

令和 2 年 4 月 27 日

海外特別研究員最終報告書

独立行政法人日本学術振興会 理事長 殿

採用年度 平成 30 年度
受付番号 2018 60172
氏 名 福井 智也

(氏名は必ず自署すること)

海外特別研究員としての派遣期間を終了しましたので、下記のとおり報告いたします。

なお、下記及び別紙記載の内容については相違ありません。

記

1. 用務地（派遣先国名）用務地： University of Victoria （国名： カナダ ）
2. 研究課題名（和文）※研究課題名は申請時のものと変わらないように記載すること。
光応答性ブロックコミセルの創製とその自己組織化制御
3. 派遣期間：平成 30 年 4 月 1 日 ～ 令和 2 年 3 月 31 日
4. 受入機関名及び部局名
Department of Chemistry, University of Victoria
5. 所期の目的の遂行状況及び成果…書式任意 **書式任意 (A4 判相当 3 ページ以上、英語で記入も可)**
(研究・調査実施状況及びその成果の発表・関係学会への参加状況等)
(注)「6. 研究発表」以降については様式 10-別紙 1~4 に記入の上、併せて提出すること。

研究の背景

近年、ブロックコポリマーの自己組織化を速度論的に制御することで、ミセルのサイズ制御やブロックコミセルの精密合成が可能となってきた。本研究は、その次の階層であるブロックコミセルの自己組織化を、光によって自在に制御することを目的とする。具体的には、アゾベンゼンの光異性化に伴う双極子モーメント変化(*trans*-体: 0 D, *cis*-体: ~5 D)によるアゾベンゼン分子間の双極子-双極子相互作用の強弱を利用し、光照射によるブロックコミセルの集合状態の可逆的制御を達成する。平成 30 年度は、光応答性ブロックコポリマーの合成と光応答性 1 次元ミセルの合成に成功した。また、2 次元ミセルの形成過程における光応答性という予想外の結果も得られた。令和 1 年度は、前年度に発見された結晶性ミセルの光による階層性自己集合制御を π 共役高分子へと発展させることを試みた。

研究の成果

1. 光応答性部位を有するブロックコポリマーミセルの合成とその光応答性自己集合

光応答性分子としてアゾベンゼンアゾベンゼンを 1 つ修飾した **PFS-*b*-PDMS-Azo**、および、3 つ修飾した **PFS-*b*-PDMS-Azo₃**、光応答性部位を持たない **PFS-*b*-PDMS** を合成した(Figure 1.1)。合成したブロックコポリマーは ¹H および ¹³C NMR, MALDI-TOF-MS, GPC によって同定を行った。

次に、合成したブロックコポリマーをもちい、ヘキサン溶液中における結晶性ミセルの光応答性について評価を行った。ブロックコポリマーをそれぞれヘキサンに加熱分散させ、その後、室温へゆっくりと冷却し一晩静置したところ、全ての場合で 1 次元のシリンダー状ミセルが形成された。シリンダー状ミセルは、PFS ブロックが結晶性コアを形成し、そのコアをアモルファスなコロナとしてもう一方のブロックが覆う構造となっていた。

次に、長さの揃ったミセルの作成を試みた。シリンダー状ミセルに対し、-78℃において超音波照射を 2 時間行った。その結果、約 50 nm の長さの単分散なミセルを得ることに成功した。

単分散な **PFS-*b*-PDMS-Azo** のミセルをもちい、その光応答性について検討を行った。紫外可視吸収スペクトル測定により、光照射前、修飾されたアゾベンゼン分子はすべて *trans*-体であることを確認した。このミセル溶液に対し 365 nm の紫外線を照射したところ、予想通り、アゾベンゼン部位は *cis*-体へ光異性化することがわかった。また、*trans*-体から *cis*-体への光異性化は約 60 秒の紫外線照射によって光定常状態に達することが明らかとなった。しかしながら、光照射前後のミセルの集合状態に違いは観測されず、光による集合状態の変化は示さないことが明らかとなった。

