

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05177

研究課題名(和文) ループ構造を鍵とする 共役高分子の特異高次構造構築

研究課題名(英文) Novel Hierarchical Structure of pi-Conjugated Polymers based on the Loop-Shaped Unit

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・ナノアーキテクトニクス材料研究センター・研究員

研究者番号：60758332

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：共役高分子は、有機エレクトロニクス分野の中核を担う化合物群である。その階層構造の制御を可能とする分子設計の確立は、基礎・応用の両面において重要な課題である。本研究では、ループ状共役ユニットを基盤にもちい、1次元共役鎖の立体構造を多次元化し、精密な高次構造を構築することを目的とした。ループ鎖を連結した単分散な共役高分子を精密に合成した。得られた高分子は溶液状態において2次元シート構造を形成し、高度に拡張した共役を有することを明らかにした。さらに、シート構造を集積することで、従来の1次元共役高分子では構築が困難なブリックワーク型積層構造を形成できることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果では、1次元共役高分子の立体構造の2次元化が特異な高次集積構造を構築することに有用であることを示した。そのため、本研究で開発した設計指針を従来の1次元共役高分子に適用することで、電子機能(光学特性、電気化学特性)の劇的な改良や導電機能の向上が見込まれ、有機エレクトロニクスの新たな展開が期待できる。

研究成果の概要(英文)： π -Conjugated polymers are one of the core materials in the organic electronics devices. The development of the molecular design principles which enables to control hierarchical structure precisely is important issue in the fundamental and practical viewpoints. Here, we developed the sheet-shaped π -conjugated polymers based on the loop-shaped unit to construct novel highly-ordered structure. The obtained sheet-shaped polymers had highly extended π -conjugation even in the solution state. Furthermore, they formed unique brickwork-type aggregation structure, which showed unique optical properties, in the crystal and film states.

研究分野：高分子合成

キーワード：オリゴチオフェン 階層構造 ナノシート

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、次世代の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。なかでも、

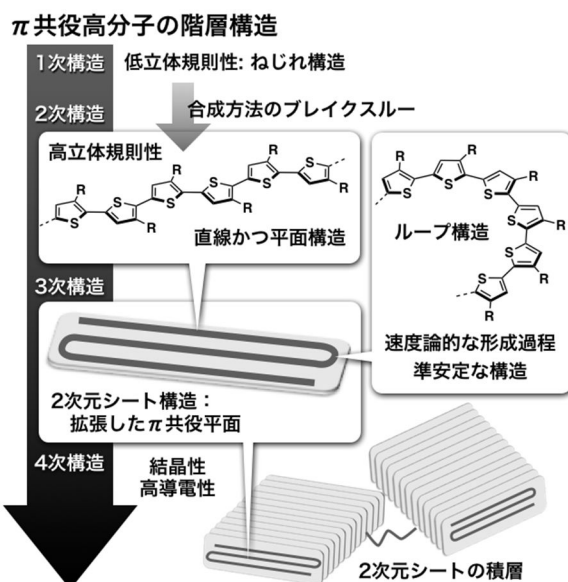
共役高分子は、優れた発光性や導電性を示し、塗布プロセスにより容易にデバイスを構築できるため重要な化合物群である。その物性や材料性能は、共役主鎖の構造制御と高秩序な集積構造の形成に左右される(参考文献:「次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能」CMC 出版 2009)。

これまでに、高導電性を示す階層構造は、(1)主鎖が平面性の直鎖とループ鎖からなる2次元シート構造を形成し、(2)シートが積層したラメラ構造を持つことが明らかとなっている(*Nat. Mater.* 2006, 5, 197.)。平面性直鎖は、高立体規則性の合成法(横澤, McCullough ら)、特殊

立体構造による単結合周りの回転抑制(杉安, 安蘇ら)、モノマー間の相互作用による平面化(Marks, Facchetti ら)により達成されてきた。一方、Bäuerle らは、STM をもちいてループ鎖の観察に成功している。しかしながら、折りたたみ構造は、集積する際に速度論的に生じる準安定な構造であるため、形成位置や曲率を自在に制御することは困難である。

これに対し、研究代表者は、溶液中においてもループ構造を保持するオリゴチオフェンの合成に成功した。これは、オリゴチオフェン末端を適切な長さのアルキル鎖で結んだ大環状構造をもち、ループ構造と

共役の拡張が両立できる骨格である。



2. 研究の目的

本研究では、ループ構造の導入により共役高分子の立体構造を段階的に多次元化し、高次構造の構築を目的とした。具体的には、以下の点の達成を目指した。

- (1) 溶液状態においても自発的に2次元シート構造を形成する分子設計の確立
- (2) 2次元シート構造が光・電子物性に及ぼす影響の解明
- (3) 2次元シート構造の集積による3次元構造の構築

