

整理番号	2021-J-50	報告者氏名	杉安 和憲
------	-----------	-------	-------

研究課題名 超分子ナノシートの精密合成と機能開拓

<代表研究者> 機関名：京都大学大学院工学研究科 職名：教授 氏名：杉安 和憲

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

単原子層のグラフェンの物性が2004年に *Science* 誌に報告されて以来，2次元物質に高い注目が集まっている。2次元物質は，特異な電子構造や光学特性，機械特性などに加え，それらの高い異方性を特徴とし，(ナノ)材料科学の発展に資する重要な物質に位置付けられている。これに触発されて，超分子化学や高分子化学において，分子性の2次元物質(ナノシート)を合成しようという試みが活発に行われている。

このような背景にあって申請者は，溶液中における分子の自己集合を精密制御するための手法『リビング超分子重合法』を独自に確立し，これを発展させることによって，『超分子ナノシート』の精密合成を達成した(図1)。申請者らが合成した超分子ナノシートは，単分子の厚みで， $\sim 1 \mu\text{m}^2$ 程度の面積を有する2次元物質であり，これまでに申請者は，その面積やアスペクト比を制御して合成することに成功している。

本研究では，超分子ナノシートの機能開拓を目標として，その精密合成法の改良と高度化に取り組んだ。具体的には，以前にわれわれが合成した超分子ナノシートが有する以下の問題点の解決に注力した。

- ① 超分子ナノシートの分散性が低く，合成後にすぐに沈殿してしまう。
- ② 超分子ナノシートの縁が粗く，形状が均質でない。

これらの問題点を解決するため，新しくモノマー分子2および3を用いて，自己集合プロセスを制御する方法を確立した。本研究によって，形状が均質で分散性の高い超分子ナノシートを合成する指針を得ることができた。今後は，得られた成果を足がかりとして，光・電子特性に優れた超分子ナノシートの開発を進める。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭

第 71 回高分子学会北陸支部研究発表会（2022 年 11 月 19-20 日：富山県立大学）

『超分子ポリマーの精密合成』

杉安和憲

日本化学繊維研究所 第 80 回講演会（2022 年 11 月 8 日：京都大学）

『超分子ポリマーの精密合成』

杉安和憲

第 99 回高分子若手研究会[関西]（2022 年 11 月 12 日：京都大学）

『超分子ポリマーの精密合成』

杉安和憲

22-1 無機高分子研究会（2022 年 10 月 21-22 日：東京都市大学）

『分子集合体の精密合成を可能とするリビング超分子重合』

杉安和憲

高分子学会中国四国支部主催高分子材料研究会（2022 年 9 月 30 日：オンライン）

『超分子ポリマーの精密合成』

杉安和憲

関東高分子若手研究会ミニシンポジウム 2022（2022 年 9 月 7-8 日：北海道大学）

『超分子ポリマーの精密合成』

杉安和憲

第 71 回高分子討論会（2022 年 9 月 5-7 日：北海道大学）

『2次元ブロック超分子ポリマーの合成』

杉安和憲・佐々木紀彦・竹内正之

第 56 回有機反応若手の会（2022 年 8 月 3-5 日：オンライン）

『超分子ポリマーの精密合成』

杉安和憲

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

<研究の目的>

単原子層のグラフェンの物性が2004年に *Science* 誌に報告されて以来、2次元物質に高い注目が集まっている。2次元物質は、特異な電子構造や光学特性、機械特性などに加え、それらの高い異方性を特徴とし、(ナノ)材料科学の発展に資する重要な物質に位置付けられている。これに触発されて、超分子化学や高分子化学において、分子性の2次元物質(ナノシート)を合成しようという試みが活発に行われている。

このような背景にあつて申請者は、溶液中における分子の自己集合を精密制御するための手法『リビング超分子重合法』を独自に確立し、これを発展させることによって、『超分子ナノシート』の精密合成を達成した(図1)。申請者らが合成した超分子ナノシートは、単分子の厚みで、 $\sim 1 \mu\text{m}^2$ 程度の面積を有する2次元物質であり、これまでに申請者は、その面積やアスペクト比を制御して合成することに成功している。

