

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：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17849

研究課題名(和文) 方向性をもった可動部位を有する伸縮自在な 共役系分子の開発

研究課題名(英文) Development of Directionally Flexible pi-Conjugated Molecules and the Structural Control

研究代表者

高井 淳朗 (Takai, Atsuro)

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・研究員

研究者番号：90746728

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では特定の方向にのみ動き得る可動部位を 共役分子と連動させることによって、共役分子の特徴を生かし、かつ動的特性を有する新しい機能性 共役系分子集積体の設計に取り組んだ。具体的には、(1)フェロセンとナフタレンジイミドからなる 共役分子ローター集積体の構築と多段階相転移挙動の解明、(2)新奇なフェロセン-ナフタレンジイミド複合体の集積構造および電子輸送特性の評価、(3)炭素-炭素二重結合のねじれによって可動する 共役分子の合成と物性探索、を行った。これらの結果から、分子レベルの構造と巨視的な構造および物性に相関が見られる機能性 共役分子集積体を構築するための有用な知見を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：I designed a new supramolecular building block (NDI-Fc-NDI) containing a molecular rotor unit in which naphthalenediimides (NDIs) is directionally flexible around ferrocene (Fc) rotational unit and the NDI conformation is responsive to external stimuli. The NDI-Fc-NDI fibrous supramolecular polymer exhibits multiple phase transitions and electronic property changes associated with the conformational changes at different temperatures. Such NDI-Fc conjugates are promising building blocks for n-type organic semiconductors with optimal optical absorption. I also developed a fluorene-based overcrowded alkene derivative which has a highly distorted carbon-carbon double bond and exhibits unique electronic and spin states in the ground and excited states.

Those results have provided important mechanistic insights into pi-conjugated molecular assemblies and design features of photofunctional and/or stimuli-responsive pi-conjugated systems.

研究分野：有機材料化学

キーワード：分子スイッチ 共役分子 超分子 電子状態 相転移

1. 研究開始当初の背景

π 共役分子は、多様な光学・電子的特性を示し、有機材料に特有の「軽量性」や「伸縮性」と結びつけることで、無機材料では実現できない新しい機能性材料の有用なビルディングブロックとして期待されている。従って、熱・光・レドックスなどの外部刺激により、 π 共役分子の構造・電子状態の変化を巨視的な物性や機械的動きに変換・増幅することは、有機材料分野における大きな目標の一つである。しかし、一般に π 共役分子集積体は、有機材料としては柔軟性に欠け、脆い。また、柔軟性を増すため単に π 共役分子をアルキル鎖などでつなぎ自由度を高くしただけでは、エントロピー増大による π 共役系のひずみの拡大や、分子本来の優れた電子物性を十分に引き出せない等の課題が残されている。

このような背景から、本研究では特定の方向にのみ動き得る可動部位を π 共役分子と連動させることによって、 π 共役分子の特徴を生かし、かつ動的特性を有する新しい機能性 π 共役系分子集積体の設計に取り組んだ。

2. 研究の目的

本研究では、 π 共役系分子に動的な特性を付与するために方向性をもった可動部位を導入し、さらにその分子スイッチユニットを超分子化して配列させることで、バルク状態においても動的特性が維持できるようなシステムの構築を目指した。また、 π 共役分子集積体のコンフォメーション変化と電子・光物性との相関についても詳細に解明することを目的とした。

3. 研究の方法

まず、優れた導電性を示すことが期待される π 共役系分子と、フェロセン (Fc) などの可動部位を連結した新しい π 共役分子の設計と合成に取り組んだ。Fc は、鉄イオン上下の二つのシクロペンタジエニル環が数 kcal/mol 程度の小さな回転障壁で回転する。二つのシクロペンタジエニル環の距離は約 3.3 Å であり、 π 共役分子間で π - π 相互作用が存在する場合の近接距離に相当することから、 π 共役分子と組み合わせた分子ローターの設計、そして π 共役分子の π 積層能を利用した超分子化が可能になる。各種分光測定、構造解析の手法を用いて、特に π 共役構造と電子状態に着目しながら、従来の π 共役系高分子との物性の違いを明らかにした。電子物性を評価するために、光電子分光測定や時間分解マイクロ波分光測定を行った。また、DFT・TDDFT 計算などの理論的手法も取り入れ、分子レベルでの構造変化と巨視的コンフォメーション変化や物性（基底状態、励起状態）の相関関係についても考察した。

