

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2013～2017

課題番号：25220805

研究課題名(和文)自己組織化に基づく機能性高分子ナノシステムの開発

研究課題名(英文)Development of Novel Functional Supermolecules based on the Control of Energy Landscapes

研究代表者

君塚 信夫(KIMIZUKA, NOBUO)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：90186304

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 196,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、“分子の自己組織化”にエネルギーランドスケープ制御の概念を導入し、エネルギーマイグレーションに基づく革新的なフォトン・アップコンバージョン材料、ならびに強誘電性金属錯体ポリマーの設計・構築学理を開拓した。三重項-三重項消滅(TTA)機構に基づいてアップコンバージョンを示す超分子ゲル、イオン液体、イオン結晶などの多様な分子集合体を初めて開発し、分子系を用いた近赤外から可視光へのTTAアップコンバージョンも初めて達成した。脂溶性金属ポルフィリン誘導体と双極子を含む二官能性配位子から脂溶性一次元錯体を合成し、金属配位結合を利用して超分子強誘電体を構築できることをはじめて明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this research, we developed the design guidelines of materials showing photon upconversion and stimuli-responsive polymers based on molecular self-assembly. We achieved the first examples of supramolecular gels, ionic liquids and ionic crystals showing triplet-triplet annihilation based photon upconversion by harvesting longer wavelength light. In addition, we reported the first examples of molecular systems showing near-infrared to visible photon upconversion. We also developed supramolecular ferroelectric materials by utilizing coordination bond formation between lipophilic metal porphyrin and dipolar ligands.

研究分野：高分子化学

キーワード：自己組織化 金属錯体 POM ナノ界面 アップコンバージョン 誘電性

1. 研究開始当初の背景

機能性高分子の科学は、これまで導電性高分子をはじめとする有機電子系を基盤として発展してきた。一方、これら有機化学的アプローチによる電子共役系高分子の基本的分子設計は成熟を迎え、近未来のIT技術やエネルギー科学のイノベーションを実現するための新しい高分子材料の創出が、科学技術上の要請となっている。

三重項 三重項消滅に基づくフォトン・アップコンバージョン (TTA-UC) は、長波長の低エネルギー光を短波長の高エネルギー光へと変換する技術であり、太陽電池や光触媒などの太陽光エネルギー利用デバイスの効率を飛躍的に向上するとして期待されている。しかしながら、従来の研究においては溶液中における分子拡散・衝突に基づくメカニズムに依存してきたため、揮発性の有機溶媒を必要とすることが実応用への大きな障壁となっていた。また、酸素による励起三重項状態の消光も大きな問題として存在していた。

高分子の主鎖に多彩な金属元素を導入する技術は、金属種や配位環境に依存して様々な電子構造やスピン状態に基づく新機能の創生に結びつくものと期待される。しかしながら従来、金属錯体を主鎖とする擬一次元金属錯体は固体中の基本構造にすぎず、固体物性分野の研究対象に限定されていた。すなわち、擬一次元金属錯体を高分子として捉えた機能設計の方法論は十分に開拓されていなかった。

2. 研究の目的

研究代表者は本研究の開始以前より、有機分子、生命分子、金属イオンや金属錯体を構成要素とする新しい自己組織化ナノ材料の開発を進めていた。本研究では、“分子の自己組織化”にエネルギーランドスケープ制御の概念を導入し、超分子的にエネルギーランドスケープが制御された、革新的なフォトン・アップコンバージョン材料ならびに外場応答機能を有する自己集積型高分子材料の設計・構築学理を開拓することを目的とした。分子組織化学の方法論をエネルギーランドスケープの制御という観点から発展させ、フォトン変換材料やフレキシブルな強誘電性材料など、社会的要請の高い機能を発現するための分子システム化学を創成することを目指した。

3. 研究の方法

分子システム機能の観点から自己組織化技術をイノベーションするために、以下の研究を推進した。

【1】分子組織化フォトン・アップコンバージョンシステムの創製：

分子の自己組織化に基づき、長波長光を効率良く捕集し、三重項 三重項消滅 (TTA)機構

に基づいて光エネルギー変換する新しい分子システムを開発した。光吸収系としてはPt(II)ポルフィリン錯体などの金属錯体を用い、また発光素子としてアントラセンなどの芳香族発色団を用い、溶液系における分子組織化により三重項エネルギー移動を促進した。これにより、エネルギーランドスケープの分子集積制御に基づく光アップコンバージョン効率の向上に成功した。