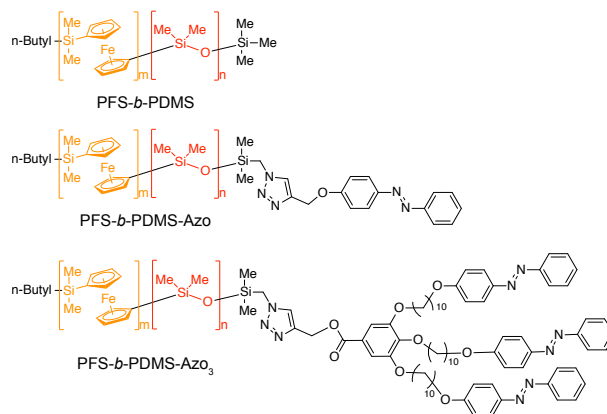


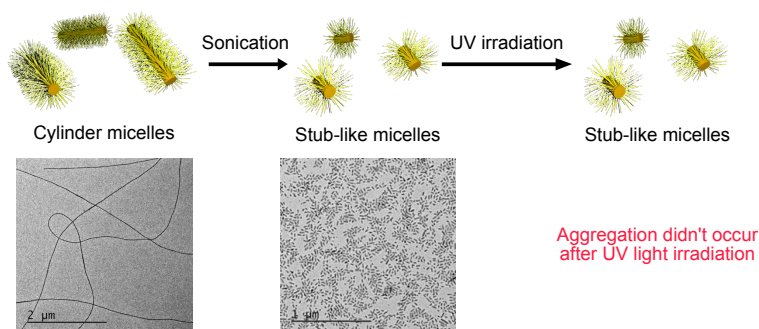
Figure 1.1 Design of block copolymers

次に、超音波照射により得た単分散な **PFS-*b*-PDMS-Azo₃** のミセルをもちい、その光応答性について検討を行った。紫外可視吸収スペクトル測定により、光照射前、修飾されたアゾベンゼン分子はすべて *trans*-体であることを確認した。このミセル溶液に対し 365 nm の紫外線を照射したところ、アゾベンゼン部位は *cis*-体へ光異性化することがわかった。また、*trans*-体から *cis*-体への光異性化は約 90 秒の紫外線照射によって光定常状態に達することが明らかとなった。

光照射前後のミセルの集合状態について、TEM および DLS による評価を行った。TEM による観察から、光照射前、ミセル同士は集合体を形成することなく、よく分散した状態で存在していることが明らかとなった。これは、DLS による溶液中における測定結果ともよく一致していた。このヘキサン溶液に対し、365 nm の紫外線ランプを 15 分照射したサンプルについて TEM を観察したところ、光照射前とは異なり、ミセル同士が集合した凝集体の形成が観察された。このサンプルに関する DLS の測定においても、光照射後に流体力学半径 1 μm 程度の大きな集合体の形成が確認された。この時、沈殿等の不溶物の形成は目視で確認できなかったことから、形成した集合体はヘキサン溶液中に沈殿することなく分散していると考えられる。したがって、**PFS-*b*-PDMS-Azo₃** により形成されるブロックコポリマーミセルはその集合状態に関して光応答性を示すことが明らかとなった。

以上から、ブロックコポリマー **PFS-*b*-PDMS-Azo₃** はヘキサン溶液中で 1 次元のシリンダー状ミセルを形成すること明らかとした。また、ブロックコポリマー末端に修飾したアゾベンゼン部位はミセル形成後も紫外線照射によって *trans*-体から *cis*-体へ光異性化し、光異性化前後においてミセルの集合状態が変化することが明らかとなった。したがって、**PFS-*b*-PDMS-Azo** と **PFS-*b*-PDMS-Azo₃** の自己集合挙動の比較から、末端のアゾベンゼン分子の数がミセルの集合状態の光応答性に影響を与えることが示された。

