

ディスク状超分子の積層によって形成される  
超分子ポリマーが示す多形現象の解析

2024年2月

千葉大学大学院融合理工学府  
先進理化学専攻 共生応用化学コース

大塚 千恵

(千葉大学審査学位論文)

ディスク状超分子の積層によって形成される  
超分子ポリマーが示す多形現象の解析

2024年2月

千葉大学大学院融合理工学府  
先進理化学専攻 共生応用化学コース

大塚 千恵

# 目次

## 第 1 章 序論

- 1-1. 超分子ポリマー
- 1-2. 超分子多形
- 1-3. バルビツール酸 $\pi$ 共役分子群が形成する超分子ポリマーとその多形
- 1-4. 本研究の目的と概要
- 1-5. 実験手法（全章共通）

## 第 2 章 $\pi$ 共役系を拡張し、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用を強めたディスク状分子の積層により生成される超分子ポリマーの示す多形現象ならびに多形間転移の解析

- 2-1. 本章における背景と課題
- 2-2. クロロホルム中における分子 **1** の会合挙動：  
二種類の超分子ポリマー多形の生成
- 2-3. 準安定ならせんから安定なヘリコイドへの直接転移
- 2-4. 低極性溶媒との混合系中で徐冷した際の自己集合挙動：  
残存集合体の影響
- 2-5. 速度論支配条件下における自己集合挙動
- 2-6. 超分子ポリマー多形各々の分光学的特性・構造特性の調査
- 2-7. 分子モデリングシミュレーションによる各多形の構造特性の比較
- 2-8. 考察
- 2-9. 結論
- 2-10. 合成とキャラクタリゼーション
- 2-11. 実験方法

## 第 3 章 モノマーの配座異性に由来する超分子ポリマー多形の解析

- 3-1. 本章における背景と課題
- 3-2. インジェクション法による分子 **2** の超分子ポリマー多形の生成
- 3-3. 徐冷による分子 **2** の超分子ポリマー多形の生成
- 3-4. 分子 **2** の超分子ポリマー多形各々の分光学的特性・構造特性の調査
- 3-5. インジェクション後の溶液の組成が **Rod** の伸長ならびに  
バンドル化に与える影響
- 3-6. 計算による分子 **2** の超分子ポリマー多形の生成メカニズムの解明

3-7. 結論

3-8. 合成とキャラクタリゼーション

3-9. 実験方法

## 第4章 結論と今後の展望

4-1. 分子 **1** と分子 **2** が形成する超分子ポリマー多形の比較

4-2. バルビツール酸 $\pi$ 共役分子のロゼットが積層することで形成される  
超分子ポリマーの構造と、ロゼットの立体形状、ならびにロゼット間に  
働く相互作用の関係

4-3. 全体のまとめと今後の展望

## 第5章 参考文献

## 第6章 参考資料

6-1. 研究業績

## 第7章 謝辞

# 第1章 序論

## 1-1. 超分子ポリマー

超分子ポリマーとは、ポリマーのモノマーを連結している共有結合が、水素結合や $\pi$ - $\pi$ 相互作用、ファンデルワールス力といった多様な分子間相互作用に置き換えられた分子集合体の総称である。超分子ポリマーの定義は曖昧ではあるが、一般にはポリマーのような物性やポリマーと呼べるような一次元的構造を形成することでそのように呼ばれることが多い。1990年代に、Lehnら<sup>1,2</sup>やMeijerら<sup>3,4</sup>によって、複数の相補的な水素結合を有する分子が自己集合することで、一次元状に伸長した分子集合体が形成されること、ならびに得られた分子集合体が合成高分子と類似した物性（粘弾性等）を示すことが報告され、以降の超分子ポリマー科学の発展のきっかけとなった（図1-1-1）<sup>5</sup>。今日に至るまで、モノマー分子の溶解性と分子間相互作用のバランスに基づいた分子設計により、多様な超分子ポリマーが報告されてきた。

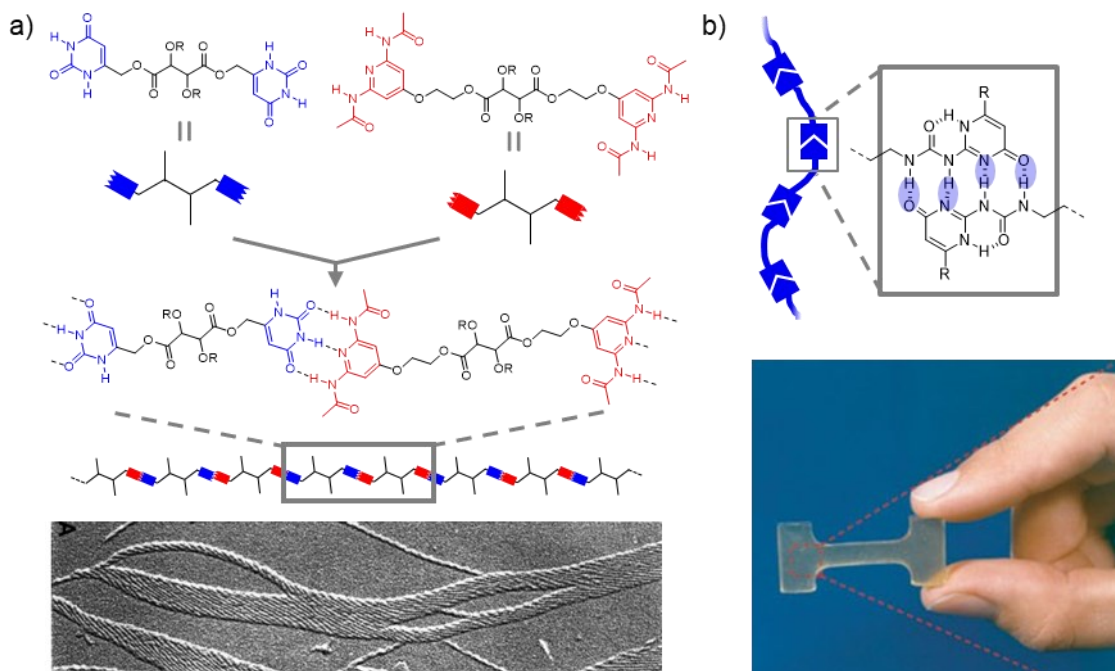


図 1-1-1 (a) Lehn らによる 3 重水素結合を用いた超分子ポリマーに関する研究の概要。文献 1 から引用、一部改変。(b) Meijer らによる 4 重水素結合を用いた超分子ポリマーに関する研究の概要。文献 4 から引用。