【2】自己集積型高分子錯体の新しい構造・機能：

自己組織性一次元金属錯体の開発においてこれまで蓄積してきた知見を基に、より精緻な階層構造の構築やより高度な相転移挙動の制御を達成した。さらに、脂溶性金属錯体を、双極子を有する架橋配位子 (分子シャフト) で配位連結した新しい高分子錯体を開発した。金属錯体 分子シャフト軸配位結合の回転運動を薄膜の誘電特性から評価し、エネルギーランドスケープを分子レベル制御するための分子設計指針を明らかにした。

【3】ナノ界面における分子集積機能：

藤川 (連携研究者、九州大学カーボンニュートラル・エネルギー研究所) が、シリコン基板表面に、高さ・厚みの制御された金ナノフィン構造を一定間隔で構築した。このナノフィン構造中において分子の自己組織化を行うことにより、特異な分子配向状態を達成し、トップダウンアプローチと自己組織化の融合に基づくナノ界面のエネルギーランドスケープ制御に繋がった。

4. 研究成果

【1】分子組織化フォトン・アップコンバージョンシステムの創製：

分子の自己組織化に基づくフォトン・アップコンバージョンの発現というコンセプトを実証すべく、まず比較的シンプルなオルガノゲル系に着目した。オルガノゲル化剤としては、広く利用されている Boc-グルタミン酸長鎖アミド誘導体を用いた。このゲル化剤は四塩化炭素や DMF などの幅広い有機溶媒をゲル化する。ドナーとして Pt(II)オクタエチルポルフィリン (PtOEP)、またアクセプターとして 9,10-ジフェニルアントラセン (DPA) を用いた。疎水性有機溶媒である四塩化炭素を用いて形成されたゲルにおいて、そのナノファイバー中に PtOEP, DPA は取り込まれないが、極性有機溶媒である DMF 中においては、ゲルナノファイバー中に PtOEP, DPA が取り込まれることが分かった。即ち、有機ゲル中への分子取り込みが、疎媒性効果に支配されることを明らかにした。さらに、DMF ゲル中では、溶存酸素の有無にかかわらず UC が観測され、ゲルナノファイバーが酸素ブロック機能を有することを初めて見出した。また用いる色素を変えるだけで、最も基本的な緑色光 青色光の変換に加え、近赤外光 黄色光、赤色光 シアン色光、青色光 紫外光の変換も達成でき、本手法の高い一般性を確認した。

以上より、溶液系の自己組織化を利用するフォトン・アップコンバージョンにはじめて成功した。

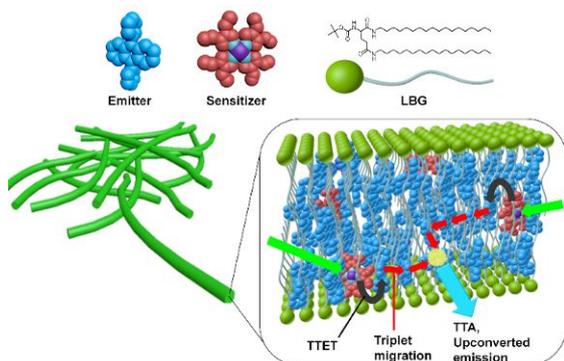


図 1. オルガノゲル中への色素組織化に基づくフォトン・アップコンバージョン

自己組織化に基づくフォトン・アップコンバージョンの概念を無溶媒系にも一般化するため、イオン液体アップコンバージョンシステムの開発に着手した。凝縮系でありながら共連続相規則構造をとることが期待されるイオン液体に、アクセプターであるジフェニルアントラセン発色団を導入したところアップコンバージョン発光が観測された。このイオン液体中における三重項拡散係数を算出したところ、 $1.63 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と、通常のアモルファス材料よりも約二桁高い値を示した。驚くべきことに、三重項拡散長はサブマイクロオーダーの長距離であった。このように、イオン液体の共連続相構造を利用し、液体において高速かつ長距離の三重項エネルギー拡散をはじめて実現し、低励起光強度における効率的なフォトン・アップコンバージョンに結び付けることに成功した。

