

## 超分子フラーレンポリマーの高度に組織化された新規ナノ構造の構築

### Construction of a New Class of Highly Organized Nano Architecture of Supramolecular Fullerene Polymer

(高分子学会推薦)

代表研究者 広島大学 灰野 岳晴 Hiroshima University Takeharu HAINO  
協同研究者 新潟大学 岩本 啓 Niigata University Hajime IWAMOTO

We report supramolecular polymeric nano networks formed by the molecular-recognition-directed self-assembly between a calix[5]arene and C<sub>60</sub>. Covalently-linked double-calix[5]arenes take up C<sub>60</sub> into their cavities. This complementary interaction creates a strong non-covalent bonding; thus, the iterative self-assembly between dumbbell fullerene **1** and ditopic host **2** can produce the supramolecular polymer networks.

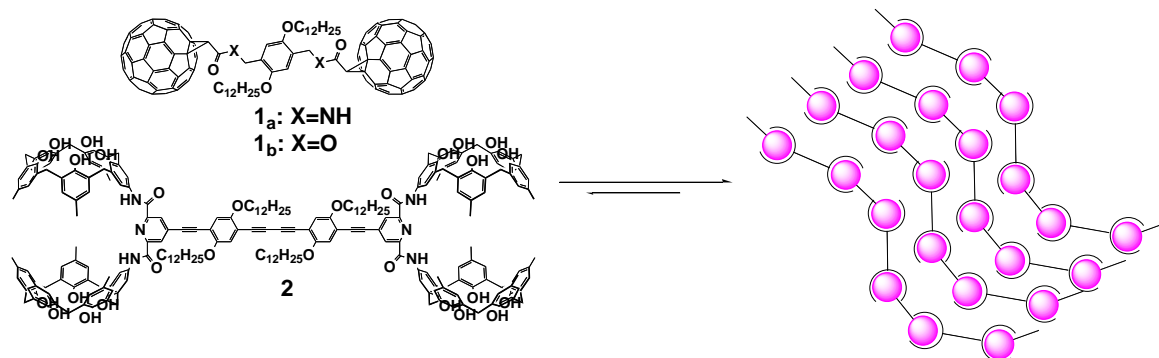
Fluorescence spectra of **2** showed a band around 464 nm. The band was effectively quenched by an addition of **1**. These results obviously indicate that the association of **1** and **2** occur, and suggest the formation of some supramolecular oligomers in solution. The size and morphology of the composite can be directly confirmed by scanning electron microscopy. Apparently, the thicker entwined fibers formed, and had length of more than 100 μm and widths of 250-500 nm, indicating that ditopic host **2** iteratively binds to dumbbell fullerene **1** to create the two dimensional nano networks.

#### 研究目的

近年、一次元で高度に組織化された超分子集合体は次世代の材料として注目を集めている。非共有結合による自己組織化により形成される超分子集合体の場合、その重合度や形態は、濃度や溶媒などの変化により可逆的に変化する。このような集合体は集合状態に付随して発現する機能を外部刺激により調節できることから極めて興味深い。

超分子フラーレンポリマーはエレクトロニクス、エネルギーなどの分野で新規炭素材料の基盤分子として注目を集めている。これまでフラーレンを直接重合させる方法が報告されているが、フラーレン特有の反応点の多さから、ポリマーの構造を制御することは極めて困難である。これまで我々はカリックス [5] アレーンがフラーレンの有効なホスト分子として機能することを見いだしてきた。特に、二つのカリックス [5] アレーンを共有結合で結んだホスト分子は二つのカリックス [5]

アレーンにより形成される巨大な空孔にフラーレンが包み込むように包接されるため、フラーレンに対する会合は極めて強いものであった。そこで、今回フラーレンとカリックス [5] アレーンの包接を駆動力に形成される超分子フラーレンポリマーの合成とその形態、機能について研究を行った。

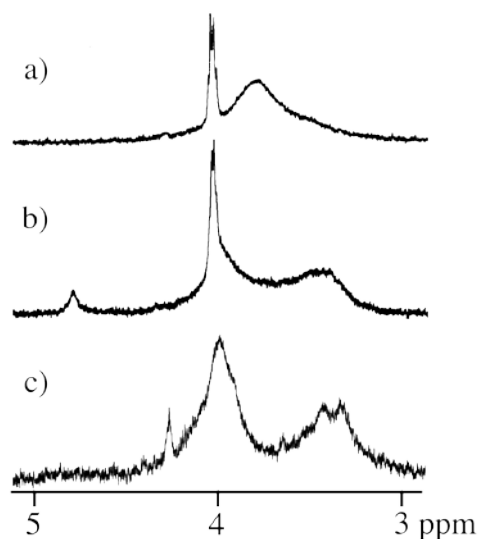


**Fig. 1.** Schematic representation of self-assembling polymer formation by the iterative host-guest complexation between dumbbell fullerene **1** and ditopic calix[5]arene **2**.