3. 研究の方法

1次元共役高分子として幅広く研究されているポリチオフェンに着目し、以下の3段階に分け研究を遂行した。(1) 周期的にループユニットを組み込んだ単分散ポリチオフェンの合成と構造の同定。(2) 溶液状態における光学物性および電気化学物性の評価。(3) 溶液および凝集状態におけるシート構造の集積化による高次構造の構築と機能開拓。

4. 研究成果

- (1) 周期的にループユニットを組み込んだ単分散ポリチオフェンの合成

ループ状オリゴチオフェンユニットを構成単位とするオリゴマーを合成する手法を確立した。ユニットの片末端を保護し、オリゴマー化と脱保護を繰り返すことで選択的に単分散の鎖長のオリゴマーを合成した。保護基として長鎖シリル基を用いることで溶解性を向上し、精製および逐次反応の効率化を達成した。得られたオリゴマーの分子構造は、NMR および MALDI-ToF-MS 測定により明らかにした。また、得られたオリゴマーは、サイズ排除クロマトグラフィーにより

鎖長が伸びるに従って流体力学的半径が増大し、剛直なシート状構造を示唆した。

(2) 2次元シート構造が光・電子物性に及ぼす影響

同じ鎖長、置換基位置をもつ直鎖状をもつ参照化合物を合成し、光学物性および電気化学物性を比較した。シート状ポリチオフェンは、吸収および蛍光スペクトル共に、鎖長が伸びるに従って長波長シフトすることから、ユニット間の共役が拡張していることを明らかにした。ループ構造を構成単位とすることで、最長で23チオフェンユニットにわたって共役長が有効に広がっていることを明らかにした。量子化学計算により、シート構造の形成に伴って、高次の励起状態への電子遷移も許容になるため、直鎖状高分子に比べ、幅広い波長領域の光を吸収することを見出した。また、シート状ポリチオフェンの電気化学特性は、直鎖状分子とは異なり、拡張により酸化電位の連続的なシフトおよび低い酸化電位を示すことを見出した。これらの結果は、2次元シート構造全体に共役を効率的に非局在化できていることを示唆する結果である。

(3) シート構造の集積化による高次構造の構築

2次元シート構造を形成するポリチオフェンの会合状態における構造と制御、機能開拓を行った。溶液状態での吸収スペクトルの温度可変測定の結果、温度低下にともなって逐次的な長波長シフトおよび顕著な長波長シフトの2段階の変化を示した。これは、シート構造の平面化と会合体の形成を示唆している。また、濃度依存NMR測定においても、鎖長に依存した会合体形成濃度の低下や高磁場シフトが観測されたことからシート構造の積層が示唆された。

単結晶X線構造解析により、数ナノメートルサイズの平面性の高いシート構造であることを明らかにした。従来の直鎖状オリゴチオフェン誘導体は、主鎖および側鎖同士の積層によりラメラ状の積層構造を形成するのに対し、シート状構造を形成することで、シート構造が煉瓦積み様式で積層していることを見出した。これは従来の1次元共役高分子では形成が困難な高次構造であり、小分子を用いた高移動度有機半導体に見られる集積構造であることから、従来の共役高分子に比べて半導体特性の向上が期待できる。また、シート状構造の形成は、高い融点、幅広い温度域における液晶相の形成を誘起できることも見出した。

単結晶と類似の積層構造をもつ薄膜は、溶液プロセスでの薄膜化、加熱下でのラビング、溶媒蒸気によるアニーリングで形成できることも見出した。得られた薄膜は、偏向顕微鏡観察において明確な複屈折を示し、ラビング方向に平行な分子配向かつ基盤に対してフェイスオン様式の積層構造をもち、積層したシート状分子構造の特異な吸収特性に起因した角度依存の直線偏光二色性を示すことを明らかにした。

本研究を通じて、共役高分子にループ構造を積極的に導入することで共役高分子の2次構造から4次構造まで段階的に制御可能であることを明らかにした。これにより、従来の1次元共役高分子では達成困難な特異な光・電子物性や集積構造の構築に成功した。今後、得られた結果を学会発表や論文として報告していく。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 名倉 和彦, 町田 崇, 中西 尚志
2. 発表標題 弓形構造を構成単位とするオリゴチオフェン 2次元シートの光・電子物性と階層構造制御
3. 学会等名 日本化学会 第104春季年会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------