

研究成果報告書

研 究 題 目		超分子ポリマーを基盤とした光電変換素子の開発	実 施 年 度
			2021年度
代 表 研 究 者	所 属	広島大学・大学院先進理工系科学研究科	
	氏 名	平尾 岳大	印

1. 研究の目的・背景

フラーレンは球状構造に由来する特異な物理物性を示すことから、新規炭素材料として注目され、盛んに研究が行われてきた。フラーレンは電子アクセプター性を示すことから、電子ドナー性分子と組み合わせることで、光電変換素子としての利用が見込まれ、現在に至るまで精力的に研究が行われてきた。フラーレンの特異な“機能”を効果的に引き出すためには、フラーレンの規則的な配列構造を構築することが不可欠である。

フラーレンの規則的な配列構造を創り出す方法のひとつとして、フラーレンを主鎖に組み込んだフラーレンポリマーの合成が考えられてきた。これまでに、フラーレンを直接重合する手法により、主鎖にフラーレンを含むポリマーの合成が報告されてきた。しかしながら、フラーレンは極めて対称性の高い球状の分子構造を有するため、等価な反応点が多く、生じたポリマー内のフラーレンの配列構造をひとつに収束させることは非常に困難である。そこで、フラーレンをポリマー主鎖に並べる新たな方法として、ホストゲスト化学の手法が用いられるようになった。フラーレンを包接するホスト部位を複数組み込んだホストモノマーとフラーレン部位を複数組み込んだゲストモノマーを合成し、混合することで、ホスト部位がフラーレンを分子間で包接することで、主鎖にフラーレンの規則的な繰り返し配列構造を有する超分子フラーレンポリマーが生成する。本手法は、ホスト部位がフラーレン分子そのものを反応点として捉えて伸長するため、ポリマー主鎖にフラーレンを規則的に配列させることができる。これまでに、主鎖にフラーレンの規則的な繰り返し配列構造を有する直鎖状、網目状超分子ポリマーが数多く報告されてきた。しかしながら、主鎖にフラーレンを含むポリマーの二次構造の制御は現在においても難しく、フラーレン科学分野の挑戦的課題と言える。そこで今回我々は、フラーレンポリマーの二次構造のひとつであるらせん構造の構築を目的として研究を行った。

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

代表者の所属する研究グループでは、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であることを見出している。そこで今回我々は、二つのカリックス[5]アレーン部位をキラルなビナフトールで連結した **S**-, **R**-キラルホストおよび二つのフラーレン部位を連結したゲスト分子を新たに合成した。

溶液中におけるこれらの分子の会合挙動を調べるために、DOSY 測定から拡散係数を見積もった。拡散係数は溶液中に存在する化学種の大きさに反比例するため、ホスト分子およびゲスト分子の拡散係数と、ホストゲスト混合物の拡散係数を比較することで超分子ポリマーの構築を調べることができる。**R**-キラルホストおよびゲスト分子を独立に溶かした溶液を調整し、拡散係数を測定したところ、濃度 30 mM までの範囲で一定の値が得られた。ところが、**R**-キラルホストとゲスト分子の 1 : 1 混合物の溶液を用いてホストゲスト混合物の拡散係数を測定したところ、濃度を濃くするに従って拡散係数が大きく減少した。ことことから、ホスト分子とゲスト分子を混合すると **R**-キラルホストのカリックス[5]アレーン部位がゲスト分子のフラーレン部位を包接することで、超分子フラーレンポリマーを形成することが示唆された。によって見積もられたおよそその重合度は、濃度 30 mM においておよそ 32 であった。また、得られた超分子ポリマーの CD スペクトル測定および TD-DFT 計算から、生じた超分子ポリマーがらせんポリマーであることを見出したことから、超分子らせんフラーレンポリマーの構築に成功した。興味深いことに、ラセミホストとゲスト分子の 1 : 1 混合物の溶液を用いて同様に拡散係数を測定したところ、濃度 30 mM における重合度はおよそ 7 と見積もられた。この重合度は、**R**-キラルホストとゲスト分子の 1 : 1 混合物の濃度 15 mM における重合度と一致することから、ラセミホストとゲスト分子の 1 : 1 混合物中では、**R**-キラルホストは **R**-キラルホストと **S**-キラルホストは **S**-キラルホストを認識し、選択的に超分子ポリマー形成する「キラルセルフソーティング現象」が起こっていることが示唆された。また、このキラルセルフソーティング現象はゲスト分子のフラーレン間距離を長くすると見られなかったことから、キラルホスト間の距離が近い時、キラルホスト同士の立体的相互作用によってセルフソーティングが発現している、と現在のところ考えている。

以上のように我々は、ホストゲスト化学の手法を用いて、らせんフラーレンポリマーの構築に成功した。このことは、ホストゲスト化学の手法が主鎖にフラーレンを含むポリマーの一次構造の制御のみならず、二次構造の制御にも極めて有効であることを示している。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

