

令和元年6月24日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14469

研究課題名(和文) リビング超分子重合を機軸とする 電子系ソフトマテリアルの機能開拓

研究課題名(英文) Kinetic control over self-assembly of pi-system through seeding approach

研究代表者

大城 宗一郎 (Ogi, Soichiro)

名古屋大学・物質科学国際研究センター・助教

研究者番号：90793323

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機 共役系分子が一次元に自己集合した超分子ポリマーに着目し、精密超分子重合を実現する分子骨格の開拓に取り組んだ。精密超分子重合は、超分子ポリマーの構造要素を速度論的に制御できる手法として注目されている。2年間の研究によって、汎用分子骨格であるアミノ酸ジアミドのフォールディング特性と自己集合特性を活かし、超分子重合過程を速度論的に制御することに成功した。また、水媒体中における超分子重合の研究に取り組み、自己集合過程と超分子ポリマーの構造を速度論的に制御できる有機 共役系分子を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機 共役系分子が一次元状に集合して得られる超分子ポリマーは、電子の相互作用により新たな光・電子機能を示し、超分子・高分子化学の研究分野における鍵材料として有望である。中でも、長さの揃った超分子ポリマーは均質な物性を示し、機能性に優れると考えられる。本研究では、低極性溶媒中や高極性溶媒中で精密超分子重合を実現する分子骨格、有機 共役系分子を明らかにした。精密超分子重合法の確立は機能性材料の開発において重要な研究分野であり、本研究で開拓した分子骨格を多様な有機 共役系分子に導入することで、新材料の創出に繋がると期待される。

研究成果の概要(英文)：Control over kinetics of a one-dimensional aggregation process is of importance to prepare supramolecular polymers with controlled structural parameters. During the last two years, we have achieved seeded supramolecular polymerization using an amino-acid-based diamide. The interplay of the formation of intramolecular and intermolecular hydrogen bonds of the diamide plays a crucial role in the initial stage of the cooperative supramolecular polymerization. In addition, the time course of the supramolecular polymerization of an amide-functionalized dithienyldiketopyrrolopyrrole (DPP) dye in aqueous media and the morphology of the aggregated state can be controlled through seeding approach.

研究分野：超分子化学

キーワード：超分子ポリマー アミノ酸ジアミド 準安定状態 精密超分子重合 ピレン ジケトピロロピロール

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機 π 共役系分子が一次元状に集合して得られる機能性超分子ポリマーは、 π 電子の相互作用により新たな光・電子機能を示し、超分子・高分子化学の研究分野における鍵材料として有望である。近年では、超分子重合メカニズムに関する基礎的知見の蓄積により、自己集合過程を時間で制御する精密超分子重合法の確立が進んでいる。従来の熱力学的アプローチでは、加熱冷却処理により分子が自発的に集合し、得られる超分子ポリマーの長さは不揃いであった。これに対して、時間で制御するアプローチでは、準安定な休止状態のモノマー溶液に、超分子ポリマーの断片(種, タネ)を添加することで超分子重合を開始でき、超分子ポリマーの根本的な構造要素である長さや長さ分布の制御が可能となる。長さの揃った超分子ポリマーは均質な物性を示し、機能性に優れると期待される。しかし、多様な有機 π 共役系分子の精密超分子重合を実現するには、準安定な休止状態を示す汎用分子骨格の開拓が求められていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、精密超分子重合を実現する分子骨格を開拓し、本重合法の汎用性を広げることと、有機 π 共役系分子を基軸とする新材料の創出へと繋げることである。本研究では、低極性溶媒中や高極性溶媒中で精密超分子重合を実現する分子骨格を明らかにすることを目標とした。

