

京都大学教育研究振興財団助成事業
成果報告書

平成28年7月9日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団

会長 辻 井 昭 雄 様

所属部局・研究科: 工学研究科 高分子化学専攻 (申請時)

職名・学年: 研究員 (申請時)

氏名: 渡辺 和 誉

助成の種類	平成27年度 ・ 若手研究者在外研究支援 ・ 在外研究長期助成	
研究課題名	イオン性自己組織化を用いた共役ポリマーの機能性超分子構造の構築 Functional Supramolecular Constructs of Conjugated Polymers through Ionic Self-Assembly	
受入機関	イギリス・ブリストル大学 (University of Bristol)	
渡航期間	助成対象期間 平成27年4月6日 ~ 平成29年3月31日	
成果の概要	タイトルは「成果の概要／報告者名」として、A4版2000字程度・和文で作成し、添付して下さい。「成果の概要」以外に添付する資料 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> 有()	
会計報告	交付を受けた助成金額	3,000,000 円
	使用した助成金額	3,000,000 円
	返納すべき助成金額	0 円
	助成金の使途内訳	査証発給手数料: 39,520 円
		航空賃: 136,940 円
滞在費: 2,823,540 円		
当財団の助成について	(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。) 今回、海外で一年に渡って研究をするという貴重な機会をいただき、誠に感謝しております。実際に経験して思うことは、このような経験は何物にも代えがたいということです。今後も多くの学生・研究者にチャンスを与え続けてくださることを希望します。	

成果の概要

平成 27 年度 京都大学教育研究振興財団 在外研究長期助成

渡辺 和誉

【研究の目的】

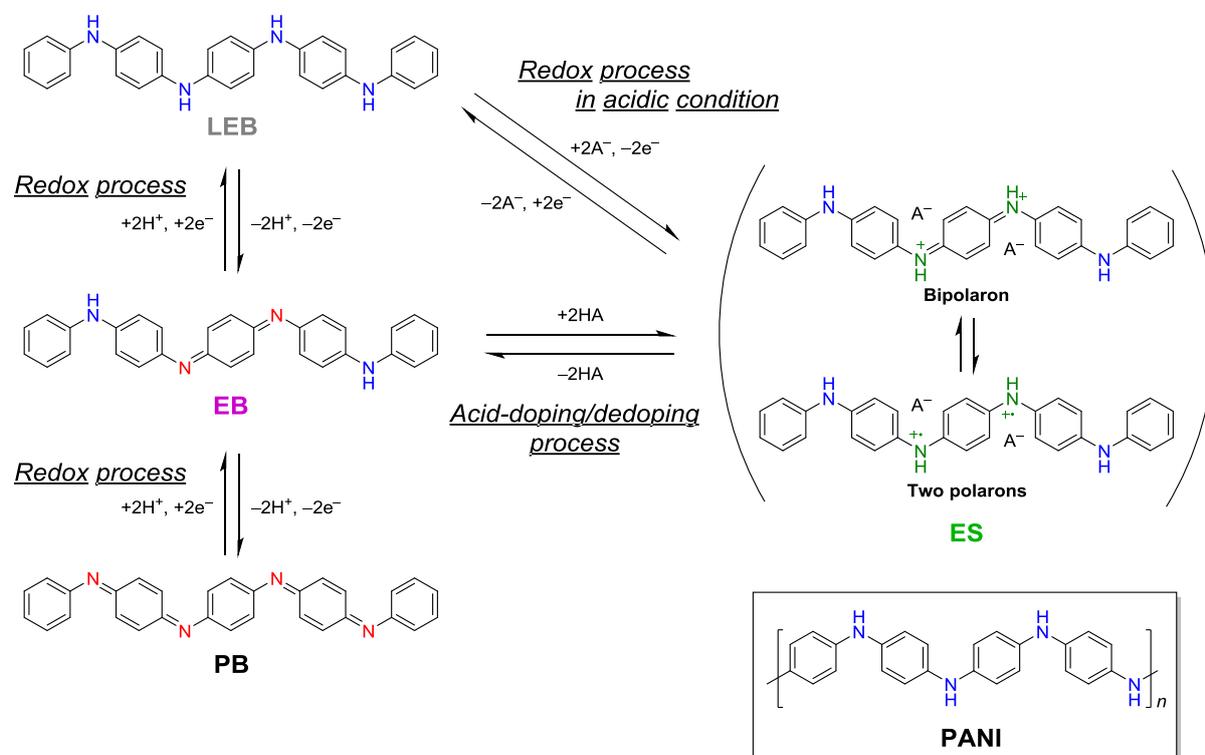
イオン性自己組織化 (Ionic Self-Assembly: ISA) を用い、ナノメートルスケールで 3 次元的に構造制御された共役ポリマーの超分子構造を構築する。また、その超分子構造に由来する新規な電子・光学特性の実現を目指す。

