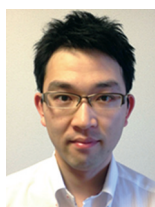


外部刺激に応答して電気伝導軸が変調するスマートマテリアルを目指した高分子の開発

Toward Smart Materials with Switchable and Directional
Electrical Conductive Pathways Controlled by External Stimuli



2161008

研究代表者

京都大学大学院工学研究科

助 教

櫻 井 庸 明

[研究の目的]

タンパク質や DNA といったいわゆる生体高分子は、生理的条件下で自発的に分子内相互作用を行い、特定の高次構造を形成することが知られている。高次構造の形成に伴い、折り畳まれた高分子は安定化されるが、この際にランダムコイル形状には存在しなかった機能発現がなされ、それぞれ特異的な生体機能部位として働くことになる。近年、このような生体高分子の特徴的な性質を模倣したフォルダマーといわれる人工高分子の研究が盛んに行われている。Moore らは、フォルダマーを非隣接ユニット間に働く非共有結合的な相互作用により溶液下で特定の折りたたみ構造へとコンフォメーション変化を示す刺激応答性の人工高分子として定義している。一例として、Moore らはオリゴ(フェニレンエチニレン)が貧溶媒中でらせん状に折り畳むことを報告している。オリゴ(フェニレンエチニレン)は良溶媒下においてランダムコイル形状をとっているが、貧溶媒下においてはフェニレン部位の疎溶媒効果と π - π 相互作用により集合構造が安定化され、分子内でらせん状に折り畳むことが確認された。折りたたみの駆動力となる分子内相互作用には、このような π - π 相互作用のほかに水素結合、ドナー・アクセプター相互作用、配位結合といっ

た相互作用を用いた報告例があり、すべてフォルダマーと呼称されている。

フォルダマーはその構造上の特徴から環境に応じて大きく形状変化するため、それぞれの構造における特性が大きく異なりうる。主として溶液中での分子認識や、形状変化を利用した分子スイッチなどへの応用が期待されているが、凝集状態においてもその構造変化に依存した特性変化の可能性があるため、外部刺激に応答して性質を変化させるスマートマテリアルとして有望な材料である。

本研究計画では、引っ張り刺激に応答して方向性を有する機能がスイッチする次世代スマー

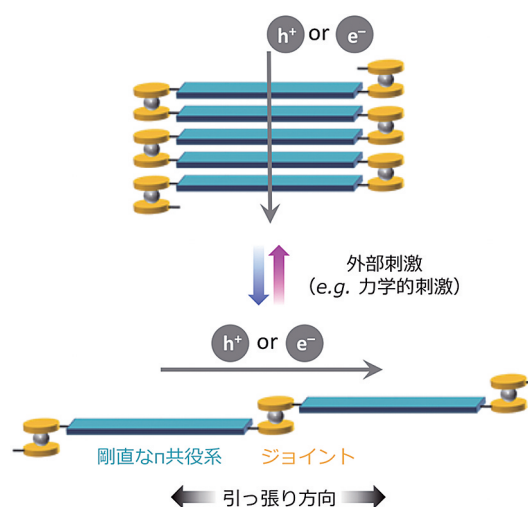


図1 外部刺激による多関節高分子の構造変化と期待される電気伝導軸の変調の模式図

トマテリアルの開発を目的とする。具体的には、 π 共役系骨格からなる『剛直な腕』と『回転可能なジョイント』に機能分離した二種のモノマーを交互共重合した多関節高分子を合成する。この高分子は“自由回転が可能な間接”と“剛直な π 共役系部位”の交互共重合体であり、 π - π 相互作用を駆動力として高分子一本鎖で折りたたみ構造をとることが可能な“フォルダマー”である。折りたたみ時には π 共役系部位の積層方向への電荷輸送特性が発現し、一方、これを引っ張ると高分子の性質から伸びきり構造を与え、主鎖方向への電荷輸送能が発現する。すなわち刺激応答により方向性を有する機能の変調が期待される（図1）。

[研究の内容、成果]

1. 分子設計

『腕』と『ジョイント』に対応するユニットとして、申請者はオリゴチオフエンとフェロセン骨格にそれぞれ採用した。オリゴチオフエンは、溶媒中では平面性が必ずしも高くはなく溶解性を確保できる可能性があり、溶液重合において重合度を高められると期待した。一方で固体中では隣接チオフエン環同士が同一平面上に並び、強い π - π 相互作用と高い電気伝導性を与えることが考えられる。一方、フェロセンは溶液中で高速自由回転することが知られており（*Chem. Phys.* 1981, 57, 453.）、この性質を活かしたジョイントとしての機能は数例報告がある（例えば *Nature* 2006, 440, 512, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 2653.）。本研究では、ポリマーのようなソフトマテリアル中でもフェロセンが力学刺激に最も応答しやすい部位であると予想し、『ジョイント』としての働きを期待した。