【使用実績】

設備備品費 171,721 円（実験用小型機器類）

消耗品費 1,442,919 円（合成用試薬，合成用溶媒，測定用溶媒，シリカゲル類，ガラス器具類（修理費含む），寒剤利用料）

借料損料 185,360 円（学内共通機器使用料）

申請時に見積もった支出計画に従い，概ね計画通り経費を使用した，コロナウィルス蔓延の影響で，当初予定していた研究成果発表に伴う移動を中止したため，旅費として計上していた経費は消耗品の購入費に充て，予定期間内に経費の全てを使用した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

今回，キラルなカリックス[5]アレーンホスト分子と二つのフラーレン部位を連結したゲスト分子を混合することで，主鎖にフラーレンを含むらせんポリマーの構築に成功した。また，キラル部位が自身と同じキラリティを認識することで，そのポリマーの生長過程にセルフソーティング現象が現れることを見出した。これらの結果は，カリックス[5]アレーンとフラーレンのホストゲスト相互作用がこれまでに難しいとされてきたフラーレンの規則的な配列構造構築に極めて有効な手段のひとつであるということを示している。今後は，本研究により得られた知見を元に，ホストゲスト相互作用を巧みに利用することで，フラーレンと他の機能性分子（例えば，ポルフィリン，ペリレン，有機金属錯体など）の組み合わせを規則的に配列制御させ，複数種類の機能性分子の精密配列構造構築と，機能性分子の組み合わせがもたらす特異な機能創製へと向けた研究へと発展させていきたい。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

【学術誌】

- [1] **Takehiro Hirao**, Takeharu Haino, *Supramolecular Ensembles Formed via Calix[5]arene-Fullerene Host-Guest Interactions*, *Chem. Asian J.*, **2022**, in Press. DOI:10.1002/asia.202200344.
- [2] Koki Hamada, Daisuke Shimoyama, **Takehiro Hirao**, Takeharu Haino “*Chiral Supramolecular Polymer Formed via Host-Guest Complexation of an Octaphosphonate Biscavitand and a Chiral Diammonium Guest*,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2022**, 95, 621-627.
- [3] **Takehiro Hirao**, “*Non-Racemically Twisted Supramolecular Fullerene Polymers*,” *高分子*, **2022**, 71(1), 6.
- [4] **Takehiro Hirao**, Naoka Fujii, Yoshiki Iwabe, Takeharu Haino, *Self-sorting behavior in supramolecular fullerene polymerization directed by host-guest complexation between calix[5]arene and C₆₀*, *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 11831-11834.
- [5] Yudai Ono[†], **Takehiro Hirao**[†], Takeharu Haino, *Solvent-directed formation of helically twisted stacking constructs via self-assembly of tris(phenylisoxazolyl)benzene dimers*, *Org. Biomol. Chem.*, **2021**, 19, 7165-7171.
- [6] Shiori Machida, Motoki Kida, Satoru Muramatsu, **Takehiro Hirao**, Takeharu Haino, Yoshiya Inokuchi, *Gas-Phase UV Spectroscopy of Chemical Intermediates Produced in Solution: Oxidation Reactions of Phenylhydrazines by DDQ*, *J. Phys. Chem. A.*, **2021**, 125, 6697-6702.
- [7] Naoyuki Hisano, **Takehiro Hirao**, Takeharu Haino, *Self-complementary Structure of Bisporphyrin Dimer*, *Chem. Lett.*, **2021**, 50, 1844-1847.
- [8] Haruna Fujimoto, Daisuke Shimoyama, Katsuo Katayanagi, Naomi Kawata, **Takehiro Hirao**, Takeharu Haino, *Negative Cooperativity in Guest Binding of a Ditopic Self-Folding Biscavitand*, *Org. Lett.*, **2021**, 23, 6217-6221.
- [9] **Takehiro Hirao**, Kazushi Fukuta, Takeharu Haino, *Polymerization of a biscalix[5]arene derivative*, *RSC Adv.*, **2021**, 11, 17587-17594.
- [10] Masaya Yoshida[†], **Takehiro Hirao**[†], Takeharu Haino, *Self-assembly of neutral platinum complexes possessing chiral hydrophilic TEG chains*, *Org. Biomol. Chem.*, **2021**, 19, 5303-5311. (cover)
- [11] Yudai Ono[†], **Takehiro Hirao**[†], Toshiaki Ikeda, Takeharu Haino, *Self-Assembling Behavior and Chiroptical Properties of Carbazole-Cored Phenyl Isoxazole Benzenes*, *J. Org. Chem.*, **2021**, 86, 5499-5505. (cover)

【学会】

- [1] **Takehiro Hirao**, Yoshiki Iwabe, Naoka Fujii, Takeharu Haino, 70th SPSJ Annual meeting, 2021 年 5 月（オンライン）
- [2] **Takehiro Hirao**, Naoka Fujii, Yoshiki Iwabe, Takeharu Haino, MIRAI 2.0 Digital Research and Innovation Week, 2021 年 6 月（オンライン）
- [3] **平尾岳大**, 第 36 回中国四国地区高分子若手研究会, 2021 年 11 月（オンライン）（依頼講演）
- [4] **Takehiro Hirao**, 2022 International Conference on Modern Challenges in Polymer Science and Technology (2022 MCPST), 2022 年 1 月（オンライン）（招待講演）