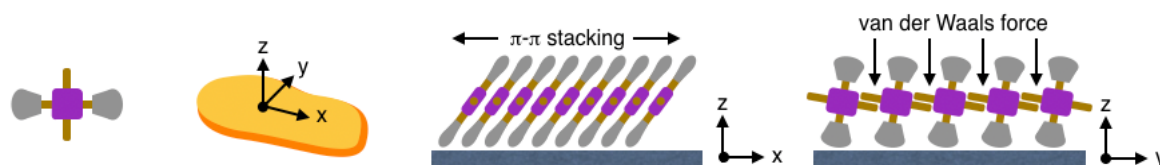


図1 ポルフィリン分子の自己集合によって得られる単分子厚み超分子ナノシート

本研究は、この申請者独自の手法に立脚し、超分子ナノシートの機能開拓に先鞭をつけるものである。具体的には、光・電子機能性分子を基本骨格とした超分子ナノシートを精密合成し、その光電変換機能や光触媒機能を評価することによって、エネルギー変換材料としての可能性を探求する。特に、超分子ナノシートの面積やアスペクト比が、光・電子機能に及ぼす効果を明らかにし、機能性超分子ナノシートの設計・合成指針を打ち立てることを目的とする。

◆ モノマー分子およびモデル分子の合成

申請者はこれまで、超分子ナノシートの基本骨格にポルフィリン分子を用いてきた(図2)。本研究では、ポルフィリン分子に加え、新たに2～3種類の光・電子機能性分子を用いる。超分子ナノシートの表面には、溶解性を付与するためのアルキル基と、化学修飾することを目的としたアジド基を修飾する。研究開始後、4ヶ月程度で自己集合性の分子を合成する。

◆ 超分子ナノシートの精密合成と化学修飾およびキャラクタリゼーション

申請者が独自に確立した『リビング超分子重合法』を基盤技術として、超分子ナノシートを精密合成する。本手法によって、超分子ナノシートの面積およびアスペクト比を制御できる。

次に、ヒュスゲン環化反応等によって電子ドナーやアクセプター分子をナノシート表面に化学修飾する。化学修飾は、原子間力顕微鏡や、共焦点レーザー顕微鏡によって確認する。

◆ 超分子ナノシートの機能評価

得られたナノシートの光・電子特性を評価する。機能化した超分子ナノシートをITO電極にスピコートし、吸収スペクトルや電気化学特性を測定する。このような基礎物性を精査した上で、超分子ナノシートの光電変換能や光触媒能を評価する。光触媒能に関しては、有害物質の酸化あるいは還元的な光分解に着手し、基礎物性と光触媒能の相関や、超分子ナノシート界面における化学種の拡散などについて知見を得る。これらの実験は、金属ナノ粒子等の研究を参考に進める。超分子ナノシートの面積やアスペクト比(異方性)は、光励起状態の拡散挙動に影響すると考えられるため、機能評価する上での重要なパラメータとして精査する。この点は、本研究の最も独自性のある点であり、機能性超分子ナノシートの可能性を示す重要な知見が得られるものと期待している。

<研究の経過、結果、考察>

以前にわれわれが合成した超分子ナノシートには、2つの問題があった。すなわち、

- ① 超分子ナノシートの分散性が低く、合成後にすぐに沈殿してしまう。
- ② 超分子ナノシートの縁が粗く、形状が均質でない。

これらの問題点を解決するため、ナノシートの合成法そのものを見直すこととした。本研究で用いたモノマー分子の構造を図2に示す。化合物1は、ポルフィリン骨格のπスタッキングとアミド部位の水素結合を介して自己集合し、単分子厚みのナノシートを形成する。

