

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620098

研究課題名(和文)イオン性共役ポリマー会合体の階層的自己組織化による青色円偏光発光性球晶の創成

研究課題名(英文)Construction of Circularly Polarized Blue Luminescent Spherulites through Hierarchical Self-Organization of Ionic Conjugated Polymer Assemblies

研究代表者

赤木 和夫 (Akagi, Kazuo)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20150964

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)：カチオン性共役ポリマー(側鎖末端にテトラアルキルアンモニウムカチオンを導入したポリパラフェニレン誘導体)と、アニオン性キラル化合物(1,1'-ビナフチルの2,2'位にプロポキシル鎖を介してスルホン酸アニオンを導入した軸不斉ビナフチル誘導体)を合成し、両者間の静電的相互作用とπ-π相互作用に基づくポリマー会合体を調製した。この会合体は、キラル化合物からポリマーへのキラル転写に伴い、ポリマー鎖間でヘリカル構造を形成することを見出した。さらに、この会合体のナノ粒子は、階層的自己組織化によりマルタ十字と消光リングの光学模様を有するポリマー球晶を形成し、青色の円偏光発光を呈することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A cationic π-conjugated polymer is synthesized by introducing tetraalkylammonium groups onto both side chains of poly(para-phenylene) (PPP). An anionic axially chiral binaphthyl derivative (BNP) is also synthesized by introducing two anionic sulfonate groups onto the 2 and 2' positions of the binaphthyl ring. PPP and BNP form a hierarchically self-organized assembly with an interchain helically π-stacked structure stabilized by both electrostatic and π-π interactions. The assembly shows large dissymmetry factors on the order of 0.1 in the absorption and luminescence spectra, even in solution. The assembly forms spheres with an average size of 220 nm and the spheres show a Maltese Cross and extinction rings in the polarized optical microscope. Furthermore, the spheres exhibit a circularly polarized blue luminescence. It is thus demonstrated that the spheres are semicrystalline spherulites constructed from helically π-stacked assemblies of PPP-BNP.

研究分野：化学・複合化学・機能性高分子

 キーワード：高分子球晶 イオン性共役ポリマー 階層的自己組織化 円偏光発光 ヘリカル会合体 π-π相互作用
イオン相互作用 ポリパラフェニレン誘導体

1. 研究開始当初の背景

(1) スフェルライト (球晶) は、中心から放射状に伸びた結晶性領域とその間を満たす非晶質領域とが共存する、球状の半結晶性材料である。ポリマー球晶は、結晶性領域が高度に秩序だったラメラ構造で構成されているため、アモルファス (非晶質) な高分子材料に比べて密度、硬度、力学強度の面で優れている。このように、ポリマー球晶は特徴的な力学的・光学的性質を包含しており、有望な機能性材料といえる。しかしながら、これまでのポリマー球晶はポリエチレンやポリプロピレンなどの非共役ポリマーに限られており、 π 共役ポリマーからなる球晶についてはほとんど例がない。

(2) ヘリカル π 共役ポリマーは特異な電気・光学特性を有しており、次世代のプラスチックエレクトロニクス材料として期待されている。アキラリティを誘起させる有効な方法の一つは、ポリマーにキラリ化合物を添加することである。このキラリ性の誘起は、主にファンデルワールス相互作用や水素結合といった分子間相互作用によってもたらされる。近年では、芳香族共役ポリマーと軸不斉ビナフチル誘導体を混合して成形したフィルムにおいて、分子間 π - π 相互作用により、らせん構造を持つ高分子会合体が形成することが報告されている。しかし、分子間 π - π 相互作用は弱く、大きな安定化は得られないため、高次構造を構築することは困難である。もしポリマーとキラリ化合物の双方にイオン性基を導入し、イオン相互作用により会合体をより安定化させることができれば、その強化されたポリマー会合体は、高次の秩序構造を持つ凝集体をもたらすことが期待される。