共有結合に基づくポリマーは、モノマー間の結合を簡単に切断することができない。それゆえ、高い安定性を有する素材として、日常生活を支える様々な素材に活用されてきた。し

かし、持続可能性が重視されるようになった近年、その高い安定性が仇となり、環境中で分解されず蓄積されやすいという性質が問題視されるようになってきた。これに対し超分子ポリマーは、モノマー状態と集合状態を比較的簡単に変換することができるため、環境負荷が小さくリサイクルが容易な新世代ポリマーとして注目されている。

超分子ポリマーにおいて、集合の駆動力となる分子間相互作用としては、多点水素結合や $\pi$ - $\pi$ 相互作用、ホスト-ゲスト相互作用などが知られている<sup>6,7</sup>。なかでも、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用を駆動力として自己集合するディスク状分子は、近年精力的に研究が進められている。<sup>8-13</sup>。溶液中における $\pi$ 共役分子の一次元自己集合は、溶質-溶質および溶質-溶媒相互作用によって制御でき<sup>14</sup>、これを利用して多様な超分子ポリマーが開発されてきた<sup>5,15-17</sup>。 $\pi$ 共役分子に基づく超分子ポリマーは、主鎖に沿って分子が積層することにより、その構造秩序を隣接分子に伝播させることができるため、結果として優れた内部秩序を持つ一次元ナノファイバー材料が得られる<sup>17,18</sup>。さらに、 $\pi$ 共役系分子の積層状態が、 $\pi$ 共役系の電子の相互作用を介して、その光物理学および電子的特性に影響を与える<sup>19-22</sup>。特に、集合体を構成する $\pi$ 共役系分子の積層状態の違いにより、吸収スペクトルや蛍光強度が変化する現象が良く知られている。

Kasha らによって提唱された二量体モデル<sup>23,24</sup>に沿って、 $\pi$ 共役系分子の積層構造とスペクトルにおける変化の関係を概説する。 $\pi$ 共役系分子は、 $\pi$ 共役平面に沿って遷移双極子モーメントを有する。遷移双極子モーメントが平行に配置された積層状態において、二つの遷移双極子間の励起子相互作用エネルギーは以下の式で与えられる。

$$E_{exciton} = \frac{|\mu|^2}{r^3} (1 - 3\cos^2\theta) \quad (\text{式 1-1-1})$$

$\mu$ は遷移双極子モーメント、 $r$ は遷移双極子モーメント間の距離、 $\theta$ は遷移双極子モーメント間のずれ角度をそれぞれ示す ( $r$ と $\theta$ は図 1-1-2 (a) に図示)。遷移双極子モーメントが同一の方向を向いている場合、 $\theta = 54.7^\circ$ を境にして、 $\theta < 54.7^\circ$ では $E_{exciton}$ は負に、 $\theta > 54.7^\circ$ では正となる。遷移双極子モーメントの和が0となる遷移は禁制遷移となるため、 $\theta < 54.7^\circ$ の場合は低エネルギー側が許容遷移となり、 $\theta > 54.7^\circ$ の場合は高エネルギー側が許容遷移となる。また、発光は最低励起状態から基本的には起こるため、一般的に前者では発光が観察されることが多いのに対し、後者では発光は抑制される (図 1-1-2 (a))。積層のずれの大きい前者をJ会合体、後者をH会合体と呼んでいる。J会合体では低エネルギー側が許容遷移となるため、吸収波長が長波長側にシフトする。H会合体では高エネルギー側が許容遷移となるため、吸収波長が短波長側にシフトする (図 1-1-2 (b))。

$\pi$ 共役系分子の積層構造の違いは、ゲル形成挙動<sup>25,26</sup>や液晶性<sup>27,28</sup>など、溶液状態やバルク状態で示される材料特性にも大きな影響を与える。

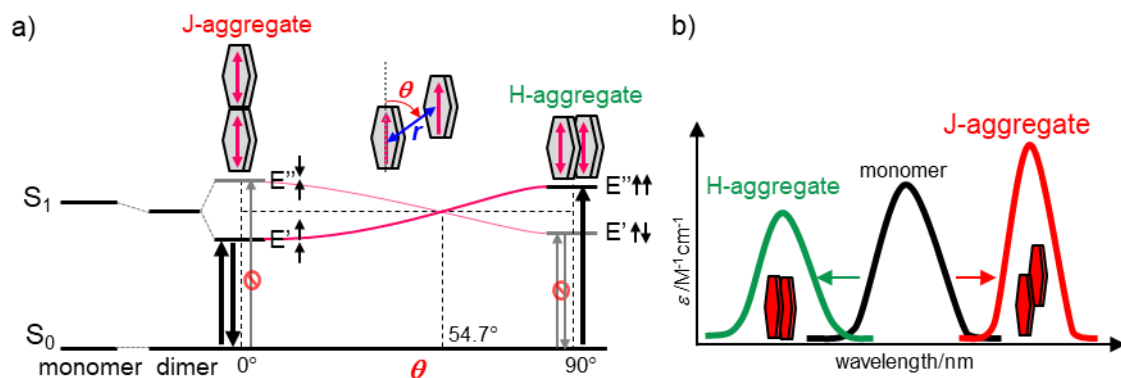


図 1-1-2 (a) 平行な遷移双極子モーメントを持つ会合二量体のエネルギーダイアグラム。  
 (b) モノマーから J 会合体、H 会合体への吸収スペクトルの変化の例示。