今回デザインした化合物は二つのフラーレン部位をもつダンベル型フラーレン **1** と二つのゲスト結合部位を有するホスト分子 **2** である。これらの分子の逐次会合により非共有結合でつながった新規フラーレンポリマーが合成できると考えた (Fig 1)。

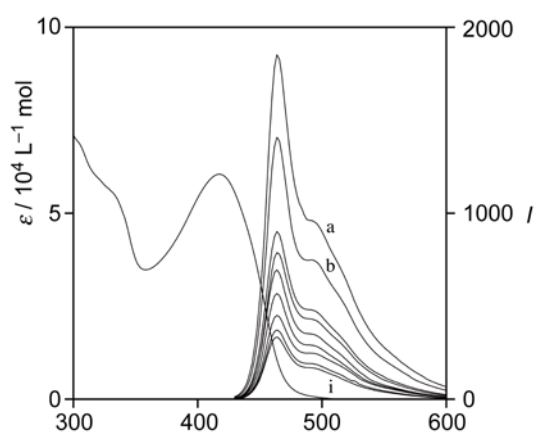
## 研究経過と考察

まず、 $^1\text{H}$  NMR を用いて **1<sub>b</sub>** と **2** の溶液中での会合挙動について検討した。重クロロホルム中、**2** に 1 当量の **1<sub>b</sub>** を加えたところ、**2** のカリックス [5] アレーン部分の架橋メチレンプロトンのシグナルが大きく分裂した (Fig 2b, c)。カリックス [5] アレーンはフェノール性水酸基の環状水素結合により円錐形のコーン構造を有していることが知られている。また、コーン構造からその鏡像体への反転速度は NMR の時間スケール近傍で起こっているため、架橋のメチレンのプロトンは室温でブロードなシグナルとして観測される (Fig 2a)。以前、我々はフラーレンがカリックス [5] アレーンの空孔に包接されるとカリックス [5] アレーンの環反転の速度が遅くなり、架橋メチレンのプロトンシグナルが非等価に現れることを見いだしている。

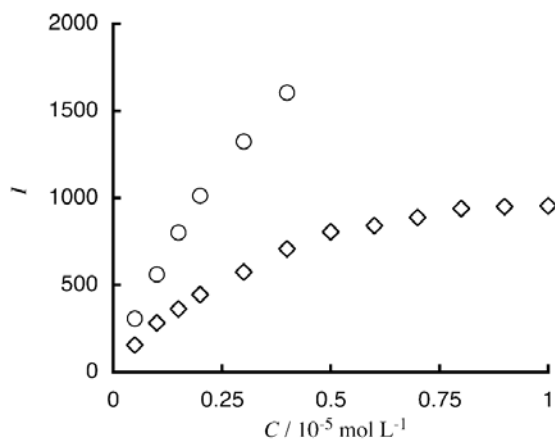


**Fig. 2.**  $^1\text{H}$  NMR spectra in chloroform-*d*: a) **2** ( $1 \times 10^{-3}$  mol/L) at 298K, b); a mixture of **1<sub>b</sub>** ( $1 \times 10^{-3}$  mol/L) and **2** ( $1 \times 10^{-3}$  mol/L) at 298K, c) the mixture of **1** and **2** at 223K.

従って、Figure 2b, cに見られる架橋メチレンシグナルの分裂は**1**のフラーレン部位が**2**の二つのカリックス [5] アレーンにより形成される空孔に包接されていることを示している。また、**2**はリンカー部位にアセチレンと芳香環より成る発光団を有している。実際、**2**のトルエン溶液は420nm励起により460nm付近に強い蛍光を示した。この溶液に**1<sub>b</sub>**を加えていくと蛍光は徐々に減少した(Fig 3)。フラーレンが良い電子受容体であることを考えると、**1<sub>b</sub>**の添加による蛍光の減少は**1**と**2**の包接錯体の形成により、**1<sub>b</sub>**のフラーレン部位が**2**の発光部位に近づいたために起こったものであると考えられる。

