭い分子量分布をもつ。さらに、NMR の測定より、モノマーが Head-to-Tail 様式により連結した高立体規則性ポリマーであることが明らかとなった(図 1)。

触媒移動型重合法

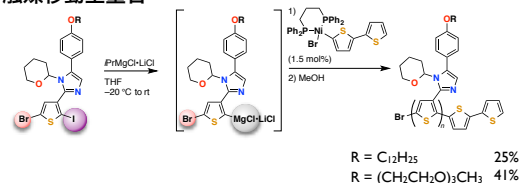


図 1. イミダゾール基をもつポリチオフェンの合成。

次に、得られたポリチオフェンのイミダゾール基上の保護基を除くことでポリチオフェン鎖の高次構造形成の検討を行った。脱保護反応を高濃度(3 mM - 35 μ M)で行ったところ、偏向性を示す不溶性のフィルムを形成した。これは、ポリチオフェンがイミダゾール部位の分子間水素結合により凝集し、ループ構造ではなく直鎖状のまま会合したためだと考えられる。次に、分子内での水素結合の形成のために高希釈条件下における脱保護を検討した。ポリチオフェンの構造は、原子間力顕微鏡を用いて調べたところ、強酸性条件下ではファイバー状の集合体が形成しているのに対し、希釈した弱酸性条件下では、ナノメートルサイズの円板状の構造へと変化することが明らかとなった。これは、強酸性条件下においてイミダゾール部位のプロトン化によりポリチオフェン鎖が直鎖構造をしているのに対し、弱酸性条件下では脱プロトン化しフォールディングした構造へ変化したためだと考えられる。さらに、上記の構造の変化に伴い吸収スペクトルの長波長シフトが見られた。この吸収特性の変化は、 π 共役骨格の電子構造が脱プロトン化と2次構造変化のためだと考えられる(図 2)。

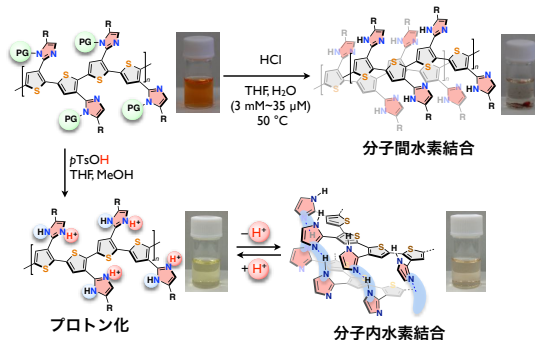


図 2. イミダゾール基をもつポリチオフェンの高次構造形成と光学特性変化。

以上の成果は、ポリチオフェンの高次構造がイミダゾール基のプロトン化、および脱プロトン化に顕著に依存していることを示唆している。これは、タンパク質のフォールディング-アンフォールディングとの類似であり、 π 共役高分子の高次構造の制御について重要な知見を与えるものである。今後、さらなる構造の同定および構造-物性相関について検討を行う予定である。

(2) イミダゾール縮環ポリチオフェンフォルダマーの開発

チオフェンにイミダゾール環が縮環したモノマーを構成単位にもつフォルダマーの合成、構造解析、および、その機能開拓を行った。

まず、標的のポリマーのモデル化合物として2量体の合成を行った。イミダゾールの窒素上に保護基をもつモノマーのホモカップリング反応により Head-to-Head 型ビチオフェン骨格を構築したのち、脱保護反応により標的の2量体を合成した。得られた化合物はNMR スペクトルの測定より分子内水素結合をもつ Head-to-Tail 構造であることが明らかとなった。これは、脱保護の後、プロトンが移動することで熱力学的に安定な分子内水素結合をもつ平面 *cis* 配座へと異性化したためだと考えられる。

さらに、ポリマーへと展開するために溶解性の高い側鎖を導入したモノマーを用い、ポリマーの合成を行った。種々の反応条件の検討により直接的C-Hアリアル化により保護基をもつポリチオフェンを合成することに成功した。得られたポリチオフェンは、種々の有機溶媒に可溶であり、サイズ排除クロマトグラフィーの測定により数平均分子量は5,810であり、約15量体に相当する。次に、酸性条件下においてイミダゾール環を脱保護し、標的のポリチオフェンを得た(図3)。

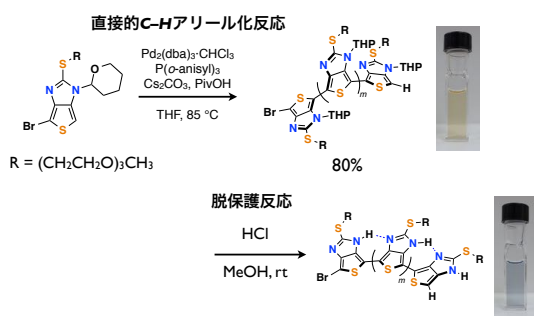


図3. イミダゾール縮環ポリチオフェン類の合成。

保護されたポリマーは、ポリチオフェン鎖と保護基との立体反発により、ねじれた π 共役鎖をもつ。そのため、得られたポリマーは局在化した π 共役に起因して427 nmに吸収極大を示した。これに対し、脱保護したポリマーは、吸収極大を1249 nmにもち、その吸収端は赤外領域に達することが明らかとなった(図4)。この吸収スペクトルの劇的な変