2. 研究の目的

本研究は、カチオン性 π 共役ポリマーとアニオン性キラリ化合物からヘリカル構造の会合体を調製し、この会合体の階層的自己組織化を利用してポリマースフェルライト (球晶) を創成する。さらに、この球晶に基づく円偏光発光性を実現することを目的とする。具体的な目標は以下のとおりである。

(1) カチオン性ポリパラフェニレン誘導体とアニオン性キラリビナフチル誘導体を合成する。

(2) ポリマーとキラリ化合物とのイオン相互作用と π - π 相互作用に基づくヘリカル π スタッキング構造を持つポリマー会合体を構築する。

(3) ポリマー会合体の階層的自己組織化を利用して、半結晶性ナノ粒子であるポリマー球晶を創成する。

(4) ポリマー球晶において、 10^{-1} オーダーの非対称性因子をもつ青色円偏光発光を実現する。

3. 研究の方法

ポリパラフェニレンの側鎖にカチオン性置換基を、また、軸不斉ビナフチルの 2,2' 位にアニオン性置換基を導入する。両者を混合することで静電的イオン相互作用と π - π 相互作用に基づくらせん状会合体を形成させる。このらせん状会合体について、吸収および円偏光二色性スペクトルにより、ポリマーへのキラリ誘起および、ポリマー鎖間でのらせん構造の形成を確認する。らせん状会合体の階層的自己組織化を利用して、ポリマールナノ粒子を構築する。走査型電子顕微鏡、偏光顕微鏡、円偏光蛍光スペクトルにより、ナノ粒子のモルホロジーの観察、粒径サイズの評価、円偏光性青色蛍光を観察する。特に、偏光顕微鏡写真により、ポリマー球晶に特有な消光リングを伴うマルタ十字の光学模様の有無を確認する。

4. 研究成果

側鎖末端にテトラアルキルアンモニウムカチオンを導入することで、水溶性ポリパラフェニレン誘導体 (PPP1) を合成した。また、1,1'-ビナフチルの 2, 2' 位にプロポキシル鎖を介してスルホン酸アニオンを導入することで、水溶性の軸不斉ビナフチル誘導体 (BNP1) を合成した (図 1)。

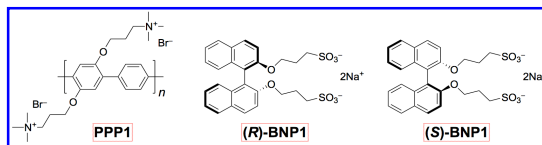


図 1 カチオン性ポリパラフェニレン誘導体 [PPP1] とアニオン性軸不斉ビナフチル誘導体 [(R)-, (S)-BNP1] の分子構造。

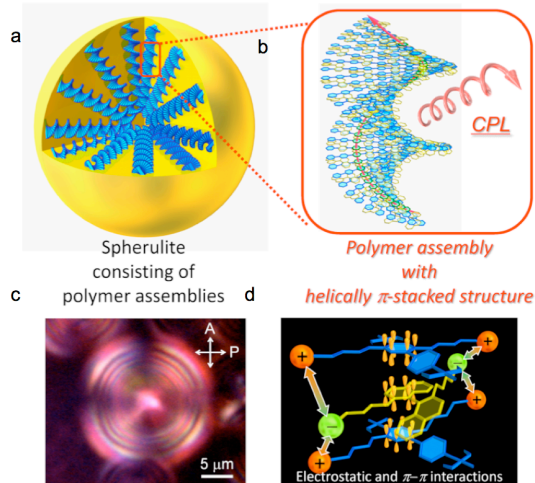


図 2 a) ポリマー会合体からなるポリマー球晶。b) 鎖間ヘリカル π スタック構造を有するポリマー会合体。c) メタノール-水混合溶媒中でのポリマー会合体の POM 像と消光リングをもつマルタ十字模様。d) ポリマーとキラリ化合物間の静電相互作用と π - π 相互作用。

