

研究課題別評価

1. 研究課題名 光と相互作用するエネルギー変換高分子系の構築

2. 研究者氏名 中野 環

ポスドク研究員 J. Jin (研究期間 2000 年 12 月 ~ 2001 年 2 月)

ポスドク研究員 中川 修 (研究期間 2001 年 10 月 ~ 2003 年 5 月)

ポスドク研究員 辻 雅司 (研究期間 2003 年 4 月 ~ 2003 年 8 月)

3. 研究の狙い:

電子系が稠密に長距離に渡って積層した「スタック型高分子」を合成し、その光物理化学的性質および光電子機能を明らかにすることを目的とした。従来ポリアセチレン等に代表される主鎖共役型導電性高分子やポルフィリン、フラーレン類などの長共役型発色団によってのみ実現されて来た、エネルギー移動、電子移動などの制御を可能にする新しい高分子発色団を構造を創成することに挑戦した。研究対象としては、ポリジベンゾフルベンおよびその誘導体を選んだ。

4. 研究結果:

(1) スタック型ポリマーの合成と構造解析

ジベンゾフルベンおよびその誘導体の合成と重合挙動について検討し、これらの物質がビニルポリマーには例のなかった規則正しいスタック構造を有する高分子を生成することを見出した。固体中でのスタック型構造は、種々の末端基を有する重合度 2 - 8 のオリゴマーをクロマトグラフィーにより単離し、それらの単結晶を作成し X 線構造解析を行うことにより決定した。最も重合度の大きなものとして両端にエチル基を有する 6 量体までの単結晶構造解析を行った。その結果、鎖内のフルオレン残基は末端基によらず必ずスタック構造を形成すること、および末端のフルオレン残基周りの立体構造は末端基に依存し、末端基がエチル基以上の大きさを持つ置換基である場合にスタック型となることが明らかになった。さらに、このような構造が溶液中でも安定に保持されることを、¹H NMR 化学シフトの実測と DFT 計算により明らかにした。

(2) スタック型ポリマーの光物理化学的挙動

スタック型ポリマーは吸収スペクトルにおいて著しい淡色効果と長波長シフトを、発光スペクトルにおいては励起 2 量体に基づく発光のみを示した。前者の効果は、重合度に依存し、重合度 2 から 5 程度の範囲では重合度の増加とともに効果もより顕著になったが、それ以上の重合度領域ではほとんど変化が見られなかった。これに対して、発光挙動は重合度にほとんど依存しなかった。これらの結果から、スタックポリマー中では光励起に際して隣り合った 5 個程度の発色団に非局在化したエキシトンが発生するが、励起エネルギーは発光に至る過程で隣り合った 2 個の発色団に局在化することが示唆された。また、末端にピレン残基を導入したポリマーが光捕集アンテナ効果を示すことも見出した。ただし、研究当初に予想した励起 2 量体サイトの移動による励起エネルギー移動は起きないことが示唆された。

(3) スタック型ポリマーの光電子機能

電荷飛行時間測定により、スタック型ポリマーの薄膜がビニルポリマーとしてはこれまで出最も高く、ポリシラン、ポリフェニレンビニレンなどの主鎖共役型ポリマーと同程度のホール移動度を

示すことが明らかになった。また、現時点ではまだ効率は高くないが、光電変換機能を有することも見出した。

(4) スタック型ポリマーへのキラリティーの導入

単結晶解析から スタック型ポリマーはゆるいらせん構造をもつことが明らかになった。この情報を元に、様々な光学活性開始剤・触媒を用いた重合を行い、らせんを一方向に偏らせ光学活性な スタックポリマーを合成することに成功した。また、ここで得られた高分子はキラリ識別機能を示すことを見出した。

