

【助成 39-13】

メゾスケールトポロジカル発光マテリアルの開発

代表研究者 千葉大学大学院工学研究院 教授 矢貝 史樹

〔研究の概要〕

本研究は、当研究グループが 2020 年に見出した超分子ポリマー（非共有結合性ポリマー）からなるポリカテナン（リング構造からなる鎖状超分子）をもとに、従来のポリカテナンが有するナノスケールでのサイズよりも1桁から2桁大きな“メゾスケール”における機能性トポロジカル材料（分子の形を利用した材料）の開発を目的とした。この目的を達成するために、二つの大きな課題に取り組んだ。一つは、リングに重合部位を導入することで、リングを重合によって安定化する課題である。もう一つは、ポリカテナン化した際に物性が機械的な刺激等によって変化するよう、リングの発光特性を強化することである。両課題ともに興味深い結果が得られたので、以下で報告する。

〔研究経過および成果〕

環状分子をいかなる結合をも用いずにメカニカルに重合させることで得られるポリカテナン（カテナは鎖の意）は、従来の高分子よりもはるかにダイナミックな動きを実現することができ、剛直さとしなやかさを兼ね備えた次世代の高分子材料として期待される。しかしながら、ポリカテナンの合成は未だ極めて困難であり、その報告例は多くはない（例えば、S. J. Rowan ら、*Science* **2017**, 358, 1434）。本研究は、このように合成することが困難なポリカテナンを分子の自発的な集合を利用して効率的に合成し、さらに従来のポリカテナンが有するナノスケールでのサイズよりも1桁から2桁大きな“メゾスケール”における機能性トポロジカル材料として展開することを目的とした。

2020 年に我々の研究グループは、分子集合を利用して顕微鏡で観察可能なメゾスケールのポリカテナンを作成することに成功した（図 1a, S. Yagai ら、*Nature* **2020**, 583, 400）。このポリカテナンを構成するリングは超分子ポリマーと呼ばれる、小分子の集合体である。本研究では、この成果をさらに発展させ、超分子ポリマーからなるポリカテナンを機能性のトポロジカル（形に基づいた）材料とするために、二つの大きな課題を設定した。一つは、超分子ポリマーの脆弱性を克服するために、リングに重合部位を導入することで、リン

グを安定化する課題である。もう一つは、ポリカテナン化した際に、力が加わることでその光物性が変化するよう、リングの発光特性を強化にすることである。

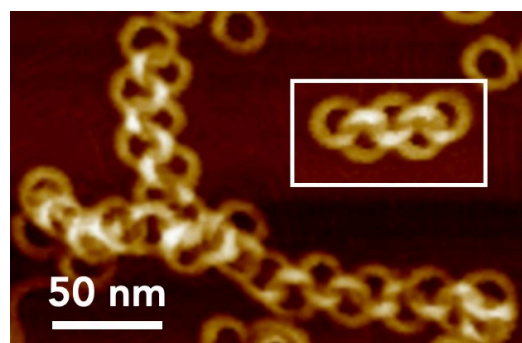
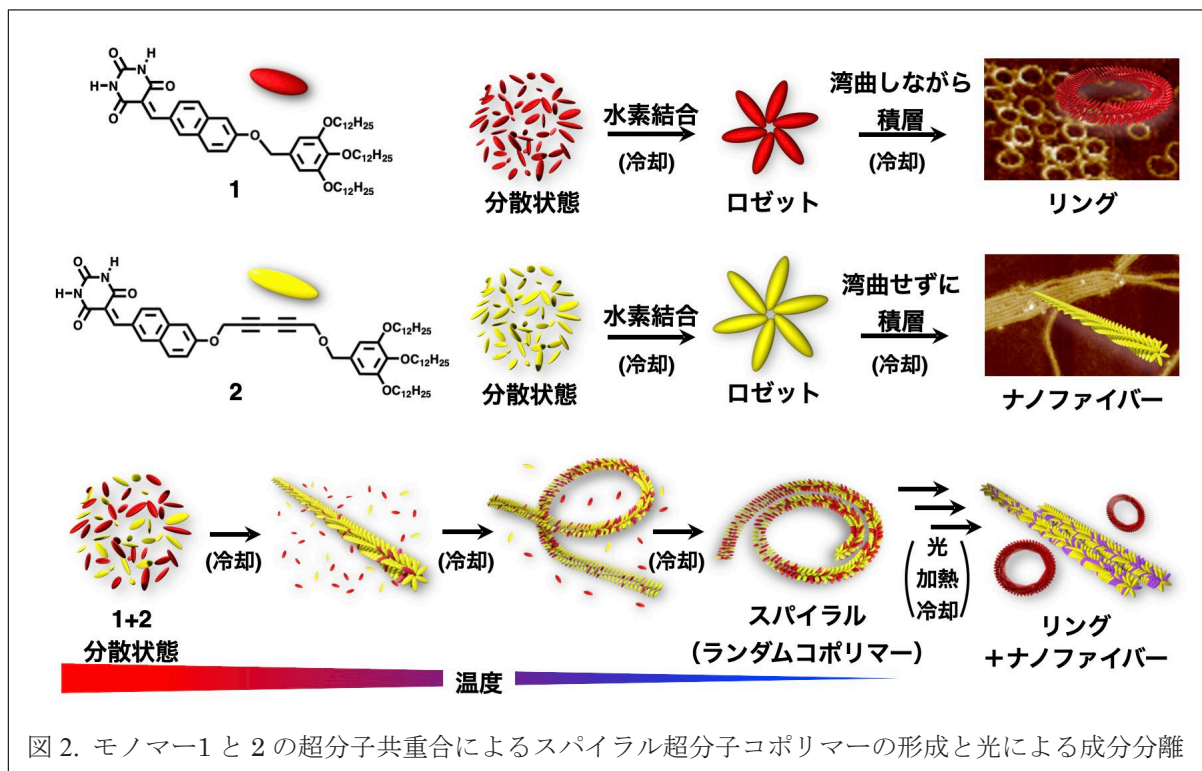