続いて、PPP1 と BNP1 を別々に水-メタノールの混合溶媒に溶かし、2つの溶液を室温下で様々なモル比で混合し、静電的イオン相互作用と π - π 相互作用に基づく高分子会合体を得た。この会合体において、ポリマーへのキラル誘起およびポリマー鎖間でのらせん構造を形成していることを明らかにした(図2)。さらに、らせん状会合体の階層的自己組織化を利用して調製したナノ粒子は、ポリマー球晶に特有な消光リングを伴うマルタ十字の光学模様を示すとともに、青色の円偏光発光を呈することを見出した。このポリマー球晶の青色円偏光発光は、 10^{-1} オーダーの高い非対称性因子を示した。

次に、ポリマーの繰り返し単位をビフェニルからターフェニルに変えたコポリマーや、ビナフチルの2,2'位にスルホン酸アニオン、6,6'位に剛直な置換基を導入した、四置換ビナフチル誘導体を合成した。これらの組み合わせからなるナノ粒子は、より大きな蛍光強度やより大きなコットン効果を示したが、一方で、ポリマー球晶は形成しなかった。すなわち、階層的自己組織体であるポリマー球晶は、ポリマーの繰り返し単位の長さやキラル化合物の置換基の数や位置が最適の条件下にある時のみ形成されることを確認した。

また、本研究を通じて、新たな進展があった。共役系ポリマーのナノ粒子形成に関する知見を基に^{1,2}、光応答性ジチエニルエテン部位を側鎖にもつ芳香族共役系コポリマー三種を合成し、これらを用いて、光の三原色である赤緑青(RGB)および白色の発光を示すポリマーナノ粒子を調製した。ポリマーナノ粒子に紫外および可視光を交互に照射することで、消光と発光がスイッチングする光応答性ナノ粒子発光体を創成した。さらに、白色とRGBの各色との光スイッチングも制御することができた^{3,4}。

<引用文献>

- ① K. Watanabe, H. Iida, K. Akagi, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 6451–6456.
- ② K. Watanabe, Z. Sun, K. Akagi, *Chem. Mater.*, 2015, **27**, 2895–2902.
- ③ J. Bu, K. Watanabe, H. Hayasaka, K. Akagi, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 3799–3806.
- ④ K. Watanabe, H. Hayasaka, T. Miyashita, K. Ueda, K. Akagi, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25**, 2794–2806.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 20 件, 内査読有り:18 件)

- ① B. Yan, S. Matsushita, K. Suda, K. Akagi, Macroscopically Aligned Carbon and Graphite Whiskers Prepared from Poly(*m*-phenylene) Derivatives with Helicene-like Helical Structures, *Chem. Mater.*, 2015, **27**, 2973–2980. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b00303 査読有

- ② K. Watanabe, Z. Sun, K. Akagi, Interchain Helically π -Stacked Assembly of Cationic Chiral Poly(*para*-phenylene) Derivatives Enforced by Anionic π -Conjugated Molecules through Both Electrostatic and π - π Interactions, *Chem. Mater.*, 2015, **27**, 2895–2902. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b00112 査読有

- ③ K. Watanabe, H. Hayasaka, T. Miyashita, K. Ueda, K. Akagi, Dynamic Control of Full-Colored Emission and Quenching of Photoresponsive Conjugated Polymers by Photostimuli, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25**, 2794–2806. DOI: 10.1002/adfm.201500136 査読有

- ④ J. Park, T. Yu, T. Inagaki, K. Akagi, Helical Network Polymers Exhibiting Circularly Polarized Luminescence with Thermal Stability. Synthesis via Photo-Cross-Link Polymerizations of Methacrylate Derivatives in a Chiral Nematic Liquid Crystal, *Macromolecules*, 2015, **48**, 1930–1940. DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00063 査読有

