

## 6. 研究内容及び成果の本文

別紙に作成添付してください。(図や数式がある場合は 10 個程度にしてください)

フォルダマーの設計については、 $\pi$  共役骨格として電子輸送特性を示すペリレンジイミド (PDI) を選択した。柔軟鎖としては両末端に  $\text{NH}_2$  基を有するポリジメチルシロキサン (PDMS)、ポリエチレングリコール (PEG)、およびポリプロピレングリコール (PPG) を選択し、ペリレンテトラカルボン酸無水物との重縮合により、イミダゾール中、あるいは *N*-メチルピロリドン中で重合反応を行った。また PDMS においては数平均分子量  $M_n \sim 1000$ 、 $\sim 2500$ 、 $\sim 5000$  を、PEG においては  $M_n \sim 2000$ 、 $\sim 6000$  を、PPG においては  $M_n \sim 2000$ 、 $\sim 4000$  を用いて合成した。またフォルダマー構造の意義を検証するため、片方にアミノ基、他方にメチル基を有する PDMS ( $M_n \sim 2000$ ) および PEG ( $M_n \sim 2000$ ) を用いて同様に縮合反応を行い比較化合物を合成した。高分子量体の確認はサイズ排除クロマトグラフィーによって行った。

溶液中での折り畳み度合に関しては、 $100 \mu\text{M}$  のテトラヒドロフラン (THF) 溶液中での紫外可視吸収スペクトルを用いて 0-0 振動と 0-1 振動に相当する波長の吸光度を用いて以下の式により求めた<sup>[1]</sup>。吸収スペクトルの濃度依存性がない前提において、 $\alpha$  の値が小さいほど強い  $\pi$ - $\pi$  相互作用を示し、すなわち折り畳みが促進されていることを意味する。

$$\alpha = \frac{A^{0-0}}{A^{0-1}} \quad (1)$$

また、 $450 \text{ nm}$  の励起光を用いた蛍光スペクトル測定、および  $10 \mu\text{M}$  の THF 溶液中での蛍光発光の量子収率を測定により、PDI 骨格の距離を相対的に比較した。固体状態での電子物性については、ドロップキャスト膜を FP-TRMC 法と光過渡吸収分光 (TAS) により測定し、過渡電気伝導度とキャリア生成効率を算出することにより評価した。ここで PDI のラジカルアニオンの追跡には  $712 \text{ nm}$  における吸光係数  $74200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  を用いた<sup>[2]</sup>。

### 3-1. 折り畳み効果に対する柔軟鎖の影響

PDMS ( $M_n \sim 1000$ ) を柔軟鎖とした  $(\text{PDI-PDMS}_{1000})_n$  の紫外可視吸収スペクトルの溶媒依存性を確かめた (Fig. 1)。THF 中において最も  $\alpha$  の値が小さく、折り畳みが促進されていることが示唆された。これを踏まえて THF 中でのフォルダマーの柔軟さの種類による折り畳み度合いの差異を評価した (Fig. 2)。同じ程度の数平均分子量をもつ PDMS ( $M_n \sim 2500$ )、PEG ( $M_n \sim 2000$ )、PPG ( $M_n \sim 2000$ ) と PDI との交互共重合体の紫外可視吸収スペクトルの測定の結果、順に  $\alpha = 0.55$ 、 $0.94$ 、 $1.22$  の値が得られた (Table 1)。このことから  $(\text{PDI-PDMS}_{2500})_n$ 、 $(\text{PDI-PEG}_{2000})_n$ 、 $(\text{PDI-PPG}_{2000})_n$  の順に折り畳み度合いが強いことが示唆された。また、PDI 骨格に関してこの  $\alpha$  の値が 1 を超えると折り畳みが示唆されるという過去の報告<sup>[1]</sup>に基づくと、 $(\text{PDI-PDMS}_{2500})_n$  では折り畳んでおり、 $(\text{PDI-PPG}_{2000})_n$  は折り畳んでいないということが示唆される。 $(\text{PDI-PEG}_{2000})_n$  に関しては、得られる高分子ごとに  $\alpha$  の値が 1 付近を上下した値を取る

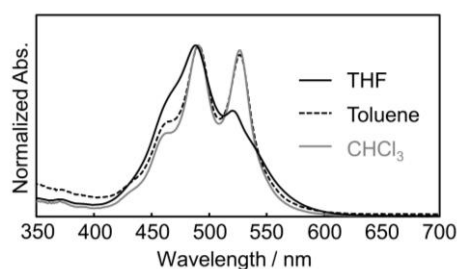


Fig. 1 UV-Vis spectra of  $(\text{PDI-PDMS}_{1000})_n$  in solution at  $100 \mu\text{M}$ .

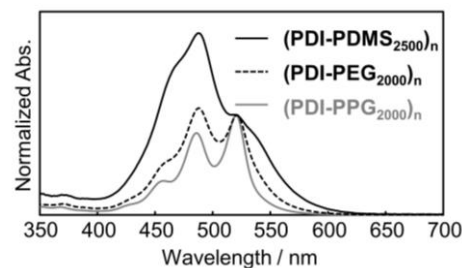


Fig. 2 UV-Vis spectra of  $(\text{PDI-PDMS}_{2500})_n$ ,  $(\text{PDI-PEG}_{2000})_n$  and  $(\text{PDI-PPG}_{2000})_n$  in THF at  $100 \mu\text{M}$ .