【成果の内容】

本研究では、アニオン性側鎖を有する共役ポリマー (conjugated polymers) とカチオン性の両親媒性低分子とを組み合わせ、これらに働く静電相互作用を利用した ISA アプローチを試みた。なお、両親媒性分子には新規に合成したテトラアニリン (tetraaniline: TANI) 誘導体を用いた。以下では、その細部について詳説する。

(1) テトラアニリン (TANI)

TANI は 4 つのアニリン分子が直列に連なった化合物であり、ポリアニリンの最小構成単位の等価体として知られている。すなわち、TANI は、還元状態であるロイコエメラルディンベース (leucoemeraldine base: LEB) state, 半酸化状態であるエメラルディンベース (emeraldine base: EB) state, そして完全酸化状態であるペルニグリアニリン (pernigraniline base: PB) state の 3 つの状態を、ポリアニリンと同様に行うことができる (Scheme 1)。さらに、酸によるドーピングで、絶縁体である EB state から電気伝導性を示すエメラルディンソルト (emeraldine salt: ES) state に変化させることも可能である。各状態は異なる色調を示すことが知られてお



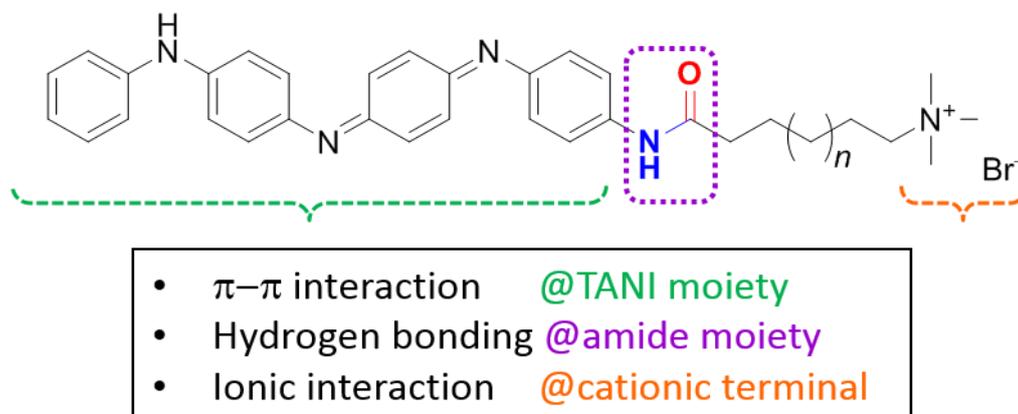
Scheme 1. The LEB, EB, PB, and ES states of TANI.

り、例えば LEB state では無色であるが、EB state では濃紫色から濃青色、ES state では緑色を呈する。Scheme 1 に矢印で示したように、これらの状態は、化学的あるいは電気化学的な酸化還元反応や酸のドーピング・脱ドーピングによって相互に変換可能である。このような性質に加え、TANI は低分子であるがゆえに精緻な分子間配列・超分子構造の構築やその解析、理論計算が比較的容易であるという特徴を持つ。そのため TANI は、ポリアニリンの研究深化という側面からだけでなく、刺激応答性を有する電氣的・光学的機能材料としても大いに注目を集めている分子である。

(2) 両親媒性 TANI

本研究では、TANI 骨格にアミド結合を介してイオン性部位を導入した、EB state の TANI 誘導体に焦点を当てた。構造式を Scheme 2 に示す。アルキル鎖の末端に導入されたカチオン性のトリメチルアンモニウム(trimethylammonium) 部位は親水性基、そして芳香環が連なった構造である TANI 部位は疎水性基である。それゆえ、この誘導体は両親媒性であり、界面活性剤としての性質を持つ。

