

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05592

研究課題名(和文) 2次元超分子ポリマーの精密合成

研究課題名(英文) Precision synthesis of 2D supramolecular polymers

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究目的を達成するために、これまでの研究で得られた知見を生かして新たにモノマー分子(6N3)を合成した。6N3の自己集合挙動を精査したところ、先に報告しているモノマー分子6よりも2次元超分子ポリマーを形成しやすいことが明らかとなった。このように本研究を通じて、2次元超分子ポリマーを得るためのモノマーの設計指針を得ることができた。すなわち、(1)分子間相互作用を2次元方向へ働かせること、(2)自己集合に伴うエントロピー損失をできるだけ小さくすること、が重要であることがわかった。

さらに、リビング超分子重合によって6N3の2次元超分子ポリマーの面積およびアスペクト比を制御できることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって、2次元超分子ポリマーの形状を制御できることを実証した。メソスコピックスケールでの物質創製法として期待される。さらに、2次元超分子ポリマーに対して化学修飾が可能であることを明らかとした。様々な機能性分子を化学修飾することができれば、光触媒や光電変換機能などを有する超分子材料の創出に繋がると期待されるため、2次元超分子ポリマーの機能開拓の研究を推進する。

研究成果の概要(英文)：Recent developments in kinetically controlled supramolecular polymerization permit control of the size (length and area) of self-assembled nanostructures. However, control of molecular self-assembly at a level comparable with organic synthetic chemistry and the achievement of structural complexity at a hierarchy larger than the molecule remain challenging. In this study, we focused on controlling the aspect ratio of supramolecular nanosheets. A systematic understanding of the relationship between the monomer structure and the self-assembly energy landscape has derived a monomer structure capable of forming supramolecular nanosheets. Having this new monomer in hand, we demonstrated that the aspect ratio of a supramolecular nanosheet can be controlled by modulating intermolecular interactions in two dimensions

研究分野：高分子化学 超分子化学

キーワード：Supramolecular polymers Self-assembly Nanosheets

1. 研究開始当初の背景

超分子ポリマーは、モノマー分子が水素結合のような非共有結合によって連結されることによって形成される分子集合体である。非共有結合の可逆性によって、ダイナミックな機能設計が可能であることを特徴とする。2000年頃から、超分子ポリマーの研究は、ナノテクノロジーや材料科学を指向して展開され、新物質・新材料が次々と生み出された(総説: Aida et al., *Science* **2012**)。その後、一部のグループが超分子ポリマーの成長メカニズムに関する物理化学的な研究に着手し、分子の自己集合プロセスを解析する手法が、実験的にも理論的にも大きく進展した(例えば、Meijer et al., *Science* **2006**; *Nature* **2012**)。

ちょうどその頃、われわれは、速度論支配の自己集合で形成される超分子ポリマーを発見していた。多角的な実験から、その自己集合メカニズムを突き止め、世界初の『リビング超分子重合』の実現へと繋げた(Sugiyasu et al., *Nature Chem.* **2014**)。本研究を皮切りに、世界中で精密超分子重合の研究が進展している。応募者は、さらにこの手法を発展させ、2次元の超分子ポリマーをリビング重合的に合成することにも成功した(Sugiyasu et al., *Nature Chem.* **2017**)。この2次元超分子ポリマーは、単分子厚みのナノシート状分子集合体である。

2. 研究の目的

研究代表者は、1次元の超分子ポリマーと2次元の超分子ポリマーの最大の違いは、形状の多様性であることに着眼した。1次元の構造情報が主に『長さ』であるのに対し、2次元には『面積』と『形』という構造情報が現れる。また、長方形ひとつをとって見ても、短軸と長軸の比(アスペクト比)によって、その形は多様に定義される。すなわち、1次元系から2次元系へと展開できたことによって、自己集合の複雑性の度合いが飛躍的に高まった。当該分野のさらなる発展のために、本研究は2次元超分子ポリマーの精密合成を目的として進めた。

3. 研究の方法

これまでの研究で得られている知見(Sugiyasu et al., *Nature Chem.* **2017** および *Polymer* **2017**)に基づいて、さまざまな長さの側鎖を有するポルフィリン誘導体を合成した。2次元超分子ポリマーは、ポルフィリン環同士のスタッキング、アミド部位の水素結合に加え、側鎖のアルキル鎖間のファンデルワールス相互作用によって安定化されている。スタッキングと水素結合の集積方向を x 軸とすれば、ファンデルワールス相互作用の方向はこれに直交した y 軸方向に働く。したがって、ファンデルワールス相互作用の強さを変えることによって、得られる2次元超分子ポリマーのアスペクト比を制御できると期待した。

