

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651117

研究課題名(和文) 外部刺激で構造と機能を可逆的にスイッチできる 共役超分子ナノファイバーの創成

研究課題名(英文) Pi-Conjugated Molecule Based Supramolecular Nanofibers Whose Structures and Functions Can Be Reversibly Switched by External Stimuli

研究代表者

宮田 幹二 (MIYATA, Mikiiji)

大阪大学・産業科学研究所・招へい教授

研究者番号：90029322

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：超分子ナノファイバー(SNFと省略)は、その異方的な形状に由来した物性を有するため、有機エレクトロニクス材料として興味深い。SNFを作成するためには、共役分子に長鎖置換基を導入した分子設計が一般的である。しかし、その柔軟性のために分子の配向が乱れ、機能を損ねる一因であった。一方本研究では、極性置換基であるメチルエステル基を共役分子(ここではデヒドロベンゾアヌレン誘導体)に非中心対称的に導入することによって、結晶性のSNFの創出に成功した。このSNFは超音波を照射することで、異なる分子配列をもったSNFへと構造転移する。この構造転移は、ファイバーの電荷移動度を大きく変調させる。

研究成果の概要(英文)：Supramolecular nanofibers (SNFs) composed of pi-conjugated molecules exhibit attractive optical and electrical properties, which are attributed to their high-aspect-ratio morphology. Generally, such SNFs have been constructed with molecules that have flexible long chains in the periphery. However, such flexibility often causes molecular disorder that decreases the functionality of SNFs. On the other hand, we successfully achieved crystalline SNFs with dehydrobenzoannulene derivatives that have two methyl ester groups at non-centrosymmetric positions. Moreover, we found that the SNF experiences structural transformation with keeping its fibrous morphology upon irradiation of ultrasound. Interestingly, the transformation brings drastic changes of a charge carrier behavior of the SNF.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノマイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：超分子化学 ナノファイバー デヒドロベンゾアヌレン 双極子 双極子相互作用 刺激応答性 超分子ゲル

1. 研究開始当初の背景

分子平面に π 電子が広く共役した化合物 (π 共役分子) が自己集合して形成する繊維状の集合構造は超分子ナノファイバー(以下、SNFと省略)と呼ばれ、その異方的な形状に特徴づけられた発光性や導電性を有する。特に分子配列が極めて規則的な高結晶性のナノファイバーは、有機エレクトロニクス材料や太陽電池などの多岐に渡る分野に革新をもたらす次世代材料として有望である。さらに、この結晶性ナノファイバーに外部刺激応答性を付与して可逆的に物性を制御することができれば、より有用なスマートマテリアルとなることが期待される。このような背景から、外部刺激によって可逆的に形成と分解を制御した SNF や、繊維状からミセル状への形状の変化を制御した SNF などが報告されてきた。一方、同じ繊維状の形状でありながら異なる分子配列をもった SNF 間を外部刺激によって可逆的に変換できる系は、例えば電気伝導度を外部刺激によって変調できる微小回路などの観点から非常に興味を持たれるものの、その報告例はこれまで無かった。

2. 研究の目的

上記の背景を基に、本研究では π 共役分子から構成される、外部刺激応答性の結晶性ナノファイバーの創出を目的とした。具体的には、我々がこれまで研究してきたベンゼン環をアセチレンやブタジインで架橋した π 共役環状分子「デヒドロベンゾアヌレン(以下 DBAと省略)」を基盤とし、置換基として柔軟な長鎖置換基ではなく、比較的剛直な極性官能基であるカルボン酸メチルエステルを、DBAの周囲に非中心対称的に導入したブーメラン形状の一連の DBA 誘導体を用いて、外部刺激応答性の結晶性 SNF の構築とその機能評価を行った。