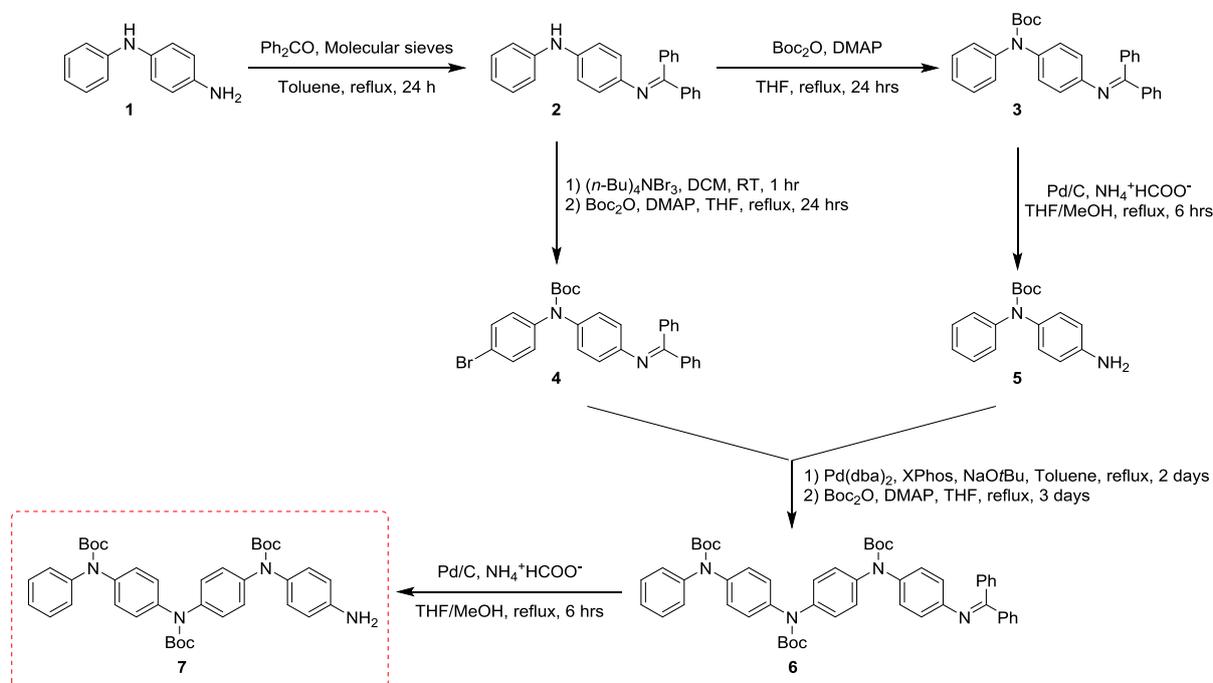
この両親媒性 TANI は高い自己組織化能を示すことが期待される。EB state の TANI 骨格はキノイド環による高い平面性と発達した π 共役系とを有しており、 π - π 相互作用を介して分子間で π -スタッキング構造を形成できる。さらに、カチオン末端は静電引力・静電反発によって他のイオン種と、アミド部位は水素結合を形成することで他の極性分子と、それぞれ相互作用が可能である。また、水溶液中では疎水相互作用の利用も期待できる。ここに挙げた様々な分子間相互作用を利用することで、この分子単独での自己組織化構造や、他の分子との共創による自己組織化構造の形成が期待される。



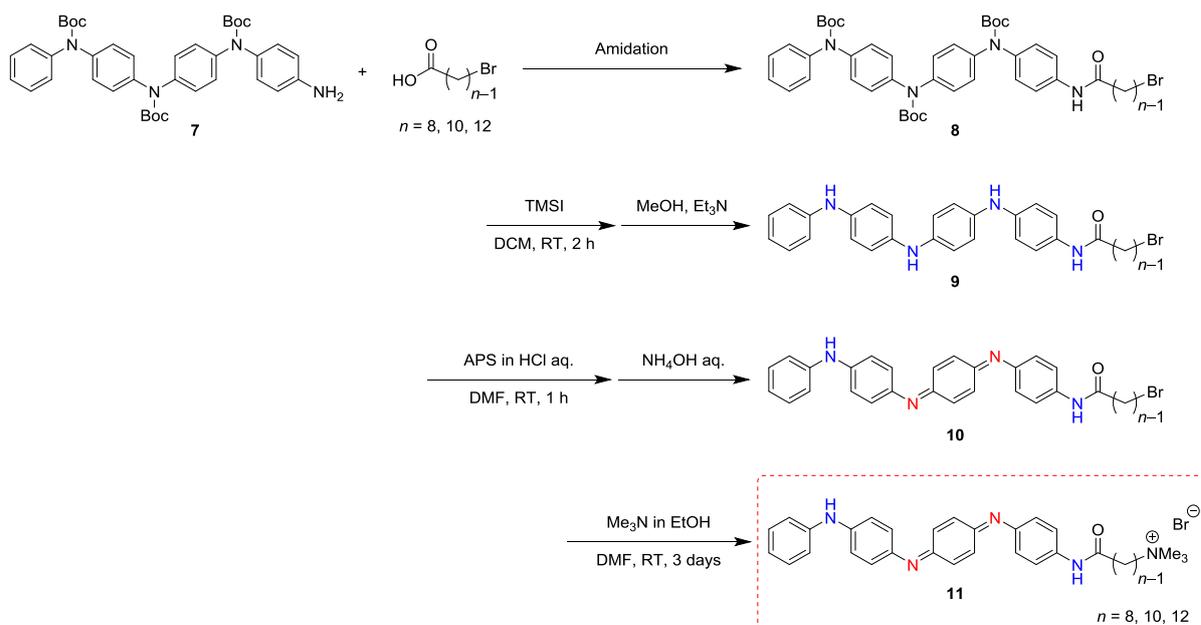
Scheme 2. Schematic structure of amphiphilic TANI derivative.