2. 多関節高分子の合成と溶液中での性質変化

有機合成化学的な手法により、交互共重合体のモノマーを合成した。両ユニットを Stille カップリング反応を用いて重合することで、目

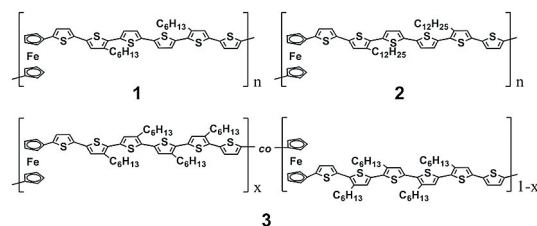


図2 オリゴチオフエンとフェロセンからなる多関節高分子1, 2および3の構造

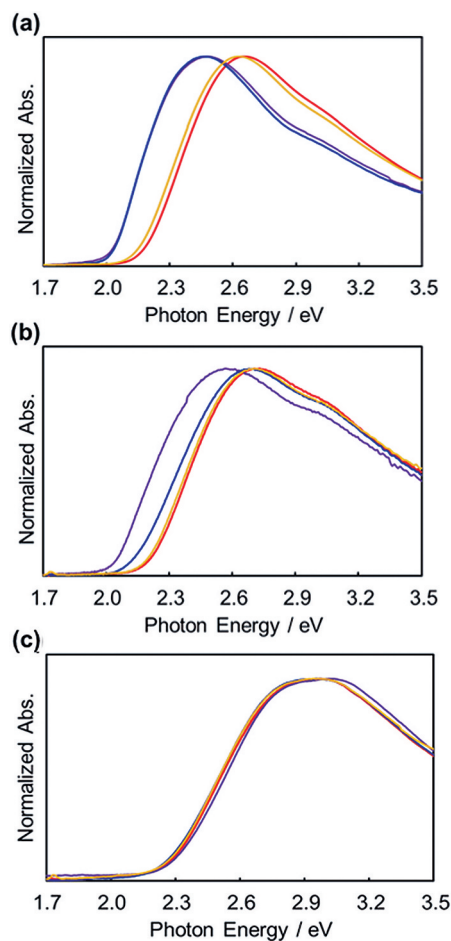


図3 多関節高分子 (a) 1, (b) 2, (c) 3 の CHCl_3 (赤), トルエン (黄), メチルシクロヘキサン (青), ヘキサン (紫) 希薄溶液中での電子吸収スペクトル

的的多関節高分子を得た。具体的には、オリゴチオフエンの置換基を変更し、ジヘキシルセキシチオフエン誘導体1、ジドデシルセキシチオフエン誘導体2、立体規則性テトラヘキシルセキシチオフエン誘導体3の3種類の誘導体を合成した（図2）。サイズ排除クロマトグラフィーによる評価により、設計されたすべてのポリマーは重量平均分子量がおよそ 20,000 程度であることが確認された。1, 2, 3 に関して、

クロロホルム溶媒中でのポリマーの電子吸収スペクトルは、対照化合物に比べて π - π^* 遷移に由来する吸収帯の長波長シフトを示した (図 3)。また 1 および 2 のヘキサン溶媒中での電子吸収スペクトルは、さらなる長波長シフトを示した。さらに、温度を低下させることでその傾向は強まった。一般に、この吸収帯の長波長シフトはチオフェン-チオフェン間における π - π 相互作用の存在に起因する。また、電子吸収スペクトルの濃度依存性は極めて小さいことから、観測された長波長シフトに対する高分子鎖間の π - π 相互作用の寄与は無視でき、主として孤立分子鎖内の折りたたみ挙動に起因するものであることが示唆された。一方で 3 に関しては、このような溶媒依存性が見られず、ヘキサン中でもクロロホルム中でもランダムコイル形状を取り続けていることを示唆している。以上のように、置換基によって得られるポリマーのコンフォメーションが大きく異なることが明らかとなった。