$\pi$ 共役系分子の自己集合（超分子重合）は結晶の形成に類似したメカニズムで進行する。すなわち、モノマーは最初に高いエネルギー障壁を乗り越え、集合体の鋳型（核）を形成する<sup>16,29</sup>。この核形成に伴う高い活性化エネルギーのために、核形成の会合定数は続く伸長過程のそれに比して小さい。一旦安定な核が形成されると、高い会合定数を伴った伸長過程が開始される。このような超分子重合機構は核形成-伸長（nucleation-elongation）メカニズムと呼ばれる。結晶形成に類似した核形成-伸長メカニズムは、超分子ポリマーの主鎖に沿って長距離の構造秩序を与え、そのような構造秩序はしばしばらせん性などの超分子ポリマーの機能とも関連した構造特性として現れる<sup>30-36</sup>。

内部秩序を有する超分子ポリマーの基軸となるディスク状分子は、その構成モノマーの立体配座によって形状が大きく決定される。この立体配座の変性は、超分子集合体の一次元構造を支配する極めて重要な因子として働く。そのため、配座異性等によって誘起されるディスク状分子の立体構造の微妙な変化でさえ、顕著な構造変換を引き起こす可能性がある。

## 1-2. 超分子多形

近年、超分子ポリマーにおいて、ポリマー生成の駆動力である分子間相互作用の状態が変化することで、『超分子多形』、すなわち、単一のモノマーが、形状が明確に異なる複数の超分子集合体を形成する例が報告されている<sup>37-46</sup>。超分子多形の例を紹介する前に、そもそも多形現象がどのように研究されてきたかについて触れておきたい。

多形現象は、生物学、化学、コンピュータ科学、材料科学など、非常に広範な科学技術分野で調査されてきた一般性の高い現象である。化学における多形性は、化合物が2つ以上の形態および／または結晶相として存在する性質として定義されている<sup>47-49</sup>。結晶多形においては、分子の構造がほぼ同じで分子配列のみが異なる多形をパッキング多形と呼び、配座の違いによって分子配列が変わる多形を配座多形と呼ぶ。結晶多形は結晶の形態のみならず、その溶解性、安定性、融点、電子的／光物理的／機械的特性などの物理的・化学的性質にも影響するため、産業界においても非常に重要視されている。特に結晶多形によって有害事象が生じる製薬産業においては、薬効を示す多形のみを効率的に得て、毒性を発現する多形を除くための合成・生成手法が常に検討されている。著者が従事する化粧品産業においても、顔料の色調、ワックス、石鹸等の性能に多形が影響している。例えば、化粧品において白色顔料として使用されている酸化チタンには、アナターズ、ブルッカイト、ルチルの三種類の結晶多形が存在し、このうち工業的に製造され化粧品にも配合されているアナターズ型とルチル型は図1-2-1に示す結晶構造を有し、表1-2-1に示す物性の違いを有する<sup>50</sup>。ルチル型の方が屈折率が高いため隠ぺい力や着色力に優れ、さらに光学触媒活性が低いいため、化粧品ではより頻繁に用いられている。ただし、ルチル型は密度が高く、近紫外光を吸収し黄みがかかった白色をしているため、より青みがかかった白色を求めてアナターズ型を使用する場合もある。

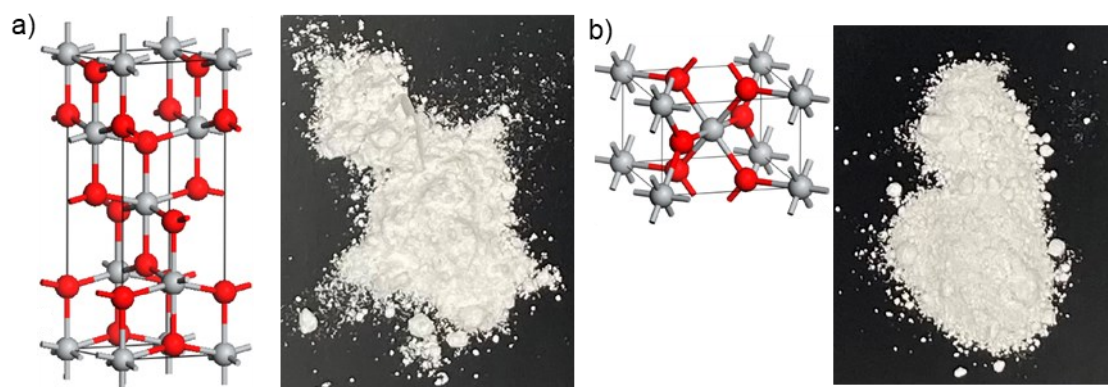


図 1-2-1 (a) アナターズ型酸化チタンの結晶構造と、その外観。(b) ルチル型酸化チタンの結晶構造と、その外観。

表 1-2-1 アナターズ型酸化チタンとルチル型酸化チタンの比較。

Crystal form	Stability	Refractive index	Photocatalytic activity	Density/gcm <sup>-1</sup>	Tone
Anatase	Stable	2.55	High	3.8	blueish
Rutile	Metastable	2.76	Low	4.2	yellowish

多くの場合、ほぼ同じ形成エネルギーを持つ 2 種類以上の結晶多形が同じ媒体中で同時に単離される。この多形の生成をコントロールするためには、結晶の生成過程に働く様々な熱力学的/速度論的相互作用の制御が必要となる。熱力学的には、わずか数 kJ/mol の安定性の差により、全く異なる多形が生じる。速度論的には、溶媒・温度・加熱/冷却速度などの条件変化によって、各多形に至る活性化障壁を変化させることで、多形を作り分けている。

超分子ポリマーにおいても、集合過程で働く様々な相互作用を制御することで、構造の異なる超分子多形体が得られている。例えば中西らは、長鎖アルキル基を導入したフラーレン誘導体が、極性の異なる様々な溶媒中において超分子多形を形成することを報告している。

図 1-2-2 に示す通り、1-propanol 中ではファイバー状、1,4-dioxane 中ではディスク状、tetrahydrofuran/water = 1/1 溶媒中では円錐状といった多様な立体形状の集合体が形成される<sup>51</sup>。