両親媒性 TANI の合成スキームを Scheme 3 および Scheme 4 に示す。オリゴアニリンの最も簡単な合成方法はアニリンの酸化縮合であるが、この手法では様々な長さのオリゴアニリンの混合物が得られてしまう。また、その中から目的のテトラマー(すなわち、TANI)だけを抽出・精製するのは容易ではない。そこで本研究では、アニリンユニットを段階的に増やしていくことでテトラマーを合成する手法をとった。また、アミン部位に由来する副反応を抑制するため、Boc 基で保護を行う戦略をとった。具体的には、市販されているアニリンダイマー1 (*N*-phenyl-*p*-phenylenediamine) を出発物質として用い、一級および二級アミン部位をそれぞれ保護した(3, 4)後、ベンゼン環上に導入した Br 基を足掛かりにして Buchwald-Hartwig amination を行い、TANI 骨格を合成した(6)。その後、一級アミン部位を脱保護することにより、フリーな NH_2 基を末端に有する TANI 誘導体の白色粉末(7)を得た。他の二級アミン部位は Boc 基で保護されているため、7 は空気中でも安定で取り扱いの容易な化合物であった。

アミド部位およびアルキル鎖の導入は、アルキルカルボン酸とのアミド化反応によって行った(8)。Boc 基の脱保護とそれに続く酸化反応によって TANI 部位を EB 状態に変換し(10)、最後に末端の Br 基をトリメチルアミンで四級化することで、目的のカチオン性両親媒性 TANI を合成した(11)。アルキル鎖長が異なるカルボン酸を原料に用いることで、 $n = 8, 10, 12$ の両親媒性 TANI を得た。いずれも、EB state の TANI 骨格に由来する濃青色を呈する固体であった(Figure 1)。



Scheme 3. Synthetic route of Boc-protected Ph/NH₂-TANI.



Scheme 4. Synthetic route of amphiphilic TANI derivatives.

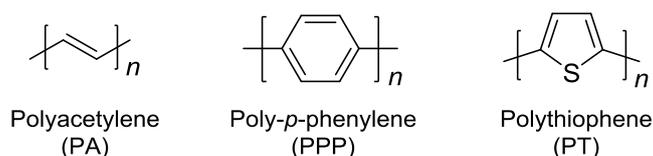


Figure 1. A photo image of an amphiphilic TANI derivative.

(3) 共役ポリマー

共役ポリマーは、一般的に単結合と多重結合が交互に繰り返された主鎖を持つ高分子である。代表的なものはポリアセチレン(PA)であり、最も単純な構造の共役ポリマーとしても知られている。また、主鎖が芳香環から成るものは芳香族共役ポリマーと呼ばれ、ポリパラフェニレン(poly-*p*-phenylene: PPP)やポリチオフェン(polythiophene: PT)などが知られている(Scheme 5)。前述のポリアニリンもこの中に含まれる。共役ポリマーは有機化合物でありながら電気伝導性や発光性、光捕集能などの半導体的性質を有しているが、これらの性質は主鎖上に発達した π 電子共役系に起因している。それゆえに共役ポリマーは、軽量かつ柔軟でありながら特異な電子・光学特性を持つ機能性材料として、多くの興味と関心を集めている。

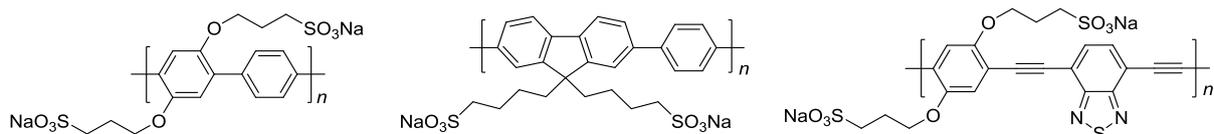
共役ポリマーのもう一つの大きな特徴は、上記の特性に異方性があることである。通常、金属の板に電気を流した場合、その電気伝導度は電流の方向に依存せず、等方的である。一方で共役ポリマーの場合は、これらの特性が主鎖に沿って広がった π 電子に由来している。そのため、例えばポリマー鎖を直線配向させたフィルムでは、ある方向への電気伝導度は高いがそれと垂直な方向では低くなる異方性電気伝導や直線偏光発光といった機能性の高度化が観察される。また、ポリマーにキラリティを付与してらせん状の超分子構造を形成した場合には、可視光の吸収や発光が起こる際に円偏光二色性が観察されることも知られている。このように、共役ポリマーの配列や超分子構造を分子鎖のレベルで制御することは、より高次の機能性の実現に寄与するため、重要な研究テーマの一つと考えられている。



Scheme 5. Representative conjugated polymers.

