

## 論文の内容の要旨

### 論文題目 Controlled Molecular Interactions for the Design of Functional Supramolecular Architectures

(分子間相互作用の高度な制御による機能性分子集合体の設計)

氏名 相見 順子

#### 【緒言】

近年、自己組織化などの分子の秩序配列を利用したナノレベルでの構造制御により、新しい機能を開拓する研究が注目されている。溶液系におけるホスト・ゲスト化学や、非共有結合を利用した液晶分子設計、高分子の相分離構造など、水素結合や $\pi$ 電子相互作用のような比較的弱い分子間力を巧みに利用することで単分子では実現することのできない機能を実現することができる。

本研究ではまず、自己集合により形成される超分子箱形集合体の溶液中での動的挙動に注目した。「不斉炭化水素のキラルセンシング」や「非極性溶媒中のソルバトクロミズム」という、これまで分子認識化学において対象外であった課題に挑戦し、その基礎的理解と機能開拓を目的とした研究を展開した。さらに、応用展開として、分子間相互作用をバルクの集合体に組み込むマテリアル開発を計画した。

#### 【報告】

##### 1. ピリジル基を有する亜鉛ポルフィリンロータマーからなる動的超分子箱形集合体

アセチレンで架橋したピリジル基を有する亜鉛ポルフィリンダイマーは、窒素と亜鉛間に配位結合を形成し、溶液中で自己集合して箱形四量体を形成する(Figure 1)。集合体には、ポルフィリン平面が直交になる直交形  $\text{BOX}_{\perp}$  と、平行になる平面形  $\text{BOX}_{\parallel}$  のコンフォーマーが存在し、さらに  $\text{BOX}_{\perp}$  には鏡像異性体((*R*)- $\text{BOX}_{\perp}$ , (*S*)- $\text{BOX}_{\perp}$ )が存在する。非共有結合により形成されたこれらの3種の構造異性体間には、解離・組み替えによる平衡が成り立っている。

##### i) 平面形・直交形

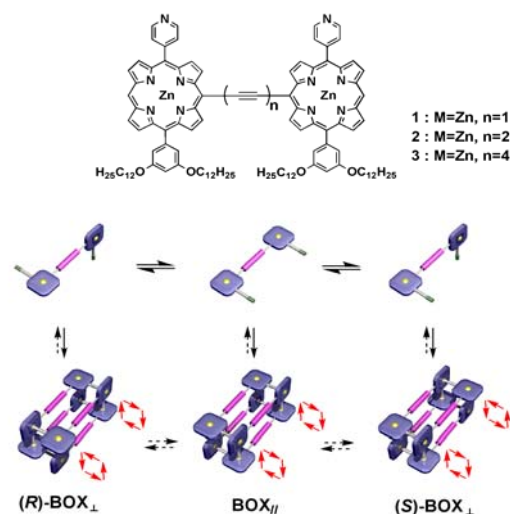


Figure 1. Schematic representation of rotamer and its self-assembling event.

箱形集合体の直交・平面の形成は、アセチレン架橋の長さに大きく依存することを明らかにした。架橋が短いと $\pi$ 共役による安定化が支配的になり、平面形構造を形成しやすいが、長くなると今度は直交形構造を形成するようになる。集合体の構造をリンカーの長さで調節できることを見出した。

### ii) キラリティーを持つ箱形集合体の光学分割

箱形ポルフィリンに鏡像異性体が存在することは、HPLCによる直接的な光学分割により実証した。そして光学分割された鏡像異性体のラセミ化を検討し、20 °Cにおける異性体の半減期が半日にも達することを明らかにした。ラセミ化の活性化エネルギーが、アレニウスプロットを用いて計算した結果、97.5 kJであることが分かり、八カ所の多点配位結合がこのような大きな安定性をもたらしたことを明らかにした。

### iii) 不斉炭化水素のキラルセンシング

テトラアルキニレン架橋ピリジル亜鉛ポルフィリン二量体が、リモネンなどの不斉炭化水素溶媒中で円二色性を示す事を見出した(Figure 2)。得られたCDスペクトルが光学分割で得られたものと同じであったことから、箱形集合体は不斉炭化水素中で鏡像異性体間に平衡の偏りを生じたものと結論づけた。

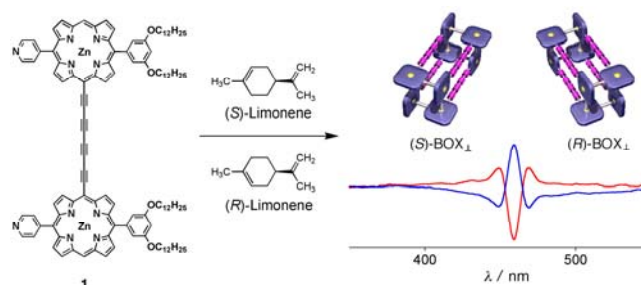


Figure 2. Chirality sensing of limonenes using porphyrin box

### iv) 非極性溶媒を用いる超分子によるソルバトクロミズム

ベンゼンや四塩化炭素のような誘電率 2.2~2.3 程度の炭化水素等の溶媒中で、ジアルキニレン架橋ポルフィリン二量体が、直交形・平面形のコンフォメーションに平衡の差を生じ、その結果溶液の