バルク状態における相転移挙動や集積構造については、示差熱分析、各種顕微鏡測定 (POM, AFM)、シンクロトロン X 線構造解

析などの手法を用いて詳細に検討した。

4. 研究成果

(1) π 共役分子ローター集積体の構築と多段階相転移挙動の解明

これまでの研究から、Fc に π 共役分子を直結すると、 π 共役分子の運動性は Fc のシクロペンタジエニル環の回転運動と連動する面内に制約され、温度やレドックスによって π 積層構造の精密な On/Off 制御可能なことがわかっている [Takai, A. et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 9167–9171]。この知見をもとに、n 型有機半導体および超分子ビルディングブロックとしてよく知られているナフタレンジイミド (NDI) に着目し、Fc と超分子形成ユニットを導入した NDI からなる分子ローター (NDI-Fc-NDI) を設計・合成した (図 1a)。

紫外-可視吸収分光測定、AFM、シンクロトロン X 線構造解析の結果から、NDI-Fc-NDI はメチルヘキサノールや高濃度のクロロホルム溶液中、およびフィルム状態において、NDI の π - π 相互作用の向きに沿ってファイバー状の超分子集合体を形成することがわかった。前述の通り、NDI の運動性は、Fc の回転運動と連動する面内に制約されており、超分子ファイバーの軸とほぼ直交している。そのため、分子ローターの動きと超分子構造は独立に維持されると考えられる。この超分子ファイバーを用いて、NDI-Fc-NDI の凝集状態における示差熱分析、偏光顕微鏡観察、X 線構造解析を行ったところ、NDI-Fc-NDI の集積体はコンフォメーション変化を伴いながら、多段階の相転移挙動を示すことがわかった (図 1b)。また、相転移に付随して、紫外-可視吸収スペクトルおよび電子物性 (HOMO 準位) も変化することがわかった (図 1c)。回転部位 (Fc)、超分子形成を促進する長鎖アルキル部位、積層構造を作る π 共役分子のいずれかが欠けた比較分子

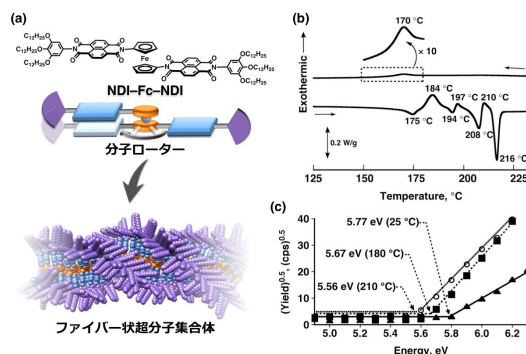


図1 (a) NDI-Fc-NDIの分子構造とファイバー状超分子集合体の模式図 (b) 示差走査熱量測定によるNDI-Fc-NDI固体の相転移挙動 (第2サイクル, 5 °C/min) (c) 光電子分光測定によるNDI-Fc-NDIフィルムのHOMO準位の変化

も合成し、それらの相転移挙動および物性を検討したところ、**NDI-Fc-NDI** だけが特異な動的挙動を示すことがわかった。従って、分子の運動性が規定された分子ローターを超分子的に異方配向させたことによって巨視的な物性変化が誘起されたことが強く示唆される。このように、運動性を規定した π 共役系分子の配列を緻密に制御することで、凝集相においても動的特性を示す π 共役分子集積体を構築できることがわかった。

[*J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11245–11253.]

(2) NDI-Fc 複合体の電子輸送特性の評価

NDI と二つの Fc からなる新奇複合体 (**Fc-NDI-Fc**) の合成手法を確立し、その電子輸送特性について評価した。**Fc-NDI-Fc** は、単結晶中で電子受容性の NDI 同士、電子供与性の Fc 同士が別々に積層した分離積層型のカラムを形成し、NDI 由来の分子軌道が二次元的に広がっていることがわかった (図 1a)。時間分解マイクロ波分光測定の結果から、**Fc-NDI-Fc** は良好な n 型の半導体特性を示すことがわかった。また、有機溶媒中および固体状態において、NDI と Fc 間に由来する非常に大きな電荷移動吸収を示し、その吸収帯は紫外領域から 1500 nm まで広がっていることがわかった (図 2b)。

[*Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 7385–7388.]