5. 自己評価：

空間を通じた電子共役に基づく電子移動、エネルギー移動は スタック系に対して従来から提案されていたが、長距離にわたる スタック構造は DNA 以外には知られていなかった。本研究では合成高分子系に対して スタック型構造をはじめて提案、構築し、構造を細部にわたって明確に証明した。この新規な高分子構造体の光電子機能について研究期間内にすべてを明らかにすることはできなかったが、この構造が励起エネルギー移動および電子移動の媒体として優れていることを示した。本研究を通じ、ポルフィリン、フラレーン、カーボンナノチューブなどと比較され得る、新しい炭素材料の基礎構造創製の手がかりを見つけたと考えている。

反省点は、できるだけ広く研究を展開することを目標に研究を推進した結果、スタック系の光電子機能という研究の核心部分の追求が十分には行えなかったことである。ポスドクは実験部分の担当者として非常に有効であった。大学院生の研究への参加が質、量ともに必ずしも研究遂行に十分なレベルでは得られにくい当研究者の研究環境においては、研究の主戦力として欠くことのできない存在であった。

6. 研究総括の見解：

本課題は スタック型高分子構造から想定される光物理化学的性質、光電子機能の発現を目標としており、イメージが特色ある提案として採択された。実際の高分子実現は容易ではなかったが、実現したものは一部想定していた光電子変換機能を持つことがわかった。画に描いた餅を実現するのは予想以上に困難であったが、高分子 スタック構造を実現し新しい研究対象となる物質を得たことは評価される。

7. 主な論文等：

論文

1. "Dibenzofulvene, a 1,1-Diphenylethylene Analogue, Gives a π -Stacked Polymer by Anionic, Free-Radical, and Cationic Catalysts" Tamaki Nakano, Kazuyuki Takewaki, Tohru Yade, Yoshio Okamoto, Journal of the American Chemical Society, 123(37), 9182-9183 (2001)
2. "Solid-State Polymerization of Dibenzofulvene Leading to a Copolymer with Oxygen" Tamaki Nakano, Osamu Nakagawa, Tohru Yade, Yoshio Okamoto, *chromolecules*, 36(5), 1433-1435 (2003)
3. "Synthesis, Structure, and Photophysical and Electrochemical Properties of a π -Stacked Polymer", maki Nakano, Tohru Yade, Journal of the American Chemical Society, 125(50),

15474-154843 (2003)

4. "Poly(2,7-di-n-pentyldibenzofulvene) Showing Chiroptical Properties in the Solid State Based Purely on a Chiral Conformation" Tamaki Nakano, Osamu Nakagawa, Masashi Tsuji, Mitsuru Tanikawa, Tohru Yade, Yoshio Okamoto, Chemical Communications, 2004, 144 ? 145.
5. "Charge Transport in π -Stacked Poly(dibenzofulvene) Film" Tamaki Nakano, Tohru Yade, Masaaki Yokoyama, Norio Nagayama, Chemistry Letters, 33(3), 2-3 (2004)

口頭発表 (国内学会)