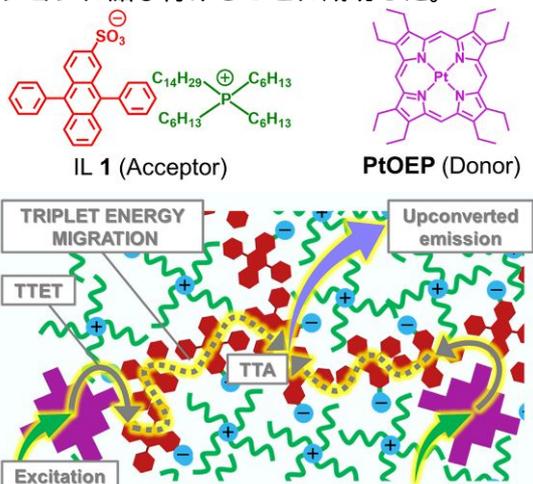


図 2. イオン液体中における共連続相構造を利用したフォトン・アップコンバージョン

近赤外領域の光を可視光領域にアップコンバージョンすることは、太陽電池などの再生可能エネルギー産出デバイスの効率を向上させるために非常に重要である。しかし、従来、TTA を用いたアップコンバージョンに

おいて、800 nm を超える長波長光をアップコンバージョンすることは著しく困難であった。その原因はドナー分子が励起三重項から励起三重項へと系間交差をする際に数百 meV ものエネルギーを損失するためである。このエネルギー損失を回避するための方法論として、基底状態から励起三重項状態への直接遷移である S-T 吸収を利用した。近赤外光領域に S-T 吸収帯 (938 nm, 1.32 eV) を有する 0s 錯体をドナーとして用い、その S-T 吸収体を励起、直接生成する励起三重項状態からルプレンへ三重項エネルギーを移動させることによって、TTA に基づくルプレンの可視光領域 (570 nm, 2.18 eV) の発光を観測した。すなわち、S-T 吸収を利用して、近赤外から可視領域へのフォトン・アップコンバージョンが可能なることをはじめて見いだした。一方、この 0s 錯体の三重項寿命が 12ns と極めて短いために、ジクロロメタン溶液中における分子拡散に基づく TTA の量子収率は 0.0047% と極めて低かった。この問題を解決するためには、ドナーとアクセプターを予め集積化し、0s 錯体からルプレンへの三重項エネルギー移動を効率化することが必要と考えた。そこで再沈殿法によりルプレンのナノ粒子を作製し、そのナノ粒子内部に 0s 錯体をドーピングした。このドナー/アクセプター複合ナノ粒子をポリビニルアルコール(PVA)フィルム中に固定化したところ、量子収率は 3.1% にまで増大し、溶液分散系に比べて著しく高いフォトン・アップコンバージョン量子収率を達成できた。また、PVA の酸素透過性が低いために、空気中において、近赤外可視のフォトン・アップコンバージョンが達成された (図 3)。以上により、近赤外光を可視光に効率よく TTA アップコンバージョンする分子系の開発に初めて成功した。

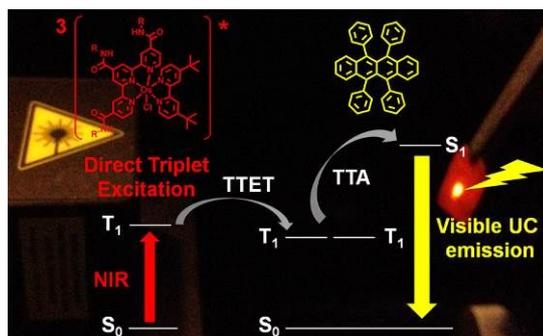


図 3. S-T 吸収に基づく近赤外可視フォトン・アップコンバージョンの実現

更にこの S-T 吸収に基づくフォトン・アップコンバージョンの概念を一般化するため、0s 錯体の構造を変化させ、ペリレン誘導体と組み合わせたところ、近赤外光から青色光へのアップコンバージョンに初めて成功した。またこの際のアンチストークスシフトは 0.97 eV であり、これはこれまで報告された中で最も大きなアンチストークスシフト幅