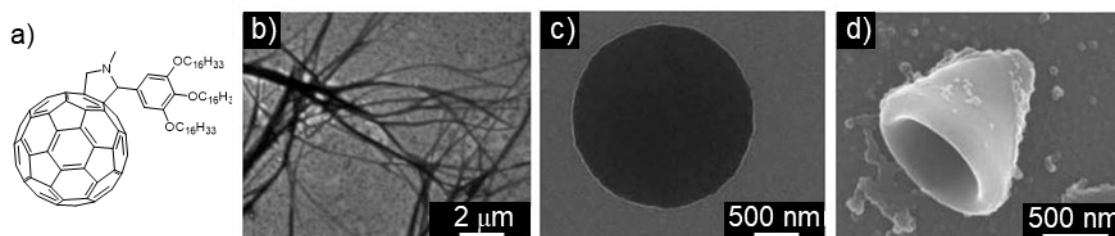


図 1-2-2 中西らによるフラーレン誘導体が形成する超分子多形の研究の概要。(a) フラーレン誘導体の化学構造。(b) フラーレン誘導体が 1-propanol 中で形成するファイバーの走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 像。(c) フラーレン誘導体が 1,4-dioxane 中で形成するディスク状集合体の SEM 像。(d) フラーレン誘導体が tetrahydrofuran/water = 1/1 溶媒中で形成する円錐状集合体の SEM 像。文献 51 から引用。

また Soberats らは、水素結合部位を組み込んだスクアラミド誘導体が、超分子多形としてナノパーティクルとナノファイバーを形成すること、ならびに温度変化に伴い、可逆的に多形間転移が起こることを報告している<sup>43</sup>。

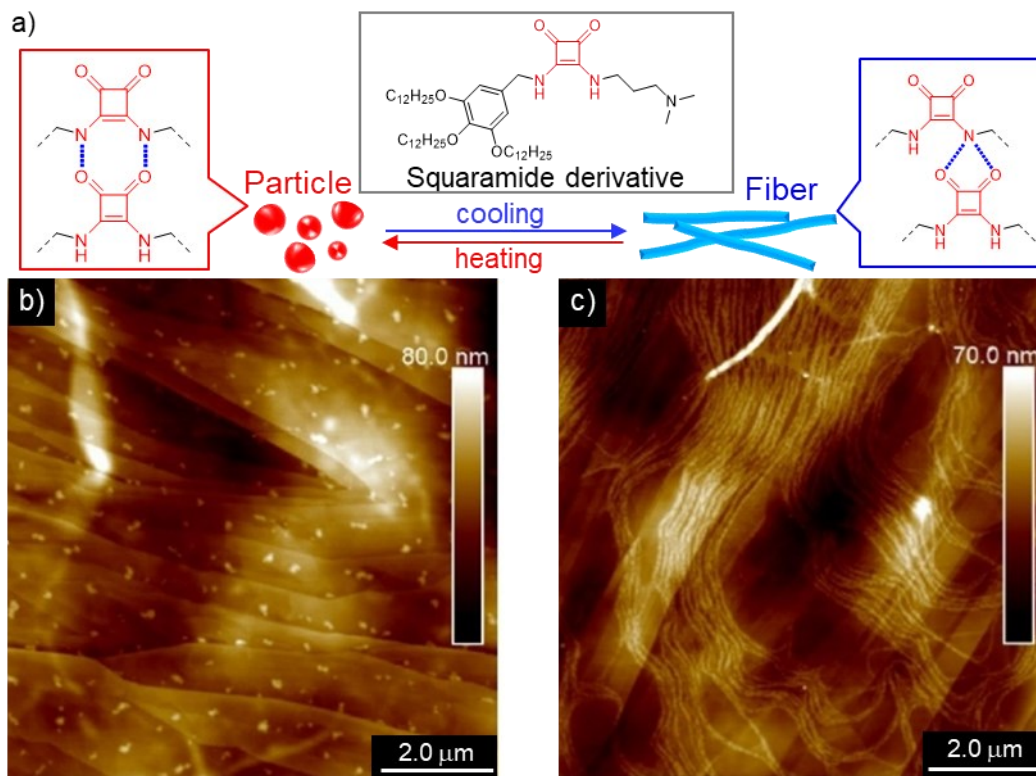


図 1-2-3 Soberats らによるスクアラミド誘導体が形成する超分子ポリマー多形の研究の概要。(a) スクアラミド誘導体の化学構造、形成する多形体ならびに多形体内での水素結合様式を示す模式図。(b) スクアラミド誘導体が形成するナノパーティクルの原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM) 像。(c) スクアラミド誘導体が形成するナノファイバーの AFM 像。文献 43 から引用。

タンパク質において、 $\alpha$ -helix と  $\beta$ -sheet が異なる機能を有するように、超分子多形も、多形ごとに異なる性質や機能を発現することが多い。このため、一つのモノマー分子から複数の物性や機能を示す材料を創出する手段としても、超分子多形は注目されている。

多くの場合、超分子多形の発現には、超分子ポリマーの生成時における複数の競合経路の共存 (Pathway complexity) が関連している<sup>52-54</sup>。異なる生成経路を経由することで、内部秩序や形態が異なる集合体が形成される現象は、タンパク質のフィブリル<sup>55</sup> や低分子の多形結晶<sup>56</sup> の形成・成長過程でも頻繁に観察されている。超分子ポリマーの集合過程のエネルギーランドスケープを図 1-2-4 に示す。高エネルギーのモノマー状態から、分子間相互作用により集合することで、系のギブス自由エネルギーは低下する。熱力学的平衡状態において、超分子ポリマーは最安定な集合状態 (thermodynamically stable) となる。最安定な集合状態では、モノマーと超分子ポリマー間での交換が平衡化しており、系全体は時間とともに変化しない。濃度、温度、溶媒組成などのパラメータ条件によっては、準安定 (metastable) な集

合状態が得られる経路に進むことがある。モノマーと超分子ポリマーの交換によって熱力学的平衡が維持されながら重合が進められるような条件、すなわち徐冷や蒸気拡散法と言ったゆっくりとした重合法を用いると、熱力学的に安定な最安定な集合状態が得られる（図 1-2-4b の(i)）。一方、多くの場合、準安定状態に至る経路では核形成に必要なエネルギー障壁が最も安定な状態よりも小さい。したがって、超分子ポリマーが急激に形成される速度論支配の重合法、すなわち急冷やインジェクション法（モノマーを高濃度の良溶媒に溶解させ、貧溶媒に一気に注入することで重合する手法）を用いると、準安定な集合体得られる（図 1-2-4b の(ii)）。最安定な集合体と準安定な集合体では、集合の駆動力である分子間相互作用の種類や強さが異なる。このため最安定構造と準安定構造では超分子ポリマーの形状に差が生じ、超分子多形となることが多い。