- ⑤ S. Ahn, S. Yamakawa, K. Akagi, Liquid Crystallinity-Embodied Imidazolium-Based Ionic Liquids and Their Chiral Mesophases Induced by Axially Chiral Tetra-Substituted Binaphthyl Derivatives, *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 3960–3970. DOI: 10.1039/c4tc02968b 査読有

- ⑥ S. Ahn, K. Yabumoto, Y.S. Jeong, K. Akagi, Low Bandgap Poly(thienylenemethine) Derivatives Bearing Terarylene Moieties in the Side Chains, *Polym. Chem.*, 2014, **5**, 6977–6989. DOI: 10.1039/c4py00849a 査読有

- ⑦ K. Watanabe, K. Akagi, Helically Assembled π -Conjugated Polymers with Circularly Polarized Luminescence, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, 2014, **15**, 44203–44224. DOI: 10.1088/1468-6996 査読有

- ⑧ B. A. San Jose, J. Yan, K. Akagi, Dynamic Switching of Circularly Polarized Luminescence of *Di*-Substituted Polyacetylene by Selective Transmission through a Thermotropic Chiral Nematic Liquid Crystal, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 10641–10644. DOI: 10.1002/anie.201404250 査読有

- ⑨ B. A. San Jose, T. Ashibe, N. Tada, S. Yorozyua, K. Akagi, Helicity Control of π -Stacked Assemblies of Oligo(*para*-phenylene) Derivatives using Photoresponsive Chiral Moieties at Terminal Sites, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**, 6166–6171. DOI: 10.1002/adfm.201401453 査読有

