

# 熊谷研究助成表彰報告書

(令和元年度 助成分)

令和 3年 4月 13日

公益財団法人 熊谷科学技術振興財団 御中

代表研究者・所属機関名

千葉大学

所属学部学科・所属部課室・役職

大学院工学研究院・総合工学講座・教授

氏名 矢貝 史樹 印

貴財団より助成を受けました件につき下記の通り（中間→最終）報告致します。

## 1. 研究テーマ及び期間

研究テーマ：トポロジー制御による革新的発光材料の開発

研究期間：令和2年4月～令和3年3月（研究が終了しないため、令和4年3月まで延長）

## 2. 共同研究者名

氏名 所属機関・職名

該当なし

## 3. 成果の概要

本研究は、2020年7月に報告した自己集合性ポリカテナン (*Nature*, 2020, 583, 400-405) の成果を基軸として、ポリカテナン（鎖状構造）を構成するリングに発光機能を持たせることで、発光性の新奇ソフトマテリアルを構築することを目的とした。研究計画に沿って、スチルベン部位をコア部に有する発光性モノマー分子1を合成した(図1)。さらにモノマー1を当該研究グループで確立した超分子重合法により、末端のないリング構造ならびに末端のあるランダムコイル構造へと重合させた。興味深いことに、同一分子からなるにも関わらず、2つの構造は溶液中で大きく異なる発光特性を示した。リング溶液は554nmを極大にもつ発光を示したのに対し、ランダムコイル溶液は584nmに極大をもつ橙色の発光を示した。さらに、発光の量子収率はリングが20%近いに対し、ランダムコイルは5%あまりであった。このように、同一超分子ポリマーでありながら、そのトポロジーが変化することで発光特性が変化する例はこれまでになく、興味深い現象である。現在この発光特性の違いを調査中であるが、リングには末端がないことが鍵となることは明らかである。末端がないことでリングそのものの構造揺らぎがないこと、さらに末端からのエネルギーの損失がないことが主たる原因であると考えている。本研究は引き続き継続し、今年度中に論文投稿を目指す。

