

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (特設分野研究)

研究期間：2015～2017

課題番号：15KT0145

研究課題名(和文) 超分子重合反応の遷移状態制御

研究課題名(英文) Transition State Control of Supramolecular Polymerization

研究代表者

灰野 岳晴 (Haino, Takeharu)

広島大学・理学研究科・教授

研究者番号：80253053

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：近年協同的自己集合が注目を集めている。しかし、協同的自己集合発現のための明確な分子設計の指針は得られていなかった。本研究では、積層型集積体の平面に直交する方向の分子間相互作用としてイソオキサゾール基の双極子-双極子相互作用、S原子のvan der Waals相互作用、Pt-Pt相互作用を導入した分子を合成した。これらの相互作用を導入した化合物には協同的自己集合が見られ、自己集合における協同性の原因が明らかになった。特にPt-Pt相互作用を導入した分子は超分子リビング重合性が強く示唆された。我々は、協同的自己集合発現のための分子設計指針を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)： Considerable research attention has been devoted to create well functionalized materials based on supramolecular assemblies. One of the grand challenges in the supramolecular assemblies is to regulate polydispersity. Achieving supramolecular living polymerization requires a cooperative self-assembly that involves two assembly regimes with distinct association constants. We developed planar  $\pi$ -conjugated molecules that cooperatively assemble with the assistance of dipole-dipole interaction, van der Waals interaction and Pt-Pt interactions. In the course of study for the monomer with the Pt-Pt interaction, a living polymerization is realized. Our study demonstrated that dipole-dipole interactions, van der Waals interactions and Pt-Pt interaction can drive the cooperative assembly of planar  $\pi$ -conjugated molecules.

研究分野：Supramolecular chemistry

キーワード：超分子ポリマー 協同的自己集合 超分子化学

### 1. 研究開始当初の背景

分子が自己組織化し分子集合体を形成することで、個々の分子にはない新たな機能を発現することができる。このような機能性分子集合体として、可逆な分子間相互作用によって重合した超分子ポリマーが注目を集めている。しかし、超分子ポリマーは可逆な相互作用によって形成されるため、生じるポリマーの多分散度を小さくすることが難しい。この問題を解決するためには、超分子ポリマーの重合を自在に制御することが必要である。そのための手法として、近年協同的自己集合が注目を集めている。協同的自己集合とは、ある程度の大きさの核となる集合体の形成と、その核の伸長の二段階で組織化する自己集合である。この時、核は安定状態である集合体への遷移状態である。そして、協同的自己集合の結果生成する超分子ポリマーは、核、すなわち遷移状態の構造や数、性質を反映した超分子ポリマーとなる。これは、共有結合からなるポリマーにおけるリビング重合反応と同様である。しかし、協同的自己集合についての研究は未だ不明な部分が多く、協同的自己集合発現のための明確な分子設計の指針は得られていなかった。

### 2. 研究の目的

これまでの研究において、分子の平面と直交する方向に適切な分子間相互作用を導入することが協同的自己集合発現の鍵となる可能性を見出した。そこで、本研究では積層型集積体に新しい分子間相互作用を導入することで遷移状態である核の構造を制御し、協同的自己集合発現のための明確な分子設計指針を得ることを目的とした。

### 3. 研究の方法

分子平面に直交する相互作用として、(1) 双極子-双極子相互作用をもった **1**、(2) 硫黄原子を導入したことによる van der Waals 相互作用をもった **2**、(3) 金属間相互作用をもった **3** 合成し、その自己集合挙動を詳細に検討した。また、(4) 直鎖アルキルをもった白金錯体 **4** を用いて超分子リビング重合による超分子ポリマーの重合制御を試みた。