(a) Self-assembly of PFS-*b*-PDMS-Azo based cylinder micelles



(b) Self-assembly of PFS-*b*-PDMS-Azo₃ based cylinder micelles

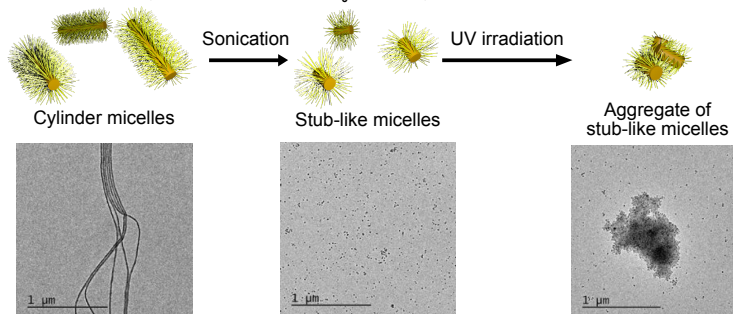


Figure 1.2 Self-assembly behavior of block copolymer (a) PFS-*b*-PDMS-Azo, (b) PFS-*b*-PDMS-Azo₃.

ミセル間に働く相互作用部位を位置選択的に導入することができれば、ミセルが自己集合することで形成される集合体の構造を制御することが可能となり、より複雑な構造を持つナノ～マイクロ構造体の構築が期待できる。そこで **PFS-*b*-PDMS-Azo₃** からなる光応答性ミセルと **PFS-*b*-PDMS** からなる非光応答性ミセルがブロック状に連なったブロックコミセルの光による自己集合の制御を試みた。

はじめに、光照射によってミセル同士が十字架状に集合することで形成するクロスミセルの構築を目指した。クロスミセルを構築するためには、1次元シリンダー状ミセルの中央に相互作用部位を有する

ブロック、その両端を非相互作用部位とするブロック構造を有するトリブロックコミセルの構築が必要である。そこで、**PFS-*b*-PDMS-Azo₃** からなる光応答性ミセルが中央、その両端に **PFS-*b*-PDMS** からなる非光応答性ミセルを有するブロックコミセル(**M(PDMS)-M(Azo₃)-M(PDMS)**)の合成を試みた。

ブロックコミセル **M(PDMS)-M(Azo₃)-M(PDMS)** の合成は living crystallization-driven self-assembly によって行った。具体的な手順を説明する。はじめに、長さの揃った **PFS-*b*-PDMS-Azo₃** からなる光応答性ミセル(数平均長さ 30 nm)を超音波照射で作成した(seed 溶液)。この seed 溶液に対し非光応答性ブロックコポリマー**PFS-*b*-PDMS** の THF 溶液を加えると、seed の両末端からのみ **PFS-*b*-PDMS** からなるミセルが成長した。これにより、目的のブロックコミセル(**M(PDMS)-M(Azo₃)-M(PDMS)**)の合成に成功した。合成したミセルおよびブロックコミセルは TEM によって形成したミセルの長さを測定することで、数平均長さおよび重量平均長さ、多分散度を算出することで評価した。

ブロックコミセル **M(PDMS)-M(Azo₃)-M(PDMS)** の光応答性自己集合について検討を行った。光照射前のサンプルに関して TEM 観察を行ったところ、**M(PDMS)-M(Azo₃)-M(PDMS)** は非常によく分散しており、**M(PDMS)-M(Azo₃)-M(PDMS)** の凝集体や集合体の形成は確認されなかった。**M(PDMS)-M(Azo₃)-M(PDMS)** 溶液に対し、365 nm の紫外線ランプを 15 分照射したサンプルについて TEM を観察したところ、光照射前とは異なり、ミセル **M(Azo₃)** 同士が十字架状に集合したクロスミセルの形成が観察された。以上から、光応答性ブロックコミセルをもちい、その凝集体形成を光によって制御することに成功した。