3. 研究の方法

(1) 従来の SNF は、長鎖アルキル基、アルコキシ基、あるいはコレステリル基などの柔軟で配列自由度の高い置換基を π 共役コアに導入した分子が用いられてきた(図 1a)。この方法は非常に汎用性が高い一方で、柔軟な置換基のために生成する SNF の結晶性が低い傾向があった。この低い結晶性は、材料の電子的性能が低下する原因のひとつである。そこで我々は、結晶性の高い SNF が得られる新規分子設計、すなわち - 双極子/双極子相互作用を誘起する置換基の π 共役コアへの非中心対称的な導入 - による、極めて異方的な結晶成長を経た機能性の結晶性 SNF の構築(図 1b)を検討した。
 (2) 上記の設計指針に基づき、具体的には、二つのメチルエステル基を非中心対称的に導入した一連の DBA 誘導体 1-3(図 2)を合成した。
 (3) DBA 誘導体を種々の有機溶媒に溶解させた後、冷却することによって自己組織化を

促進させ、結晶性 SNF を合成した。

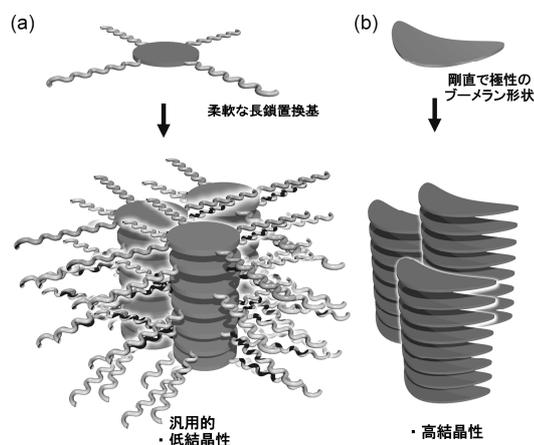


図 1. 超分子ナノファイバー(SNF)形成の概念図。(a) 自由度の高い長鎖置換基を周囲にもった π 共役分子を用いた従来の系、(b) 剛直な極性置換基を導入した非中心対称的な“ブーメラン形状”の π 共役分子を用いた本研究の系。

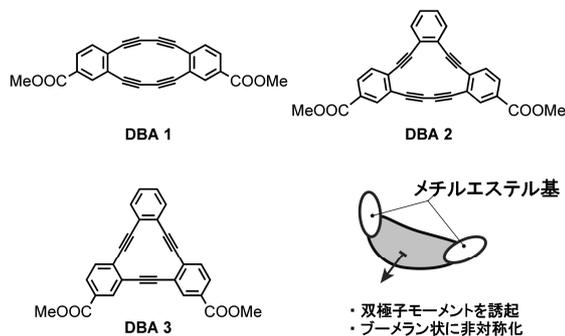


図 2. 極性の官能基メチルエステル基を非中心対称的に導入した一連のデヒドロベンゾアヌレン(DBA)誘導体 1-3.

(4) ファイバーの形態は、走査型電子顕微鏡 (SEM) および原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて明らかにした。
 (5) ファイバー内の分子配列は、X線構造解析、X線回折、および計算化学を用いた結晶構造予測法によって同定あるいは推定した。
 (6) 超分子ナノファイバーの熱的、光学的、電気化学的物性は、それぞれ示差走査熱量分析 (DSC)・熱重量分析 (TG) 紫外可視吸収 (UV-vis)・赤外吸収 (IR)・蛍光発光、および時間分解マイクロ波伝導度測定法によって明らかにした。
 (7) 超音波を外部刺激として照射し、超分子ナノファイバーの構造転移について調査した。
 (8) 構造転移前後での、構造変化および物性変化は、(4) - (6)の手法により評価した。

4. 研究成果

DBA 1, 2, 3 の 1,2-ジクロロエタン過飽和溶液を冷却することによってゲル状の物質を得た。得られた物質を乾燥させたものを SEM および AFM によって観察したところ、すべての DBA 誘導体において超分子ナノファイバーが形成していた (以下、本法で生成したゲル状のファイバーを G-SNF と省略する)。DBA 1 の G-SNF は、幅が 30-50 nm と最も狭く、一方、2 と 3 では 150-200 nm であった (図 3)。乾燥させた G-SNF の X 線回折からは、広範囲 ($2^\circ < 2\theta < 30^\circ$) に比較的シャープな回折ピークが得られたことから、これらの G-SNF は、結晶性の高い超分子ファイバーであることが分かった。一本のファイバーが異方性の大きな結晶であると考えられる。