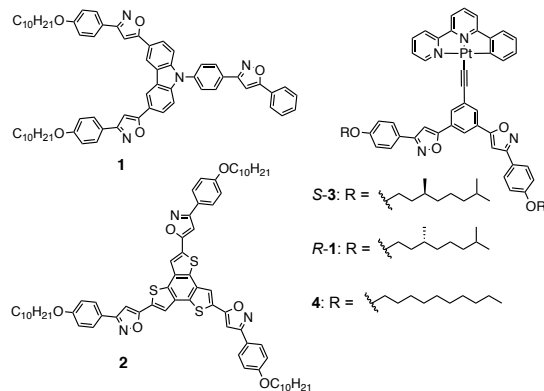


図1 フェニルイソキサゾリル基を有する協同的自己集合性分子の構造

### 4. 研究成果

(1) 双極子-双極子相互作用による協同的自己集合

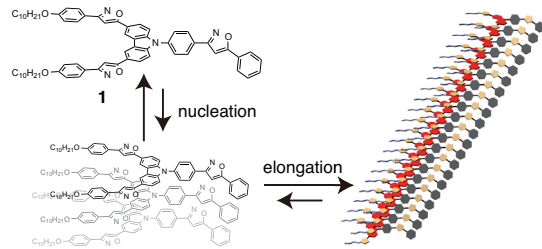


図2 カルバゾール誘導体 **1** の協同的自己集合

カルバゾールに非対称に三つのフェニルイソキサゾリル基を導入した分子 **1** は、核形成と伸長の二段階のプロセスからなる協同的自己集合により集積体を形成することが分かった (図2)。

紫外可視吸収スペクトルを用いて **1** の集合挙動を検討した。デカリン中で温度を下げるに従って 270 nm と 310 nm の吸収が減少し、360 nm に新たな吸収が現れた。このことから、**1** はデカリン中において J 会合体を形成していることが示唆された。また、吸収スペクトルから会合度  $\alpha$  を求め、温度に対してプロットしたところ、290 K 以下の温度で急激に変化することが分かった (図3左)。これは協同的自己集合に特徴的な変化であり、**1** はデカリン中で協同的自己集合をすることが示唆された。

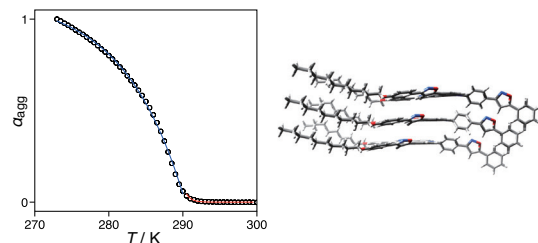


図3 (左) **1** のデカリン中における会合度の温度依存性。(右) **1** の結晶構造。

**1** の結晶中での集合構造については X 線結晶構造解析により明らかにした。その結果、**1** は結晶中でスタックした構造をとっており、窒素原子に結合したフェニルイソキサゾリル基がカルバゾール平面に対してねじれた構造となっていることが分かった (図3右)。そのため、積層構造内でイソキサゾールが一行に並んだ構造となっており、イソキサゾールに由来する部分的な双極子が整列していることが分かった。この整列したイソキサゾールの強い双極子-双極子相互作用によって集合構造が安定化されていると考えられる。DFT 計算によって単量体から四量体までの双極子を計算したところ、集合体が大きくなるにつれて一分子当たりの

双極子が大きくなっていることが明らかとなった。つまり、集合体形成が進行するほど強い双極子—双極子相互作用が働くことを意味しており、これが自己集合における協同性の原因であると考えている。

### (2) van der Waals 相互作用による協同的自己集合

ベンゾトリチオフェンに三つのフェニルイソキサゾリル基を導入した分子 **2** は、核形成と伸長の二段階のプロセスからなる協同的自己集合により集積体を形成することが分かった (図4)。

