

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620098

研究課題名(和文)高キャリア輸送能を有するらせん状 共役高分子被覆型フラーレンの創製

研究課題名(英文)Development of helical pi-conjugated polymers-coated fullerenes with high carrier transporting ability

研究代表者

前田 勝浩 (MAEDA, KATSUHIRO)

金沢大学・物質化学系・教授

研究者番号：90303669

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：らせん構造の「外部にp型主鎖」、「内部にn型フラーレン」を配置した、ホールと電子の両方のキャリアを輸送可能な「らせん状 共役高分子被覆型フラーレン」からなる両極性半導体材料の開発を行った。その結果、3,3'-ビフェニリレンをジエチニレンで連結した 共役高分子が、光学活性なゲスト分子との非共有結合相互作用を介して疎溶媒効果によって一方向巻きのかね構造へと折りたたみ、一旦誘起されたらせん構造は、ゲスト分子を除去した後も自動的に記憶として保持されることを見出した。さらに、本ポリマーが形成するらせん構造の内側の空孔内にフラーレンが包接されることが分かった。

研究成果の概要(英文)：A novel poly(biphenylenediethynylene) derivative consisting of crown ether strapped 3,3'-biphenylene bearing triethylene glycol-derived pendants and diethynylene units (poly-1) was synthesized. Poly-1 complexed with L-Ala folded into a preferred-handed helical conformation in tetrachloroethane(TCE) - acetonitrile (MeCN) mixed solvents (MeCN > 80vol%), showing an intense induced circular dichroism in the absorption region of its main chain. We found that the induced preferred-handed helical conformation in poly-1 was maintained very stably even after complete removal of L-Ala in TCE - MeCN mixed solvents (MeCN > 80vol%), while it was instantly transformed into a random conformation in TCE. It was found that fullerene was encapsulated in the inner cavity of the helical poly-1.

研究分野：高分子合成

キーワード：らせん 共役高分子 フラーレン 円二色性 疎溶媒効果 記憶

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は、飛躍的な低コスト化が可能な次世代太陽電池として注目されている。有機薄膜太陽電池の発電層は、p 型および n 型有機半導体材料から構成されているが、2 種類の半導体材料の混合形態（モルフォロジー）は時間とともに変化していき、それぞれの成分同士で集合するようになる。この「モルフォロジーの不安定性」こそが、「有機薄膜太陽電池の低い耐久性の主要因」に他ならない。有機薄膜太陽電池を実用化するためには、耐久性を高めることが絶対条件となるが、「モルフォロジー制御」の必要性にとらわれている限り、実用に耐えうる太陽電池素子を開発することは非常に難しい。p 型と n 型の 2 種類の半導体材料を使用する限り、どうしてもモルフォロジー制御の必要性が生じる。また、これまで開発されてきた高分子系有機半導体のほとんどが正孔を輸送可能な p 型材料であり、電子輸送性の n 型材料の報告例は圧倒的に少なく、正孔と電子の両方のキャリアを輸送可能な「両極性材料」に至っては実用に耐えうる材料の報告例は未だにない。これまでに、「p 型主鎖」に「n 型側鎖」を導入した π 共役高分子はいくつか報告されているが、ランダムな構造に起因して両極性半導体材料になり得なかった。

2. 研究の目的

本研究では、新規な発電層材料として、ホールと電子の両方のキャリアを輸送可能な「らせん状 π 共役高分子被覆型フラーレン」の構築を目指す。具体的には、高分子系有機半導体に「両極性を賦与」するために、「らせん状コンホメーション」を利用し、らせん構造の「外部に p 型主鎖」、「内部に n 型フラーレン」を配置した、ホールと電子の両方のキャリアを輸送可能な「らせん状 π 共役高分子被覆型フラーレン」からなる両極性半導体材料の開発を目指した。単一の材料で発電層を構成することができれば、モルフォロジーを考慮する必要がなく太陽電池性能の恒久化が達成できるものと期待される。

3. 研究の方法

(1) らせん構造内部にフラーレンを内包可能ならせん状 π 共役高分子の合成法の確立を目指し、芳香族ユニットをエチニル基で連結した π 共役高分子を合成し、らせん構造の形成の可能性について様々な分光学的手法を利用して検討した。

(2) らせん構造の内側の空孔内にフラーレンを効率良く包接させる条件について詳細に検討を行った。

4. 研究成果

(1) 高い溶解性を付与するために、側鎖にトリエチレングリコール鎖を導入したポリマー (**poly-1**) を合成し、生成ポリマーへのらせん誘起およびそのらせん構造の安定性について、様々な分光学的手法を用いて詳細に検討を行った。