3. 多関節高分子の固体中での性質

2 のクロロホルム溶液から得られたサンプルについて 50°C/min のスキャン速度で DSC 測定を行ったところ、50°C 付近と 130°C 付近に相転移に伴う発熱/吸熱ピークが確認された。それぞれガラス転移点と融点に対応していると考えられる。ここでの相転移を解明するためにクロロホルム溶液からドロップキャストされたフィルムに対して、図 4 で示す偏光顕微鏡 (POM) 像、原子間力顕微鏡 (AFM) 観察及び X 線回折 (XRD) 測定を行った。図 4a, b より加熱前の POM 像ではクロスニコル下で光学テクスチャーが観察された一方で、融点以上の 150°C では暗視野像へ変化した。ここで常温から 150°C に至る過程においては徐々に光学スポットが失われている。また図 4c の AFM 像では常温で部分的にステップ状の層状構造体が観察され、 α から β の高さプロファイル (図 4d) からおよそ 3 nm 程度の高さをもった層が

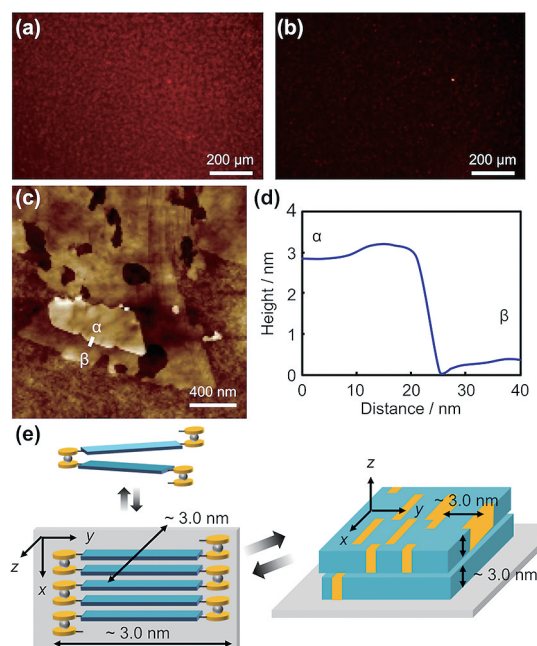


図 4 2 の CHCl_3 キャスト膜の (a) as-cast および (b) 150°C、1 時間熱アニール後の偏光顕微鏡像。2 の CHCl_3 キャスト膜の (c) AFM 像および (d) 高さプロファイル、(e) 多関節高分子の自己組織化の候補の模式図

ら構成されていることが判明した。さらに XRD 測定からも 3 nm 程度に対応するブロードなピークが検出された。3 nm は図 4e における折り畳まれたポリマーの側鎖末端間距離、あるいはフェロセン-オリゴチオフェン-フェロセンの末端間距離のいずれかに対応している。これらのことからドロップキャストフィルムでは、溶液中で折り畳まれていたポリマーが自己組織化し、側鎖あるいはフェロセンを基板に垂直に向けて二次元シートを構築している状態だと考えられる (図 4e)。他のポリマー 1 および 3 に対しても同種の測定を試みたが、自己組織化する挙動が観察されなかった。すなわちドデシル基が優位に働くことがわかった。一方で、本系で見られた AFM における層状構造体は画像全面で観察されているわけではなく、秩序性に乏しい領域と高い領域に分かれている。また XRD でも 3 nm 付近のピークはかなりブロードになっている。これらのことから、得られた多関節高分子は期待する折り畳み挙動を示すものの、その割合は 100 % ではなく、より対称

性の高い共役ユニット構造の適用が望まれる。

形成割合の高い高分子を開発後に、レオロジー特性を調べる形で行っていききたい。

[今後の研究の方向, 課題]

電気伝導性の検討をマイクロ波過渡電気伝導度測定法 (FP-TRMC 法) により行ったが, 1, 2, 3 のようなセキシチオフェン-フェロセン系では十分に高い伝導度を得ることができなかった。この理由として, フェロセン部位が電荷キャリアのトラップサイトとして振る舞っていることが推測される。酸化電位の低い同様の回転ユニットとしてルテノセン骨格を採用することで, 解決する可能性が高いと考えられる。

力学的刺激への応用についてまで今回の研究期間中に検討できなかったが, 折り畳み構造の

[成果の発表, 論文等]

- [1] T. Sakurai, N. Orito, S. Nagano, K. Kato, M. Takata, S. Seki
“Electron-Transporting Foldable Alternating Copolymers of Perylenediimide and Flexible Macromolecular Chains”
Mater. Chem. Front. 2 (4), 718-729, 2018.
- [2] A. Mukherjee, T. Sakurai, S. Seki, S. Ghosh
“Naphthalenediimide (NDI)-Conjugated Polyurethanes: Impact of Chromophoric Location on Hierarchical Supramolecular Assembly and Conductivity”
ChemNanoMat 2018, *in press*. (DOI: 10.1002/cnma.201800220)