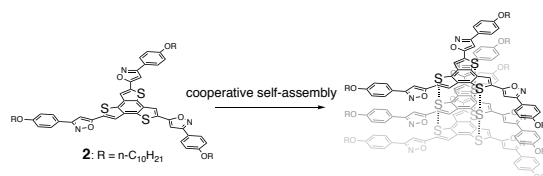


図4 フェニルイソキサゾリル基を有するベンゾトリチオフェンの協同的自己集合

紫外可視吸収スペクトルを用いて、デカリン中での **2** の自己集合挙動について検討したところ、40 °C 付近を境に急激に吸収強度が変化した (図5左)。これは、核形成と伸長の二段階のプロセスによって集合体を形成する協同的自己集合に特徴的な変化であり、**2** はデカリン中で協同的自己集合をすることが分かった。van't Hoff プロットより伸長段階における会合に伴うエンタルピー変化  $\Delta H_c$  およびエントロピー変化  $\Delta S_c$  は、それぞれ  $-12.4(7) \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $-18(2) \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  であることが分かった。このことから、伸長段階における会合はエンタルピー支配であることを明らかにした。次に、吸収スペクトルの濃度変化を測定し、Goldstein-Stryer の式を用いて解析を行ったところ、核形成過程の会合定数  $K_n$  は  $1.1 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$ 、伸長過程の会合定数  $K_e$  は  $2.7 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$ 、核の分子数  $s$  は 5、協同性パラメータ  $\sigma$  は 0.04 であることが分かった (図5右)。以上の結果から、**2** はデカリン中で協同的自己集合することを明らかにした。

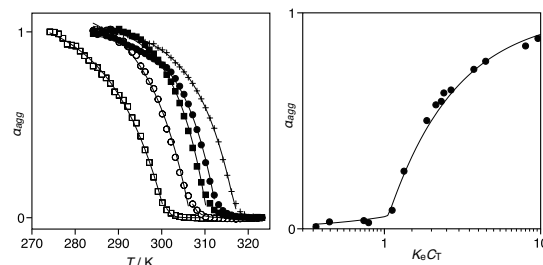


図5 **2** の会合度の (左) 温度依存性と (右) 濃度依存性。

**2** の自己集合における協同性の原因について考察するために DFT 計算によって集合体のエネルギーを見積もった。その結果、集合体が成長するに従って集合構造が安定化さ

れていることが分かった。また、集合体の双極子モーメントを計算したところ、集合体が成長するに従って双極子モーメントが大きくなっていることが分かった。これは、集合体が成長するほど誘起双極子—誘起双極子の相互作用が大きくなっていることを示唆しており、van der Waals 相互作用が自己集合における協同性に寄与していることが分かった。

### (3) 金属間相互作用による協同的自己集合

平面四配位型プラチナ錯体は、Pt–Pt 相互作用により自己集合することが報告されている。この集合体は、吸収・発光スペクトルにおいて Metal-Metal to Ligand Charge Transfer (MMLCT) バンド由来の特徴的な電子遷移が観測されることや、優れた半導体特性が示されることから機能性材料として注目を集めている。そこでプラチナ(II)フェニルピリジン錯体にイソキサゾール環を導入した分子 **3** を合成し、自己集合挙動と光学特性について検討した。

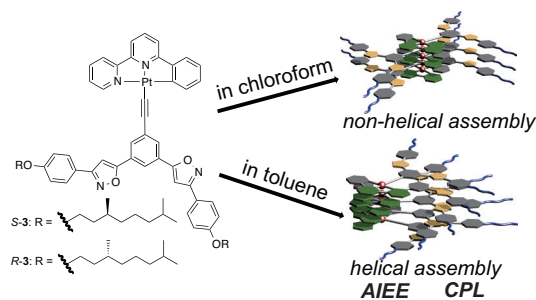


図6 フェニルイソキサゾリル基を有する白金(II)錯体 **3** のらせん集積

**S-3** の集合挙動を検討するため、クロロホルム中で  $^1\text{H NMR}$  の濃度変化を測定した。濃度を高くするに従って芳香環の各プロトンが高磁場シフトしていることがわかった。これは分子が積層構造を形成しているために、隣接する分子がもたらす環電流の影響を受け、プロトンが遮蔽されているためだと考えられる。Pt 間相互作用の存在を確認するために、紫外可視吸収スペクトルと発光スペクトルを測定した。濃度を高くするに従って Pt–Pt 相互作用を示唆する MMLCT バンドが現れた。以上の結果より、**S-3** はクロロホルム中で自己集合し、プラチナ間に相互作用をもつ集積体を形成することを明らかにした。しかし、集合体の CD は不活性であり、らせん集合体は形成されていないことがわかった。