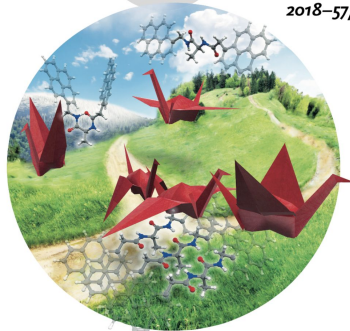
3. 研究の方法

リビング超分子重合を実現する上で、自発的な自己集合が抑制された準安定状態のデザインが重要となる。申請者はアミノ酸から合成されるジアミド骨格に着目した。ジアミド骨格は、分子間水素結合により超分子ポリマー形成を促す汎用官能基である。一方、分子内水素結合により折り畳まれた構造を形成し、超分子ポリマーの形成が一時的に抑制できると考えた。このコンセプトを実証するため、発光性 π 共役系分子であるピレンを導入したジアミド分子を設計、合成した。種々のスペクトル測定(IR, NMR, 吸収, 蛍光)と顕微鏡観察(AFM, TEM)により、フォールディング過程と超分子ポリマー形成過程を評価し、得られた知見を利用して精密超分子重合に取り組んだ。

4. 研究成果

ピレン置換ジアミド分子は、市販の L-アラニン誘導体を用いて 1-ピレンメチルアミン塩酸塩とのアミド化反応、トリフルオロ酢酸によるアミンの脱 Boc 化反応、ピレン-1-酢酸とのアミド化反応の三段階で合成した。トルエン中における自己集合特性について評価したところ、折り畳まれた構造、および集合体構造を蛍光スペクトルで区別できることを見出した。また、一次元状集合体の形成を TEM 観察により確認した。興味深いことに、時間依存吸収スペクトル測定により超分子ポリマーの形成過程を追跡したところ、モノマー分子の吸収ピークが減少しない誘導期を確認した。この結果から、折り畳まれた構造の形成により超分子ポリマー化が一時的に抑制されることが示された。この準安定状態に対し、超音波処理で調製した種のトルエン溶液を添加したところ、モノマー分子は直ちに超分子ポリマーを形成することが分かった。すなわち、ジアミド骨格のフォールディング特性(分子内水素結合)と超分子ポリマー形成特性(分子間相互作用)の両方を生かし、ピレン分子の超分子重合を速度論的に制御できることを実証した。この論文は *Angew. Chem. Int. Ed.* 誌に Hot paper として掲載され、Back cover にハイライトされた。汎用分子骨格であるジアミド骨格に、精密超分子重合の実現に向けた新たな価値を見出した成果は、世界的にも初めての事例であり独創的と言える。精密超分子重合法の確立は機能性材料の開発において重要な研究分野であり、本研究の成果は、この分野の進歩につながる と期待される。

A Journal of the Gesellschaft Deutscher Chemiker
Angewandte
International Edition
Chemie
www.angewandte.org
2018-57/9

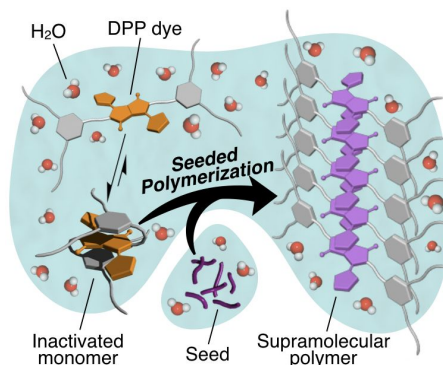


The utility ...

... of an amino acid based diamide in seeded supramolecular polymerization is demonstrated by S. Ogi, K. Nakamura, and S. Yamaguchi in their Communication on page 2139 ff. The spontaneous aggregation (right pathway) of diamide in an extended form is effectively retarded by locking of the diamide moiety through intramolecular hydrogen bonding. Under each out-of-equilibrium conditions, the time course of the self-assembly was successfully regulated through a seeding approach (left pathway).

