

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔平成28年度研究進捗評価用〕

平成25年度採択分
平成28年3月15日現在

自己組織化に基づく機能性高分子ナノシステムの開発

Development of Novel Functional Supermolecules based on the Control of Energy Landscapes

課題番号：25220805

君塚 信夫 (KIMIZUKA NOBUO)

九州大学・大学院工学研究院・教授



研究の概要 本研究は、分子の自己組織化に基づき、エネルギーマイグレーションに基づく革新的なフォトン・アップコンバージョン材料ならびに、外場応答機能を有する自己集積型高分子錯体材料の設計・構築学理を開拓することを目的とする。本研究者が独自に展開してきた分子組織化学の方法論を発展させ、フォトン変換材料やフレキシブルな強誘電性材料などの、社会的要請の高い重要な分子システム機能を発現するための分子システム化学を創成する。

研究分野：高分子化学

キーワード：自己組織化、金属錯体、誘電性、アップコンバージョン、ナノ界面

1. 研究開始当初の背景

近未来のエネルギー科学のイノベーションを実現する新しい高分子材料の創出は、科学技術上の大きな要請である。三重項-三重項消滅に基づくフォトン・アップコンバージョン(TTA-UC)は、低エネルギーの光を高エネルギー光に変換する技術として太陽電池をはじめとする様々な研究分野で注目されているが、従来、溶液中におけるドナー・アクセプター分子の拡散・衝突に基づくメカニズムに依存してきた。一方、溶液中における分子拡散速度は太陽光レベルの弱い励起光強度で高効率アップコンバージョンを実現するためには限界があり、また揮発性溶媒の使用、酸素による励起三重項状態の消光など、TTA-UCは応用展開性の低い、非現実的な基礎研究レベルに留まっていた。

2. 研究の目的

本研究は、分子組織化学の方法論をエネルギーランドスケープの制御という観点から発展させ、高度に秩序配列したアクセプター発色団間の三重項エネルギーマイグレーションに基づく TTA-UC 材料やフレキシブルな強誘電性材料など、社会的要請の高い機能を発現し、かつそれらを分子レベル制御するための分子システム化学を創成することを目指す。

3. 研究の方法

分子システム機能の観点から自己組織化技術をイノベーションするために、以下の研

究を推進する。

(1) 自己組織化フォトン・アップコンバージョン分子システムの開発

本研究においては、従来の励起分子の拡散・衝突に基づく TTA-UC 機構ではなく、分子組織体における高速の励起三重項エネルギーのマイグレーションに基づく TTA-UC を提案した(図1)。これにより、太陽光程度の弱い光において TTA-UC が起こり、低い励起光強度でその効率を最大化する方法論を開拓する。

(2) 金属-配位子結合の自由回転に基づく強誘電性金属錯体の開発

強誘電性高分子であるポリ(フッ化ビニリデン)は、水素原子とフッ素原子の電気陰性度の差に応じた双極子モーメントを与え、電場に応じて主鎖の回りを置換基が回転することにより分極が反転する。一方、要する電場が非常に大きく、高い駆動電圧が要求されるという欠点を有する。本研究においては、低電圧で駆動し、また大面積のナノ薄膜となりえる、安定な配位高分子強誘電体の開発を目指す。

4. これまでの成果

アクセプターとしてアントラセン発色団を有する π 電子系液体、イオン液体などの分子凝縮系、また、有機溶媒中におけるオルガノゲル、両親媒性アクセプターから形成される一分子膜、有機結晶、MOF(metal organic framework)などの分子組織系において、事前組織化されたアクセプター発色団間のエネルギーマイグレーションに基づく TTA-UC の

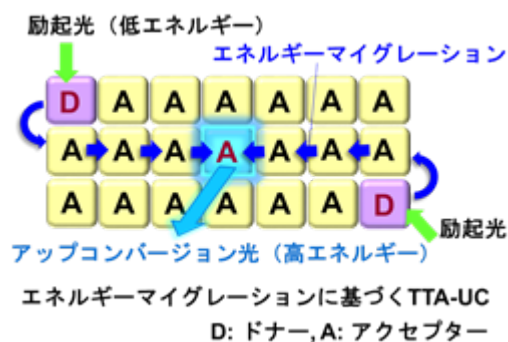


図1. アクセプター分子の自己組織化と三重項エネルギーマイグレーションに基づくフォトン・アップコンバージョン

発現に成功した。三重項励起エネルギーの高速移動に基づき、太陽光程度の低い励起光強度での高効率 TTA-UC や、高いアップコンバージョン量子収率 ($\phi_{UC} \sim 30\%$, 理論最大値 50%) を達成し、また、分子組織体が酸素バリア能を示すために、大気下でのフォトン・アップコンバージョンを実現するなど、自己組織化フォトン・アップコンバージョン概念の有効性と優れた特徴を明らかにした。