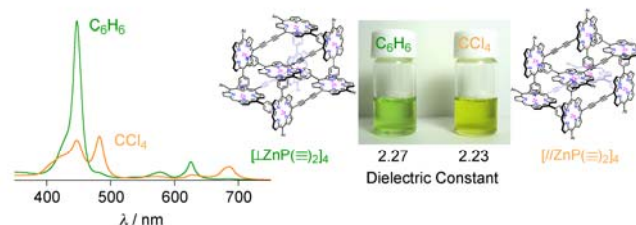


Figure 3. Solvatochromism of porphyrin box in non-polar

色を変化させることを見出した(Figure 3)。箱の内部空間が溶媒分子の形に合わせるように箱を歪め、 $\pi$ 共役構造の異なる集合体を形成することで溶液の色が変化するというソルバトクロミズムの極めて新しい概念を提示した。

## 2. 超分子化学からマテリアル科学へ

超分子化学は、有機合成化学、高分子化学、物理化学、生化学などの分野の中核に位置し、幅広い分野への展望が期待されている分野である。特に、身近な材料に広く使われている高分子材料の設計に、超分子化学の考え方を加えることでより良いマテリアルの創製が期待できる。そこで、材料開発の鍵となる高分子の精密合成と、機能化を目指した研究を展開した。

### i) 炭素材料を目指したポリビニルアセチレンブロック共重合体の合成

ブロック共重合体は、構成するポリマー同士が自己集合し、マイクロ相分離するため、様々なモルフォロジーを取ることが知られている。このようなブロック共重合体の性質を利用して、ナノ構造をもつ炭素材料を、簡便かつ効率的に作成することを企てた。

ポリビニルアセチレン(PVA)と、ポリブチルアクリレート(PBA)のようなソフトなポリマーから成るブロック共重合体を加熱すると、PVAは炭素化される一方で、PBAは熱分解されるので、マイクロ相分離を鋳型とした炭素材料を得る事ができる(Figure 4)。さらに、炭素材料の形やサイズは、ポリマーの種類やブロックの分子量比を変えることで調節する事ができる。集合体のドメインの大きさをナノメートル単位で制御する為に原子移動ラジカル重合(ATRP)を用いて、TMS保護したビニルアセチレン(VATMS)の重合、それに続くブロック伸張反応を検討した。

VATMSのATRPを室温で行うことで、副反応を抑えることができ、分子量分布の狭いポリマーが得られる事を見いだした。また、還元剤存在下、少量のCu触媒を用いて重合するARGET ATRPを用いることで、より重合を制御できることを明らかにした。ホモポリマー合成の成功をもとに、PMMA, PtBA, PBAなどを用いてVATMSをブロック伸長し、テトラブチルアンモニウムフルオリド(TBAF)で脱保護することでPVAを含むブロック共重合体の合成に初めて成功した。SAXS、DSC、AFMの結果から、得られたブロック共重合体は相分離構造を示すことが分かっており、今後炭素材料の作成方法の一つとして期待できる結果が得られた。

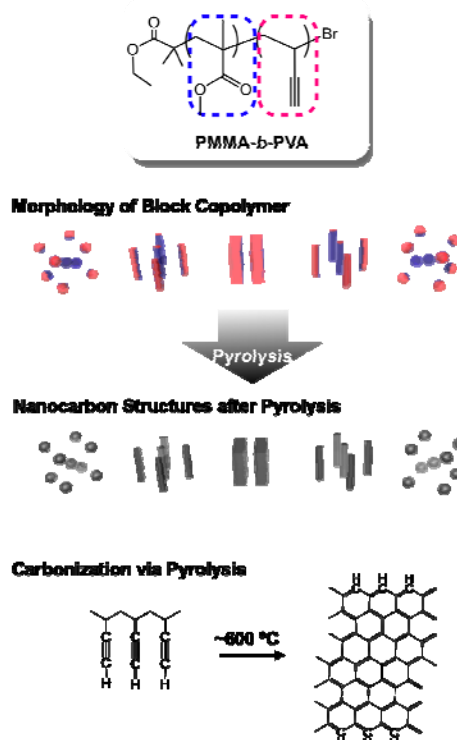


Figure 4. Poly(vinylacetylene)-*b*-PMMA block copolymer as a nano-carbon precursor

### ii) フタロシアニンを末端に持つブロック共重合体

ポルフィリンの類縁体であるフタロシアニン(Pc)は、広い $\pi$ 共役平面を持つ芳香族化合物であり、電子的特性や光学的特性に非常に富み、p型半導体として有機エレクトロニクスへの応用が期待されている分子である。そこで、導電性マテリアルの作成を目的に、Pcの分子間 $\pi$ 電子相互作用を利用する設計を試みた。ブロック共重合体が自己集合して形成するシリンダー構造内に、Pcをスタックさせて閉じ込め、一次元Pcカラムを安定に形成させることで効率的なキャリアパスを実現させることを計画した。