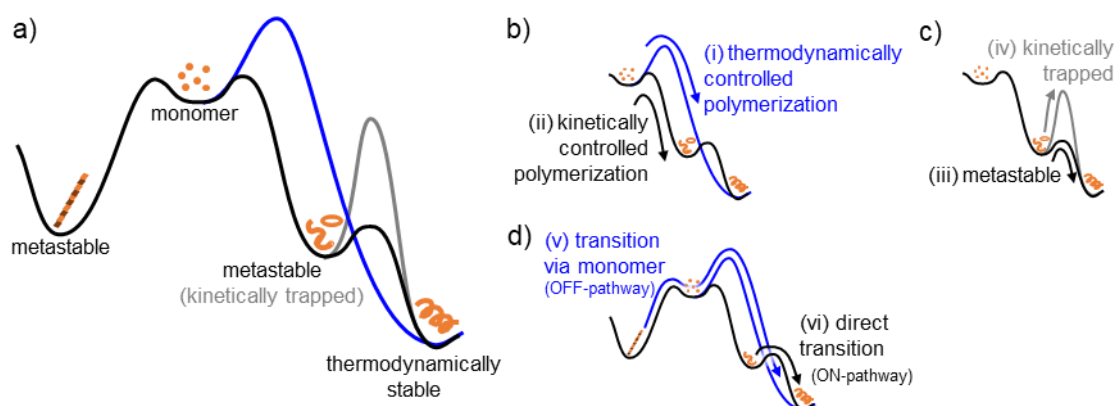


図 1-2-4 超分子ポリマーの集合過程のエネルギーランドスケープの例。(a) エネルギーランドスケープの全体図。(b) 全体図から熱力学的に最安定な集合体を与える熱力学支配の集合過程と、準安定な集合体を与える速度論支配の集合過程の説明を抜き出した図。(c) 全体図から準安定な集合体と、速度論的にトラップされた集合体の説明を抜き出した図。(d) 全体図から、準安定な集合体から最安定な集合体に転移する二種類の経路（モノマーを介する経路（OFF-Pathway）と介さない経路（ON-pathway））の説明を抜き出した図。

速度論的な非平衡構造は、時間の経過によって、あるいは活性化障壁を乗り越えやすくする何らかの刺激（例えば超音波など）を加えることによって、自発的に最安定な平衡状態へと転移する。この際の活性化障壁の大きさによって、速度論的な化学種は準安定な集合状態と速度論的にトラップされた集合状態に大別できる。準安定な集合状態（図 1-2-4c の(iii)）は、実験的に観測可能な時間スケールで、より安定な集合状態へと変化する。対照的に、速度論的にトラップされた集合状態は、最安定な集合体に至るためのエネルギー障壁が高いため、何らかの外部刺激によってこれを超えない限り、局所的なエネルギー極小値に留まる

(図 1-2-4c の(iv))。末端を持たず、構造の変化が進みにくい環状集合体はこの速度論的トラップ状態にある。

準安定な集合体から最安定な集合体に転移する過程も、図 1-2-4d に示す通り、二種類の経路が存在する。一つは準安定な集合体が、一度モノマーまで解離した後、最安定な集合体に再度集合する経路 (図 1-2-4d の(v))、もう一つは、準安定な集合体が、構造転位や高次構造の形成によって、最安定な集合体に直接転移する経路 (図 1-2-4d の(vi)) である。前者を OFF-pathway、後者を ON-pathway と呼んでいる。

超分子多形の発現と、こうしたエネルギーランドスケープを関連付けた研究をいくつか紹介する。杉安らは、図 1-2-5a に示すポルフィリン誘導体が、準安定なナノパーティクルを形成後、時間経過とともに最安定なナノシートに転移することを報告した<sup>38</sup>。さらに、ナノパーティクルを含む溶液に超音波を与えると、3つ目の多形であるナノファイバーを形成する。パーティクル、シート、ファイバーの三種類の多形は、図 1-2-5b に示すようなエネルギーランドスケープ上にあると考えられ、超音波の印加によって高い活性化障壁を超える

