

令和 4 年 9 月 5 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05419

研究課題名(和文) フロー精密超分子重合を機軸とする 電子系超分子ポリマーの機能開拓

研究課題名(英文) a

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・講師

研究者番号：90793323

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機 共役分子が一次元に自己集合した超分子ポリマーに着目し、フロー・マイクロリアクターを利用するフロー精密超分子重合法の確立に取り組んだ。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おり、フロー・マイクロリアクターは迅速かつ均質な条件下で溶液を混合でき、分子集積場として有望である。3年間の研究によって、アミノ酸ジアミドをジスルフィド結合により二量化すると、折り畳み構造の速度論的な安定性と、会合状態の熱力学的な安定性の向上が確認され、フロー精密超分子重合に適した分子骨格であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機 共役分子が一次元に会合した超分子ポリマーにおいて、重合度や分散度などの構造要素の制御は、均質性に由来した光・電子機能を追求する鍵となる。その一つのアプローチが精密超分子重合法である。本研究では、フロー・マイクロリアクター中において精密超分子重合を実現する分子骨格、有機 共役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)：During the last three years, we have investigated the folding and assembly behavior of a dimeric diamide in low-polarity solvents. Our spectroscopic and theoretical studies revealed that the dimeric diamide exhibits a superior kinetic stability in the metastable folded state, as well as an increased thermodynamic stability in the aggregated state. Consequently, a spontaneous supramolecular polymerization is retarded even under the conditions of rapid molecular diffusion. Accordingly, we have succeeded in seed-initiated supramolecular polymerization under microfluidic mixing conditions.

研究分野：超分子化学

キーワード：有機 共役分子 超分子ポリマー 精密超分子重合 フロー・マイクロリアクター

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 共役分子が一次元に会合した超分子ポリマーにおいて、重合度や分散度などの構造要素の制御は、均質性に由来した光・電子機能を追求する鍵となる。その一つのアプローチが精密超分子重合法である。これは、超分子ポリマー化が一時的に抑制された準安定状態を発現させ、超分子ポリマーの断片(種、たね)の添加により超分子重合を開始させる手法である。分子の自発性にまかせた従来のアプローチとは異なり、重合開始のタイミングを速度論的に制御でき、超分子ポリマーの根本的な構造要素である重合度や分散度の制御が可能になる。しかし、種の混合効率が悪く、攪拌すると自発的な会合過程が加速されるという問題があった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、フロー・マイクロリアクターを利用するフロー精密超分子重合法の確立し、有機 π 共役分子を基軸とする新材料の創出へと繋げることである。フロー・マイクロリアクターは迅速かつ均質な条件下で溶液を混合でき、分子集積場として有望である。本研究では、低極性溶媒中や高極性溶媒中でフロー精密超分子重合を実現する分子骨格を開拓に取り組んだ。

3. 研究の方法

フロー精密超分子重合法を実現する上で、迅速な拡散条件下で起こる自発的な会合過程の抑制が重要となる。申請者らはこれまでに、アミノ酸ジアミド骨格の超分子重合について機構の解明を進め、低極性溶媒中で分子内水素結合により形成する折りたたみ構造が、自発的な超分子重合を抑制する準安定状態として働くことを明らかにしている(*ACIE* **2018**, 57, 2339)。しかし、迅速な拡散条件下では自発的な超分子重合が加速されるという問題があった。この課題に対し、申請者らは多点分子内水素結合の導入により、折りたたみ構造の速度論的な安定性を向上できると考えた。そこで本研究では、ピレニル基を導入したシステイン誘導体をジスルフィド結合により二量化し、アミノ酸ジアミド二量体を合成した。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重合過程を評価し、フロー・マイクロリアクターを利用するフロー精密超分子重合に取り組んだ。

4. 研究成果

はじめに、低極性溶媒中におけるアミノ酸ジアミド二量体の自己集合特性を評価した。FT-IR スペクトル測定と AFM 観察の結果から、ジアミド基同士の分子間水素結合によりらせん状の超分子ポリマーを形成することがわかった。加えて、会合体の形成に伴う誘起 CD シグナルが観測された。

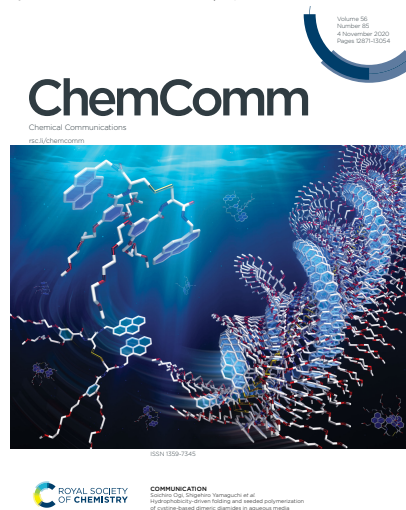
超分子重合の初期過程を追跡した結果、冷却過程においてアミノ酸ジアミド二量体は分子内水素結合を形成し、室温において自発的に会合し始めるまでに長い誘導期が確認された。アミノ酸ジアミド二量体の構造について知見を得るため、分子内水素結合の様式を変えて構造最適化計算を実施し、エネルギー的に安定な折りたたみ構造を明らかにした。