## ブロック共重合体の精密合成とクリック反応によるフタロシアニン分子の機能化

原子移動ラジカル重合(ATRP)を用いてブロック共重合体の組成を制御し、続いて末端へのPcの導入を検討した(Figure 5)。アジド基を有するATRPイニシエーターを用いて、MMAを重合し、さらにスチレンをブロック伸長することにより、ブロック共重合体PMMA-*b*-PSを合成した。ブロック共重合体とプロパルギル基を有するPcとの1,3-双極子付加環化反応を行い、PMMAホモポリマーには導入率83%、PMMA-*b*-PSブロック共重合体には10~20%の導入率でPcを末端に持つポリマーの合成に成功した(Table 1)。

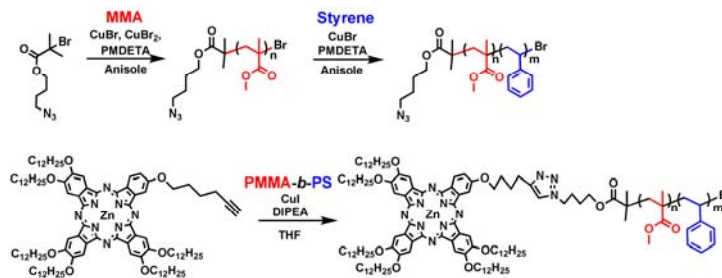


Figure 5. Synthesis of Phthalocyanine-PMMA-*b*-PS

Table 1. Molecular weights and poly dispersities of Pc polymers

Entry	Polymer	$M_n^a$ (g/mol)	PDI	PMMA in Copolymer <sup>a</sup> $M_n$ (g/mol)	PDI	Pc <sup>b</sup> (mol%)
1	Pc-PMMA	20200	1.07	14000	1.11	83
2	Pc-PMMA- <i>b</i> -PS	79600	1.16	22000	1.10	10
3	Pc-PMMA- <i>b</i> -PS	72600	1.07	16000	1.14	20

<sup>a</sup> Molecular weights measured by SEC calibrated against PMMA standard.

<sup>b</sup> Contents of Pc estimated by absorption spectra in THF.

Pcを含むポリマーは、非配位性溶媒中、あるいはフィルムの吸収スペクトルにおいて、 $\pi$ スタック由来と考えられるスペクトルの短波長シフトを示した。また、固体のX線回折において、3.5~4.5 Åにブロードなピークが確認でき、Pcの $\pi$ スタックの存在を支持した。

ブロック共重合体の周期構造について、微小角入射小角X線散乱測定(GISAXS)を用いて検討した。Pc-PMMAをシリコンウェーハ上にスピコートした薄膜のGISAXSにおいては、高次の周期構造が確認されなかったが、ブロック共重合体のGISAXSパターンでは、面内方向にヘキサゴナルシリンダーに由来する散乱ピークを示した(Figure 6)。

この結果から、Pcを含むPMMA-*b*-PSブロック共重合体が、基板に垂直なシリンダー構造を有する薄膜を形成することが示唆された。さらに、基板上的フィルムに254nmの紫外光を照射し、酢酸で洗浄することでPSのみを基板に残し、AFM観察を行ったところ、垂直配向シリンダー状のマイクロドメインを確認した。

通常、PS-*b*-PMMAから得られるシリンダー構造は、基板に平行に配列する。そのため、垂直配向シリンダーを実現するために、ランダムコポリマーによる基板の中性化や、外部電場やグラフォエピタキシーによる配向の制御に関する技術が数多く検討されて

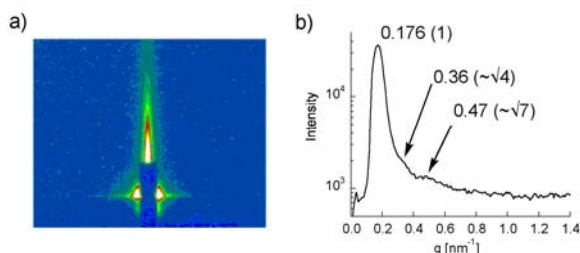


Figure 6. a) GISAXS patterns for Pc-PMMA-*b*-PS (table 1, entry 2) film on silicon wafer at incident angle of 0.2°. b) The in-plane scattering from GISAXS pattern

きており、リソグラフィーにおける重要な研究課題の一つとなっている。本研究において、Pcを末端に持つブロック共重合体が、基板の処理なしに垂直配向シリンダーを形成することを見いだした。

### 【まとめ】

本研究において、ナノ空間を有する分子集合体の動的平衡を用いて、「非極性溶媒中でのソルバトクロミズム」、「不斉炭化水素のキラルセンシング」といった、今まで分子認識化学の分野で困難とされていた課題を達成した。また、ブロック共重合体の自己集合により形成されるマイクロ相分離構造を利用したマテリアルの開発を展開し、テーラード炭素材料を目指したポリビニルアセチレンブロック共重合体の精密合成を行った。そして、フタロシアニン末端を持つブロック共重合体を設計し、電子材料として利用する際に有用と考えられる、「基板に垂直なシリンダー構造」を持つ可能性を見いだした。