5. 今後の計画

ドナー分子を表面就職したナノ MOF や非金属ナノ結晶系の分子組織系 TTA-UC 材料を開発するとともに、配位結合の自由回転を活かした集積型高分子誘電材料を創製する。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

1. P. Mahato, A. Monguzzi, *N. Yanai, T. Yamada, *N. Kimizuka, “Fast and Long-Range Triplet Exciton Diffusion in Metal–Organic Frameworks for Photon Upconversion at Ultralow Excitation Power”, *Nature Materials*, 14, 924-930 (2015).
2. T. Ogawa, *N. Yanai, A. Monguzzi, *N. Kimizuka, “Highly Efficient Photon Upconversion in Self-Assembled Light-Harvesting Molecular Systems”, *Sci. Rep.*, 5, 10882 (2015)
3. S. Hisamitsu, *N. Yanai, *N. Kimizuka, “Photon-Upconverting Ionic Liquids: Effective Triplet Energy Migration in Contiguous Ionic Chromophore Arrays”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 54, 11550-11554 (2015).
4. P. Duan, *N. Yanai, Y. Kurashige, *N. Kimizuka, “Aggregation-Induced Photon Upconversion through Control of the Triplet Energy Landscapes of the Solution and Solid States”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 54, 7544–7549 (2015).
5. P. Duan, *N. Yanai, H. Nagatomi, *N. Kimizuka, “Photon Upconversion in

Supramolecular Gel Matrixes: Spontaneous Accumulation of Light-Harvesting Donor–Acceptor Arrays in Nanofibers and Acquired Air Stability”, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 1887–1894 (2015).

6. K. Ishiba, *M-a. Morikawa, C. Chikara, T. Yamada, K. Iwase, M. Kawakita, *N. Kimizuka, “Photoliquefiable Ionic Crystals: A Phase Crossover Approach for Photon Energy Storage Materials with Functional Multiplicity”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 54, 1532–1536 (2015).
7. S. Amemori, *N. Yanai, *N. Kimizuka, “Metallonaphthalocyanines as Triplet Sensitizers for Near-Infrared Photon Upconversion beyond 850 nm”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 22557-2256 (2015).
8. S. Ogawa, M-a. Morikawa, G. Juhasz, *N. Kimizuka, “Interlocked dimerization of C_3 -Symmetrical Boron Difluoride Complex: Designing Non-Cooperative Supramolecular Materials for Luminescent Thin Films”, *RSC Adv.*, 5, 60373-60379 (2015).
9. K. Masutani, *M-a. Morikawa, *N. Kimizuka, “A Liquid Azobenzene Derivative as a Solvent-Free Solar Thermal Fuel” *Chem. Commun.*, 50, 15803-15806 (2014).
10. P. Duan, *N. Yanai, *N. Kimizuka, “A Bis-Cyclometalated Iridium Complex as a Benchmark Sensitizer for Efficient Visible-to-UV Photon Upconversion” *Chem. Commun.*, 50, 13111-13113 (2014).
11. T. S. Kang, K. Ishiba, M-a. Morikawa, *N. Kimizuka, “Self-Assembly of Azobenzene Bilayer Membranes in Binary Ionic Liquid-water Nanostructured Media” *Langmuir*, 30, 2376-2384 (2014)
12. T. Noguchi, *N. Kimizuka, “Spectroscopic Readout of Polyoxometalates’ Molecular Information via Self-Assembly” *Chem. Commun.*, 50, 599-601 (2014).
13. P. Duan, *N. Yanai, *N. Kimizuka, “Photon Upconverting Liquids: Matrix-Free Molecular Upcon-Version Systems Functioning in Air ”, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 19056-19059 (2013).
14. *M-a. Morikawa, S. Tsunofuri, *N. Kimizuka, “Controlled Self-Assembly and Luminescence Characteristics of Eu(III) Complexes in Binary Aqueous/Organic Media” *Langmuir*, 29, 12930-12935 (2013).

ホームページ等

<http://www.chem.kyushu-u.ac.jp/~kimizuka/>