- ⑩ J. Park, M. Goh, K. Akagi, Helical Nylons and Polyphthalamides Synthesized by Chiral Interfacial Polymerizations between Chiral Nematic Liquid Crystal and Water Layers. *Macromolecules*, 2014, **47**, 2784–2795. DOI: 10.1021/ma500515s 査読有
- ⑪ J. Bu, K. Watanabe, H. Hayasaka, K. Akagi, Photochemically Colour-Tuneable White Fluorescence Illuminants consisting of Conjugated Polymer Nanosphere. *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 3799–3806. DOI: 10.1038/ncomms4799 査読有
- ⑫ S. Matsushita, B. Yan, S. Yamamoto, Y. S. Jeong, K. Akagi, Helical Carbon and Graphite Films Prepared from Helical Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films Synthesized by Electrochemical Polymerization in Chiral Nematic Liquid Crystals, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 1659–1663. DOI: 10.1002/anie.201308462 査読有
- ⑬ K. Bi, A. Weathers, S. Matsushita, M. T. Pettes, M. Goh, K. Akagi, L. Shi, Iodine Doping Effects on the Lattice Thermal Conductivity of Polyacetylene Nanofibers, *J. Appl. Phys.*, 2013, **114**, 194302 (1–6). DOI: 10.1063/1.4831945 査読有
- ⑭ H. J. Yoo, S. Y. Lee, N.-H. You, D. S. Lee, H. Yeo, Y. M. Choi, M. Goh, J. Park, K. Akagi, J. W. Cho, Dispersion and Magnetic Field-Induced Alignment of Functionalized Carbon Nanotubes in Liquid Crystals, *Synth. Met.*, 2013, **181**, 10–17. DOI: 10.1016/j.synthmet.2013.07.023 査読有
- ⑮ T. Mori, K. Akagi, Superhelix Structure in Helical Conjugated Polymers Synthesized in an Asymmetric Reaction Field, *Macromolecules*, 2013, **46**, No.17, 6699–6711. DOI:10.1021/ma401092v 査読有
- ⑯ B. A. San Jose, K. Akagi, Liquid Crystalline Polyacetylene Derivatives with Advanced Electrical and Optical Properties, *Polym. Chem.*, 2013, **4**, No. 20, 5144–5161. DOI: 10.1039/C3PY00063J 査読有
- ⑰ K. Watanabe, K. Suda, K. Akagi, Hierarchically Self-Assembled Helical Conjugated Polymers, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, No.16, 2797–2805. DOI: 10.1039/C3TC00045A 査読有
- ⑱ S. Matsushita, Y.S. Jeong, K. Akagi, Electrochromism-Driven Linearly and Circularly Polarised Dichroism of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Derivatives with Chirality and Liquid Crystallinity, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, No.19, 1883–1890. DOI: 10.1039/C2CC37116B 査読有
- ⑲ 赤木和夫, 常温で世界一電気を良く通す高分子, *化学と教育*, 2014, **62**, No.11, 556–557. 査読なし
- ⑳ 松下哲士, 京谷陸征, 赤木和夫, ヘリカル グラファイト, *炭素*, 2013, No. 258, 201–209. 査読なし
- [学会発表] (計 57 件、内招待講演 14 件)
- ① K. Akagi, Helical Conjugated Polymers Synthesized in Chiral Liquid Crystal Field and Carbonization-based Helical Graphites, International Conference on the Science and Technology of Synthetic Metals, ICSM2014, June 30 to July 5, 2014, Turku, Finland (招待講演)
- ② K. Akagi, Helical Conjugated Polymers Synthesized in Chiral Liquid Crystal Field and Carbonization-based Helical Graphites, Joint Workshop on Functional Materials 2014, November 26-27, 2014, National Central University (NCU), Taiwan (招待講演)
- ③ K. Akagi, Advances in Conjugated Polymers - Helical Conjugated Polymers, Helical Graphites, Circularly Polarized Luminescent Spherulites, and Photochemically Switchable Fluorescent Illuminants, Lecture of Applied Chemistry, November 27, 2014, National Chiao Tung University (NCTU), Taiwan (招待講演)
- ④ 赤木和夫, イオン性共役ポリマーの階層的集積化による球晶の創成と円偏光発光, 日本化学会第 94 春季年会 特別企画講演, 2014 年 3 月 27 日～3 月 30 日, 名古屋大学東山キャンパス、(愛知名古屋市) (招待講演)
- ⑤ 赤木和夫, ラセン共役ポリマーの合成と超階層構造制御, 高分子学会東海シンポジウム, 2015 年 1 月 15 日 (木), 名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市) (招待講演)
- ⑥ 赤木和夫, 次世代機能ポリマー, 科学研究費 新学術領域研究「元素ブロック高分子材料の創出」第 5 回公開シンポジウム, 2015 年 1 月 29 日, 東京理科大学神楽坂キャンパス (東京都新宿区) (招待特別講演)
- ⑦ K. Akagi, Hierarchically Controlled Helical Graphite Films, International Symposium on Carbon Electronics (ISCE) 2013, May 6-9, 2013, Hoam Convention Center, Seoul National University, Korea (招待講演)
- ⑧ K. Akagi, Welcome Remark and Introduction

of Joint Workshop and Research Laboratory, Joint Workshop on Functional Synthetic Metals 2013, November 29 (Fri.) – December 1 (Sun.), 2013, Royal Hotel, Jeju, Korea (招待講演)

⑨ K. Akagi, Helicity Control of Conjugated Polymers in Chiral Liquid Crystal Reaction Field, The 2nd KYOTO-BRISTOL Symposium, January 9–10, 2014, Kyoto University, Kyoto, Japan (招待講演)

⑩ K. Akagi, Synthesis of Helical Conjugated Polymers in Chiral Liquid Crystal Reaction Field, Functional Polymeric Materials Conference, 10-13 Feb. 2014, Fiesta Americana Condesa Hotel, Cancun, Mexico (招待講演)

⑪ 赤木和夫, 「次世代機能ポリマー」多機能性高分子, 第 29 回新材料・新技術利用研究会, 平成 25 年 10 月 7 日, 生産開発科学研究所(京都府京都市) (招待講演)