2,2'-ビフェノールから 7 段階の反応を経て、ビフェニル誘導体 (**1**) を合成し、酸素雰囲気下、塩化銅触媒を用いて酸化カップリング重合することにより **poly-1** を得た。サイズ排除クロマトグラフィーを用いて、ポリスチレン積算により算出した **poly-1** の分子量は、 $M_n = 3.8 \times 10^4$ であった。また、**1** とフェニルアセチレンとの酸化カップリング反応により、モデル化合物 (**model-1**) を合成した。

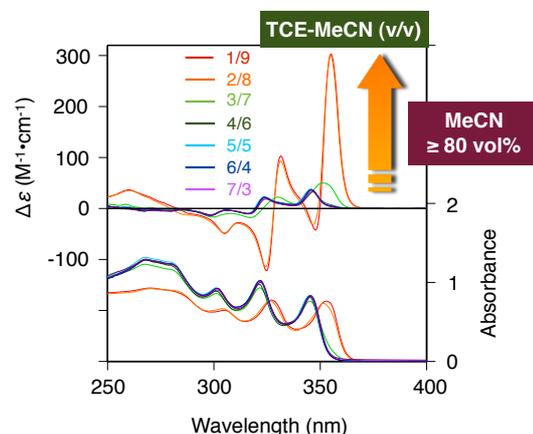
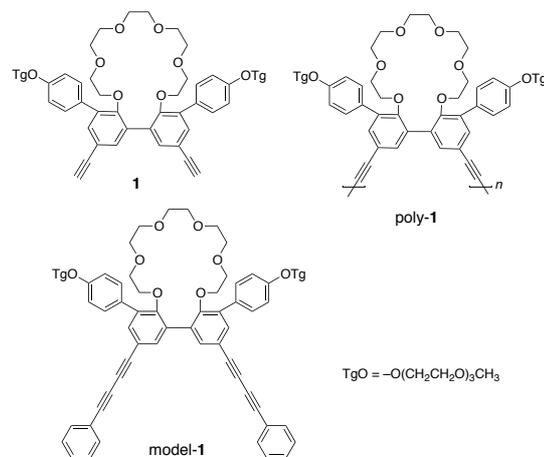


Figure 1. CD and absorption spectra of **poly-1** with L-Ala-HClO₄ ([Ala]/[**poly-1**] = 150, [**poly-1**] = 0.2 mM) in TCE-MeCN mixed solvents at 25 °C after annealing at 80 °C for 5 h.

Poly-1 について、アラニンの過塩素酸塩 (L-Ala-HClO₄) 存在下、テトラクロロエタン (TCE)-MeCN 混合溶媒中、80 °C で加熱処理した後に円二色性(CD)測定を行うと、MeCN 含量が 80vol%以上になるとポリマー主鎖に由来する吸収領域の強度が急激に増大し、長波長側へのシフトが観測された(Figure 1)。

一方、model-1 では、誘起される CD のパターンや強度は、MeCN の含有量によってほとんど変わらなかった。

さらに、Ala の光学純度を変化させて同様の CD 測定を行ったところ、TCE-MeCN (5/5) 混合溶媒中では、Ala の光学純度に対して誘起される CD の強度は線形関係を示したが、TCE-MeCN (1/9) 混合溶媒中では、強い正の非線形効果が観測された (Figure 2)。したがって、poly-1 が L-Ala-HClO₄ との錯形成により、MeCN 含量の多い溶媒中では、疎溶媒効果によって一方向巻きに片寄せらせん構造へと折りたたむことが示唆された。

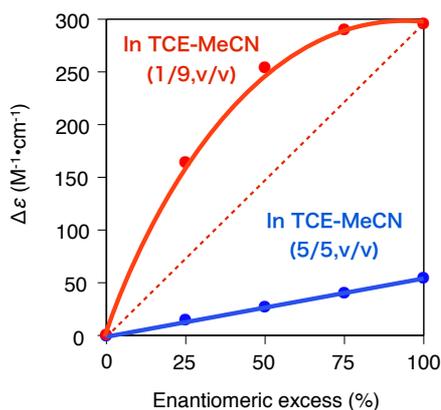


Figure 2. Changes in ICD intensity ($\Delta\epsilon_{1st}$) of poly-1 vs the %ee of Ala-HClO₄ in TCE-MeCN (1/9, v/v) and (5/5, v/v) at 25 °C after annealing at 80 °C for 5 h. ([Ala]/[poly-1] = 150, [poly-1] = 0.2 mM).