以前の研究で(*Nature Chem.* **2017**)、側鎖のアルキル鎖がペンチル基よりも短い場合(ポルフィリン **4** および **5**)には2次元超分子ポリマーが得られず、ヘキシル基とヘプチル基の場合(ポルフィリン **6₁** および **7**)には2次元超分子ポリマーが得られることがわかっている。そこで、本研究ではオクチル基(**8**)、デシル基(**10**)、ドデシル基(**12**)を側鎖に有するポルフィリン誘導体を設計した(図1)。ヘキシル基よりも強いファンデルワールス相互作用を期待したためである。しかしながら、これらのポルフィリン誘導体は、期待に反して2次元超分子ポリマーを形成しなかった。様々な実験を通じて、アルキル鎖長くした結果、自己集合がエントロピー的に不利になったことが示唆された。

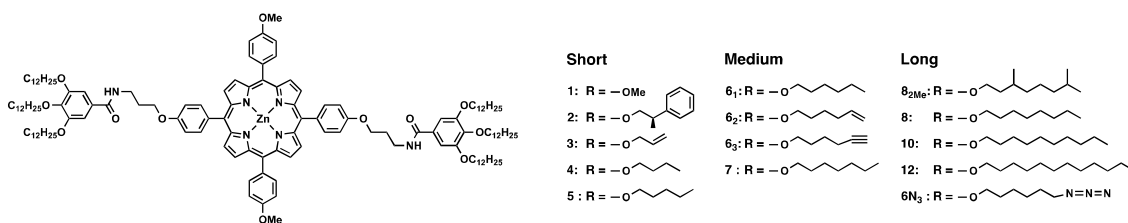


図1 本研究で用いたポルフィリン誘導体の構造

以前のもう一つ研究で(*Polymer* **2017**)、不飽和アルキル鎖を使うと自己集合のエントロピー損失が抑えられることを見出していた(ポルフィリン **6₂** および **6₃**)。以上の知見を合わせて、ヘキシルアジド基を有するポルフィリン誘導体(**6N₃**)を新たに設計、合成した。ヘキシルアジド基は、ヘキシル基よりもやや長い、アジド基が剛直であるために自己集合に伴うエントロピー損失を抑制できると期待した。

6N₃について、超分子重合を行ったところ、期待した通りに2次元超分子ポリマーを形成することを確認した。以下にその結果を記す。

4. 研究成果

6N₃の自己集合挙動を精査したところ、ポルフィリン **6** よりも2次元超分子ポリマーを形成しやすいことが明らかとなった。すべてのポルフィリンについてまとめた自己集合のエネルギーランドスケープを図2に示す。

このように本研究を通じて、2次元超分子ポリマーを得るためのモノマーの設計指針を得ることができた。すなわち、(1) 分子間相互作用を2次元方向へ働かせること、(2) 自己集合に伴うエントロピー損失をできるだけ小さくすること、が重要であることがわかった。

得られた **6N₃** の2次元超分子ポリマーを超音波で粉碎し、面積の小さな2次元超分子ポリマーとした。これをタネ(すなわち超分子重合の開始剤)として用い、リビング超分子重合を行った。

原子間力顕微鏡観察より、リビング超分子重合によって **6N₃** の2次元超分子ポリマーの面積を制御できることを実証した。さらに興味深いことに、**6N₃** の2次元超分子ポリマーのアスペクト比は **6** のそれよりも小さいことが明らかとなった(図3)。