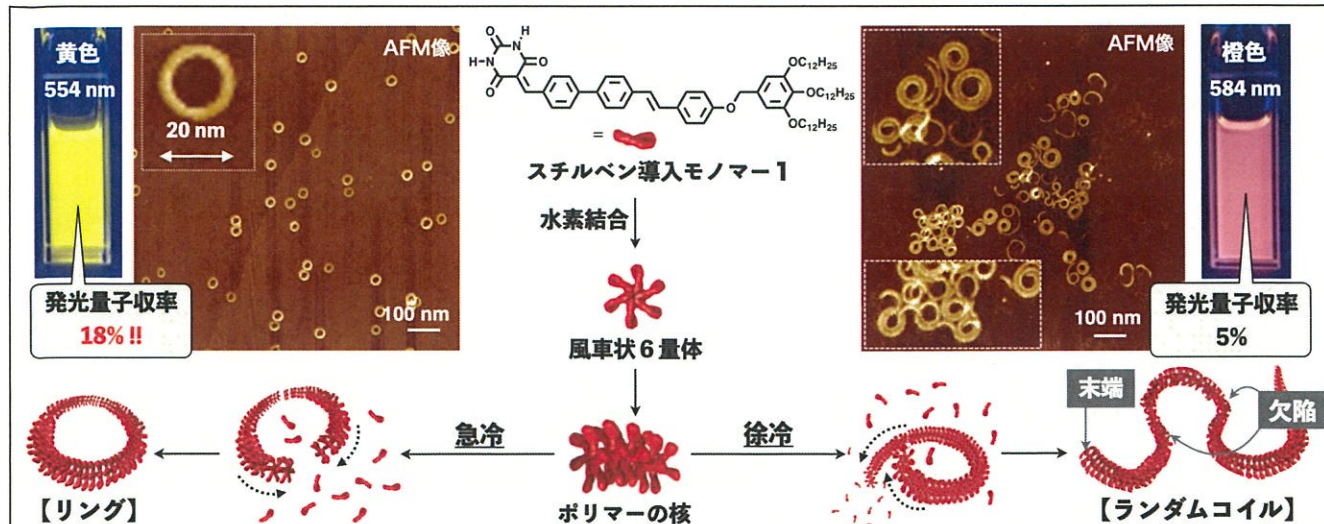


図1. リング（左）とランダムコイル（右）の形成メカニズム、AFM像、ならびに発光特性の比較

さらに、光閉環-開環反応によってπ電子共役系構造が変化するジアリールエテンモノマー2を元に超分子ポリマーを調製し、光によるトポロジー（構造）変化にも取り組んだ。ジアリールエテン開環体を組み込んだモノマー分子を温度降下法により超分子重合すると、湾曲方向がランダムに入れ替わるランダムコイル超分子ポリマー構造が得られた。このランダムコイル超分子ポリマー溶液に紫外光を照射すると、ジアリールエテンの開環反応が起こり、螺旋構造へと巻き上がることがAFMと小角X線散乱(SAXS)によって明らかになった。この巻きあがりは一時的であり、紫外光を照射によるジアリールエテンの開環反応によって元のランダムコイル構造が得られた。一方、ジアリールエテン開環体からなる螺旋超分子ポリマーの溶液を加熱して分子分散状態とし、再び冷却により開環体を超分子重合すると、湾曲性を帯びない直線状の超分子ポリマーが得られた。同一分子から、異なる重合プロトコルで全く異なる構造が得られたことになる。直線状の超分子ポリマーに可視光を照射し、ジアリールエテンを開環体とすると、湾曲性が数週間かけてゆっくりと回復することが明らかになった。紫外可視分光法による熱力学解析によって、螺旋構造は超分子ポリマー内での相互作用によって熱力学的に安定であることが明らかになった。これらの結果から、螺旋構造への巻きあがり、πスタッキング相互作用の増大による主鎖の内部秩序の増大とアルキル鎖間の安定化によるものと結論した。本成果は、*J. Am. Chem. Soc.* 誌に投稿し、掲載された (*J. Am. Chem. Soc.*, 2021, ASAP)。

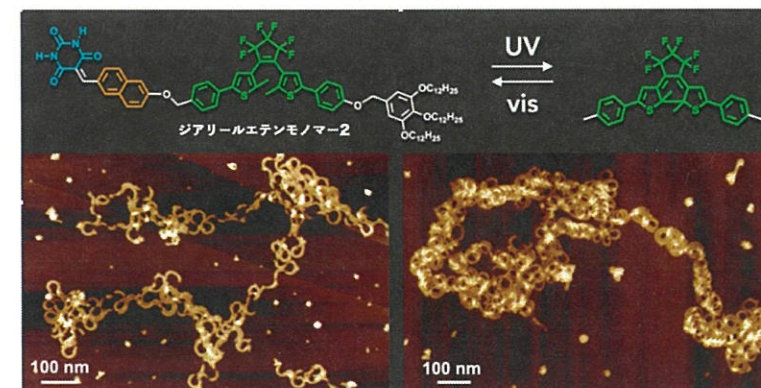


図2. ジアリールエテンモノマー2からなる超分子ポリマーの光による可逆的折りたたみ

## 4. 研究成果の発表状況（予定を含む）

発表論文：

T. Fukushima, K. Tamaki, A. Isobe, T. Hirose, N. Shimizu, H. Takagi, R. Haruki, S. Adachi, M. Hollamby, S. Yagai, "Diarylethene-Powered Light-Induced Folding of Supramolecular Polymers" *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, ASAP. DOI:10.1021/jacs.1c00592.

投稿予定論文：

S. Takahashi, H. Sohtome, S. Yagai, "Topological Impact of Emission Properties of Toroidal Supramolecular Polymers", in preparation.