図 1. 分子集合体からなるポリカテナンの AFM 像

まず、一つ目の課題に関して、モノマー分子に重合部位を導入する戦略を検討した。リングを形成する分子 **1** に重合部位であるジアセチレンを導入された **2** を合成したが、**2** はジアセチレン部位の相互作用によって、そもそもリングを形成できず、その代わりに伸長したナノファイバーを形成することが明らかになった。そこで、この結果を逆手にとって、**2** をリングを形成する分子 **1** と混合したところ、渦状（スパイラル）の超分子ポリマーが得られた。つまり、**1** の湾曲する性質と、**2** の



伸長する性質が合わさった構造が得られた事になる。この超分子共重合プロセスを詳細に調査すると、1と2はランダム共重合していることが明らかになった。さらに、この共重合体に紫外光を照射すると、隣接した **1** 同士がスパイラル構造内で光反応を起こした。そして光照射したスパイラル構造を加熱して冷却すると、**1** と **2** は超分子共重合せず、分離して超分子重合を起こし、ファイバーとリングの混合物を与えた。このように、当初の目的は達成できなかったが、超分子ランダム共重合と、さらに光による異種モノマーの分離という技術を初めて報告することができた。この成果は、アメリカ化学会雑誌に成果を掲載済みである。

もう一つのリングの発光特性を強化する課題に関しては、これまでで一番発光特性が高い、ジフェニルナフタレン分子の構造を改変することで取り組んだ。ジフェニルナフタレン分子のナフタレン部位はエキシマーを形成し、これが発光特性を低下させると考え、ナフタレン部位をエテン部位に変えた新規分子を合成した。この新規分子が形成するリング構造の精製法を検討することで、リングの形成によってジフェニルナフタレン分子に比してより高い量子収率(5%→18%)を

示すことが明らかになった。この成果は、現在論文を執筆中である。

以上、本研究では、発光性ポリカテナンの構築に向けて、二つの大きな課題に取り組んだ。予定通りに進まなかった課題もあったが、全く新しい超分子重合技術を開発することができ、当該分野の発展に大きく貢献できたと考えている。当初の目的に関しては、引き続き研究を推進していく予定である。

[発表論文]

1. Sho Takahashi, Shiki Yagai, Harmonizing Topological Features of Self-Assembled Fibers by Rosette-Mediated Random Supramolecular Copolymerization and Self-Sorting of Monomers by Photo-Cross-Linking, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 13374-13383.