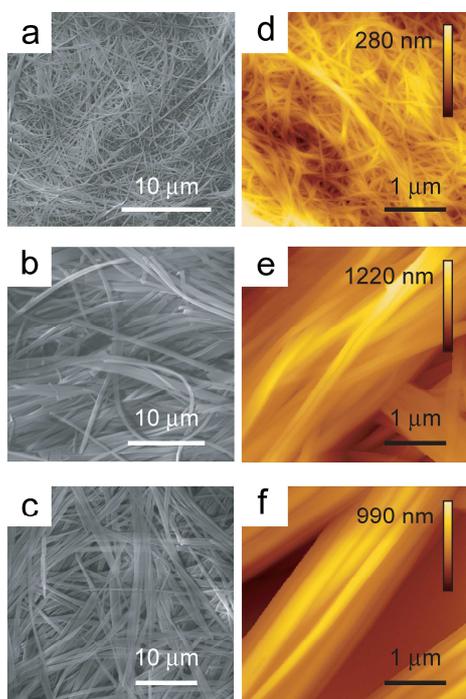


図 3 .DBA 1 (a,d)、2 (b,e)、3 (c,f) の G-SNF の繊維構造。(a,b,c) SEM 像、(d,e,f) AFM 像。

G-SNF の構造を明らかにするため 1、2、3 の X 線構造解析に適した単結晶の作成を試みたところ、DBA 2 からは G-SNF と回折パターンが一致する単結晶が得られ、その構造を明らかにした。一方、1 と 3 からは単結晶は得られなかったため、計算化学を用いた結晶構造予測を行い実測の XRD パターンと類似した XRD パターンを与える予測構造から G-SNF の構造を推定した。その結果、1、2、3 のいずれにおいても、DBA 環が同方向に積層した構造 (ユニダイレクション積層、Uni 積層と省略) であることが明らかになった。得られた構造より、Uni 積層の形成にはメチルエステル基間の静電的相互作用が重要であることが示唆された。すなわち、Uni 構造中で上下に隣接するメチルエステルのカル

ボニル部位は、J-会合のようにずれて積層することによって静電的に好ましい配列にある。一方、分子が反転して交互に積層した構造 (アルタネート積層、Alt 積層と省略) を与えるようにデザインした 3 の類縁体は、等方的に成長した結晶を与えた。また、エチルエステル基、プロピルエステル基、およびブチルエステル基をもつ 1 の誘導体や、メチルエステルが中心対称的に導入された誘導体でも、SNF ではなくアスペクト比の低い単結晶が得られた。これらの事実は、メチルエステル基で非中心対称的にパイ共役コアを修飾することが、Uni 積層構造の構築を経てアスペクト比の高い SNF を与える決定的な要因であることを示している (図 4)。

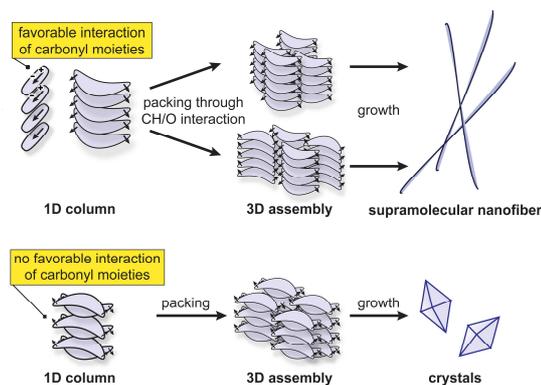


図 4 .DBA の積層方向と集合体の形態。(上段) Uni 積層を経由したアスペクト比の高い構造体の形成。(下段) Alt 積層を経由したアスペクト比の低い構造体の形成。

興味深いことに得られた 1 と 2 の G-SNF に超音波を照射することによって、それぞれ元とは異なる分子配列をもった SNF (以下 S-SNF と省略) を与えることが、S-SNF の X 線回折の結果から明らかになった。一方、S-SNF から G-SNF への転移は、S-SNF の懸濁液を加熱して等方的な溶液状態にした後、再度冷却することによってのみ達成された。これらの結果は、溶液の冷却によって、不安定な G-SNF が優先的に生成し、超音波のような機械的な刺激によって、より熱力学的に安定な S-SNF へと構造転移したことを示唆している。この超音波照射と加熱・冷却のプロセスを組み合わせた転移サイクルは、可逆的である。