⑫ 赤木和夫, イオン性共役ポリマーの階層的集積化による球晶の創成と円偏光発光, 日本化学会第 94 春季年会, 分子協調光子化学シンポジウム, 平成 26 年 3 月 27-30 日, 名古屋大学 (愛知県名古屋市) (招待講演)

その他の招待講演 2 件
その他の発表 43 件 (海外 14 件、国内 29 件)

[図書] (計 6 件)

① K. Akagi (分担執筆), Polymer Synthesis in a Chiral Liquid Crystal Field, In The Liquid Crystal Display Story: 50 Years of Liquid Crystal R&D that lead The Way to the Future, N. Koide, Ed., Springer, Tokyo, 2014, Chapter 9.5, pp. 278–286. DOI: 10.1007/978-4-431-54859-1.

② B. A. San Jose, K. Akagi (分担執筆), Self-Assembled Liquid Crystalline Conjugated Polymers: Synthesis, Development, and Their Advanced Electro-Optical Properties, In Nanoscience with Liquid Crystal: From Self-Organized Nanostructures to Applications, Q. Li, Ed., Springer, Switzerland, 2014, Chapter 11, pp. 319–353.
DOI: 10.1007/978-3-319-04867-3_11

③ K. Akagi (分担執筆), Polyacetylenes, In Conjugated Polymers: A Practical Guide to Synthesis, K. Mullen, J. R. Reynolds, T. Masuda, Eds., RSC Polymer Chemistry Series, 2014, Chapter 2, pp. 12–36.
DOI: 10.1039/9781849739771-00012

④ 赤木和夫 (分担執筆), "キラル液晶場における高分子合成" 「液晶ディスプレイ物語-50 年の液晶開発と未来に託す夢-」, 日本学術振興会情報科学用有機材料第 142 委員会液晶

部会編, 第 2 部第 1 章 1.5, エース出版, 2013, 343–352.

⑤ 赤木和夫, 渡辺和誉 (分担執筆), "不斉液晶反応場を用いたらせん状共役ポリマーの創出" 「キラル化学-その起源から最新のキラル材料研究まで-」, 日本化学会編, 第 7 章キラル液晶最前線 2, 化学同人, 2013, 83–91.

⑥ 渡辺和誉, 松下哲士, 赤木和夫 (分担執筆), "導電性高分子を活用した研究開発テーマの発掘" 「技術シーズを活用した研究開発テーマの発掘」, 第 8 章第 3 節, 技術情報協会, 2013, 95-300.

[産業財産権]

○ 出願状況 (計 1 件)
名称: シート状炭素材料
発明者: 赤木和夫, 日本製紙 (株)
権利者: 日本製紙 (株)
種類: 特許
番号: PNSA-26183
出願年月日: 2014 年 3 月 31 日
国内外の別: 外国

○ 取得状況 (計 2 件)
名称: フィルム状炭素材料を製造する方法およびフィルム状炭素材料
発明者: 赤木和夫, 京谷陸征, 松井良夫, 長井拓郎
権利者: 国立大学法人筑波大学、独立行政法人物質・材料研究機構
種類: 特許
番号: 特許 5252617 号
出願年月日: 平成 19 年 9 月 4 日
取得年月日: 平成 25 年 4 月 26 日
国内外の別: 国内

名称: 有機半導体
発明者: 劉承訓, 朝野剛, 赤木和夫
権利者: JX 日鉱日石エネルギー (株)、国立大学法人京都大学
種類: 特許
番号: 特許 5650051 号
出願年月日: 平成 23 年 5 月 9 日
取得年月日: 平成 26 年 11 月 21 日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等
<http://www.fps.polym.kyoto-u.ac.jp/research.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

赤木 和夫 (AKAGI Kazuo)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 25620098

(2) 研究分担者 該当者なし

(3) 連携研究者 該当者なし