WILEY-VCH

続いて、水媒体中において準安定状態を示す有機 π 共役系分子の開拓を目的に、親水性置換基とアミド基を導入したジケトピロロピロール (DPP) 色素を設計、合成した。DPP 誘導体は単分散状態において疎水効果により折り畳まれ、自発的な超分子重合が抑制されると考えた。この仮説を実証するため、種々のスペクトル測定および顕微鏡観察により集合特性を評価した。その結果、メタノール/水混合溶媒中において DPP 同士の π - π スタッキングおよびアミド基同士の分子間水素結合により一次元集合体を形成することがわかった。また、自己集合が一時的に抑制される条件を発見し、誘導期を伴う時間発展的な超分子重合を確認した。誘導期における分子構造に関する知見を得るため量子化学計算を実施した結果、ベンズアミド部位のフェニル基が DPP の π 共役面に重なるように折り畳まれた構造がエネルギー的に安定であることが示唆された。誘導期に種を添加すると直ちに超分子重合が開始されたため、折り畳み構造は自発的な会合を抑制する準安定状態として働くことがわかった。さらに、種の添加量を変えることで超分子重合速度と集合体構造の制御に成功した。有機 π 共役系分子の超分子重合において、準安定モノマーを利用する種重合法を水媒体中で実現した点で重要な成果と位置付けられる。



5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

- 1) Ogi, Soichiro; Fukaya, Natsumi; Arifin; Skjelstad Bastian, Bjerkem; Hijikata, Yuh; Yamaguchi, Shigehiro

“Seeded Polymerization of an Amide-Functionalized Diketopyrrolopyrrole Dye in Aqueous Media”

Chem. Eur. J. **2019**, 25, 7303-7307.

DOI: 10.1002/chem.201901382

(査読有り)

- 2) Ogi, Soichiro; Matsumoto, Kentaro; Yamaguchi, Shigehiro

“Seeded Polymerization through the Interplay of Folding and Aggregation of an Amino-Acid-based Diamide”

Angew. Chem. Int. Ed. **2018**, 57, 2339-2343.

DOI: 10.1002/anie.201712119

(査読有り)

[学会発表](計11件)

- 1) Ogi, Soichiro; Fukaya, Natsumi; Arifin; Hijikata, Yuh; Yamaguchi, Shigehiro

“Seeded Supramolecular Polymerization of a Dithienyldiketopyrrolopyrrole Dye in Aqueous Media”

第99回日本化学会春季年会(2019年3月16-19日), 甲南大学

- 2) 大城宗一郎

“アミノ酸ジアミドを鍵骨格とした精密超分子重合法の実現”

高分子同友会 東京地区勉強会(2019年2月18日), 東京

- 3) 大城宗一郎, 深谷菜摘, Arifin, 土方優, 山口茂弘

“水媒体中におけるジケトピロロピロール色素の時間発展的超分子重合”

第29回基礎有機化学討論会(2018年9月6-8日), 東京工業大学

- 4) Ogi, Soichiro; Matsumoto, Kentaro; Yamaguchi, Shigehiro

“Seed-initiated Polymerization using Amino-Acid-based Diamides”

International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (2018/7/8-13), Quebec City (Canada)

- 5) Ogi, Soichiro; Matsumoto, Kentaro; Yamaguchi, Shigehiro

“Seeded Supramolecular Polymerization using Amino-Acid-based Diamides”
第 98 回日本化学会春季年会 (2018 年 3 月 20-23 日), 日本大学

6) 大城宗一郎
“リビング超分子重合による超分子ポリマーの精密合成”
高分子講演会(東海) (2017 年 12 月 15 日), 信州大学繊維学部

7) Ogi, Soichiro
“Seeded supramolecular polymerization of π -conjugated molecules”
Japanese-Canadian Frontiers of Science (JCFoS) Symposium (2017/11/2-5), Okinawa Institute of Science and Technology Graduate University

[その他]
ホームページ等
<http://orgreact.chem.nagoya-u.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

研究代表者氏名：大城 宗一郎

ローマ字氏名：(OGI, Soichiro)

所属研究機関名：名古屋大学

部局名：物質科学国際研究センター

職名：助教

研究者番号 (8 桁): 90793323

(2)研究協力者

松本 健太郎 (MATSUMOTO, Kentaro)

深谷 菜摘 (FUKAYA, Natsumi)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。