(4) イオン性共役ポリマー

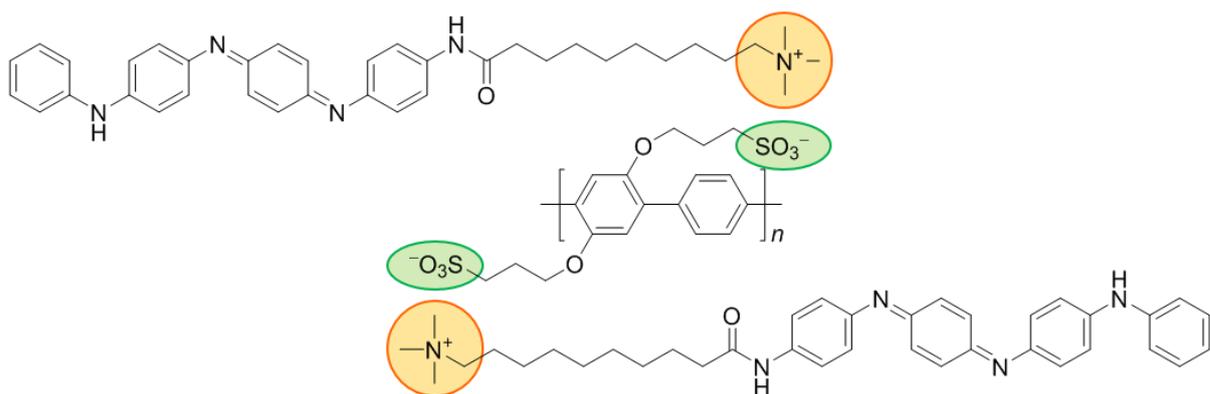
本研究では、側鎖にアニオン性置換基を導入した共役ポリマーを合成し用いた。一部の構造式をScheme 6に示す。 π 電子が非局在化した主鎖は π - π 相互作用を介して凝集しやすく、疎水性でもあるが、側鎖にイオン性部位を有するこれらの共役ポリマーは高い水溶性を示した。このアニオン性基を介して、イオン性共役ポリマーは両親媒性 TANI と同様、他の分子と静電相互作用が可能である。いずれのポリマーも主鎖の構造に応じて青色や赤橙色の発光を示した。



Scheme 6. Anionic conjugated polymers.

(5) ISA コンプレックス

上記のカチオン性両親媒性 TANI およびアニオン性共役ポリマーは、どちらの分子群も水溶性を示す一方で巨大な疎水性部位を有している。そのため、水溶液中でこれらを混合することで、TANI カチオンとポリアニオンから成る新たな非水溶性のイオンコンプレックスが形成され沈殿を生じることが期待される。実際に溶液中で混合したところ、いずれの組み合わせの場合でも暗青色の沈殿が得られた。この沈殿を数度に渡って水ですすぐことにより、元々のイオンペアの相手であった無機イオンを除去した。得られた ISA コンプレックスの一例として、**Kwc22** の構造を **Scheme 7** に示す。これらのコンプレックスは水や一般的な有機溶媒には不溶であったが、ジメチルスルホキシド (DMSO) などの一部の高極性溶媒に可溶であった。



Scheme 7. An ISA complex, **Kwc22** consisting of a PPP polyanion and cationic C₁₀-TANIs.

これらの ISA コンプレックスの溶液は TANI 部位およびポリマー共役主鎖に由来する可視光吸収バンドを有していた。ポリマー主鎖に由来する蛍光も、強度の低下が見られたものの、依然観察することができた。**Scheme 7** の ISA コンプレックスの場合は、およそ 330 nm と 580 nm にそれぞれピークを持つ吸収バンドが観察され、紫色を呈していた。また、420 nm にピークを持つ青色蛍光が見られた (**Figure 2**)。

(6) ISA コンプレックスへのキラル酸ドーピング

前述の通り、EB state の TANI は酸でプロトンドーピングすることによって ES state へと変化する。このとき、酸の共役塩基のアニオン (**Scheme 1** における A⁻) は静電相互作用を介して正に帯電した TANI と引き合い、その近傍に留まることになる。それゆえ、キラルな酸、すなわち光学活性な構造の A⁻ から成る酸をドーピングに用いれば、TANI および ISA コンプレックスにキラルリティを誘起できると予想される。本研究では **Scheme 8** に示した様々なキラル酸を用い、**Kwc22** のドーピング挙動を調べた。使用した酸はスルホン酸 (カンファー

