

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05483

研究課題名(和文)非平衡系を操る精密超分子重合

研究課題名(英文)Precision supramolecular polymerization under kinetic control

研究代表者

杉安 和憲 (Sugiyasu, Kazunori)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主幹研究員

研究者番号：80469759

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、超分子ポリマーの精密重合法を確立することを目的とする。高分子化学で実証されているように、ポリマーの分子量(長さ)は、ポリマーの物性や機能を決定づける根本的な構造因子である。2年間の研究によって、(1)2次元的に成長する超分子ポリマーの面積を制御することに成功した、(2)光照射で制御可能な精密超分子重合を確立した。こうして精密合成された超分子ポリマーの物性や機能に関して研究を進めることによって、超分子ポリマーの新たな側面を照らし出すことができるだろう。

研究成果の概要(英文)：In this research program, we aimed at establishing a method that allows the precision supramolecular polymerization. As demonstrated in polymer chemistry, molecular weight (or length) of a polymer is one of the most fundamental structural parameters that determine function and property of polymeric materials. During the last two years, we have succeeded in (1) controlled supramolecular polymerization in two-dimension, and (2) photoregulated controlled supramolecular polymerization. Further studies on the structure-property relationship of the thus-obtained supramolecular polymers are expected to shed light on a new aspect of supramolecular polymeric materials.

研究分野：高分子化学

キーワード：超分子ポリマー 精密超分子重合 ポルフィリン アゾベンゼン

1. 研究開始当初の背景

リビング重合は、高分子化学におけるもっとも重要な高分子合成法であり、高分子の分子量制御やブロックコポリマーの合成を可能とする。リビング重合は、1956年にアニオン重合で達成されて以来、カチオン重合、ラジカル重合などについても実現され、精密設計に基づく高分子の新物性・新機能を創出した。高分子化学におけるリビング重合の重要性に疑いの余地はない。

一方で、超分子ポリマーは、共有結合性の高分子とは全く異なる新しい材料として、ナノテクノロジー、エレクトロニクス、バイオ関連の分野において大きな注目を集めている。超分子ポリマーが、基礎・応用のいずれの観点からも今後益々重要な地位を占めて行くことは間違いないが、そのリビング重合はまったく確立されていない。

このような背景の中、申請者らは、超分子ポリマーのリビング重合に成功した (*Nature Chem.* 2014, 6, 188)。リビング超分子重合の鍵は、2つ以上の平衡を交錯させ、超分子ポリマー化を速度論的に制御することであった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、超分子ポリマーのリビング重合の研究を世界的にリードし、高分子化学と超分子化学の融合をさらに推し進めることで、新材料の創出へと繋げることである。申請者は超分子ポリマーのリビング重合に成功したが、コンセプトの一般化には至っていない。本研究では、リビング超分子重合の実施例を2例以上示すことを具体的な目標とした。

3. 研究の方法

以前から用いているポルフィリン誘導体に加え、光制御リビング超分子重合を可能とするアゾベンゼン誘導体を用いて研究を進めた。超分子ポリマーの生成は、吸収スペクトルおよび原子間力顕微鏡によって確認した。超分子ポリマーの成長メカニズムは、IsodesmicモデルおよびCooperativeモデルによって解析し、系のエネルギーランドスケープを明らかにした。

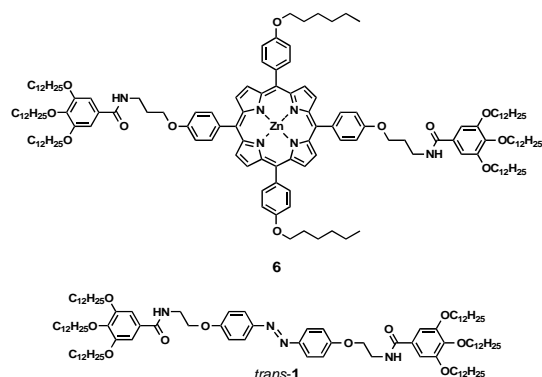


図1 モノマー分子の構造

4. 研究成果

ポルフィリン系

以前に報告しているポルフィリン誘導体について、側鎖であるアルキル鎖の長さが、自己集合挙動に及ぼす効果を調べた。側鎖の長さをメトキシ基からヘキシロキシ基へと長くしたポルフィリン分子(6)を合成した。