続いて、トルエン中で集合挙動を検討したところ、クロロホルム中とは異なる集合挙動が観測された。**S-3** のトルエン中での紫外可視吸収スペクトルと CD スペクトルを測定したところ、25 °C では 350–500 nm に強い CD が観測された (図7左)。これはトルエン中で分子が自己集合し、らせん集積体を形成したことを示唆している。また、吸収及び CD スペクトルの変化において時間依存性が見ら

れたことから、**S-3** の自己集合において速度論支配的な協同性があることを明らかにした。集合体形成に伴う発光スペクトルの変化を観測したところ、凝集誘起発光が見られた。520 nm に出現した会合体由来であると考えられる発光バンドには強い CPL が観測された (図7右)。CPL の  $g$  値は 0.01 であり、有機化合物としては極めて強い CPL であることがわかった。さらに、原子間力顕微鏡を用いて基盤上で集合体の形態を観測したところ、超分子らせんポリマーの形成が確認された。

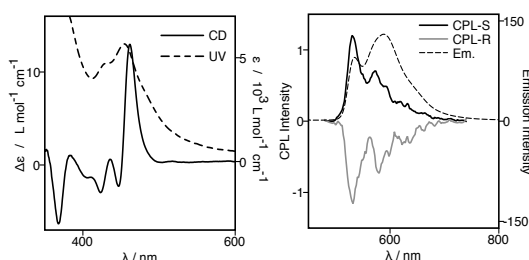


図7 (左) **S-3** のトルエン中における UV-vis および CD スペクトル。(右) **3** のトルエン中における発光および CPL スペクトル。

(4) 超分子リビング重合による超分子ポリマーの重合制御

(3) で述べたとおり、フェニルイソキサゾリル基を導入したプラチナ錯体は時間依存性をもった速度論的な協同的自己集合をする。そこで、側鎖に直鎖アルキルをもった **4** を合成し、自己集合における協同性を活かした超分子リビング重合について検討した (図8)。

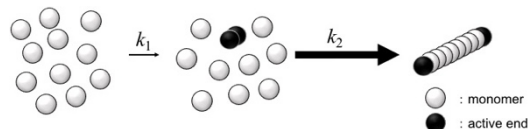


図8 超分子リビング重合の模式図。

トルエン中の **4** の会合挙動を、UV-vis 吸収スペクトルを用いて検討した。450nm 付近の吸収バンドは、Metal to Ligand Charge Transfer (MLCT) に帰属される。温度変化測定を行ったところ、等吸収点を与えながらスペクトルが変化した。この変化は **4** の会合体が加熱によってモノマーに解離したことを示している。451nm の吸光度から会合度  $\alpha$  を算出し、温度に対してプロットを行ったところ、約 55 °C を境に会合度の変化が急激に起こっていることが分かった。これは協同的自己集合に特徴的な変化であり、**4** はトルエン中で協同的自己集合していることが示唆された。また、**4** の平衡における熱力学的パラメータを求めたところ、伸長過程におけるエンタルピー変化  $\Delta H$  は  $-11.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、エンタルピー変化  $\Delta S$  は  $-17.8 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、278 K における会合定数は  $1.72 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$  と算出され、エンタルピー支配の会合であることが分かった。