ことから、高分子鎖の一部が折り畳んでいる、あるいは高分子鎖間で相互作用している状態にあると考えられる。これらの事実は、PDMS 鎖、PEG 鎖、PPG 鎖の順に鎖の柔軟性が低下しており、最も柔軟性の高い PDMS では折り畳むことによるエントロピーの減少の効果が最も小さくなることによる結果であると解釈できる。折り畳みが示唆された  $(\text{PDI-PDMS}_{1000})_n$  において、紫外可視吸収スペクトルの濃度依存性を評価した。THF 中で  $1\text{--}100\ \mu\text{M}$  の範囲でスペクトル形状の濃度依存性が示されなかったために、この  $\alpha$  の値は分子鎖内での PDI 間相互作用に起因し、すなわち折り畳み状態にあることがわかった。一方、 $(\text{PDI-PEG}_{2500})_n$  ではスペクトル形状に濃度依存性が確認された。このことから、 $1\ \mu\text{M}$  程度の濃度条件であっても分子鎖間相互作用が一定以上は働いていることが示唆される。

**Table 1**  $\alpha$  value of foldamers in THF at  $100\ \mu\text{M}$ .

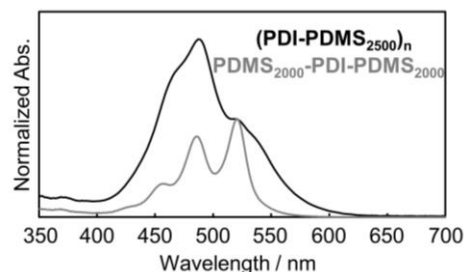
Entry	$\alpha$
$(\text{PDI-PDMS}_{1000})_n$	0.62
$(\text{PDI-PDMS}_{2500})_n$	0.55
$(\text{PDI-PDMS}_{5000})_n$	0.65
$\text{PDMS}_{2000}\text{-PDI-PDMS}_{2000}$	1.22
$(\text{PDI-PEG}_{2000})_n$	0.94
$(\text{PDI-PEG}_{6000})_n$	1.56
$\text{PEG}_{2000}\text{-PDI-PEG}_{2000}$	1.59
$(\text{PDI-PPG}_{2000})_n$	1.22
$(\text{PDI-PPG}_{4000})_n$	1.48

### 3-2. 比較化合物の検討による高分子構造の意義の検証

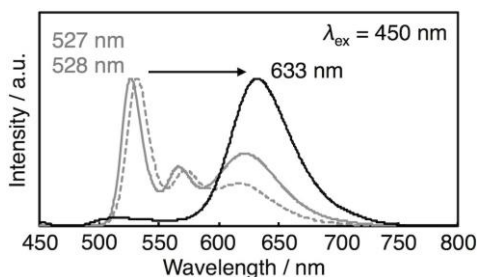
次に、本研究での分子設計が妥当かを確かめるため、片末端がメチル保護された PDMS を持つ比較化合物  $\text{PDMS}_{2000}\text{-PDI-PDMS}_{2000}$  の THF 中での紫外可視吸収スペクトルを測定した (Fig. 3)。すると  $\alpha$  は 1.22 となった。PDMS 鎖を有するフォルダマーは全て  $\alpha$  が 1 以下の値であったことから、本研究で示した設計の交互共重合体にすることでエントロピー減少効果を妨げることができることが示され、簡便なこの分子設計の有用性が示された。また PEG 鎖を有する比較化合物  $\text{PEG}_{2000}\text{-PDI-PEG}_{2000}$  についても同様に  $\alpha$  の値が 1.59 と 1 以上となる結果が得られたことから、主鎖の種類に関わらずこの交互共重合様式の分子設計が効果的に折り畳みを促進していることが示された。

### 3-3. 蛍光スペクトル

THF 溶液中で得られた蛍光発光の量子収率の結果を Table 2 に示す。PDMS 鎖を有する Foldamer 二種類の値の差と比較し、比較化合物  $\text{PDMS}_{2000}\text{-PDI-PDMS}_{2000}$  では大きく量子収率が増加した。また PEG 鎖を有するフォルダマーについては、フォルダマー間にもおよそ 2 倍程度の量子収率の差が見られる。PEG 鎖を有する Foldamer では  $(\text{PDI-PEG}_{6000})_n$  の  $\alpha$  が 1.56 であるために鎖の長さによって折り畳み/解放に対応する領域の比に変化が生じることになる。したがって、量子収率に大きな差が出る結果となったと考える。また比較化合物  $\text{PDMS}_{2000}\text{-PDI-PDMS}_{2000}$  と  $\text{PEG}_{2000}\text{-PDI-PEG}_{2000}$  を比較すると、後者のほうが量子収率は大きな値を示しており、PDMS 鎖の柔軟性由来したエントロピー減少の抑制効果が現れていると推測できる。またこれら合成した化合物はすべて薄膜中ではエキシマー発光を示した。一方、溶液中でエキシマー発光を示したのは  $(\text{PDI-PDMS}_{2500})_n$  だけであり、強く折り畳んでいることが示唆された。



**Fig. 3** UV-Vis spectra of  $(\text{PDI-PDMS}_{2500})_n$  (black) and  $\text{PDMS}_{2000}\text{-PDI-PDMS}_{2000}$  (gray) in THF at  $100\ \mu\text{M}$ .