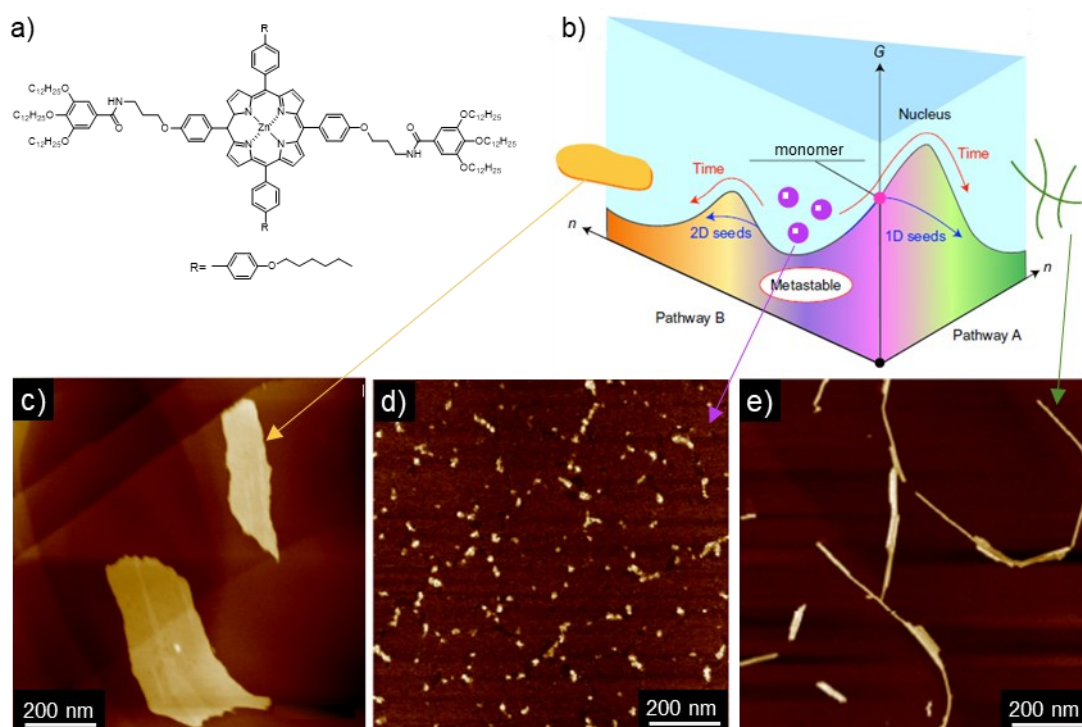
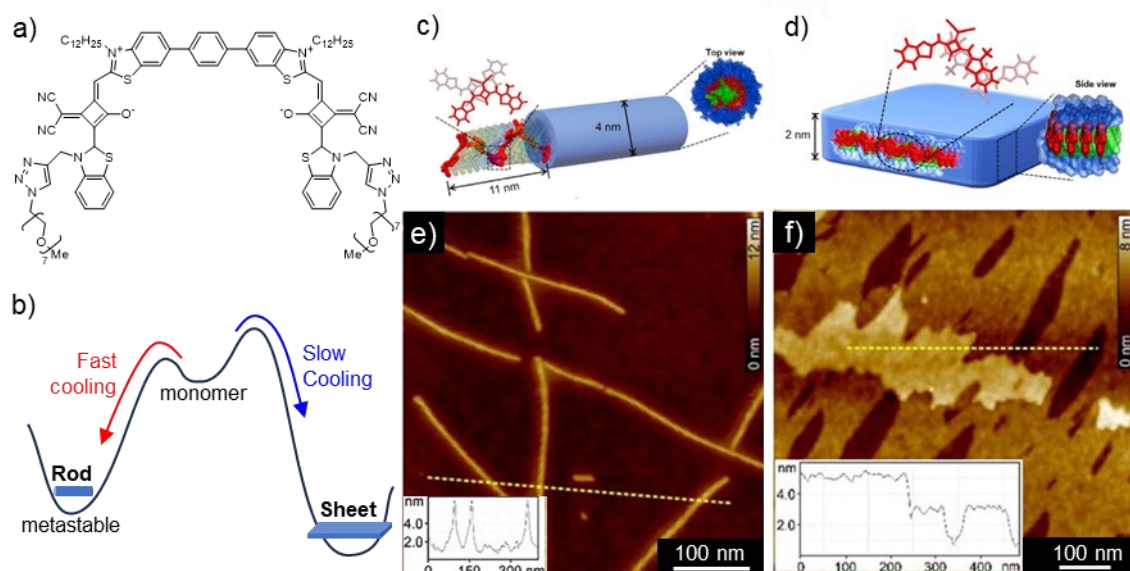


図 1-2-5 杉安らによるポルフィリン誘導体が形成する超分子ポリマー多形の研究の概要。

(a) ポルフィリン誘導体の化学構造。(b) ポルフィリン誘導体が形成する超分子多形のエネルギーランドスケープ。(c) ポルフィリン誘導体が形成するナノシートの AFM 像。(d) ポルフィリン誘導体が形成する準安定なナノパーティクルの AFM 像。(e) ポルフィリン誘導体が形成するナノファイバーの AFM 像。文献 38 から引用。

ことで、ナノファイバーが形成されることを示している。また、シートとファイバーの形成は、準安定なナノパーティクルに各々のシードを与えることで自在に制御することができる。

また Würthner らは、図 1-2-6a に示すスクアレン色素の誘導体が、トルエン/TCE 混合溶媒中において、ロッド状とシート状の二種類の超分子ポリマーを形成することを報告した<sup>57</sup>。前者は急冷により速度論的に形成され、後者は徐冷により形成されることから、ロッドが準安定な集合体、シートが最安定な集合体と考えられ、検討の結果、核形成に伴うエネルギー障壁は前者の方が小さいことがわかった (図 1-2-6b)。また、集合体の X 線回折測定、ならびに溶液の吸収スペクトル測定の結果、二つの多形体はスクアレン色素部分のパッキング構造が異なることが示唆された。



**図 1-2-6** Würthner らによるスクアレン色素誘導体が形成する超分子ポリマー多形の研究の概要。(a) スクアレン色素誘導体の化学構造。(b) スクアレン色素が形成する超分子多形のエネルギーランドスケープ。(c) スクアレン色素誘導体が形成するロッド状構造と、その内部のスクアレン色素部位のパッキングを示した模式図。(d) スクアレン色素誘導体が形成するシート状構造と、その内部のスクアレン色素部位のパッキングを示した模式図。(e) ロッド状構造の AFM 像。(f) シート状構造の AFM 像。文献 57 から引用。

このように近年報告が増加している超分子多形であるが、複数の一次元超分子ポリマー構造が発現する多形、すなわち『超分子ポリマー多形』を発現する分子は珍しい。多くの場合超分子多形は、超分子ポリマー (一次元構造; 1D 構造) とシート (二次元構造; 2D 構造)<sup>38,40,57</sup>、あるいは球体 (零次元構造; 0D 構造)<sup>43,58</sup> のような、次元が明確に異なる集合状態

の組み合わせとなることがほとんどである。超分子ポリマーのモノマーは、基本的には他の分子と一次的に相互作用するようデザインされている。そのため、異なる集合状態はモノマーのコンフォメーションが完全に異なる場合にのみ双安定に存在できる。結果として、超分子ポリマー多形が形成される際には、各々の超分子パッキング構造は完全に異なることが多く、それゆえ複数の 1D 超分子ポリマー構造をとる多形、特に構造が明確に異なる『超分子ポリマー多形』は発現しにくいと考えられる。