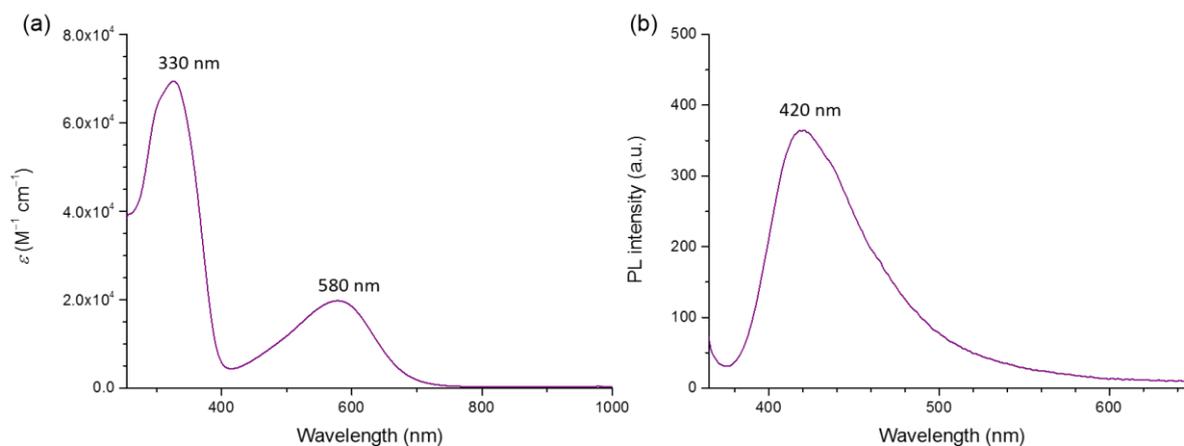
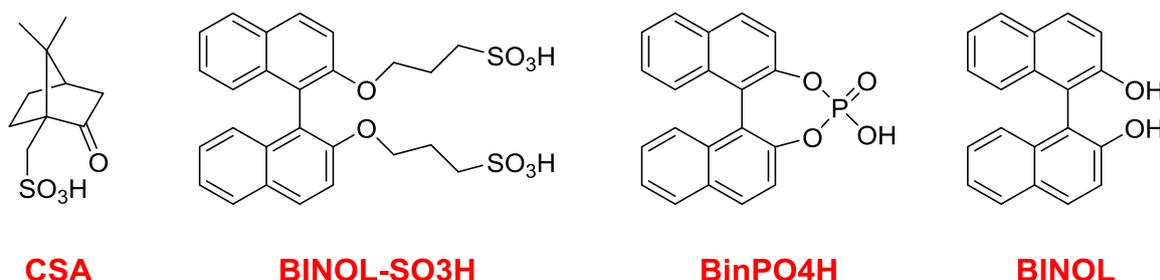
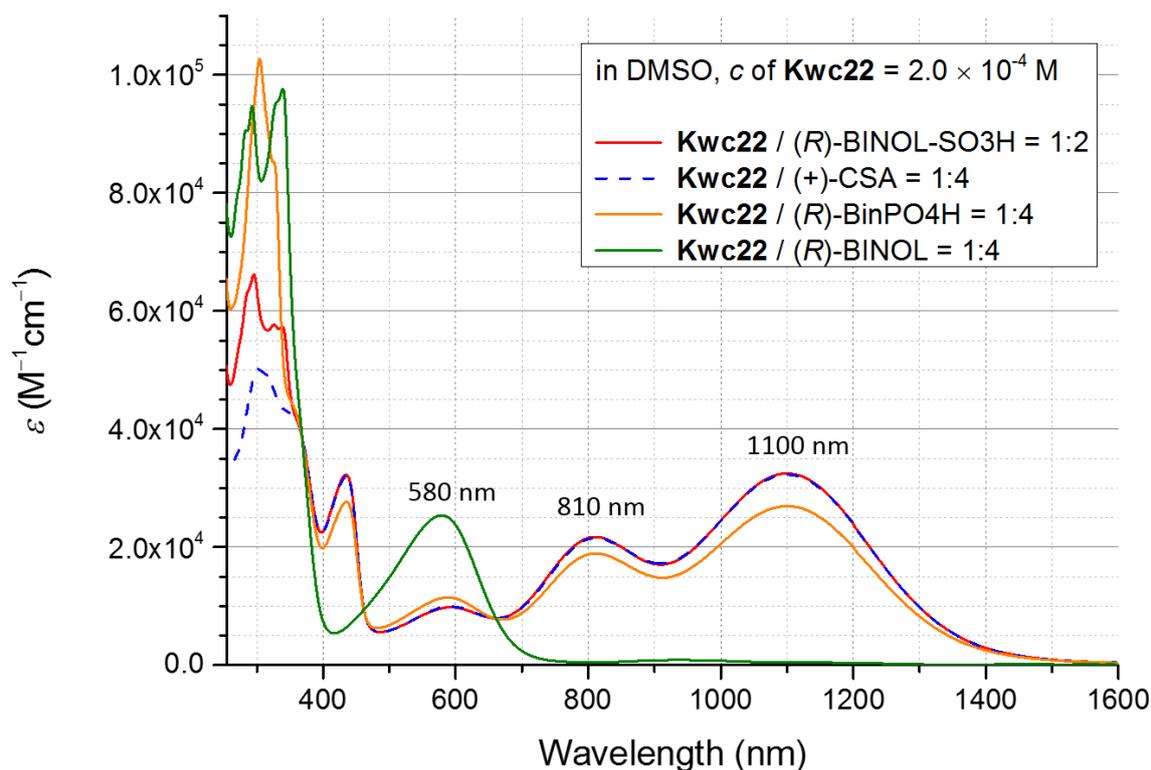