非常に興味深いことに、ポルフィリン(6)は、図2に示すようなユニークな自己集合エネルギーランドスケープを有しており、ナノ粒子状集合体を初期状態として、1次元ファイバー状あるいは2次元ナノシート状に形態転移できる。いずれの集合体形成過程についても、われわれの既報と同様にタネ重合を行うことが可能であり、結果として、1次元超分子ポリマーの長さ、さらには、2次元ナノシートの面積を制御することが可能であった。

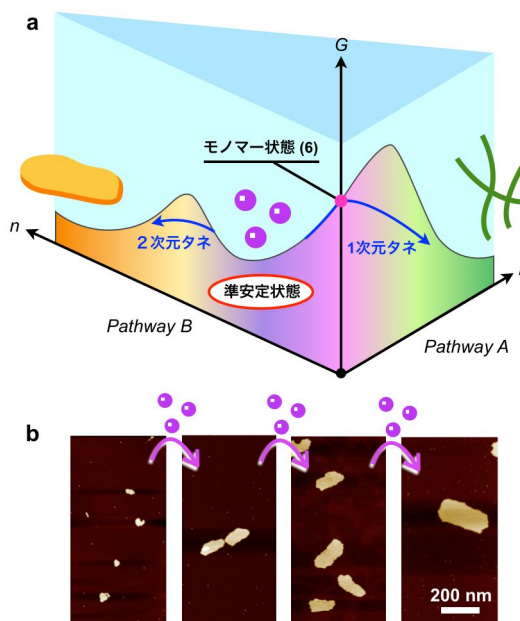


図2 2次元超分子ポリマーの精密合成

アゾベンゼン系

trans-1を加熱溶解した後、紫外光を照射しながら冷却するとcis-1が得られた。cis-1は、屈曲した分子構造のために自己集合することはなかった。これを不活性モノマーとして用いる。また、trans-1の超分子ポリマーに超音波を照射することで短く分断し、『タネ』を調整した。

こうして得られたtrans-1のタネと不活性モノマーであるcis-1を混合し、520 nmの可視光を照射した。その結果、cis-1からtrans-1

への光逆異性化とともに超分子ポリマーの伸張が確認された。リビング超分子重合で得られた超分子ポリマーは、自発的に成長したそれと比べて長さが制御されていた。光照射時間に対して AFM から求めた数平均長さをプロットすると正の相関があった。また、長さの分布は最小で 1.3 であり、超分子ポリマーの長さが制御されていることがわかった。

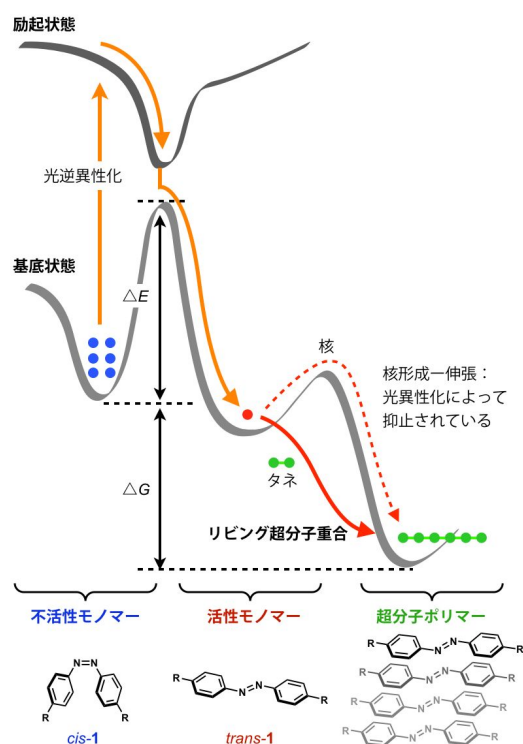


図3 光制御が可能な精密超分子重合

本研究によって、精密超分子重合の一般化に近づいた。さらなる研究によってブロック超分子ポリマーの合成も可能になると期待される。こうして精密合成された超分子ポリマーの物性や機能に関して研究を進めることによって、超分子ポリマーの新たな側面を照らし出すことができるだろう。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