2. 光応答性部位を有するπ共役ポリマーミセルの合成とその光応答性自己集合

光応答性部位としてアゾベンゼンをポリマー末端に修飾したポリフェロセニルシランを結晶性コアとするブロックコポリマーミセルが、光照射によりその凝集体形成が可能であることが明らかとなった。この成果を、他の結晶性高分子に応用することができれば、本申請で掲げた光応答性ブロックコミセルの創製とその自己組織化制御という新しいコンセプトを確立することに繋がる。そこで、結晶性コアとしてポリフェロセニルシランの代わりに、π共役高分子であるポリチオフェンをもちい、光応答性ポリチオフェンミセルの合成とその自己集合制御について研究を遂行した。

結晶性ミセルのサイズ制御手法が確立しているポリフェロセニルシランとは異なり、ポリチオフェンの結晶性ミセルのサイズ制御は未だ困難である。したがって、はじめに、ポリチオフェンミセルの結晶性ミセルのサイズ制御について詳細に検討した。

溶液中において、コロイド安定性の高いミセルを得ることを目的に、末端にトリフェニルメチルホスホニウムを修飾した結晶性ポリチオフェン[PTP]I を新たに合成した(Figure 2. 1a)。得られたポリマーは、¹H および ¹³C NMR, MALDI-TOF-MS, GPC によって同定を行った。

次に、溶液中における[PTP]I の自己集合挙動について、吸収スペクトルをもちいた分光学的手法および透過型電子顕微鏡(TEM)、共焦点レーザー蛍光顕微鏡(CLMS)をもちいた集合体の形態観察によって評価した。[PTP]I はベンゾニトリル溶液の加熱冷却によって、1次元のファイバー状ミセルへと自己集合した。温度可変吸収スペクトル測定によりミセル形成過程を追跡すること

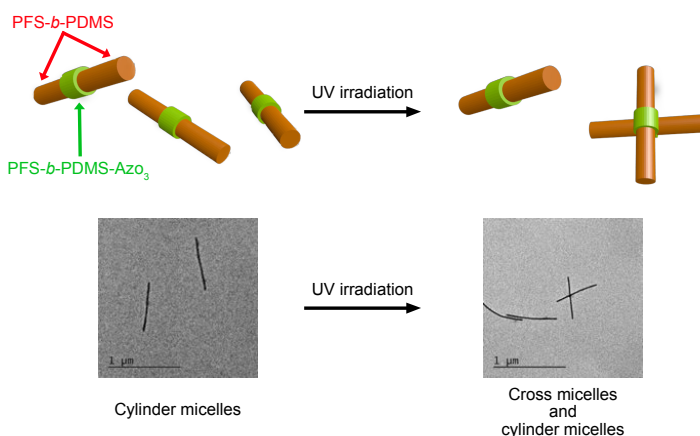


Figure 1.3 Photo-induced self-assembly of triblock comicelles in hexane solution.

で、この[PTP]Iの自己集合における自由エネルギーランドスケープを明らかとした(Figure 2.1b)。

次に、エネルギーランドスケープの理解に基づき、[PTP]Iのファイバー状ミセルの長さの精密制御を living crystallization-driven self-assembly をもちいて行なった。その結果、これまで困難であったポリチオフェンの結晶性ミセルを 30~2800 nm の範囲で精密に制御することに成功した(Figure 2.1c)。

以上から、これまで困難とされていたポリチオフェンミセルの長さの精密制御に成功した。さらに、本研究で得られたポリチオフェンミセルに関して、ケンブリッジ大学の R. Friend 教授との共同研究により、その特異な光電子的性質についても明らかとなりつつある。