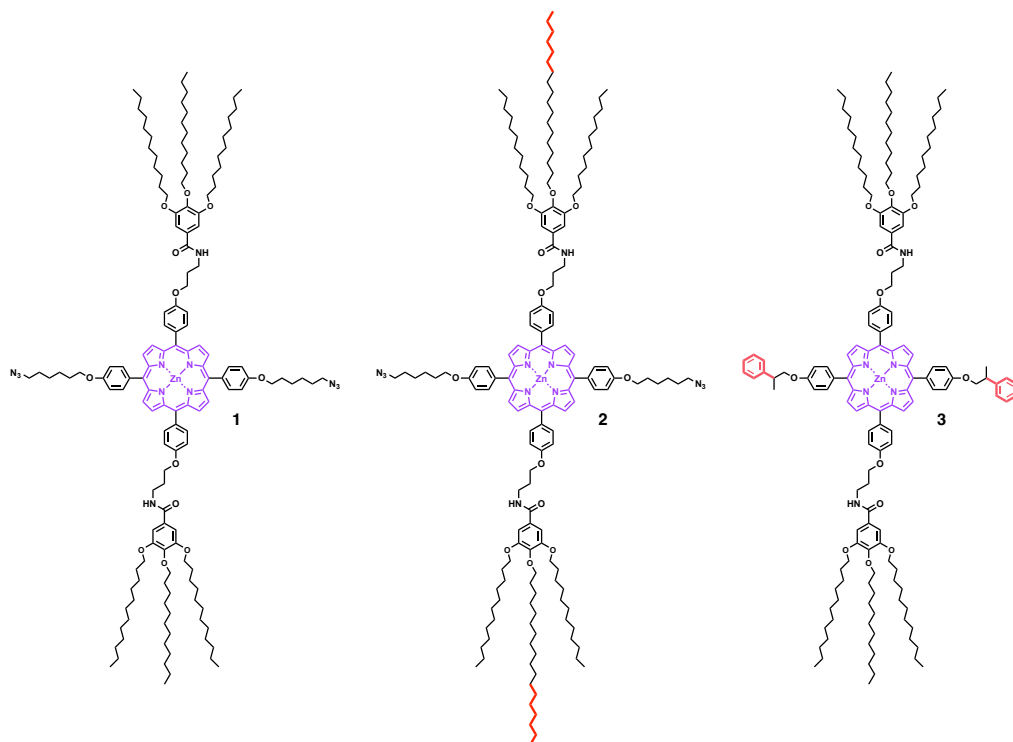


図2 本研究で用いたモノマー分子の構造

問題①の解決法

超分子ナノシートの表面は、ドデシル基 ($C_{12}H_{25}$) で覆われていることが以前の研究で明らかになっている (図1) [1]。この表面を乱雑にすることによって、超分子ナノシート間のファンデルワールス相互作用を弱めることができると期待した (図3)。このような仮説に基づいて、オクタデシル基を有するモノマー2を設計した (図2)。1と2が共重合することによって、超分子ナノシートの表面に、ところどころアルキル基 (図2分子2の中の赤色部分) が飛び出したような状態となり、結果として、超分子ナノシートの分散性が高まると考えた。

2は、1と同様の手法によって合成した。1と2を3:1で混合し、超分子ナノシートを合成した結果、1のみで得られた超分子ナノシートと比較して、沈殿の生成が抑制された。この結果は、超分子集合体の分散性を向上する一般的な手法になると期待される。事実、われわれは同様の手法を1次元超分子ナノファイバーに対しても適用し、単分子幅の均質な超分子ナノファイバーを得ることに成功した[2]。