わずかに報告のある超分子ポリマー多形の例としては、Fernández らが報告した Pt(III)錯体からなる超分子ポリマー<sup>39</sup>が挙げられる (図 1-2-7)。Pt(II)錯体モノマーは、が メチルシクロヘキサン (methylcyclohexane, MCH) 中で冷却速度および濃度に依存し、2 種類の超分子ポリマー多形 A および B を形成する。急冷した場合、Pt(II)錯体は N-HCl-Pt 相互作用により安定化された、積層間のずれが大きい超分子ポリマー多形 A が形成する。一方徐冷した場合、Pt(II)錯体は N-H-O アルコキシ水素結合により安定化された、積層間のずれの小さい超分子ポリマー多形 B が生成する。多形 A が準安定構造、と多形 B が最安定構造であるが、多形間のエネルギー差が小さいため、中間的な条件下では多形 A と B が同時に形成され、それらは相互変換することなく双安定に存在できる。多形 A から多形 B への超分子ポリマー多形間の転移は直接起こることはなく、別の多形体に作り替えたい場合は一度モノマーに戻すしかない。多形 A と比べて多形 B は太く剛直な構造を有しているが、どちらも直線状の構造である。

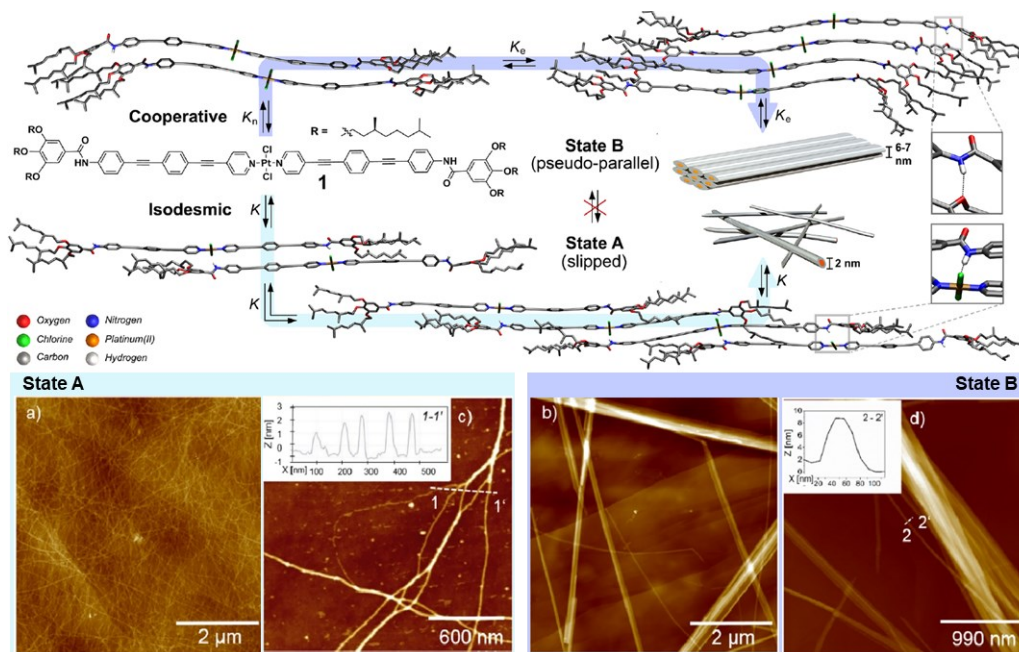


図 1-2-7 Fernández らによる Pt(II)錯体が形成する 1D 超分子ポリマー多形に関する研究の概要。文献 39 から引用・一部改変。

また Würthner らは、ペリレンビスイミド誘導体に対し、超音波処理あるいはシードの添加によって 2 種類の超分子ポリマーの多形、Agg 2 と Agg 3 の形成を制御できることを報告した (図 1-2-8) <sup>59</sup>。この分子は MCH/トルエン混合溶媒中でパーティクル状 (0D)、準安定状態の Agg 1 を形成し、この Agg 1 に特定の温度で超音波処理を行うことによって、Agg 2 と Agg 3 の二種類の 1D 超分子ポリマーを作り分けることができる。図 1-2-8f にモノマーから Agg 1~3 に至るエネルギーランドスケープを示す。低濃度では Agg 1 が最安定な多形体である。Agg 1 に対し低温で超音波を印加すると、準安定な超分子ポリマー多形体である