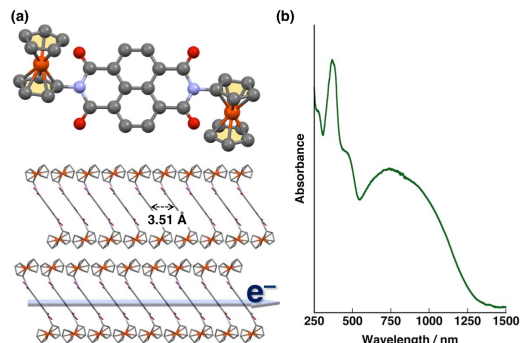


図2 (a) **Fc-NDI-Fc**の結晶構造 (b) 結晶のUV-vis-NIR反射スペクトル

(3) 炭素-炭素二重結合のねじれによって可動する π 共役分子の合成と物性探索

可動部位として、炭素-炭素二重結合に着目し、二重結合のねじれによる分子のひずみエネルギーと巨視的な力の連動を目指して、新奇な非平面性 π 共役分子の合成・物性探索にも取り組んだ。

9,9'-bifluorenylidene (9,9'-BF) は、二つのフルオレン π 骨格をつなぐ炭素-炭素二重結合がねじれた *overcrowded alkene* として知られ、近年では n 型有機半導体のビルディングブロックとしても注目されている。二つのフルオレン π 平面の二面角は、 π 骨格まわりの置換基によって変わるが、その二面角と光電

子物性の相関については系統的に明らかにされていなかった。そこで、置換基による電子的な効果を極力排除し、フルオレン π 平面の二面角のみを変化させた 9,9'-BF 誘導体を合成し、物性評価を行った。向かい合うフルオレン π 平面の内側にメチル基を導入した 9,9'-BF 誘導体は、極端にねじれた炭素-炭素二重結合を有し、ねじれが小さな参照化合物と比較すると、基底状態および励起状態において特異な電子・スピン状態を有することがわかった。また、基底状態で大きくねじれているため、*cis-trans* 異性化の過程が顕著に加速されることを温度可変 NMR によって定量的に明らかにした。この化合物の単結晶構造の圧力依存性を測定したところ、高压になるにつれてその単位格子が小さくなっていくことがわかった。

[*Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 650–657.]

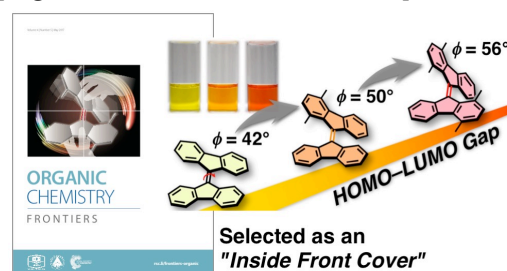


図3 9,9'-BF誘導体の構造と物性変化

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件) **すべて査読有**

- ① **Atsuro Takai***; Dylan J. Freas; Toshikane Suzuki; Manabu Sugimoto; Jan Labuta; Rie Haruki; Reiji Kumai; Shin-ichi Adachi; Hayato Sakai; Taku Hasobe; Yoshitaka Matsushita; Masayuki Takeuchi*
“The Effect of a Highly Twisted C=C Double Bond on the Electronic Structures of 9,9'-Bifluorenylidene Derivatives in the Ground and Excited States”
Org. Chem. Front. **2017**, *4*, 650–657. (DOI: 10.1039/C7QO00125H)
Selected as an “*Inside Front Cover*”
- ② **Atsuro Takai***; Takashi Kajitani; Takanori Fukushima; Keiki Kishikawa; Takeshi Yasuda; Masayuki Takeuchi*
“Supramolecular Assemblies of Ferrocene-Hinged Naphthalenediimides: Multiple Conformational Changes in Film States”
J. Am. Chem. Soc. **2016**, *138*, 11245–11253. (DOI: 10.1021/jacs.6b05824)
- ③ **Atsuro Takai***; Daisuke Sakamaki; Shu Seki; Yoshitaka Matsushita; Masayuki Takeuchi*
“Ferrocene-Substituted Naphthalenediimide

with Broad Absorption and Electron-Transport Properties in the Segregated-Stack Structure”