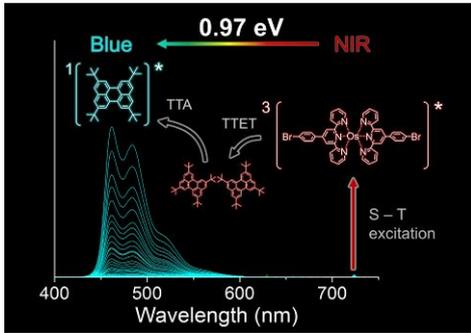


図 4. S-T 吸収に基づく近赤外 青フォトン・アップコンバージョン

であり、S-T 吸収に基づくアップコンバージョンの有用性は明らかである。

従来の TTA アップコンバージョンのメカニズムでは三重項増感過程におけるエネルギー損失を避けられず、得られるアンチストークスシフト幅に限界があった。そこで次に、増感剤フリーなアップコンバージョンという新規コンセプトの創成に挑戦した。臭素 (Br) 基などの重原子で置換された芳香族分子においては、重原子効果により基底状態 (S_0) と励起三重項状態 (T_1) のミキシングが起こり、微弱ながらも S_0 - T_1 吸収を有することが知られている。そこで、これらの芳香族分子における S_0 - T_1 吸収を利用することによって、増感過程の系間交差や三重項エネルギー移動によるエネルギー損失過程を回避し、比較的低強度の励起光で近赤外光から可視光領域への大きなアンチストークスシフトを伴うアップコンバージョンを実現した (図 5)。

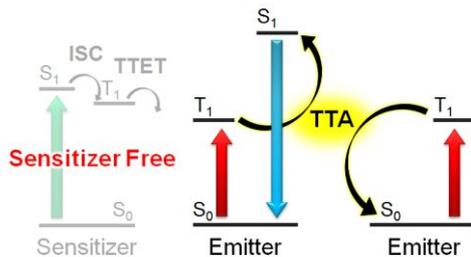


図 5. 増感剤を用いない新しいアップコンバージョンのメカニズム

結晶中におけるアップコンバージョンは励起三重項の高速拡散により低励起光強度での効率的なアップコンバージョンが期待されるが、ドナーがアクセプター結晶中で凝集するために、消光をうけることが問題であった。そこでドナーとアクセプター分子の相溶性を、静電的相互作用を利用して向上させる検討を行った。アニオン性のドナー、アクセプターからなる新規イオン結晶を合成し、これらを共通カチオンとの静電的相互作用を介して共集合させることによって、ドナーを凝集させることなく導入することができた。これにより、イオン結晶を用いた高効率アップコンバージョンに初めて成功した (図

6)。また興味深いことに、得られたイオン結晶を物理的にすりつぶす処理を行ったところ、アップコンバージョン効率が大きく減少することが分かり、すなわち結晶の欠陥がアップコンバージョン効率に影響を及ぼすことが明らかとなった。

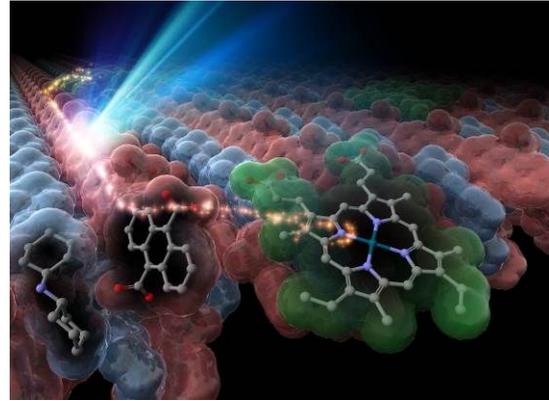


図 6. イオン結晶中におけるフォトン・アップコンバージョン

【2】自己集積型高分子錯体の新しい構造・機能：

長鎖トリアゾール Co^{II} 錯体クロロホルム溶液の示すヒートセットゲル化において、アルキル鎖長や濃度がゲル化挙動に与える影響を検討した。トリアゾール配位子に連結したアルキル鎖長を長くすると、低温における O_h 型トリアゾール Co^{II} 錯体鎖間の相互作用が増大するために、クールセットゲル化が誘起されることを新たに見出した。この現象を利用し、温度上昇に伴うゲル ゾル ゲルの二段階非線形相転移現象を達成した。これは純粋な物質が可逆的なゲル ゾル ゲル転移を示すことを初めて見いだしたものであり、一次元金属錯体の新しい溶液物性を開拓した。

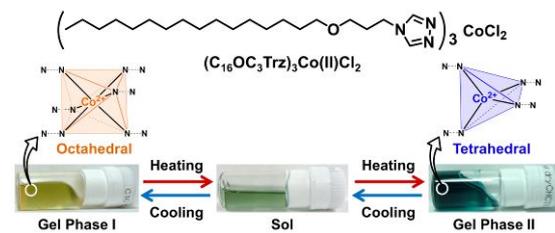


図 7. 高分子錯体が示す特異なゲル ゾル ゲル転移

フレキシブルな強誘電性材料の構築に向け、脂溶性金属ポルフィリン誘導体と双極子を含む二官能性配位子から脂溶性一次元錯体を合成した。Zn(II)ポルフィリンを用いた場合、溶液中においては Zn(II) が 5 配位構造をとるために一次元錯体は得られないが、固体フィルムにおいては、6 配位の一次元錯体が形成されることを固体 NMR 測定により明らかにした。また、この誘電特性について評価したところ、液晶高分子錯体となる温度領域において、誘電ヒステリシスを示し、また小