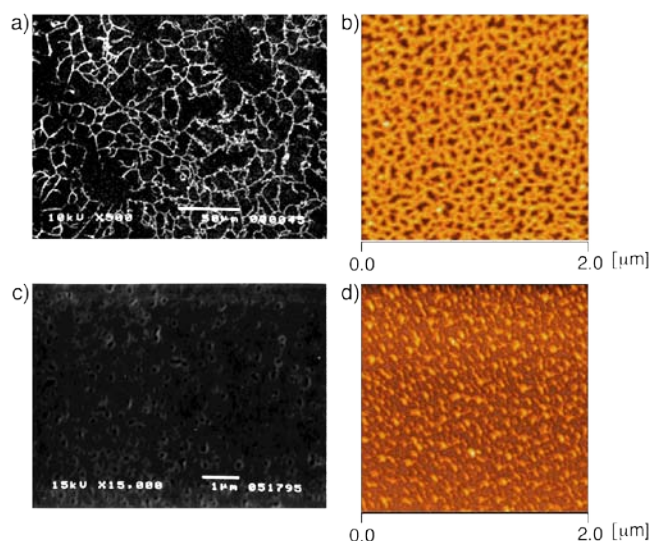


**Fig. 3.** Absorption and fluorescence spectra in toluene. ( $\lambda_{\text{ex.}}$ : 420 nm, [**2**]:  $1.0 \times 10^{-5}$  mol L $^{-1}$ , [**1<sub>b</sub>**]: a) 0.0, b) 0.4, c) 0.8, d) 1.0, e) 1.25, f) 1.50, g) 2.00, h) 2.50, i) 3.00 eq.



**Fig. 4.** Fluorescence intensity of **2** at 464 nm ○: in the absence and ◇: presence of one equivalent of **1**.  $C$  is a concentration of **2** in toluene.

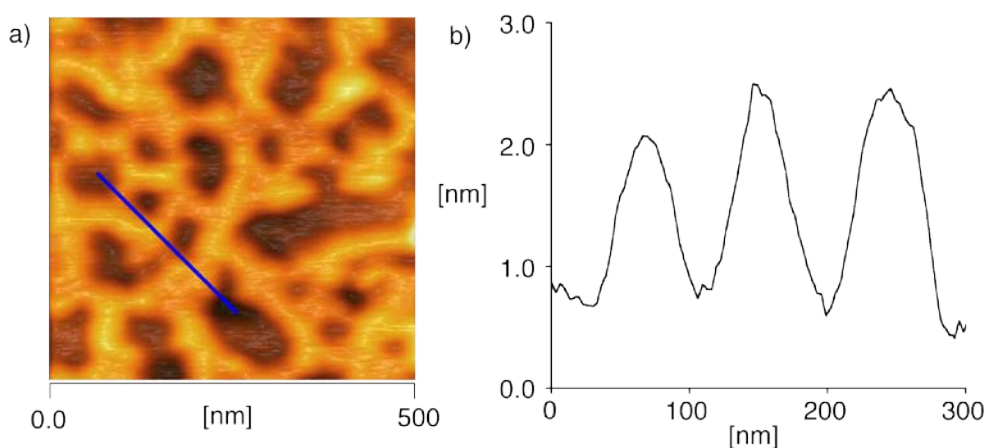
そこで、**1<sub>b</sub>**と**2**の会合の詳細な知見を得るため、**1<sub>b</sub>**と**2**の濃度に対する蛍光変化をプロットした (Fig 4)。**1<sub>b</sub>**の濃度に対する蛍光強度をプロットしたところ直線を与えたのに対し、**1<sub>b</sub>**と**2**の1 : 1混合溶液は飽和曲線を与えた (Fig 4)。特に、**2**の濃度が  $0.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  でほぼ飽和していることから、**1<sub>b</sub>**と**2**の会合体はかなり強いことがわかった。そこで、 $[\mathbf{1}] = [\mathbf{2}] = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  の濃度で動的光散乱法によりトルエン中の会合体の大きさを求めたところ、 $1.2 \mu\text{m}$  程度の直径をもつ巨大な集合体が形成していることがわかった。以上のように、溶液中で巨大な会合体の形成が確認されたので、この超分子集合体の固体状態の性質について検討を行うことにした。



**Fig. 5.** a) Scanning electron micrography (SEM) image of the cast-film from a 1:1 mixture of **1<sub>a</sub>** and **2**. b) atomic force microscopy (AFM) image of the cast-film from a 1:1 mixture of **1<sub>a</sub>** and **2**. c) SEM image of the cast-film from a 2:1:2 mixture of **1<sub>a</sub>**, **2** and  $C_{60}$ . d) AFM image of the cast-film from a 2:1:2 mixture of **1<sub>a</sub>**, **2** and  $C_{60}$ .