次に、協同的自己集合を利用した超分子ポ

リマーの重合制御について検討を行った。**4** のトルエン溶液を 80 °C まで加熱し、その後 5 °C まで冷却すると時間経過に伴って吸光度が変化した。この際約 80 分まで吸収バンドの形状は変化せず、その後急激に変化した。これは、**4** の重合の初期過程における速度定数  $k_1$  がその後の重合の速度定数  $k_2$  と比べて非常に小さいため 80 分まではほとんど重合が進行せず、一度活性末端をもつ多量体が生成すると連鎖的に重合が進んだことを示唆している。生成したポリマーが活性末端をもつならば、単量体の溶液にポリマー溶液を追加すると直ちに再伸長が始まると考えられる。実際にポリマー溶液をモノマーの溶液へ追加するとすぐに重合が進行し、ポリマーの量によって重合速度が変化した (図9左)。このことから、重合したポリマーは活性末端を持っていることが示唆された。さらに、AFM によってポリマーの構造と長さを観察した。重合した **4** の溶液を mica 板上にスピコートすると、バンドルしたファイバー状の超分子ポリマーが観察された (図9右)。ファイバーの長さを画像から測定したところ数平均分子長 ( $L_n$ ) は 551 nm、PDI は 1.37 と算出された。以上より、**4** の重合のリビング性が強く示唆された。

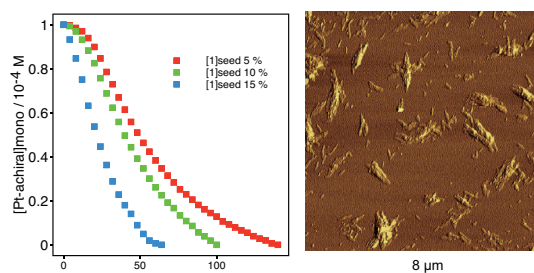


図9 (左) **4** の超分子リビング重合における活性種濃度依存性。(右) **4** からなる超分子ポリマーの AFM 像。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計34件)

- ① Y. Uemura, K. Yamato, R. Sekiya, T. Haino, Supramolecular Polymer Network of Graphene Quantum Dots, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 2018, 4960 - 4964, DOI: 10.1002/anie.201713299 (査読あり)
- ② T. Ikeda, K. Hirano, T. Haino, A circularly polarized luminescent organogel based on a Pt(ii) complex possessing phenylisoxazoles, *Materials Chemistry Frontiers*, **2**, 2018, 468 - 474, DOI: 10.1039/c7qm00564d (査読あり)
- ③ Y. Yamasaki, R. Sekiya, T. Haino, Hexameric assembly of 5,17-di-substituted calix[4]arene in the solid state, *Crystengcomm*, **19**, 2017, 6744 - 6751, DOI: 10.1039/C7CE01515A (査読あり)