角 X 線回折から架橋配位子の回転運動に基づく強誘電性であることを確認した。以上より、金属配位結合を利用して超分子強誘電体を構築できることをはじめて明らかにした



図 8. 液晶高分子錯体における強誘電性の発現

【3】ナノ界面における分子集積機能：

トップダウンアプローチと自己組織化の融合を志向し、独自に開発した金ナノフィン構造中における液晶分子の配向制御を試みた。室温で液晶相を示す分岐アルキル鎖を修飾したペリレン誘導体を用いた。この液晶を加熱条件下、キャピラリーフォースを利用して金ナノフィン構造中に導入できることを見出した。興味深いことに、ナノ界面における平面と金表面との相互作用により液晶分子がナノフィンに対して垂直に配向し、大面積でかつ、配向制御が可能なることを見出した。平面と金ナノフィンが接触した異方性構造は、分子デバイスをはじめとする様々な分野に展開できるであろう。

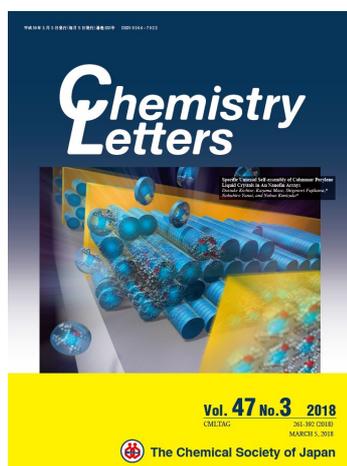


図 9. 金ナノフィン中における液晶分子配向

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 55 件 全て査読有。)

1. K. Mase, Y. Sasaki, Y. Sagara, N. Tamaoki, C. Weder, N. Yanai, N. Kimizuka, “Stimuli-Responsive Dual-Color Photon Upconversion: A Singlet-to-Triplet Absorption Sensitizer in a Soft Luminescent Cyclophane”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 2806-2810 (2018). DOI:10.1002/anie.201712644, Inner Cover, DOI: 10.1002/anie.201801896
2. S. Hisamitsu, N. Yanai, H. Kouno, E. Magome, M. Matsuki, T. Yamada, A. Monguzzi, N. Kimizuka, “Two-dimensional Structural Ordering in a Chromophoric Ionic Liquid for Triplet Energy Migration-based Photon Upconversion”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 3233-3240 (2018). DOI: 10.1039/C7CP06266D DOI: 10.1117/1.JPE.8.022003
3. K. Okumura, M. Matsuki, T. Yamada, N. Yanai, N. Kimizuka, “Sensitizer-Free Photon Upconversion in Single-Component Brominated Aromatic Crystals”, *Chemistry Select*, **2**, 7597-7601 (2017). DOI: 10.1002/slct.201701769
4. K. Mase, K. Okumura, N. Yanai, N. Kimizuka, “Triplet Sensitization by Perovskite Nanocrystals for Photon Upconversion”, *Chem Commun*, **53**, 8261-8264 (2017). DOI:10.1039/C7CC03087H Front Cover, DOI: 10.1039/C7CC90291C
5. N. Kimizuka, N. Yanai, M-a. Morikawa, “Photon Upconversion and Molecular Solar Energy Storage by Maximizing the Potential of Molecular Self-Assembly”, *Langmuir*, **32**, 12304-12322 (2016). DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b03363
6. J. K.-H. Hui, H. Kishida, K. Ishiba, K. Takemasu, M-a. Morikawa, N. Kimizuka, “Ferroelectric Coordination Polymers Self-Assembled from Mesogenic Zinc(II) Porphyrin and Dipolar Bridging Ligands” *Chem. Eur. J.*, **22**, 14213-14218 (2016). Inner Cover, DOI:10.1002/chem.201602175
7. S. Amemori, Y. Sasaki, N. Yanai, N. Kimizuka, “Near-Infrared-to-Visible Photon Upconversion Sensitized by a Metal Complex with Spin-Forbidden yet Strong S_0 - T_1 Absorption”, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 8702-8705 (2016). DOI: 10.1021/jacs.6b04692

