

多様なトポロジーを有する π 積層型超分子集合体の開発

(千葉大院工) ○矢貝 史樹

Development of π -Stacked Supramolecular Assemblies

with Diverse Topologies (Graduate School of Engineering, Chiba University) ○Shiki Yagai

For the development of innovative functional organic materials, not only innovative synthetic methodology but also innovative self-assembly strategy to precisely create desired materials is important. In this presentation, as an example of such a strategy, I will introduce the supramolecular polymerization that generates intrinsic curvature, which was successfully developed by our group. This supramolecular polymerization method has enabled the creation of a variety of nanoscale topologies (shapes), which have been shown to exhibit topology-dependent dynamic properties and functions.

Keywords : *Supramolecular Polymers; Self-Assembly; Topology; π -Conjugated Systems; Nanostructures*

超分子ポリマー (supramolecular polymer) は reversible polymer と呼ばれ、超分子に特有の結合の可逆性を反映した高いリサイクル性・環境応答性を有しながらも高分子の性質も併せ持つ魅力的な材料である^[1]。誕生当初 (1990 年代) の超分子ポリマーは、超分子化学の根幹をなすホストゲストケミストリーの延長線上にあった。すなわち、ホスト分子とゲスト分子を柔軟なアルキル鎖で結ぶと、分子間相互作用によって非共有結合性の高分子鎖が形成される (Figure 1a)。一方、2000 年に入ると、機能性色素や低分子有機半導体等の会合による一次元ナノ構造も超分子ポリマーの範疇に含まれるようになる^[1a]。これらの分子は π - π スタッキング相互作用を駆動力として主鎖を形成する (Figure 1b)。分子間の π - π スタッキングだけで溶液中で“ポリマー”と呼べるような長さまで重合させることは困難であるので、水素結合部位を導入して重合を促進する分子設計が用いられる。このような超分子ポリマーを本講演では「 π 積層型超分子ポリマー」と呼ぶ。主鎖そのものが π 共役系の積層に由来する何らかの機能、例えば励起エネルギー移動や電荷輸送、あるいは発光能を有することが最大の魅力である。また、従来の超分子ポリマーがヒモのように柔らかい構造であるのに対し、より剛直なナノ材料となる。硬さが生まれることで配向制御などが容易になる一方、その高次構造を操ることは困難となる。

著者の研究グループは、水素結合や両親媒性と π - π スタッキングの協奏/競争による機能性色素の自己集合/自己組織化制御^[2]ならびに、自己組織化材料の有機薄膜太陽電池^[3]やメカノ発光材料への応用^[4]、さらに超階層性キラル超分子集合体の構築^[5]等の検討を推進してきた。これらの基礎ならびに応用研究を進める中で、準安定集合状態や集合体の核の形成、シーディングによる集合体形成など、現

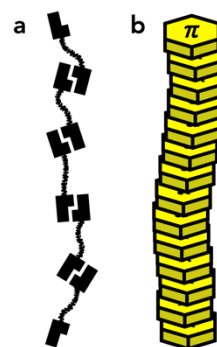


Figure 1

在の超分子ポリマー研究において重要となる概念に接し、学ぶことができた。

中でも重要な発見となったのは、バルビツール酸が水素結合により形成する“ロゼット”であった^[6]。バルビツール酸を有する π 共役分子を用いて有機薄膜太陽電池を開発していたところ、 π 共役分子の置換基によって有機溶媒への溶解性が異常に高くなることを発見した。この現象を探っていくことで、バルビツール酸が水素結合により環状6量体（ロゼット）を形成することを見出した。そこで様々なバルビツール酸置換 π 共役分子合成し、 π スタックが効果的に働く低極性有機溶媒中で集合挙動を観察すると、ロゼットを構造ユニットとして π 積層型超分子ポリマーを与えることを見出した。さらに π 共役分子の構造を改変していくことで、超分子重合に際して一定の曲率を生み出すことに成功した（Figure 2a）。我々は、この湾曲性を制御することで、 π 積層型超分子ポリマーから様々な構造（トポロジー）を作り、さらに湾曲を動的に操ることでトポロジーの動的制御を実現した（Figure 2b）^[7]。また、超分子ポリマーの核形成を制御することで、トポロジカルな高次組織化（ポリカテナン化）も実現した^[8]。本講演では、これら異なる研究テーマとの協奏も織り交ぜながら、湾曲する超分子ポリマーの深化と展望について述べたい。

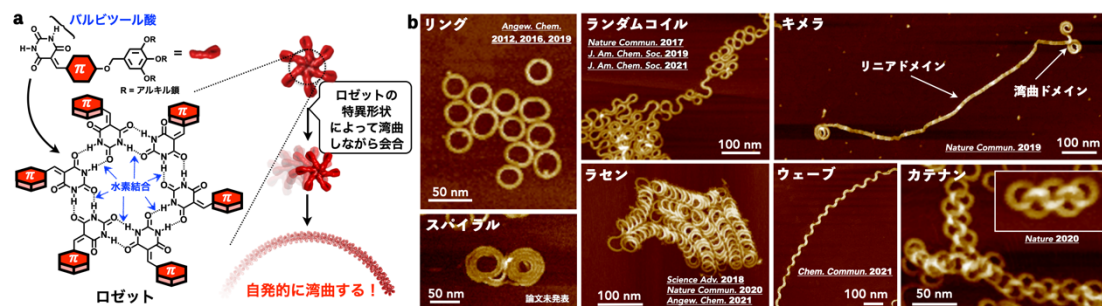


Figure 2

[1] a) CSJ カレントレビュー33 「超分子ポリマー」 (2019); b) E. W. Meijer et al., *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5687; c) T. Aida, E. W. Meijer, S. I. Stupp, *Science* **2012**, 335, 814.

[2] 水素結合集合体に関する総説: a) S. Yagai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2015**, 88, 28

[3] 水素結合性有機薄膜太陽電池色素に関する総説: H. Ouchi, X. Lin, S. Yagai, *Chem. Lett.* **2019**, 48, 1009.

[4] メカノ発光材料に関する論文: a) S. Yagai, S. Okamura, H. Ito et al., *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4013; b) S. Yagai, T. Seki, H. Aonuma, H. Ito et al., *Chem. Mater.* **2016**, 28, 234; c) T. Kobayashi, Y. Kitamoto, Y. Hirai, T. Kajitani, T. Seki, S. Yagai, *Comms. Chem.* **2018**, 1, 58.

[5] ハサミ型分子に関する総説: K. Tashiro, T. Saito, H. Arima, N. Suda, B. Vedhanarayanan, S. Yagai, *Chem. Rec.* **2022**, DOI:10.1002/tcr.202100252.

[6] バルビツール酸ロゼットに関する論文: B. Adhikari, X. Lin, M. Yamauchi, H. Ouchi, K. Aratsu, S. Yagai, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 9663.

[7] 湾曲超分子ポリマーに関する総説: a) S. Yagai, Y. Kitamoto, S. Datta, B. Adhikari, *Acc. Chem. Res.* **2019**, 52, 1325; b) S. Datta, S. Takahashi, S. Yagai, *Acc. Mater. Res.* **2022**, DOI: 10.1021/accountsmr.1c00241.

[8] 自己組織化ポリカテナンに関する論文: S. Datta, Y. Kato, S. Higashiharaguchi, K. Aratsu, A. Isobe, T. Saito, D. D. Prabhu, Y. Kitamoto, M. J. Hollamby, A. J. Smith, R. Dalgliesh, N. Mahmoudi, L. Pesce, C. Perego, G. M. Pavan, S. Yagai, *Nature*, **2020**, 583, 400.