Chem. - Eur. J. **2016**, *22*, 7385–7388. (DOI: 10.1002/chem.201600196)

- ④ 高井 淳朗; 竹内 正之
小さくて大きな電気スイッチ ～共役系分子の構造変化と巨視的物性変換の連動～
月刊『化学』5月号：最新のトピックス,
2015, *70*, 68–69.

[学会発表] (計 12 件) **すべて発表者**

- ① Atsuro Takai
“Conformational Dynamics of Imide-Based π -Molecular Assemblies”
5th NU-NIMS Materials Genome Workshop
2017/03/28 Evanston, IL (USA)
- ② Atsuro Takai; Masayuki Takeuchi
“Formation Dynamics of π -Conjugated Molecule–Amine Composites via Click Reaction”
第 97 回 日本化学会春季年会
2017/03/19 慶應大 (神奈川県横浜市)
- ③ Atsuro Takai; Masayuki Takeuchi
“Self-Organized Molecular Switch Assemblies: Multiple Phase Transitions and Electronic Property Changes in Film States”
第 26 回 日本 MRS 年次大会
2016/12/19 横浜市開港記念会館 (神奈川県横浜市)
- ④ Atsuro Takai; Masayuki Takeuchi; Antonio Facchetti; Tobin J. Marks
“電子欠損性 π 共役高分子および超分子集積体の電子状態と構造制御”
第 31 回 高分子学会関東支部茨城地区若手の会交流会
2016/11/11 つくばセミナーハウス (茨城県つくばみらい市)
- ⑤ 竹内 正之; 杉安 和憲; 高井 淳朗; 名倉 和彦
“共役ポリマーのアンサンブル π 造形”
 π 造形科学 第 3 回 公開シンポジウム
2016/10/20 東北大 (宮城県仙台市)
- ⑥ **招待講演**
Masayuki Takeuchi; Atsuro Takai
“Supramolecular Assembly of Conjugated Molecule Bearing a Rotational Unit”
第 96 回 日本化学会春季年会
2016/03/27 同志社大 (京都府京田辺市)
- ⑦ Atsuro Takai; Masayuki Takeuchi

“Conformational Dynamics of π -Conjugated Supramolecular Assemblies Associated with Rotational Units in Film States”

CEMSupra 2016

2016/01/13 東京大 (東京都文京区)

- ⑧ **招待講演**
Masayuki Takeuchi; Atsuro Takai
“Stimuli-Responsive π -Conjugated Systems Bearing Rotational Units”
Pacificchem 2015
2015/12/18 Honolulu, HI (USA)
- ⑨ **招待講演**
Atsuro Takai
“Stimuli-Responsive Imide-Based π -Conjugated Systems: Structural Dynamics and Electronic Properties”
Pacificchem 2015
2015/12/16 Honolulu, HI (USA)
- ⑩ Atsuro Takai; Masayuki Takeuchi
“Imide-Based π -Conjugated Molecular Assemblies: Structural Dynamics and Electronic Properties”
第 26 回 基礎有機化学討論会
2015/09/24 愛媛大 (愛媛県松山市)
- ⑪ **招待講演**
Atsuro Takai; Masayuki Takeuchi
“Functional Supramolecular Materials Based on Designed Conjugated Molecules and Polymers”
H.27 CSJ Tohoku Meeting
2015/09/12 弘前大 (青森県弘前市)
- ⑫ Atsuro Takai; Masayuki Takeuchi
“Development of Directionally Flexible π -Conjugated Molecules and the Assemblies”
The 2nd Symposium on π -Figuration
2015/06/08 大阪市中央公会堂 (大阪府大阪市)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権] (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://atsurotakairesearch.blogspot.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高井 淳朗 (TAKAI, Atsuro)

物質・材料研究機構 (NIMS)

機能性材料研究拠点・研究員

研究者番号：90746728