Figure 2. (a) UV-vis absorption and (b) photoluminescence spectra of **Kwc22** in DMSO.

スルホン酸: camphorsulfonic acid (CSA)、および BINOL-SO₃H)、リン酸 (BinPO₄H)、およびナフトール (BINOL) の誘導体である。**Figure 3** には、DMSO 中で酸と混合した **Kwc22** の UV-vis 吸収スペクトルを示した。ここで酸の濃度は、TANI 1 ユニットに対して酸由来のプロトンが 2 等量になるように調整した。弱酸である BINOL では酸プロトンが TANI の 4 等量になるまで増やしてもスペクトルに変化が見られなかったものの、他の 3 つの酸を添加した溶液では 700–1400 nm の領域に新たな吸収バンドが出現し、同時に 580 nm の吸収バンドの強度減少が観測された。このうち 810 と 1100 nm にピークを持つ吸収バンドは ES state の TANI に、580 nm のものは EB state の TANI にそれぞれ由来することから、ISA コンプレックス中の TANI ヘドーピングが起こり EB state から ES state へ変化したことが示唆された。なお、この吸収スペクトルの変化は、溶液色の紫色から緑色への変化として視覚的に観察できた。ES state に由来する吸収バンドは、スルホン酸である CSA と BINOL-SO₃H を添加した場合では同じ強度となった。一方、スルホン酸に比べて相対的に弱い酸であるリン酸の BinPO₄H を添加した場合、これらの吸収バンド強度はわずかに小さな値を示した。これらの結果と BINOL ではドーピングが起こらなかったという事実から、ドーピングには酸の強度 (すなわち、p*K*_a) が影響していることが明らかとなった。酸ドーピングが確認された 3 つのサンプル溶液に対しては、円二色性 (circular dichroism: CD) スペクトルを測定して吸収における円偏光性を調べた。しかしながら、予想に反して誘起 CD バンドは観測されず、ISA コンプレックスのみならず TANI 部位においてもキラリティの誘起は起こっていなかった。これは、高極性溶媒である DMSO 中では、ISA コンプレックスの各構成要素が互いに解離した状態になりやすいためだと考えられる。



Scheme 8. Chemical structures of chiral acids.



Degree of doping

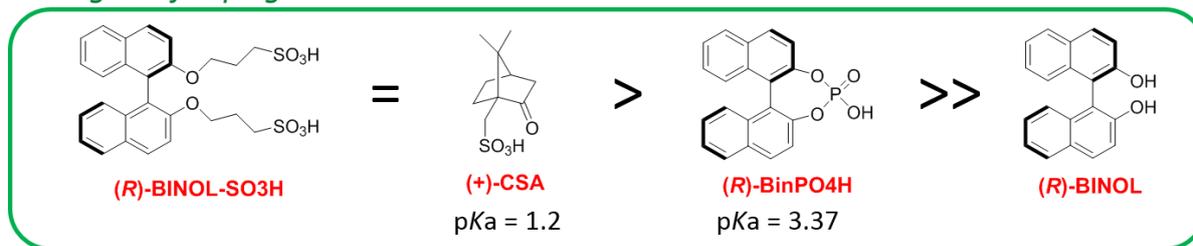


Figure 3. UV-vis absorption spectra of **Kwc22** with various chiral acids in DMSO.

