

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20531

研究課題名（和文）外部電界を触媒として利用した超分子ポリマーの自己集合制御

研究課題名（英文）Active control of supramolecular polymerization by using field-effect catalysis

研究代表者

渡邊 雄一郎（Watanabe, Yuichiro）

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：40872164

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、分子の自己集合を外部電界によって能動的に制御することを考え、電界効果を触媒として利用した「超分子ポリマーの電界下精密合成」の実現と、その物質創成手法としての可能性を開拓することを目的とした。電場制御を行うモデル分子として、平面かつ剛直なパイ共役系モノマーを設計した。母骨格に3箇所のアミド結合を導入し分子集合体の形成を試みた。また、分子末端にカチオン性部位を導入し電場応答性を付与した。このモノマーの水溶液を調製し電界下で観察した結果、対向電極付近に集合体の形成を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、超分子ポリマーの電界下精密合成を目的とした。電界効果によってモノマーの自己集合プロセスを能動的に制御する方法論の確立を目指した。モノマーの主骨格には、平面性の高い有機半導体材料を組み込んだ。得られた超分子ポリマーは、その異方性に由来した特異な物性・エレクトロニクス機能の発現が期待される。本手法は、分子レベルの電気配線を作り込むアプローチへと展開でき、他分野への波及効果がある。さらに、本スタートアップ支援研究課題を遂行することで、有機エレクトロニクス・イオントロニクスをはじめとする様々な応用研究への展開が期待される。

研究成果の概要（英文）：My research uses organic and materials chemistry to address scientific challenges of both fundamental importance and technological impact for organic electronics. I proposed using external electric fields to control supramolecular polymers with polarized monomers. I investigated whether external electric fields can regulate the conditions for supramolecular polymer formation that proceeds through nucleation and elongation processes. This should enable highly oriented intermediates to be formed within the electrostatic double layer, where the field effect is greatest. As a result, self-assembly structures were observed near a cathode by polarized microscopy with a chronoamperometry measurement.

研究分野：超分子化学

キーワード：超分子ポリマー 有機エレクトロニクス 電場

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

超分子ポリマーは、モノマー分子が非共有結合を介して連結した分子集合体であり、共有結合性の一般的なポリマーとは異なる物性・機能を有するため、様々な応用研究が展開されている。分子の自己集合は、分子レベルよりも大きな階層で物質創成をするための基本原理として期待されているが、有機合成化学のように機能ある構造を自在に合成できるレベルには未だ達していない。本研究では、分子の自己集合を外部電界によって能動的に制御することを考えた。

本研究

### 2. 研究の目的

本研究は、電界効果を触媒として利用した「超分子ポリマーの電界下精密合成」の実現と、その物質創成手法としての可能性を開拓することを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### 電界応答性モノマー分子の合成と超分子ポリマーの合成

まず、平面かつ剛直な $\pi$ 共役系モノマーを合成した。分子形状の似た電子供与性・受容性の骨格をそれぞれ用意し、p型・n型の有機半導体の超分子集合体構築へと展開を試みた。分子側鎖には、以下2種の相互作用能を有する置換基を修飾した。

#### ・分子間水素結合部位の導入：

母骨格に3箇所のアミド結合を導入し分子集合体の形成を狙った。アミド基の末端にアルキル基を導入し、水素結合による超分子ポリマーの成長を調査した。

#### ・イオン性官能基の導入：

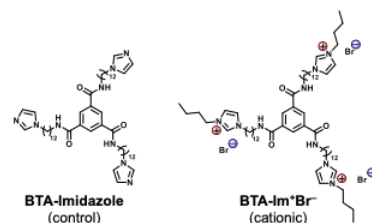
アミド基の末端に、柔軟なアルキル鎖を介して、イオン性の部位を導入した。外部電界がない状態では、p型・n型の有機半導体は、イオンにより引き合い二量体を形成することが予想される。一方で、電界下ではプラス・マイナスの電荷を帯びたイオン性分子は対向電極へ移動すると考えた。アミド結合の配向により、p型・n型分子同士での水素結合形成を期待した。

#### 超分子ポリマーの電界下合成制御

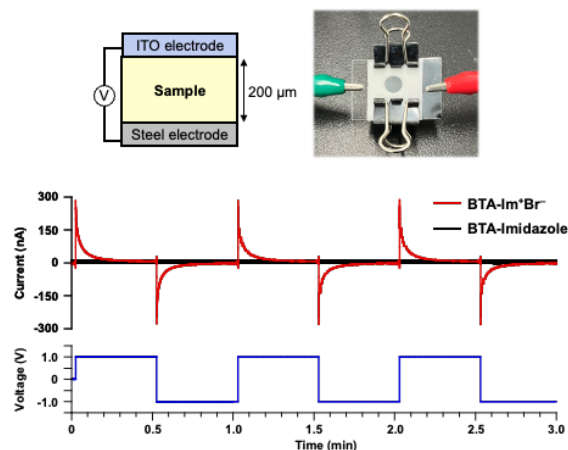
一般に、電界によって有機分子や液晶分子の配列に影響を与えるには10 V/ $\mu$ m程度の電界強度が必要とされる。そこで、厚さの異なるテフロン®スペーサーを2枚の電極で挟んだセルを用意し、その間にモノマーを導入し超分子ポリマーの合成を試みた。モノマーの自己集合過程は、クロノアンペロメトリーによる解析を行なった。セル電極間距離と電界強度が得られるポリマーへ与える効果を調べた。分子集合体の形状評価と自己集合をその場観察する目的で、原子間力顕微鏡(AFM)で観察を行った。

### 4. 研究成果

モデル分子として、ベンゼントリアミドを主骨格に持つモノマーを合成した。アルキル基の末端にはイミダゾリウムカチオンを導入した。比較分子として中性のイミダゾールを導入した分子も合成した(右図)。



それぞれの分子を酸化インジウムスズ (ITO) 電極とステンレススチール電極に挟み、クロノアンペロメトリー測定を行った。その結果、中性のイミダゾールを導入した分子は電界応答性を示さなかったのに対して、イミダゾリウムカチオンを導入した分子は、矩形波の電界に応答を示した(図赤色線)。これは、対向電極へのイオン分子の移動を示唆している。



次いで、電界応答性を示した分子を純水に溶解し、1 mM の溶液を調製後、電界下超分子重合を試みた。スライドガラス上に固定した金電極( $\Phi = 0.05 \text{ mm}$ )の上に液滴を滴下し直流電圧を印加しながら自然乾燥させ、偏光顕微鏡で観察した。その結果、陰極付近に複屈折が観測された。一方で、陽極付近には何も観察はされなかった。また、電場を印加しない場合は、乾燥した膜が得られるのみであった。



以上の結果から、正の電荷を帯びているイミダゾリウムカチオンを有するモノマーは、電界中で電気泳動により電極近傍に供給され、電場に沿って超分子ポリマーが成長したのではないかと考察した。本研究で得られた知見によって、イオン性モノマーが電界中において超分子ポリマーを形成する可能性を示すことができた。今後、本助成にて立ち上げた装置系や条件を発展させ詳細に手法の検討を行うとともに得られた集合体の解析を進める。また、モデル化合物に加えて、分子形状の似た電子供与性・受容性の骨格をもつ分子への展開も検討し、この制御方法に汎用性があるかを明らかにしていきたい。

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 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 渡邊雄一郎
2. 発表標題 京都大学 若手研究者 産学連携ネットワーク
3. 学会等名 電場下マルチスケール制御による超分子ポリマーマテリアルの創生（招待講演）
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
---------	---------