1. 「2,7-二置換ジベンゾフルベン誘導体の合成と重合」中野 環、谷川 満、岡本佳男, 第 50 回高分子年次大会、大阪国際会議場、2001年5月24日
2. 「ジベンゾフルベンオリゴマーの合成及び吸収発光特性」中野 環、竹脇一幸、Jin Jizhu、岡本佳男, 第 50 回高分子年次大会、大阪国際会議場、2001年5月24日
3. 「ポリジベンゾフルベンのキラルコンホメーション」中野 環、谷川 満、矢出 亨、岡本佳男, 第 50 回 高分子討論会、早稲田大学大久保キャンパス、2001 年 9 月 14 日
4. 「ジベンゾフルベン誘導体の重合における スタックポリマーの合成」中野 環、谷川 満、岡本佳男, 第 50 回 高分子討論会、早稲田大学大久保キャンパス、2001 年 9 月 13日
5. 「ジベンゾフルベンおよび誘導体の不斉重合」中野 環、谷川 満、中川 修、岡本佳男, 第 51 回 高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2002 年 5 月 30 日
6. 「ジベンゾフルベン誘導体の重合反応性」石澤英亮、谷川 満、中野 環、中川 修、岡本佳男, 第 51 回 高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2002 年 5 月 29 日
7. 「フルオレン残基を主鎖に有するポリエステルの合成」中野 環、荒井航介、石澤英亮、中川 修、岡本佳男, 第 51 回 高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2002 年 5 月 30 日
8. 「立体規則性ポリメタクリル酸 9-フルオレニルの合成と物性」石澤英亮、矢原和幸、中野 環、中川 修、岡本佳男, 第 51 回 高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2002 年 5 月 30 日
9. 「ジベンゾフルベンの重合性およびポリマーの吸収発光特性についての計算化学的研究」矢原和幸、石澤英亮、中野 環、中川 修、岡本佳男, 第 51 回 高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2002 年 5 月 29 日
10. 「ポリジベンゾフルベンの合成と光物理化学的性質」中野 環、矢出 亨、中川 修、岡本佳男, 第 51 回 高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2002 年 5 月 29 日
11. 「ジベンゾフルベンの固相重合」中川 修、矢出 亨、中野 環、岡本佳男, 第 51 回 高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2002 年 5 月 29 日
12. 「t-BuOK-ジベンゾフルベン類似体付加物による MMA のアニオン重合」中野 環、中川 修、矢出 亨、垣内喜代三、岡本佳男, 第 51 回 高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2002 年 5 月 30 日
13. 「ジベンゾフルベンと酸素の固相共重合」中川 修、矢出 亨、中野 環、岡本佳男, 第 48 回 高分子研究発表会(神戸)、兵庫県民会館、2002 年 7 月 12 日
14. 「光学活性コバルト錯体を用いた N-置換マレイミドの重合」中野 環、矢出 亨、垣内喜代三、岡本佳男, 第 51 回 高分子討論会、九州工業大学戸畑キャンパス、2002 年 10 月 2 日
15. 「ジベンゾフルベンと酸素の固相共重合」中川 修、矢出 亨、中野 環、岡本佳男, 第 51 回 高分子討論会、九州工業大学戸畑キャンパス、2002 年 10 月 2 日

16. 「ポリジベンゾフルベンの構造と光物理化学的性質」中野 環、矢出 亨、中川 修、岡本佳男, 第 51 回 高分子討論会、九州工業大学戸畑キャンパス、2002 年 10 月 2 日
17. 「 t -BuOK をアニオン源とする MMA のアニオン重合」中川 修、矢出 亨、中野 環、岡本佳男, 第 51 回 高分子討論会、九州工業大学戸畑キャンパス、2002 年 10 月 2 日
18. 「ジベンゾフルベンおよびその誘導体の不斉重合による光学活性ポリマーの合成」中野 環、中川 修、谷川 満、岡本佳男, 第 51 回 高分子討論会、九州工業大学戸畑キャンパス、2002 年 10 月 3 日
19. 「メタクリル酸 9-フルオレニルの立体特性アニオン重合と生成ポリマーの性質」石澤英亮、中川 修、中野 環、岡本佳男, 第 51 回 高分子討論会、九州工業大学戸畑キャンパス、2002 年 10 月 3 日
20. 「ジベンゾフルベンオリゴマーの構造解析」中野 環、矢出 亨, 第 52 回 高分子学会年次大会、名古屋国際会議場、2003 年 5 月 28 日
21. 「 π -スタック構造を有するポリジベンゾフルベンの電子物性」中野 環、矢出 亨、横山正明、長山智男, 第 52 回 高分子学会年次大会、名古屋国際会議場、2003 年 5 月 29 日
22. 「 π スタック型ポリマーの構造解析」中野 環、矢出 亨, 第 49 回高分子研究発表会(神戸)、兵庫県民会館、2002 年 7 月 10 日
23. 「ラジカル重合による π スタック型ポリマーの合成」中野 環、矢出 亨, 第 52 回高分子討論会、山口大学吉田キャンパス、2003 年 9 月 25 日
24. 「アニオン重合による側鎖にアルキル基を有する π スタック型ポリマーの合成」中野 環、中川 修、辻 雅司、矢出 亨, 第 52 回高分子討論会、山口大学吉田キャンパス、2003 年 9 月 24 日
25. 「 π スタックポリマーのコンホメーション解析」中野 環、矢出 亨, 第 52 回高分子討論会、山口大学吉田キャンパス、2003 年 9 月 24 日