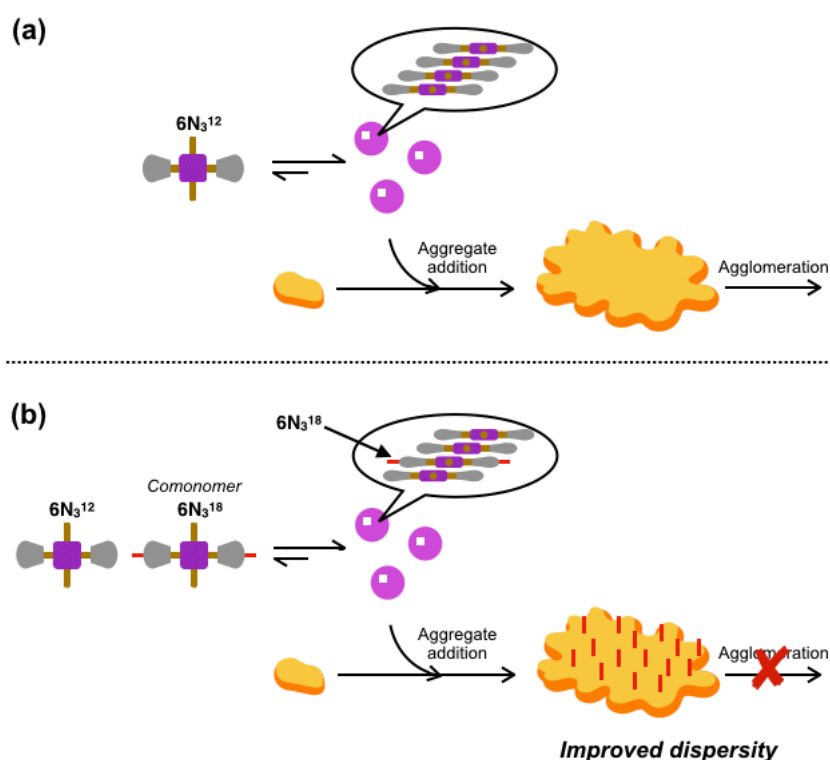


図3 超分子ナノシートの分散性を向上するためのアプローチ

問題②の解決法

以前の研究で、超分子ナノシートは、超分子ナノ粒子を中間体として成長するメカニズムを提案していた (図3a)。このメカニズムによれば、ナノシートの縁の粗さは、ナノ粒子の大きさを反映したものにならざるを得ず、ナノシートの形状が均質でないこと (問題②) は、原理上不可避であると考えられた。

しかしながら、本研究課題を遂行する中で、超分子ナノシートの成長メカニズムを再検討した結果、より確からしいメカニズムを提案するに至った (図4a)。この新しいメカニズムでは、ナノシートの成長において、モノマーの付加とナノ粒子の付加の2つの経路を考える (後者のみを考えるのが以前のメカニズムである)。この2つの経路のどちらが支配的かによって、ナノシートの縁の粗さが規定されると考えた。すなわち、ナノ粒子の付加が支配的であれば、ナノシートの縁は粗くなるが、モノマーの付加が支配的であれば、ナノシートの縁は (モノマー分子の小ささを反映して) 滑らかになると考えられる。

以上のような仮説から、問題②の解決法として、“ダミーモノマー”を利用する合成手法を考案した (図4b)。“ダミーモノマー”は、モノマーと構造が非常に似通っており、ナノ粒子を形成することができるが、ナノシートを形成することはできない [3,4]。したがって、“ダミーモノマー”共存下では、ナノ粒子がナノシートへと付加する経路は禁止される。結果として、モノマーが付加する経路のみが選択され、ナノシートの縁の粗さが改善されると期待した。本研究では、ナノシートの縁の粗さを評価するために包絡度を用いた。

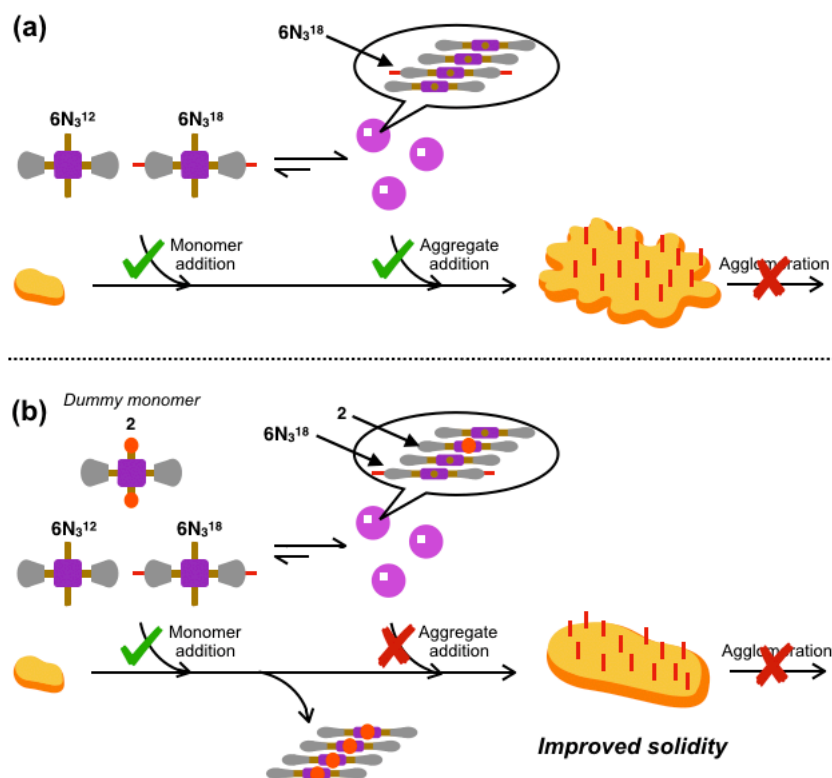


図4 超分子ナノシートの形状を制御するためのアプローチ

“ダミーモノマー”存在下および不在下で、超分子ナノシートの合成を行った。いずれの場合にも既報と同様に超分子ナノシートの面積を制御することが可能であった(図5a)。非常に興味深いことに、“ダミーモノマー”存在下においては、不在下と比べて、超分子ナノシートの包絡度が向上した(図5b)。この結果は、図4bで提案したようにナノ粒子が付加する経路の寄与が小さくなったためと考えられる。