興味深いことに、アラニン誘導体から合成したアミノ酸ジアミド単量体との比較により、アミノ酸ジアミド二量体が形成する折りたたみ構造と超分子ポリマーは、それぞれ速度論的、熱力学的な安定性が向上することがわかった。さらに、アミノ酸ジアミド二量体が折りたたみ構造を形成した誘導期に種を添加すると、超分子重合を直ちに開始できることがわかった。そこで、フロー・マイクロリアクター中で準安定状態の溶液と種溶液を混合させたところ、効率良く超分子重合が進行し、超分子ポリマーを伸長させることに成功した。

次に、水媒体中におけるフロー精密超分子重合法の確立に向けて、アミノ酸ジアミドを基軸とする汎用分子骨格の開拓に取り組んだ。アミノ酸ジアミド骨格をジスルフィド結合により二量化すると、単量体と比べて分子内水素結合が強くなり、低極性溶媒中において折りたたみ構造が速度論的に安定化されることを見出した。しかし、水媒体中ではジアミド部位が水和されるため、精密超分子重合の実現には、水素結合に依存しない戦略が必要となる。この課題に対し、申請者らは疎水効果によるフォールディングに着目した。C末端とN末端に疎水性のピレニル基とフェニル基を導入したアミノ酸ジアミド二量体を合成し、水媒体中における自己集合特性を評価した。

水媒体中における単分散状態の構造について知見を得るため、分子動力学(MD)計算を行った結果、水中では末端アリアル基が集まった折りたたみ構造を形成した。これは、疎水効果によるものであり、水中ではこの折りたたみ構造が抑制状態として働くと考えた。そこで、加熱冷却処理後、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。その結果、単分散状態の吸収スペクトルが観測される誘導期を確認し、その後、超分子ポリマー化が進行することを明らかにした。自発的な会合過程が抑制された誘導期に種を添加したところ、直ちに超分子重合を開始でき、超分子ポリマーを伸長させることに成功した。水媒体中に

において疎水効果により形成する折りたたみ構造が、精密超分子重合に有用な準安定状態として働くことを実証した。この論文は **Chemical Communications** 誌に掲載され、**front cover picture** にハイライトされた。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、本研究成果はこの分野の進歩につながると期待される。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Fukaya Natsumi, Ogi Soichiro, Kawashiro Midori, Yamaguchi Shigehiro	4. 巻 56
2. 論文標題 Hydrophobicity-driven folding and seeded polymerization of cystine-based dimeric diamides in aqueous media	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 12901 ~ 12904
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC05255H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Choi Heekyoung, Ogi Soichiro, Ando Naoki, Yamaguchi Shigehiro	4. 巻 143
2. 論文標題 Dual Trapping of a Metastable Planarized Triarylborane -System Based on Folding and Lewis Acid?Base Complexation for Seeded Polymerization	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 2953 ~ 2961
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c13353	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ukai Shusaku, Takamatsu Aiko, Nobuoka Masaki, Tsutsui Yusuke, Fukui Norihito, Ogi Soichiro, Seki Shu, Yamaguchi Shigehiro, Shinokubo Hiroshi	4. 巻 61
2. 論文標題 A Supramolecular Polymer Constituted of Antiaromatic Ni ^{II} Norcorroles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202114230	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ogi Soichiro, Takamatsu Aiko, Matsumoto Kentaro, Yamaguchi Shigehiro	4. 巻 -
2. 論文標題 Biomimetic Design of a Robustly Stabilized Folded State Enabling Seed-Initiated Helical Supramolecular Polymerization Under Microfluidic Mixing	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemRxiv	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.26434/chemrxiv.12643166.v1	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 大城宗一郎, 深谷菜摘, 五月女光, 藤本和宏, 柳井毅, 宮坂博, 山口茂弘
2. 発表標題 種重合によるシート状ジケトピロロピロール集合体の構造制御と励起状態ダイナミクス
3. 学会等名 第102回日本化学会春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大城 宗一郎, 今井 芳樹, 山口 茂弘
2. 発表標題 D-A-D型色素の種重合と蛍光イメージング
3. 学会等名 第101回日本化学会春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大城宗一郎, Heekyoung Choi, 安藤直紀, 山口茂弘
2. 発表標題 準安定なルイス錯体を利用する平面固定ホウ素 電子系の種重合
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Soichiro Ogi, Natsumi Fukaya, Arifin, Yuh Hijikata, Shigehiro Yamaguchi
2. 発表標題 Kinetic Control over Self-assembly of Dithienyldiketopyrrolopyrrole Dyes in Aqueous Media through Seeding Approach
3. 学会等名 ITbM-GTR Pre-ISNA Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	高松 愛子 (Takamatsu Aiko)		
研究協力者	深谷 菜摘 (Fukaya Natsumi)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------