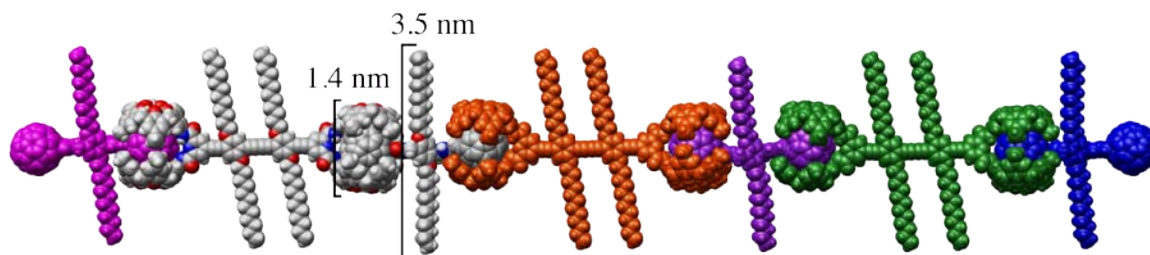
次に、ガラス表面に**1<sub>a</sub>**と**2**の1 : 1混合溶液から調整した組織をSEMを用いて観察を行った。観察像にはポリマーの生成を示唆する、長さ100nm以上、太さ約250–500nmの繊維状組織を確認する

ことができた (Fig 5a)。次にマイカ表面に調製したキャストフィルムを、原子間力顕微鏡を用いて観察した。すると、細かい規則性のある均一な組織が確認された (Fig 5b)。生成したポリマー組織がフラーレンとカリックス [5] アレーンの包接により生成しているかどうかを確認するため、**1<sub>a</sub>** と **2** の混合溶液に C<sub>60</sub> を阻害剤として添加し、SEM および AFM を用いて生じた組織を調べた (Fig 5c, d)。すると、先に見られたような繊維状組織は全く確認されなかったことから、**1<sub>a</sub>** と **2** の混合により生じた繊維状組織は **1<sub>a</sub>** と **2** の包接を駆動力に生成した超分子ポリマーであることがわかった。

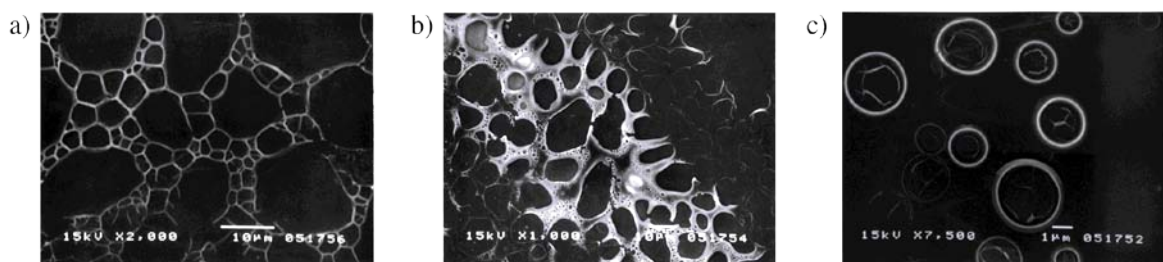


**Fig. 6.** AFM images of drop-cast of the **1<sub>a</sub>•2** solution in chloroform on mica: a) 500 X 500 nm<sup>2</sup>; c) height profile of the fibrils on a cross section of the blue line in the image b.

Fig 5b で観測された非常に均一な繊維状組織の詳細な情報を得るため、得られた繊維状組織の高さや幅を計測した (Fig 6)。すると、高さ 1.2nm から 1.9nm、幅 68nm から 90nm の間で非常に均一な繊維状組織が形成されていることがわかった (Fig 6b)。分子計算により得られたオリゴマーの構造では、アルキル鎖の長さが 3.5nm と AFM より得られた繊維の高さ 1.2nm より大きいことから、アルキル基はマイカ表面と平行に配列していると考えられる (Fig 7)。また、カリックス [5] アレーンとフラーレンの包接部分の高さが 1.4nm と実測の繊維の高さと非常によく一致することから、マイカ表面上で 40-60 本の超分子ポリマー鎖がアルキル基を絡めながら、平行に配列したフィルム状の組織が形成されていると現在考えている。



**Fig. 7.** The calculated structure of the plausible oligomer of **1<sub>a</sub>•2**. Diameter of the double-calix[5]arene unit and length of the didodecylbenzene group are shown.



**Fig. 8.** Scanning electron microscopy (SEM) images of the cast-films prepared from mixtures of **1<sub>a</sub>** and **2** in a ratio of: a) 1:2, and b, c) 2:1.