1) Fukui, Tomoya; Takeuchi, Masayuki; Sugiyasu, Kazunori

“Impact of a subtle structural difference on the kinetic behavior of metastable supramolecular assemblies”

Polymer 2017, 128, 311-316.

(査読有り)

2) Fukui, Tomoya; Takeuchi, Masayuki; Sugiyasu, Kazunori

“Autocatalytic time-dependent evolution of metastable two-component supramolecular assemblies to self-sorted or coassembled state”

Sci. Rep. 2017, 7, 2425.

(査読有り)

3) Fukui, Tomoya; Kawai, Shinnosuke; Fujinuma, Satoko; Matsushita, Yoshitaka; Yasuda, Takeshi; Sakurai, Tsuneaki; Seki, Shu; Takeuchi, Masayuki; Sugiyasu, Kazunori

“Control over differentiation of a metastable supramolecular assembly in one and two dimensions”

Nature Chem. 2017, 9, 493-499.

(査読有り)

4) Endo, Mizuki; Fukui, Tomoya; Jung, Sung Ho; Yagai, Shiki; Takeuchi, Masayuki; Sugiyasu, Kazunori

“Photoregulated living supramolecular polymerization established by combining energy landscapes of photoisomerization and nucleation-elongation processes”

J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 14347-14353.

(査読有り)

[学会発表](計7件)

1) Sugiyasu, Kazunori; “Out-of-equilibrium self-assembly”

Japan-China Joint Interdisciplinary Symposium on Coordination-based Hybrid Materials (2017/6/23-25), Okazaki Conference Center, Japan

2) Sugiyasu, Kazunori; “Introduction to Supramolecular Polymerization”

Gordon Research Conference, Self-Assembly & Supramolecular Chemistry (2017/5/21-26), Les Diablerets Conference Center, Les Diablerets (Switzerland)

3) Sugiyasu, Kazunori; “Control over differentiation of a metastable supramolecular assembly in one and two dimensions”

Frontier Bioorganization Forum 2017: Dynamical ordering and integrated functions of biomolecular systems (2017/4/26-26), Institute of Biological Chemistry, Academia Sinica, Taipei

4) Sugiyasu, Kazunori; “Time-dependent evolution of metastable supramolecular assemblies”

JNCASR Chemistry Seminar (2017/1/13), Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research, Bangalore (India)

5) Sugiyasu, Kazunori; “Time-dependent evolution of metastable supramolecular assemblies”

IISER Chemistry Seminar (2017/1/10), Indian Institute of Science Education and Research Thiruvanantha (India)

6) Sugiyasu, Kazunori; “Living supramolecular polymerization”

MACRO2017, (2017/1/8-11), THIRUVANANTHAPURAM (India)

7) Sugiyasu, Kazunori; “Living supramolecular polymerization”

ECNIS Symposium at Ewha (2016/10/09), Ewha Womans Univ. (Korea)

〔図書〕(計1件)

Jung, Sung Ho; Takeuchi, Masayuki; Sugiyasu, Kazunori, “Molecular self-assembly under kinetic control” Elsevier 印刷中

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0件)

○取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/macromol/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

杉安 和憲 (SUGIYASU, Kazunori)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・分子機能化学グループ

研究者番号：80469759

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

福井 智也 (FUKUI, Tomoya)

佐々木 紀彦 (SASAKI, Norihiko)