- ④ Y. Tsunoda, M. Takatsuka, R. Sekiya, T. Haino, Supramolecular Graft Copolymerization of a Polyester via Guest-Selective Encapsulation of a Self-Assembled Capsule, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 2017, 2613-2618. DOI:10.1002/anie.201611394 (査読あり)
- ⑤ K. Suzuki, K. Yamato, R. Sekiya, T. Haino, Photoluminescent responses of graphene quantum dots toward organic bases and an acid, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **16**, 2017, 623-626, DOI: 10.1039/c7pp00067g (査読あり)
- ⑥ D. Shimoyama, T. Ikeda, R. Sekiya, T. Haino, Synthesis and Structure of Feet-to-Feet Connected Bisresorcinarenes, *J. Org. Chem.*, **82**, 2017, 13220-13230, DOI: 10.1021/acs.joc.7b02301 (査読あり)
- ⑦ T. Ikeda, T. Haino, Supramolecular polymeric assemblies of  $\pi$ -conjugated molecules possessing phenylisoxazoles, *Polymer*, **128**, 2017, 243-256, DOI: https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.02.059 (査読あり)
- ⑧ T. Ikeda, H. Adachi, H. Fueno, K. Tanaka, T. Haino, Induced dipole-directed cooperative self-assembly of a benzotrithiophene, *J. Org. Chem.*, **82**, 2017, 10062-10069, DOI: 10.1021/acs.joc.7b01520 (査読あり)
- ⑨ T. Hirao, H. Kudo, T. Amimoto, T. Haino, Sequence-Controlled Supramolecular Terpolymerization Directed by Specific Molecular Recognitions, *Nat. Commun.*, **8**, 2017, 634, DOI: 10.1038/s41467-017-00683-5 (査読あり)
- ⑩ D. Shimoyama, H. Yamada, T. Ikeda, R. Sekiya, T. Haino, Allostery in Guest Binding of Rim-to-Rim-Connected Homoditopic Biscavitands, *Eur. J. Org. Chem.*, 2016, 3300-3303, DOI:10.1002/ejoc.201600410 (査読あり)
- ⑪ R. Sekiya, Y. Uemura, H. Naito, K. Naka, T. Haino, Chemical Functionalization and Photoluminescence of Graphene Quantum Dots, *Chem. Eur. J.*, **22**, 2016, 8198-8206, DOI:10.1002/chem.201504963 (査読あり)
- ⑫ H. Adachi, Y. Hirai, T. Ikeda, M. Maeda, R. Hori, S. Kutsumizu, T. Haino, Photoresponsive Toroidal Nanostructure Formed by Self-Assembly of Azobenzene-Functionalized Tris(phenylisoxazolyl)benzene, *Org. Lett.*, **18**, 2016, 924-927, DOI:10.1021/acs.orglett.5b03622 (査読あり)
- ⑬ T. Ikeda, T. Iijima, R. Sekiya, O. Takahashi, T. Haino, Cooperative self-assembly of carbazole derivative driven by multiple dipole-dipole interactions, *J. Org. Chem.*, **81**, 2016, 6832-6837, DOI:10.1021/acs.joc.6b01169 (査読あり)
- ⑭ T. Ikeda, T. Masuda, M. Takayama, H. Adachi, T. Haino, Solvent-induced emission of organogels based on tris(phenylisoxazolyl)benzene, *Org. Biomol. Chem.*, **14**, 2016, 36-39, DOI:10.1039/c5ob01898f (査読あり)
- ⑮ Y. Otaki, M. Marumoto, Y. Miyagi, T. Hirao, T. Haino, Synthesis and Properties of Novel Optically Active Platinum-containing Poly(phenyleneethynylene)s, *Chem. Lett.*, **45**, 2016, 937-939, DOI:10.1246/cl.160385 (査読あり)
- ⑯ Y. Kajiki, R. Sekiya, Y. Yamasaki, Y. Uemura, T. Haino, Induced-fit Molecular Recognition of Alkyl Chains in *p-tert*-Butylcalix[5]arene in the Solid State *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **89**, 2016, 220-225, DOI:10.1246/bcsj.20150344 (査読あり)
- ⑰ T. Imamura, T. Maehara, R. Sekiya, T. Haino, Frozen Dissymmetric Cavities in Resorcinarene-Based Coordination Capsules, *Chem. Eur. J.* **22**, 2016, 3250-3254, DOI:10.1002/chem.201505183 (査読あり)
- ⑱ K. Kinjo, T. Hirao, S. Kihara, Y. Katsumoto, T. Haino, Supramolecular Porphyrin Copolymer Assembled through Host-Guest Interactions and Metal-Ligand Coordination, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 2015, 14830-14834, DOI:10.1002/anie.201508475 (査読あり)
- ⑲ T. Haino, Supramolecular Polymerization Engineered with Molecular Recognition, *Chemical Record*, **15**, 2015, 837-853, DOI:10.1002/tcr.201500012 (査読あり)
- ⑳ T. Ikeda, M. Takayama, J. Kumar, T. Kawai, T. Haino, Novel helical assembly of a Pt(II) phenylbipyridine complex directed by metal-metal interaction and aggregation-induced circularly polarized emission, *Dalton Trans.* **44**, 2015, 13156-13162, DOI:10.1039/c5dt01284h (査読あり)
- ㉑ M. Kobayashi, M. Takatsuka, R. Sekiya, T. Haino, Molecular recognition of upper rim functionalized cavitand and its unique dimeric capsule in the solid state, *Org. Bio. Chem.* **13**, 2015, 1647-1653, DOI:10.1039/C4OB02251C (査読あり)

[学会発表] (計 166 件)