化の原因を明らかにするため、13量体のモデル化合物の量子化学計算を行った。最適化された構造は、イミダゾール部位の水素結合の形成により、ポリチオフェン鎖が平面ループ状構造をとることがわかった。また、その分子軌道は分子全体に非局在化し、 π 共役が効率的に拡張していることが示唆された。この構造的、電子的性質により、得られたポリマーは前駆体とは全く異なる光学特性を示したのだと考えられる。

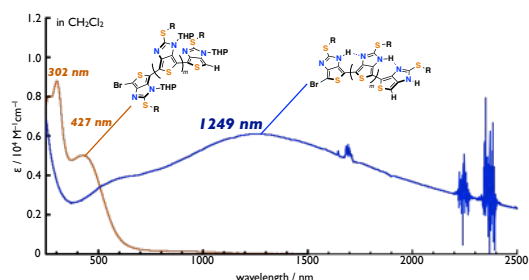


図4. イミダゾール縮環ポリチオフェンの紫外-可視-近赤外吸収スペクトル。

実験的に分子構造についての知見を得るために、NMRおよびFT-IR スペクトルの測定を行った。脱保護することにより分子内水素結合の形成に特徴的なシグナルの変化が観測された。これは、ポリチオフェン鎖が *cis* 配座によりループ構造を形成していることを示唆する結果である。さらに、ESR スペクトルによりシグナルが観測されたことから、得られたポリチオフェンは、脱保護条件下において酸化され、ラジカル種へと変化していることがわかった。さらに、2次構造についてより詳細な知見を得るために、原子間力顕微鏡の測定を行った。マイカ基盤上に希薄溶液をスピコートしたところ、理論計算により求めたフォルダマーのモデルに類似した高さの円板状のオブジェクトが観測された。これは、得られたポリチオフェンがループ構造を形成していることを強く示唆する結果である(図5)。

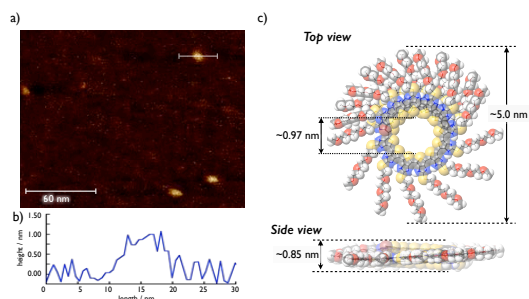


図5. a) マイカ基盤上のポリチオフェンのAFM像, b) オブジェクトの高さプロファイル, および, c) 理論計算により求めた分子モデル。

さらに、得られたフォルダマーの集積状態における機能を開拓するため、脱保護前後のポリマーのフィルム状態の導電性について検討を行った。保護されたポリマーは、ヨウ

素によるドーピング前後で全く導電性を示さないのに対し、脱保護したポリマーは、ドーピングの必要なく導電性を示した。これは、 π 共役鎖の特徴的な2次構造が集積状態の導電性に寄与しているものだと考えられる。

以上の結果は、1)ループ構造をもつ π 共役高分子の簡便な合成法の確立と 2)従来のフォルダマーとは一線を画する物性・機能の発現という2点において重要な知見を与えるものである。特に、1)合成法に関して、これまでの π 共役高分子合成では、高分子形成時の反応条件を精密に調整することで立体規則性を制御していたのに対し、今回、立体規則性の低いポリチオフェン前駆体を用いても、脱保護の後に高立体規則性の構造を構築できるという利点を見出した。また、2)に関しては、ループ状2次構造を形成することで通常の直線状 π 共役高分子とは全く異なる構造的、電子的性質を誘起できることを明らかにした。

今後、ループ状2次構造の特徴を活かした集積構造を精密に制御し、「集合体」としての斬新な機能の開拓を行う。

引用文献

[1]赤木和夫, 次世代共役ポリマーの超階層構造制御と革新機能, 2009年, CMC出版

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 1 件)

① C. Zhao, K. Nagura, M. Takeuchi* and K. Sugiyasu,* "Twisting poly(3-substituted thiophene)s: cyclopolymerization of gemini thiophene monomers through catalyst-transfer polycondensation" Polymer Journal, 査読有, 49 巻, 2017 年, 133-139. DOI: 10.1038/pj.2016.66

[学会発表] (計 2 件)

① K. Nagura, C. Mochizuki, M. Takeuchi, "Development of π -Conjugated Foldamer Consisting of Fused-Thiophene Unit", 日本化学会第97春季年会, 2017年3月16日~19日, 慶応義塾大学 日吉キャンパス(神奈川県・横浜市)

② K. Nagura, "Development of Regioregular Polythiophene with Hydrogen Bonding Imidazolyl Groups", MANA International Symposium 2017, 2017年2月28日~3月3日, エポカルつくば(茨城県・つくば市)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

名倉 和彦 (NAGURA, Kazuhiko)
物質・材料研究機構・若手国際研究センター・ICYS 研究員
研究者番号：60758332

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

望月 ちひろ (MOCHIZUKI, Chihiro)
竹内 正之 (TAKEUCHI, Masayuki)
中西 尚志 (NAKANISHI, Takashi)
松下 能孝 (MATSUSHITA, Yoshitaka)