S-SNF における DBA の分子配列を、回折パターンと結晶構造予測法によって推定したところ、分子の積層パターン (Uni 積層) は G-と S-SNF で非常に類似していることがわかった。しかし、さらに詳細に構造を調べると、Uni 構造において積層する上下の DBA の重なり面積が G-SNF ではわずかに小さくなっていることがわかった。

この構造転移に伴う SNF の物性の変化を調べたところ、S-SNF は G-SNF に比べてより短波長の発光を示し、また熱分解温度も高

温側にシフトした。これらの変化は、先述の構造変化と矛盾しない。さらに、特に**1**の系では、この構造転移によって、SNFの電気的特性が大きく変化した。すなわち、**1**のS-SNFとG-SNFを用いて光励起・時間分解マイクロ波伝導度測定を行ったところ、G-SNFは高い光導電性（電荷移動度： $\Sigma\mu = 0.61 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ）を示したのに対して、一方S-SNFは前者よりも伝導性が80%減少した（図5）。

以上の結果は、超音波を外部刺激に用いてSNFを異なる構造をもつSNFへと転移させ、それに伴ってSNFの電気特性を劇的に変調した初めての例であり、機能性有機ソフト材料創成の新たな方法論を示す意義のある成果である（図6）。

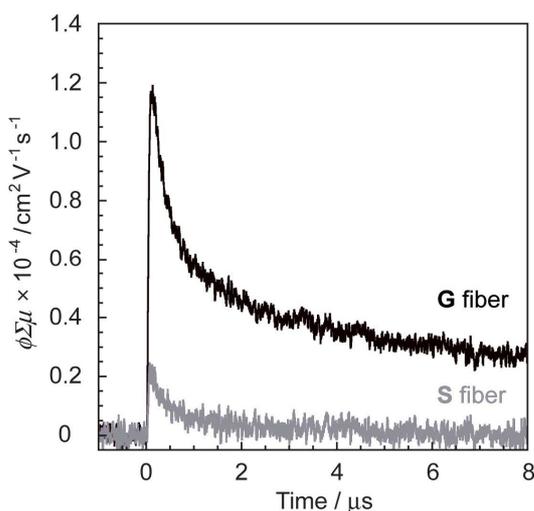


図5．光励起・時間分解マイクロ波伝導度測定によるDBA**1**のG-SNFとS-SNFの電荷輸送挙動の評価．

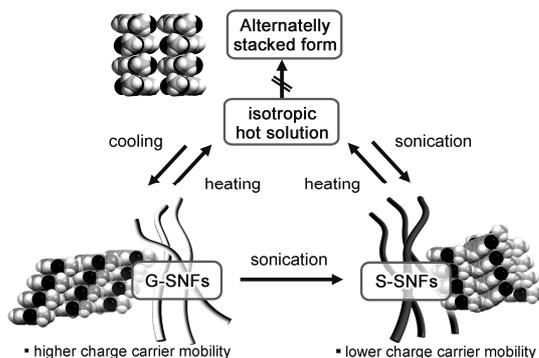


図6．超音波照射と加熱・冷却によるDBA**1**のSNF-to-SNF転移サイクル．

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 6件)

Hajime Shigemitsu, Ichiro Hisaki, Eriko Kometani, Daisuke Yasumiya, Yuu Sakamoto, Keisuke Osaka, Tejender S. Thakur, Akinori Saeki, Shu Seki, Fumiko Kimura, Tsunehisa Kimura, Norimitsu Tohnai and Mikiji Miyata, "Crystalline Supramolecular Nanofibers Based on Dehydrobenzoannulene Derivatives" *Chem. Eur. J.* 査読有 **2013**, 19, 15366–15377. DOI: 10.1002/chem.201301967

Hajime Shigemitsu, Ichiro Hisaki, Hirofumi Senga, Daisuke Yasumiya, Tejender S. Thakur, Akinori Saeki, Shu Seki, Kazunori Nakano, Norimitsu Tohnai and Mikiji Miyata, "Ultrasound Triggered Structural Conversion of Supramolecular Nanofibers Associated with Drastic Change of Electric Property" *Chem. Asian J.* 査読有 **2013**, 8, 1372–1376. DOI: 10.1002/asia.201300258