L-Ala-HClO₄ 存在下、TCE-MeCN (1/9) 中で poly-1 にらせん構造を誘起した後に、溶媒を減圧下で除去し、水で洗浄することによって L-Ala-HClO₄ を完全に除去し、poly-1 を単離した。単離したポリマーをアキラルなグリシンの過塩素酸塩 (Gly-HClO₄) を含む TCE-MeCN (1/9) 混合溶媒に溶解したところ、単離前とほぼ同じ強度の CD を示した (Figure 3)。さらに、80 °C で 5 時間加熱した後も CD 強度にほとんど変化は見られなかった。したがって、poly-1 に誘起された一方向巻きのらせん構造は、アキラルな Gly-HClO₄ に置換することにより記憶として極めて安定に保持されることが分かった。興味深いことに、単離した poly-1 は、Gly-HClO₄ による置換を行わなくても、TCE-MeCN (1/9) 混合溶媒中においては、誘起されたらせん構造を記憶として極めて安定に保持できることが明らかになった。

Poly-1 が形成可能な安定ならせん構造について分子モデル計算を行ったところ、らせん構造の内側にフラレンを内包するのに適した約 1 nm 程度のキャビティー (空孔) を有していることが示唆された。また、このようならせん構造を形成している poly-1 では、隣接側鎖間の立体障害のために主鎖のらせ

ん反転が起こりにくくなっているものと考えられ、そのために、強い協同効果が発現するとともに、一旦誘起されたらせん構造がより安定に記憶として保持されるものと推察される。

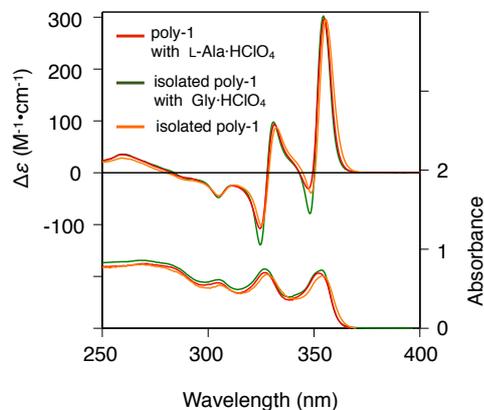


Figure 3. CD and absorption spectra of poly-1 with L-Ala-HClO₄ (150 eq.) after annealing at 80 °C for 5 h (red line) and the isolated poly-1 with (green line) and without (orange line) Gly-HClO₄ after removal of L-Ala-HClO₄ in TCE-MeCN at 25 °C. [poly-1] = 0.2 mM.

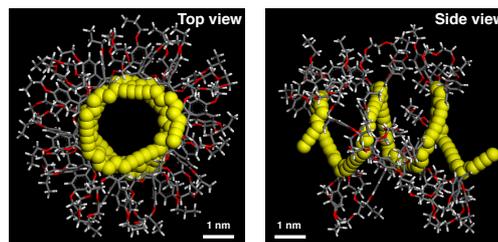


Figure 4. Optimized possible helical conformation of poly-1.

(2) Poly-1 が形成するらせん構造の内側の空孔内にフラレンを効率良く包接させる条件について詳細に検討を行った。その結果、光学活性アミノ酸存在下、poly-1 とフラレンをアセトニトリル含量が多い溶媒中で加熱処理することにより、フラレンがアセトニトリルに可溶化し、フラレンの吸収領域に明確な誘起円二色性を示すことが明らかになった。一方、フラレンと光学活性アミノ酸のみを同じ溶媒中で加熱処理を行ってもフラレンはアセトニトリルには可溶化されなかった。以上の結果から、poly-1 とフラレンを光学活性アミノ酸存在下、アセトニトリル含量が多い溶媒中で加熱処理することにより、poly-1 とアミノ酸の複合体が形成する一方向巻きのらせん空孔の内部にフラレンが包接されることにより、フラレンがアセトニトリルに可溶化されている可能性が高いことが明らかになった。

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 0件)

〔学会発表〕(計 3件)

① 宮崎真里、前田勝造、井改知幸、加納重義、クラウンエーテル部位を有するポリ(ビフェニリレンジエチニレン)誘導体へのらせん誘起とその安定性、第 65 回高分子学会年次大会、2016 年 5 月 25-27 日、兵庫県神戸市(神戸国際会議場)

② 前田勝造、岸本玲奈、井改知幸、加納重義、主鎖に動的軸性キラルなビフェニル基を有する共役高分子の合成とそのコンホメーション制御、第 64 回高分子討論会、2015 年 9 月 15-17 日、宮城県仙台市(東北大学川内キャンパス)

③ 前田勝造、らせん高分子の動的特性を利用した機能発現、第 15 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム、2014 年 10 月 27 日、東京都(東京工業大学 大岡山キャンパス)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

http://kohka.ch.t.kanazawa-u.ac.jp/lab5/saito/gao_fen_zi_he_cheng_yan_jiu_shi.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前田 勝浩 (MAEDA, Katsuhiko)
金沢大学・理工研究域物質化学系・教授
研究者番号：90303669

(2) 研究分担者
なし

研究者番号：

(3) 連携研究者
なし

研究者番号：