非共有結合により形成されている超分子ポリマーの構成単位となる**1<sub>a</sub>**や**2**の混合比を変えることで、生じるポリマーの形態を制御しようと考えた。**1<sub>a</sub>**に二当量の**2**を混合した溶液からは、非常に均一なポリマーネットワークが形成されたのに対し(Fig 8a), 二当量の**1<sub>a</sub>**を**2**に添加して得られるポリマーは極めて興味深い形態変化を示した (Fig 8b, c)。後者の場合、フィルム状の組織やリング状の組織が形成され、これまでに見だしてきた組織形態とは全く異なるポリマー形態が観測された。

以上のように、フラレンとカリックスアレーンの非共有結合を利用して超分子ポリマーを合成することに成功し、得られるポリマーの形態がポリマーの構成ユニットの混合比を変えるだけで制御可能であることがわかった。

## 研究発表

1. 灰野岳晴, 特異な包接モチーフを用いた超分子集積構造の構築. 日本化学会第90春季年会・特別企画「分子集積システムにおける協同的機能」, 2010/3/26-29, 近畿大学.
2. 灰野岳晴, 超分子化学を基盤としたナノ分子配列構造の制御. 学術創成研究・グローバル COE 「第六回有機元素化学セミナー」, 2010/1/19-20, 京都大学宇治キャンパス 宇治おうばくプラザ きはだホール.
3. 灰野岳晴, 特異的包接により駆動される超分子配列構造の構築. 第9回機能性分子シンポジウム, 2010/1/8, 筑波大学学際物質科学研究センター.
4. 灰野岳晴, 分子間相互作用を操りナノ空間で分子を並べる. 日本化学会 第3回関東支部大会, 2009/9/4-5, 早稲田大学 理工キャンパス.
5. Takeharu Haino, Construction of Supramolecular Polymer via Noncovalent Forces. International Symposium on Chiral Compounds and Special Polymers (CCSP), 2009/7/13-16, Harbin, China.
6. 灰野岳晴, 平井恵梨, 坂元克司, カリックス [5] アレーンとフラレンの包接により形成される超分子ポリマー. 第5回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2009/5/30-31, 宇都宮.
7. 灰野岳晴, 平井恵梨, フラレンをペンダントにもつポリフェニルアセチレンのホスト・ゲスト

- ト相互作用による超分子架橋. 高分子学会年次大会, 2009/5/27-29, 神戸.
8. 灰野岳晴, 平井恵梨, カリックス[5]アレーンとフラレーンのホスト-ゲスト相互作用によるフラレーン部位をもつポリフェニルアセチレンの架橋. 日本化学会第89春季年会, 2009/3/27-30, 船橋.
  9. 灰野岳晴, 特異な包接構造を利用した超分子ポリマーの開発. 新潟大学 V B L 研究成果発表会 & 特別講演会, 2009/3/26, 新潟.
  10. Takeharu Haino, Katsushi Sakamoto, Eri Hirai, Supramolecular Fullerene-Containing Polymer Formed by Self-Assembly of Ditopic Calix[5]arene and [60]Fullerene. 18th Iketani Conference, "International Conference on Control of Super-Hierarchical Structures and Innovative Functions of Next-Generation Conjugated Polymers", October, 21-23, 2008, Hyogo.
  11. Eri Hirai, Takeharu Haino, Supramolecular cross-linking of [60]fullerene-tagged poly(phenylacetylene) by host-guest interaction of calix[5]arene and [60]fullerene. The 5th Bio Info Chemistry Symposium and The 3rd Japanese-Russian Seminar - Molecular and Magneto Science -, 2008/12/13-14, Higashi-Hiroshima.
  12. Takeharu Haino, Katsushi Sakamoto, Eri Hirai, Supramolecular Fullerene-Containing Polymer Formed by Self-Assembly of Ditopic Calix[5]arene and [60]Fullerene. 18th Iketani Conference, International Conference on Control of Super-Hierarchical Structures and Innovative Functions of Next-Generation Conjugated Polymers, 2008/10/21-23, Hyogo.
  13. Takeharu Haino, Synthesis and Function of Supramolecular Fullerene Polymer. The 3rd international Workshop on Super-Hierarchical Structures, 2008/10/20-21, Hyogo.

## 発表論文

Takeharu Haino, Hiroshi Saito, "Photoresponsive Organogel based on Supramolecular Assembly of Tris(phenylisoxazolyl)benzene," *Australina Journal of Chemistry*, **2010**, *in press*.