8. N. Yanai, M. Kozue, S. Amemori, R. Kabe, C. Adachi, N. Kimizuka, “Increased vis-to-UV upconversion performance by energy level matching between a TADF donor and high triplet energy acceptors” *J. Mater. Chem. C.*, **4**, 6447-6451 (2016). DOI: 10.1039/C6TC01816E
Front Cover, DOI: 10.1039/C6TC90124G
9. K. Okumura, K. Mase, N. Yanai, N. Kimizuka, “Employing Core-Shell Quantum Dots as Triplet-Sensitizers for Photon Upconversion”, *Chem. Eur. J.*, **22**, 7721-7726 (2016). DOI: 10.1002/chem.201600998
10. H. Kouno, T. Ogawa, S. Amemori, P. Mahato, N. Yanai, N. Kimizuka, “Triplet Energy Migration-Based Photon Upconversion by Amphiphilic Molecular Assemblies in Water”, *Chem. Sci.*, **7**, 5224-5229 (2016). DOI: 10.1039/C6SC01047D
11. T. Ogawa, N. Yanai, A. Monguzzi, N. Kimizuka, “Highly Efficient Photon Upconversion in Self-Assembled Light-Harvesting Molecular Systems” *Sci. Rep.*, **5**, 10882 (2015). DOI: 10.1038/srep10882
12. P. Duan, N. Yanai, Y. Kurashige, N. Kimizuka, “Aggregation-Induced Photon Upconversion through Control of the Triplet Energy Landscapes of the Solution and Solid States”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 7544-7549 (2015). DOI: 10.1002/anie.201501449
13. P. Duan, N. Yanai, H. Nagatomi, N. Kimizuka, “Photon Upconversion in Supramolecular Gel Matrixes: Spontaneous Accumulation of Light-Harvesting Donor-Acceptor Arrays in Nanofibers and Acquired Air Stability” *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 1887-1894 (2015). DOI: 10.1021/ja511061h
14. K. Ishiba, M-a. Morikawa, C. Chikara, T. Yamada, K. Iwase, M. Kawakita, N. Kimizuka, “Photoliquefiable Ionic Crystals: A Phase Crossover Approach for Photon Energy Storage Materials with Functional Multiplicity”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 1532-1536 (2015). Hot Paper. DOI: 10.1002/anie.201410184
15. P. Duan, N. Yanai, N. Kimizuka, “A Bis-cyclometalated Iridium Complex as a Benchmark Sensitizer for Efficient Visible-to-UV Photon Upconversion” *Chem. Commun.*, **50**, 13111-13113 (2014). DOI: 10.1039/c4cc05718j
16. P. Duan, N. Yanai, N. Kimizuka, “Photon Upconverting Liquids: Matrix-Free Molecular Upconversion Systems Functioning in Air”, *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (51), 19056-19059 (2013). DOI: 10.1021/ja411316s
- 〔学会発表〕計 338 件, 含 招待講演 23 件)
- 〔図書〕(計 1 件)
N. Kimizuka, “Supramolecular Amphiphiles Based on Multiple Hydrogen Bonds” Chapter 3 in *Supramolecular Amphiphiles*, RSC (2017).
- 〔産業財産権〕
出願状況 (計 7 件)
名称: Solvent-Free Photon Upconversion System
発明者: 君塚信夫、楊井伸浩、段鵬飛
権利者: 国立大学法人九州大学
種類: 特許
番号: 特願 2013-230265
出願年月日: 2013 年 11 月 6 日
国内外の別: 国内
- 〔その他〕
ホームページ等
<http://www.chem.kyushu-u.ac.jp/~kimizuka/>
6. 研究組織
(1) 研究代表者
君塚 信夫 (KIMIZUKA, Nobuo)
九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 9 0 1 8 6 3 0 4
- (2) 研究分担者 なし
- (3) 連携研究者
藤川 茂紀 (FUJIKAWA, Shigenori)
九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・准教授
研究者番号: 6 0 3 3 3 3 2
- 山田 鉄兵 (YAMADA, Teppei)
九州大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 1 0 4 0 4 0 7 1
- 楊井 伸浩 (YANAI, Nobuhiro)
九州大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 9 0 6 4 9 7 4 0
- 森川 全章 (MORIKAWA, Masa-aki)
九州大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号: 9 0 6 4 9 7 4 0
- (4) 研究協力者 なし