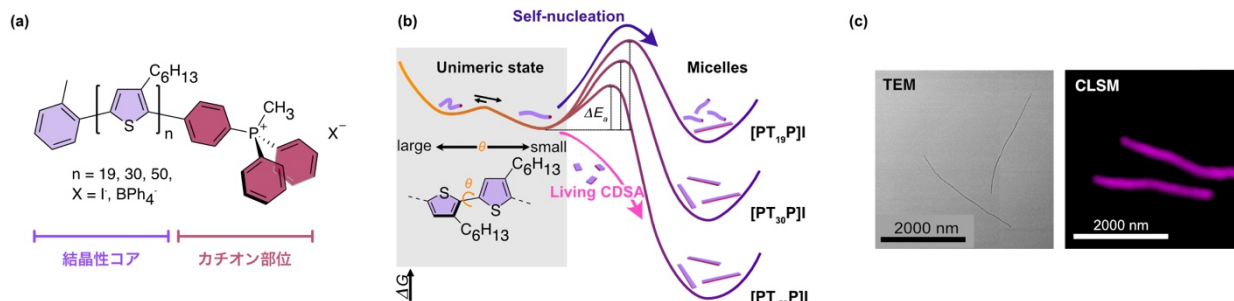


Figure 2.1 (a) ポリチオフェンの[PTP]I 構造 (b) [PTP]I の自己集合過程を司るエネルギーランドスケープ (c) 長さの制御されたポリチオフェンミセル

これまで困難であったポリチオフェンミセルの長さの制御が可能となり、次に、光応答性部位としてアゾベンゼンを修飾したポリチオフェンブロックコポリマーの合成に着手した。光応答性ポリマーとしては、アゾベンゼンを修飾したモノマーとジメチルアミノエチルアクリル酸モノマーを ATRP により共重合することで合成した(Figure 2.2)。次に、光応答性ポリマーとエチニル基を末端に修飾したポリチオフェンをクリック反応により連結することで、目的のブロックコポリマー **PT-b-Azo** を合成した(Figure 2.2)。得られたポリマーは、¹H および ¹³C NMR, MALDI-TOF-MS, GPC によって同定を行った。

次に、溶液中における **PT-b-Azo** の自己集合について検討を行った。しかしながら、**PT-b-Azo** は溶液中においてすぐさま沈殿を形成してしまい、コロイド安定性の高い結晶性ミセルを得ることはできなかった。今後、光応答性ポリマーにホスホニウムのようなイオン性部位を導入することで、コロイド安定性の高い結晶性ミセルを作成することが光応答性ポリチオフェンミセルを得るための鍵になること考えられる。

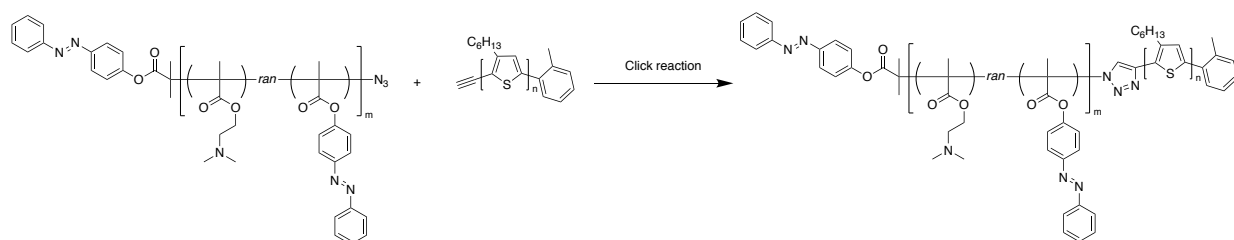


Figure 2.2 **PT-b-Azo** の合成

3. 本研究課題により明らかとしたこと

2018 年 4 月から 2020 年 3 月にかけて、本研究「光応答性ブロックコミセルの創製とその自己組織化制御」を遂行した。その結果、これまで達成されていなかった、結晶性高分子ミセルの集合状態を光で制御することに成功した。さらに、光応答性部位を精密に導入したブロックコミセルをもちい、ブロックコミセル同士がクロスした集合状態の形成に成功した。さらに、本光制御手法を他の結晶性ミセルの自己集合制御に応用することで、本手法の汎用性を示すことを目指した。その過程において、従来達成できなかったポリチオフェンミセルの長さの制御に初めて成功した。さらに、光応答性部位を持つポリチオフェンを基体としたブロックコポリマーの合成に成功した。

今後、本成果をもとにミセルの集合状態の制御に関する研究をさらに発展させることで、階層性自己集合を精密に制御することが可能となることが期待される。