

## ■ はじめに

分子の自己集合は、分子が自発的に秩序構造を形成するプロセスである。分子の自己集合を利用し、これまでに数多くの超分子集合体が創製されてきた。従来、超分子集合体の研究では、熱力学的に安定な状態が主な研究対象とされてきたが、近年、自己集合過程における速度論的挙動の重要性が認識されつつある。速度論的支配下では、熱力学的なアプローチでは構築できない超分子集合体の創製が期待される。しかしながら、速度論的な自己集合挙動は複雑であり、その制御は未だ難しい課題である。

我々の研究グループは、ポルフィリン誘導体からなる準安定状態の超分子集合体が時間の流れの中で形態転移する現象を発見した<sup>1</sup>。この系では、準安定状態のナノ粒子が、熱力学的に安定なナノファイバーへ自己触媒的に形態転移する。この現象を応用することで、ナノファイバー(超分子ポリマー)の長さの制御に世界で初めて成功した<sup>1</sup>。さらに、自己集合のエネルギランドスケープに基づき、超分子集合体の時間発展現象の誘導期を制御することにも成功している<sup>2</sup>。

## ■ 活動内容

### 1. 分子構造と自己集合挙動の相関解明

本研究では、異なる長さのアルキル鎖を修飾したポルフィリン誘導体4-7を合成し、分子構造と自己集合挙動の相関について詳細に検討した(図a)。具体的には、それぞれの分子をメチルシクロヘキサン(MCH)に溶かし、溶液中における分子の自己集合挙動を分光学的手法および原子間力顕微鏡をもちいて評価した。

### 2. 分化する超分子集合体の発見

研究を進める中で、分子6の自己集合過程に、極めて珍しい時間発展現象を発見した。分子6のMCH溶液を冷却すると、準安定状態のナノ粒子が形成される。このナノ粒子を数時間攪拌したところ、ナノ粒子は1分子厚の2次元ナノシートへ形態転移した(図b)。ここで、攪拌の代わりに超音波照射を行ったところ、分子6のナノ粒子は1次元ナノファイバーへも形態転移できることが明らかとなった。まるで幹細胞のように、1つの状態から異なる複数の状態へ、超分子集合体が「分化」する現象を発見した(図b)<sup>3</sup>。

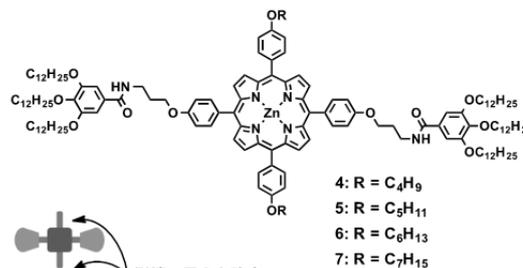
### 3. タネによる分化制御:リビング超分子重合の達成

超分子集合体の分化現象は、ナノファイバーもしくはナノシートを「タネ」として添加することでも誘導可能であった。驚くべきことに、タネの添加により、ナノファイバーの長さやナノシートの面積を自在に制御できることが示された。すなわち、たった1種類の分子6をもちいて、1次元と2次元のリビング超分子重合の両方を達成した。さらに、得られた3種類の超分子集合体は、全て同じ分子から構成されているにもかかわらず、それぞれ異なる電子の性質を有していることが明らかとなった<sup>3</sup>。

## ■ 関連論文

- Ogi, S., Sugiyasu, K., Swarup, M., Samitsu, S., Takeuchi, M. *Nature Chem.* **2014**, *6*, 188-195.
- Ogi, S., Fukui, T., Jue, M.L., Takeuchi, M., Sugiyasu, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14363-14367.
- Fukui, T. *et al. Nature Chem.* **2017**, *9*, 493-499.

(a)



(b)

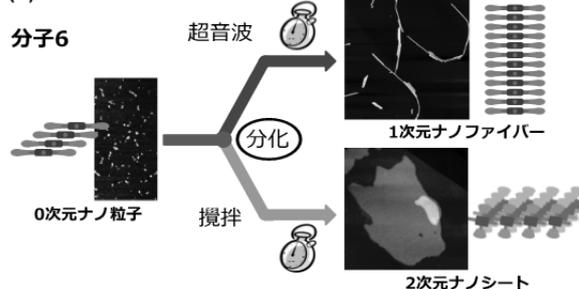


図 (a)分子 4-7 の分子構造 (b)機械的刺激に応じて時間発展的に分化する超分子集合体。

代表発表者 **福井 智也 (ふくい ともや)**  
 所属 **国立研究開発法人 物質・材料研究機構  
 機能性材料研究拠点 分子機能化学グループ**  
 問合せ先 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1  
 TEL:029-859-2110 FAX:029-859-2101  
 FUKUI.Tomoya@nims.go.jp

■キーワード: (1)超分子集合体  
 (2)リビング超分子重合  
 (3)時間発展現象  
 ■共同研究者: 竹内 正之・杉安 和憲  
 (物質・材料研究機構)