Wen-Tzu Liu, Yute Kin, Kazunori Nakano, Ichiro Hisaki, Norimitsu Tohnai, and Mikiji Miyata, "Inclusion Crystals of 3a,7a,12a,24-Tetrahydroxyclohexane with Haloaromatic Compounds: Pitches and Stability of Herringbone Assemblies in Channels" *Chem. Lett.* 査読有 **2013**, 42, 143–145. DOI: 10.1246/cl.2013.143

Hajime Shigemitsu, Ichiro Hisaki, Eriko Kometani, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, "Guest-Dependent Structural Transformation of Dehydrobenzoannulene Inclusion Crystals Composed of π -Stacked Parallelogram Columnar Motifs" *Chem. Lett.* 査読有 **2012**, 41, 1535–1537. DOI: 10.1246/cl.2012.1535

Toshiyuki Sasaki, Ichiro Hisaki, Seiji Tsuzuki, Norimitsu Tohnai and Mikiji Miyata, "Halogen Bond Effect on Bundling of Hydrogen Bonded 2-Fold Helical Columns" *CrystEngComm* 査読有 **2012**, 14, 5749–5752. DOI: 10.1039/C2CE26081F

Ichiro Hisaki, Eri Hiraishi, Toshiyuki Sasaki, Hideo Orita, Seiji Tsuzuki, Norimitsu Tohnai, and Mikiji Miyata, "Crystal Structure of Quinine: Unignorable Affects of Vinyl and Methoxy Groups on Molecular Assemblies of Cinchona Alkaloids" *Chem. Asian J.* 査読有 **2012**, 7, 2607–2614. DOI: 10.1002/asia.201200566

〔学会発表〕(計 8件)

Ichiro Hisaki, Crystalline Supramolecular Nanofibers Based on Dehydrobenzoannulene Derivatives, 日本化学会第94春季年会 (Asian International Symposium on Organic Crystals), 2014年3月29日、名古屋 [invited]

Ichiro Hisaki, Solid-state Supramolecular Assemblies Based on Dehydrobenzoannulene, China-Japan Joint Symposium on

Functional Supramolecular Architectures,
2013 年 10 月 27 日, 蘇州、中国[invited]
重光孟、異方的結晶成長に基づくデヒドロ
ロベンゾアヌレン誘導体の超分子ナノ
ファイバー創成、第 62 回高分子討論会、
2013 年 9 月 12 日、金沢

Ichiro Hisaki, Highly Crystalline
Supramolecular Nanofibers Based on
Dehydrobenzoannulene Derivatives, 21th
International Conference on the Chemistry
of the Organic Solid State, 2013 年 8 月 6 日,
Oxford, UK.

重光孟、超音波による高結晶性超分子ナ
ノファイバーの動的構造変換および電
気的特性変化、日本化学会第 93 春季年
会、2013 年 3 月 24 日、滋賀

久木 一朗、アリアル置換によるオクタ
デヒドロ[12]アヌレンの積層構造制御、
日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月
23、滋賀

Hajime Shigemitsu, Construction of
One-Dimensionally π -Stacked Assemblies
with Inclusion Channels Using Triangular
Dehydrobenzoannulenes, The 12th
International Kyoto Conference on New
Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-12),
2012 年 11 月 13 日、京都

重光孟、Highly Crystalline One-
dimensional Supramolecular Assemblies
Based on Polar Dehydrobenzoannulene
Derivatives、第 61 回高分子学会年次大会、
2012 年 5 月 31 日、横浜

〔図書〕(計 1 件)

久木一朗、藤内謙光、宮田幹二、ゲルの
安定性と機能付与・次世代への応用開発、
技術情報協会、2013、552.

〔その他〕

ホームページ

http://www.mls.eng.osaka-u.ac.jp/~mol_rec/

6. 研究組織

(1)研究代表者

宮田 幹二 (MIYATA, Mikiji)

大阪大学・産業技術研究所・招へい教授
研究者番号：90029322

(2)研究分担者

久木 一朗 (HISAKI, Ichiro)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：90419466

平成 24 年度まで連携研究者、25 年度から
研究分担者

(3)連携研究者

藤内 謙光 (TOHNAI, Norimitsu)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：30346184