- ① (招待講演) T. Haino, International Symposium on Molecular Science in the 98th CSJ Annual Meeting, "Development of Luminescent Flat  $\pi$ -Conjugated Materials," Funabashi, 2018 年 3 月 20-23 日
- ② (招待講演) T. Haino, INTERNATIONAL CONGRESS ON PURE & APPLIED CHEMISTRY (ICPAC) 2018, "Synthesis of Sequence-Controlled Terpolymer directed by Self-Sorting Behaviors," Siem Reap, Cambodia, 2018 年 3 月 7-10 日
- ③ (招待講演) 灰野岳晴, 光化学討論会, "化学修飾ナノグラフィエンの構造と機能," 仙台, 2017 年 9 月 4 日
- ④ (招待講演) T. Haino, The International Symposium of Center for Research on Environmentally Friendly Smart Materials, "Stimuli-responsive Fluorescent Organogelating Materials," Higashi-Hiroshima, 2017 年 8 月 27 日
- ⑤ (招待講演) T. Haino, 2017 Collaborative Conference on Materials Research (CCMR), "Chemically Functionalized Graphene Quantum Dots," Jeju, Korea, 2017 年 6 月 26-30 日
- ⑥ (招待講演) T. Haino, 231th ECS meeting, "Supramolecular Porphyrin Copolymer formed via Competitive Host-Guest Interaction," New Orleans, LA, USA, 2017 年 5 月 28 日-6 月 1 日
- ⑦ (招待講演) 灰野岳晴, 日本化学会 第 97 春季年会, "デザインされた分子認識により形成される超分子構造と機能," 神奈川, 2017 年 3 月 16-19 日
- ⑧ (招待講演) T. Haino, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016 (C&FC2016), "Molecular Recognition-directed Supramolecular Polymerization of Fullerene and Porphyrin," Taipei, Taiwan, 2016 年 11 月 10-14 日
- ⑨ (招待講演) T. Haino, 229th ECS meeting, "Supramolecular Porphyrin Copolymer directed by Host-Guest Interactions and Metal Coordination," San Diego, CA, USA, 2016 年 5 月 29 日-6 月 2 日
- ⑩ (高分子学会賞受賞講演) 灰野岳晴, 第 65 回高分子学会年次大会, "カリックスアレーン・C60 およびビスポルフィリンの会合により形成される超分子ポリマーの創製," 神戸, 2016 年 5 月 25-27 日
- ⑪ (招待講演) T. Haino, Institute for Chemical Research International Symposium 2016 (ICRIS'16), "

Supramolecular Polymers and Networks with Non-Covalent Bonds," 2016 年 3 月 7-8 日

- ⑫ (招待講演) T. Haino, Pacificchem 2015, Hawaii, "Supramolecular polymerization of fullerene via molecular recognition," 2015 年 12 月 15-20 日
- 他 154 件

[図書] (計 3 件)

- ① T. Haino, "Polymeric Architectures Formed by Supramolecular Interactions", *Synergy in Supramolecular Chemistry*, T. Nabeshima Eds.; CRC Press, 111-132 (2015).
- ② 池田俊明, 灰野岳晴, "フラーレンを構成成分とする超分子ポリマー", 自己組織化マテリアルのフロンティア一次代を担う研究者による提案 - 未来を創るエキゾチック自己組織化戦略, (株)フロンティア出版, (2015).

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 調光材料、調光フィルム及び調光積層体

発明者: 灰野岳晴, 関谷亮

権利者: 同上

種類: 特許

番号: pct/jp2017/026425

出願年月日: 2017 年 8 月 4 日

国内外の別: 国外

[その他]

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/orgchem/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

灰野 岳晴 (HAINO, Takeharu)

広島大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号: 80253053

(3) 連携研究者

池田 俊明 (IKEDA, Toshiaki)

広島大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号: 40560363

(4) 研究協力者

平野 喬平 (HIRANO, Kyohei)

足立 浩明 (ADACHI, Hiroaki)

高山 みどり (TAKAYAMA, Midori)