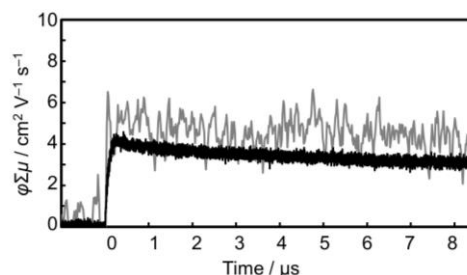
**Fig. 4** Fluorescence spectra of  $(\text{PDI-PDMS}_{2500})_n$  in  $\text{CHCl}_3$  (gray, dotted) and THF (gray, solid) at  $10 \mu\text{M}$ , and as dropcast film (black, solid). Excitation was carried out at  $450 \text{ nm}$ .

**Table 2** Evaluation of fluorescence quantum yield.

Entry	$\Phi$ (THF) $\lambda = 410 \text{ nm}$
$(\text{PDI-PDMS}_{2500})_n$	22.8 %
$(\text{PDI-PDMS}_{5000})_n$	30.0 %
$\text{PDMS}_{2000}\text{-PDI-PDMS}_{2000}$	47.6 %
$(\text{PDI-PEG}_{2000})_n$	16.1 %
$(\text{PDI-PEG}_{6000})_n$	59.1 %
$\text{PEG}_{2000}\text{-PDI-PEG}_{2000}$	76.3 %

### 3-4. 局所電荷輸送特性

ドロップキャスト薄膜に対しマイクロ波を用いた非接触電気伝導法である FP-TRMC 測定<sup>[3]</sup>を実施したところ、光電荷分離過程によりキャリアが生成し、過渡電気伝導度  $\phi\Delta\mu$  の上昇が観測された。同時に過渡吸収分光法 (TAS) によりキャリア生成効率  $\phi$  の値を見積もり計算したところ、 $(\text{PDI-PEG}_{2000})_n$  では電子移動度  $\mu_e = 0.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  という大きな値を得た。一方、比較化合物  $\text{PEG}_{2000}\text{-PDI-PEG}_{2000}$  についても  $0.13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を得た。すなわち、 $\alpha$  の小さい材料ほど高い電子移動度を示すことがわかった。また、PPG 鎖を有するフォルダマーについても  $\mu_e = 0.01, 0.06 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  に止まった。一方、PDMS 鎖を有するフォルダマーに関しては TAS 測定で PDI ラジカルアニオンの吸収を観測できず、移動度の見積もりが出来なかった。一方、 $\text{PDMS}_{2000}\text{-PDI-PDMS}_{2000}$  は  $\mu_e = 0.04 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を与えた (Fig. 5)。PDMS 鎖を有するフォルダマーでは、PDI 間の距離が接近し、光励起キャリア生成効率  $\phi$  が小さくなったことが原因であると推測されるものの、その理由については調査中である。 $(\text{PDI-PEG}_{2000})_n$  については、先の THF 溶液中での検討で示されたように、分子鎖間の相互作用が無視できないほど存在し、そのような折り畳み部位以外の場所の寄与により相対的に高い  $\phi$  が観測されたと考えている。



**Fig. 5** Kinetic profiles of FP-TRMC (black) and transient absorption spectra at  $710 \text{ nm}$  (gray) of  $\text{PDMS}_{2000}\text{-PDI-PDMS}_{2000}$  film. Excitation was carried out at  $355 \text{ nm}$ .

### 3-5. 結論

ペリレンジイミドと柔軟鎖の交互共重合体を合成し、それらがフォルダマーとして振る舞うことを分光学的に示した。一方で、その固体状態での電荷輸送特性を非接触評価法により評価したが、折り畳み構造が最も形成されていると考えられる PDMS 鎖を有するフォルダマーが小さな過渡電気伝導度を示したことから、折り畳み部位の存在が必ずしも光電流を生み出すのに最適ではない可能性が示唆された。しかし、現状の測定では分子鎖間の電気伝導度も含んだ評価となってしまうため、これの寄与を分けるためには、絶縁性高分子マトリックスで希薄条件を作り出した上で測定を実施する必要があると考える。この絶縁性高分子として弾性を有するものを選択すれば、フレキシブルエレクトロニクスへの応用可能性も検討できると考えている。

### 3-6. 参考文献

- [1] A. Li *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4594. [2] D. Gosztola, R. Wasielewski, *et al.* *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6545. [3] S. Seki *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 11093.