口頭発表 (国際会議)

1. "Synthesis of Polydibenzofulvene Having Stacked π -Electron Systems, a New Potential Polymer for Photonics and Electronics" Tamaki Nakano, Tohru Yade, Hideaki Ishizawa, Osamu Nakagawa, Yoshio Okamoto, 224th ACS National Meeting: Symposium on Polymers in Photonics and Displays, Boston, August 18, 2002
2. "Reaction of Dibenzofulvene with Oxygen in the Solid State: Formation of a Copolymer" Tamaki Nakano, Osamu Nakagawa, Tohru Yade, Yoshio Okamoto, IUPAC World Polymer Congress, Beijing, China, July 10, 2002
3. "Synthesis, Structure, and Photophysical Properties of Polydibenzofulvene" Tamaki Nakano, Tohru Yade, Osamu Nakagawa, Yoshio Okamoto, IUPAC Polymer Conference on the Mission and Challenges of Polymer Science and Technology, Kyoto, December 18, 2002
4. "Copolymerization of Dibenzofulvene with Oxygen and Degradation of the Resulting Copolymer" Tamaki Nakano, Osamu Nakagawa, Tohru Yade, Yoshio Okamoto,
5. IUPAC Polymer Conference on the Mission and Challenges of Polymer Science and Technology, Kyoto, December 18, 2002

6. "Synthesis and thermal decomposition of a dibenzofulvene-O₂ copolymer "Tamaki Nakano, Osamu Nakagawa, Tohru Yade, 223rd American Chemical Society National Meeting, New York, September 9th, 2003.
7. "Helicity of π -Stacked Polymer "Tamaki Nakano, Tohru Yade, Osamu Nakagawa, The 1st International Conference on Nanohelical/Spiral Materials (Nanohelix-2003), Yokohama, October 10, 2003
8. " π -Stacked Poly(dibenzofulvene): Structure and Photophysical/Electronic Properties " Tamaki Nakano, Tohru Yade, 224th American Chemical Society National Meeting, Anaheim, March 28th-April 1st, 2004.

招待講演

1. 2002 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻-KIPS ジョイントシンポジウム (2002 年 9 月 6日 :京都大学)「 π -電子積層型ポリマーの合成と機能」中野 環
2. 北海道大学大学院工学研究科 特別講演会 (2002 年 10 月 22 日 :北海道大学)「 π -スタック型ポリマ? の合成と機能」中野 環
3. 高分子学会関西支部講演会 (2003 年 10 月 9 日 :奈良女子大学)「電子系を積み重ねてつくる高分子」
4. 奈良先端科学技術大学院大学 公開講座 2003 (2003 年 10 月 25 日 :奈良先端大ミレニウムホール) 形を整えた高分子と光との相互作用」中野 環
5. 3rd NAIST-K-JIST Joint Symposium on Advanced Materials (November 13th, 2003; Cheju Island, Korea) "Synthesis, Structure, and Photophysical/Electrochemical Properties of a π -Stacked Polymer " Tamaki Nakano
6. 北海道大学大学院工学研究科 特別講演会 (2003 年 12 月 16 日 :北海道大学)「 π -スタック型ポリマーの合成、構造、および光電子機能」中野 環

特許

1. 特願2002-132598 (国際出願番号 PCT /JP03 / 05727) 側鎖に 共役基を有する新規ポリエステル及びこのポリエステルを用いた電荷輸送材料」
2. 特願2002-132599 (国際出願番号 PCT /JP03 / 05726) 光学活性な高分子化合物」
3. 特願2002-132600 (国際出願番号 PCT /JP02 / 05725) 熱分解性ポリマ? 」
4. 特願2001-130872 (国際出願番号 PCT /JP02 / 042120) 特異な光特性を有する高分子化合物及びそれに用いる重合性単量体」