そこで、酸ドーピングされた **ISA** コンプレックスの会合体を得るため、貧溶媒による再沈殿法を試みた。キラル酸としては、高いドーピング活性を示した **BINOL-SO₃H** を用いた。ドーピングした **Kwc22** の **DMSO** 溶液を様々な溶媒と混合したところ、クロロホルムまたはアセトニトリルを用いた系にて緑色の会合体を得ることに成功した (**Figure 4**)。一方でテトラヒドロフラン (**THF**)、メタノール、水を用いた場合では、沈殿は生じたもののその色は緑色から暗青色へと変化した。これは、酸のみが溶媒へ再溶解して **ISA** コンプレックスから離れ、脱ドーピングが起こったためと推測される。他のキラル酸を用いた系でも同様の傾向が見られ、クロロホルムやアセトニトリルを用いた時にプロトンドープ状態を維持した緑色の会合体が得られた。残念ながら、これらの緑色会合体においても **CD** スペクトル上で誘起 **CD** バンドは観察されなかった。今後は会合体形成の条件などの見直しを進める予定である。また、電子顕微鏡や原子間力顕微鏡を用いた会合体の直接観察も予定している。

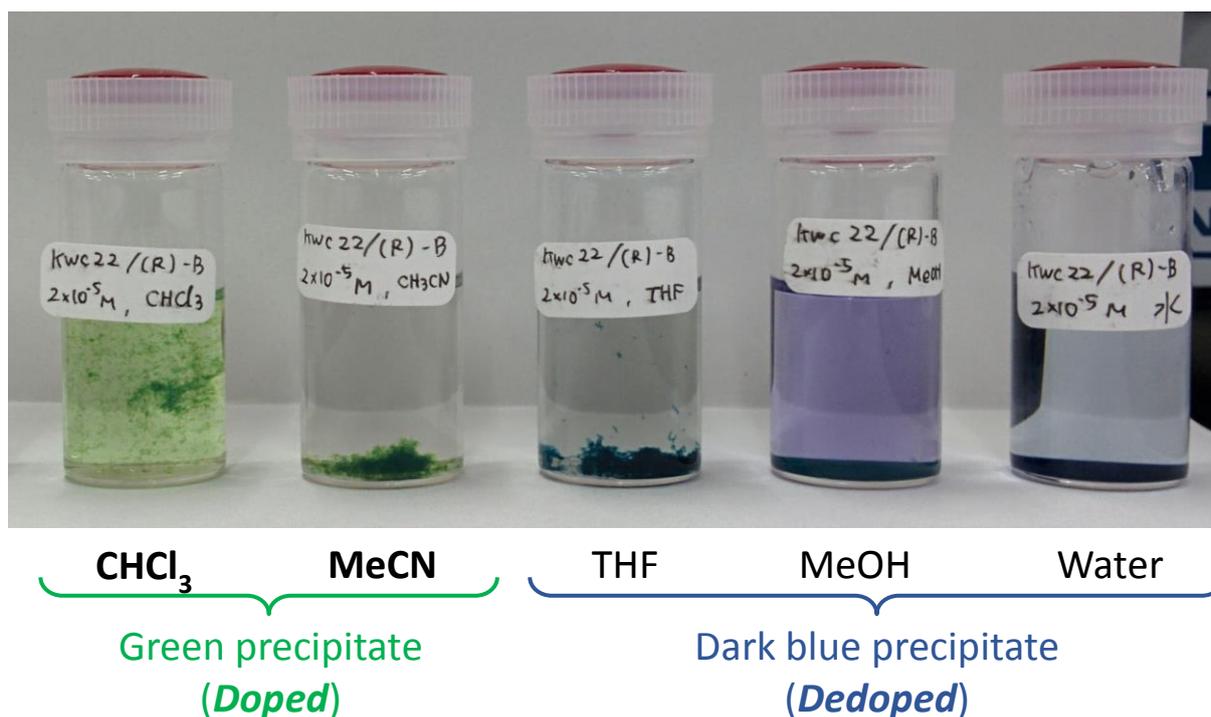


Figure 4. Photographs of (R)-BINOL-SO₃H-doped **Kwc22** precipitated in various solvents.

【結言】

本研究では、新規にカチオン性の両親媒性 TANI とアニオン性共役ポリマーを合成した。これらを溶液中で混合することで、 π 共役主鎖骨格と TANI 側鎖ペンドントを有する非水溶性の ISA コンプレックスを得た。得られた ISA コンプレックスは DMSO 等の極性溶媒に可溶であり、酸によるドーピング応答を示した。今後は、得られた ISA コンプレックスに対して様々な酸によるドーピングを行い、その会合体の超分子構造について詳細な検討を行う予定である。