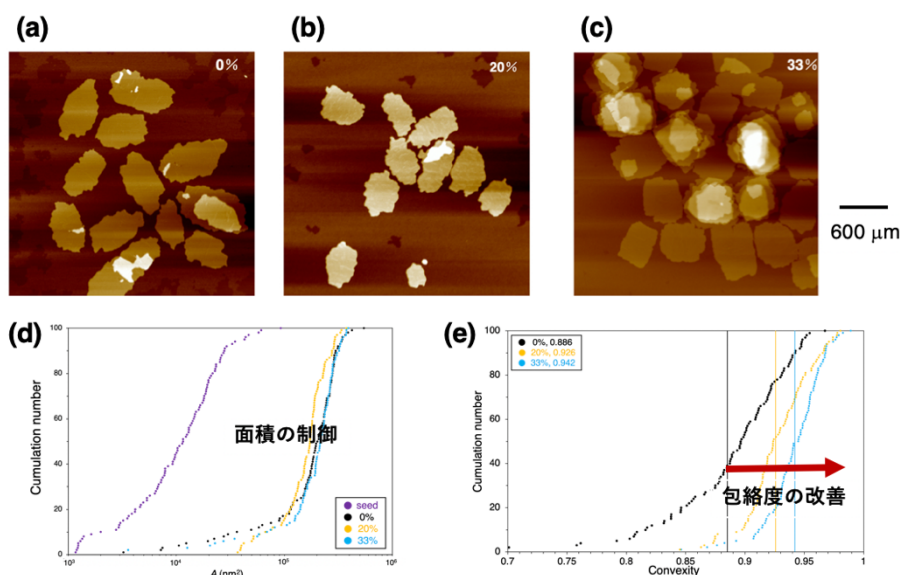


図5 ダミーモノマー不在下 (a: 0%) および存在下 (b: 20%, c: 33%) で合成された超分子ナノシートの原子間力顕微鏡像と、その(d) 面積および (e) 包絡度の分布

<まとめ>

以上のように、超分子ナノシートの精密合成法を確立することに成功した。当初、提案した課題は、以下の3段階で達成する予定であった。

- ◆ モノマー分子およびモデル分子の合成
- ◆ 超分子ナノシートの精密合成と化学修飾および キャラクターリゼーション
- ◆ 超分子ナノシートの機能評価

このうち2段階までは当初の計画以上の成果が得られたと考えている。今後、得られた超分子ナノシートの機能評価を進め、新しい2次元物質の科学を開拓する。

<参考文献>

- [1] N. Sasaki, J. Yuan, T. Fukui, M. Takeuchi, K. Sugiyasu, “Control over the aspect ratio of supramolecular nanosheets by molecular design” *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 7840.
- [2] T. Shimada, Y. Watanabe, T. Kajitani, M. Takeuchi, Y. Wakayama, K. Sugiyasu, “Individually separated supramolecular polymer chains toward solution-processable supramolecular polymeric materials” *Chem. Sci.* accepted.
- [3] T. Fukui, N. Sasaki, M. Takeuchi, K. Sugiyasu, “Living supramolecular polymerization based on reversible deactivation of a monomer by using a ‘dummy’ monomer” *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 6770,
- [4] T. Fukui, M. Takeuchi, K. Sugiyasu, “Autocatalytic Time-Dependent Evolution of Metastable Two-component supramolecular assemblies to self-sorted or coassembled state” *Sci. Rep.*, **2017**, *7*, 2425.
- [5] N. Sasaki, M. F. J. Mabesoone, J. Kikkawa, T. Fukui, N. Shioya, T. Shimoaka, T. Hasegawa, H. Takagi, R. Haruki, N. Shimizu, S.-i. Adachi, E. W. Meijer, M. Takeuchi, K. Sugiyasu, “Supramolecular double-stranded Archimedean spirals and concentric toroids” *Nature Commun.* **2020**, *11*, 3578.
- [6] N. Sasaki et al. submitted.