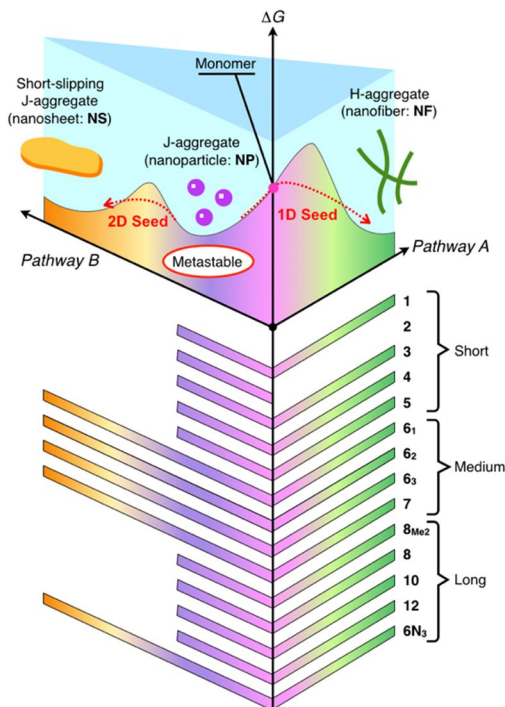


図2 様々なポルフィリン誘導体の自己集合のエネルギーランドスケープ

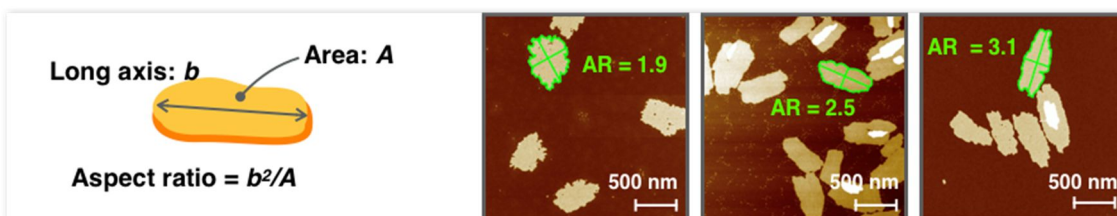


図3 **6N₃**および**6**によって形成される2次元超分子ポリマーのアスペクト比はそれぞれ1.9および2.5であった。**6N₃**と**6**を混合して(共重合して)得られる2次元超分子ポリマーのアスペクト比は3.1であった。

ヘキシル基(**6**)をアジドヘキシル基(**6N₃**)に変えることで、アジド基の反応性を利用した化学修飾が可能となる。アジド基に対して無触媒でのクリック反応が可能なジベンゾシクロオクチンアミン(DBCO)に着眼し、これに蛍光色素を修飾したBDP-DBCOを用いて、得られた2次元超分子ポリマーの化学修飾を試みた。その結果、共焦点レーザー顕微鏡によって、2次元超分子ポリマーが蛍光標識されたことを確認した。

本研究によって、2次元超分子ポリマーの形状を制御できることを実証した。メゾスコピックスケールでの物質創製法として期待される。さらに、2次元超分子ポリマーに対して化学修飾が可能であることを明らかとした。様々な機能性分子を化学修飾することができれば、光触媒や光電変換機能などを有する超分子材料の創出に繋がると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sasaki Norihiko, Mabesoone Mathijs F. J., Kikkawa Jun, Fukui Tomoya, Shioya Nobutaka, Shimoaka Takafumi, Hasegawa Takeshi, Takagi Hideaki, Haruki Rie, Shimizu Nobutaka, Adachi Shin-ichi, Meijer E. W., Takeuchi Masayuki, Sugiyasu Kazunori	4. 巻 11
2. 論文標題 Supramolecular double-stranded Archimedean spirals and concentric toroids	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 3578
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-17356-5	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 Sasaki Norihiko, Yuan Jennifer, Fukui Tomoya, Takeuchi Masayuki, Sugiyasu Kazunori	4. 巻 26
2. 論文標題 Control over the Aspect Ratio of Supramolecular Nanosheets by Molecular Design	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 7840 ~ 7846
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202000055	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 Fukui Tomoya, Sasaki Norihiko, Takeuchi Masayuki, Sugiyasu Kazunori	4. 巻 10
2. 論文標題 Living supramolecular polymerization based on reversible deactivation of a monomer by using a 'dummy' monomer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 6770 ~ 6776
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9sc02151e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 3件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 佐々木紀彦、竹内正之、杉安和憲
2. 発表標題 超分子同心円トロイドの精密合成
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐々木紀彦・福井智也・竹内正之・杉安和憲
2. 発表標題 超分子ナノシートのアスペクト比の制御
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐々木紀彦・竹内正之・杉安和憲
2. 発表標題 Supramolecular Archimedes' Spiral and Concentric Nanoring
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 杉安和憲
2. 発表標題 Living supramolecular polymerization
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 杉安和憲
2. 発表標題 Living Supramolecular Polymerization: Its Visualization and Manipulation by High-Speed Atomic Force Microscopy
3. 学会等名 China-Japan Joint Symposium for Young Polymer Scientists（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 杉安和憲
2. 発表標題 超分子ポリマーの精密合成
3. 学会等名 第51回構造有機化学若手の会 夏の学校 (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Kazunori Sugiyasu	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 22 (293)
3. 書名 Kinetic control in synthesis and self-assembly, Chapter 10	

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------