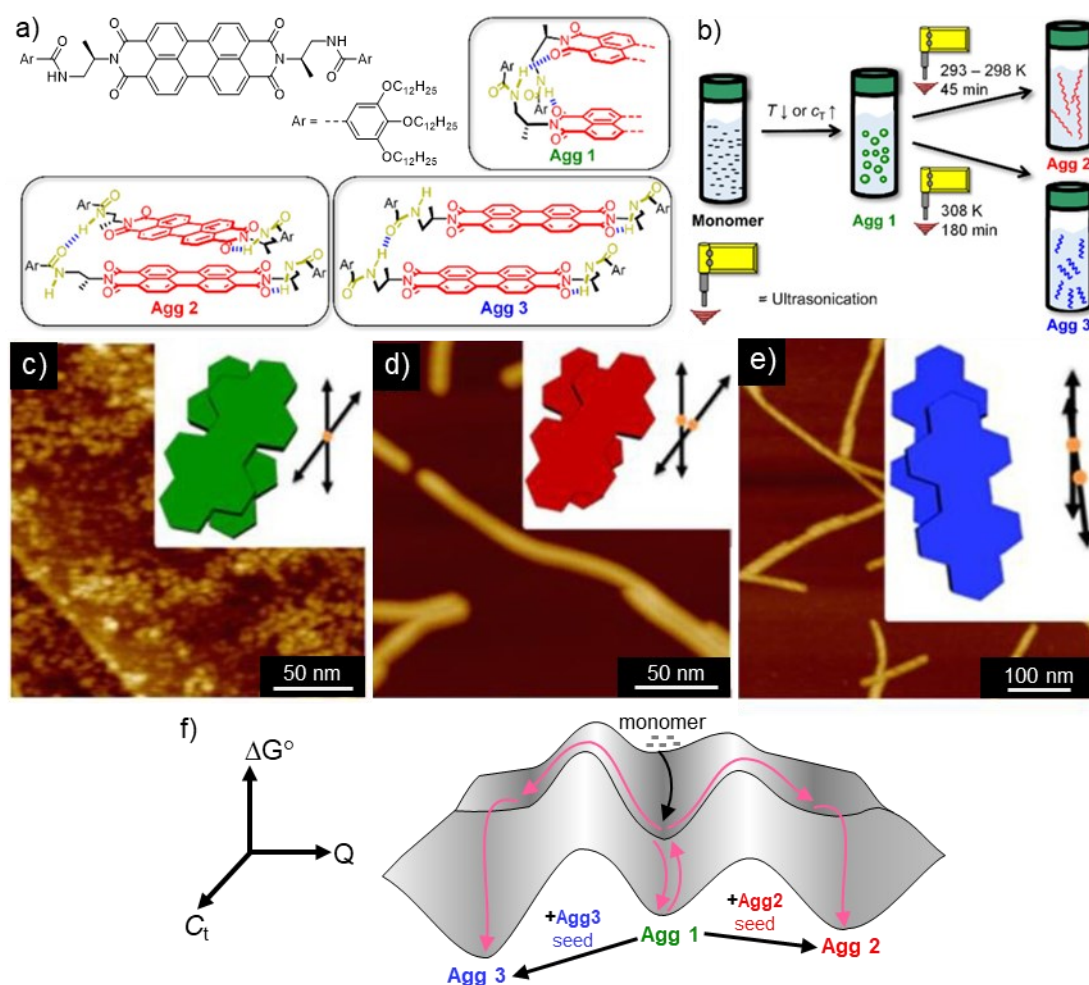


図 1-2-8 Würthner らによるペリレンビスイミド誘導体が形成する 1D 超分子ポリマー多形に関する研究の概要。(a) ペリレンビスイミド誘導体の化学構造と、その超分子多形体内のペリレンビスイミド部位の積層構造を示した模式図。(b) モノマーから各超分子多形 (Agg1~3) の調製方法を示した模式図。(c~e) Agg1 (c)、Agg2 (d)、Agg3 (e) の AFM 像。(f) モノマーから各多形に至る経路のエネルギーランドスケープ。文献 59 から引用・一部改変。

Agg 2 に至る。一方、高温で超音波を印加すると、最安定な超分子ポリマー多形である Agg 3 に至る。この分子においても、Agg 2 から Agg 3 への超分子ポリマー多形間の直接転移は起こらない。また、Agg 2 と Agg 3 の 1D 超分子ポリマーはいずれも直線状に伸長した構造である。

前述の通り、超分子ポリマー多形体は異なる分子パッキング、形態に加え、異なる物理的/化学的特性を示す可能性があるため、超分子ポリマー多形間での転移を制御できれば新たな刺激応答材料の開発に繋がる。しかし、超分子ポリマー多形間の転移は単純ではなく、多形間での直接転移（図 1-2-4d “ON-pathway”）ではなく、モノマーへの解離を経由する場合（図 1-2-4d “OFF-pathway”）も多い。前述した Fernández らによる Pt(III)錯体からなる超分子ポリマー多形、Würthner らによるペリレンビスイミド誘導体からなる超分子ポリマー多形のいずれにおいても、二種類の 1D 多形間での直接転換は起こらず、転換にはモノマーを経由する必要がある。特に疎溶媒効果が減衰しモノマー間の相互作用が弱まりやすい有機溶媒中では、直接的な多形転移はより困難である。

### 1-3. バルビツール酸 $\pi$ 共役分子群が形成する超分子ポリマーとその多形

前項にて、さまざまな超分子多形の例を紹介してきたが、そもそも超分子ポリマーの高次構造の制御は容易ではない。モノマー同士を結合させる分子間相互作用が可逆的である故、高次構造を制御できるような新たな要素を追加することで、主鎖を構成する分子間相互作用が損なわれ、集合体を形成しなくなることもある。

私が所属する分子集合体化学研究室では、高次構造の制御が可能な超分子ポリマーを研究している<sup>60-62</sup>。モノマーであるバルビツール酸 $\pi$ 共役分子は、水素結合部位であるバルビツール酸と、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用部位である $\pi$ 共役系、有機溶媒への溶解性を確保する長鎖アルキルを組み合わせた分子である。この分子は、低極性溶媒中においてバルビツール酸間の水素結合によりディスク状の環状六量体（ロゼット）を形成し、このディスクが $\pi$ - $\pi$ 相互作用により積層することで多様な形状の超分子ポリマーを形成する（図 1-3-1）。

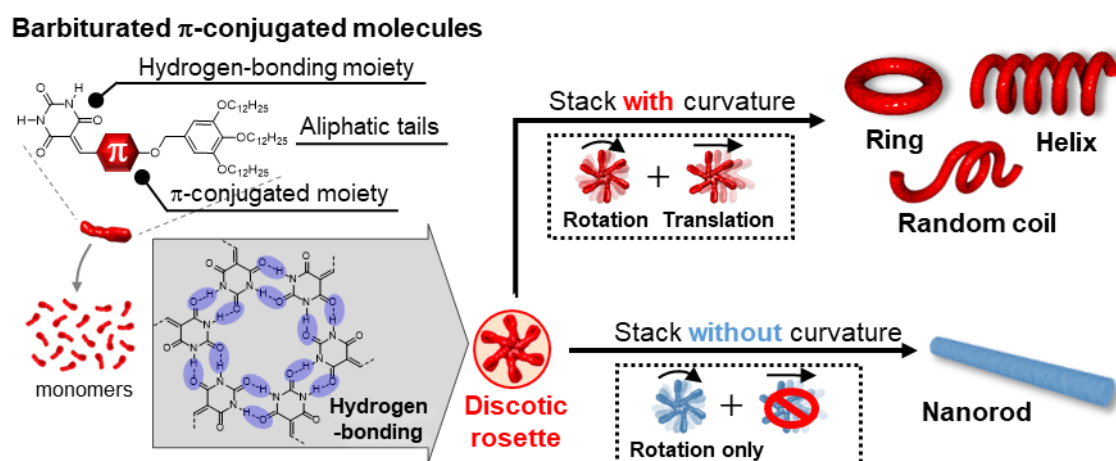
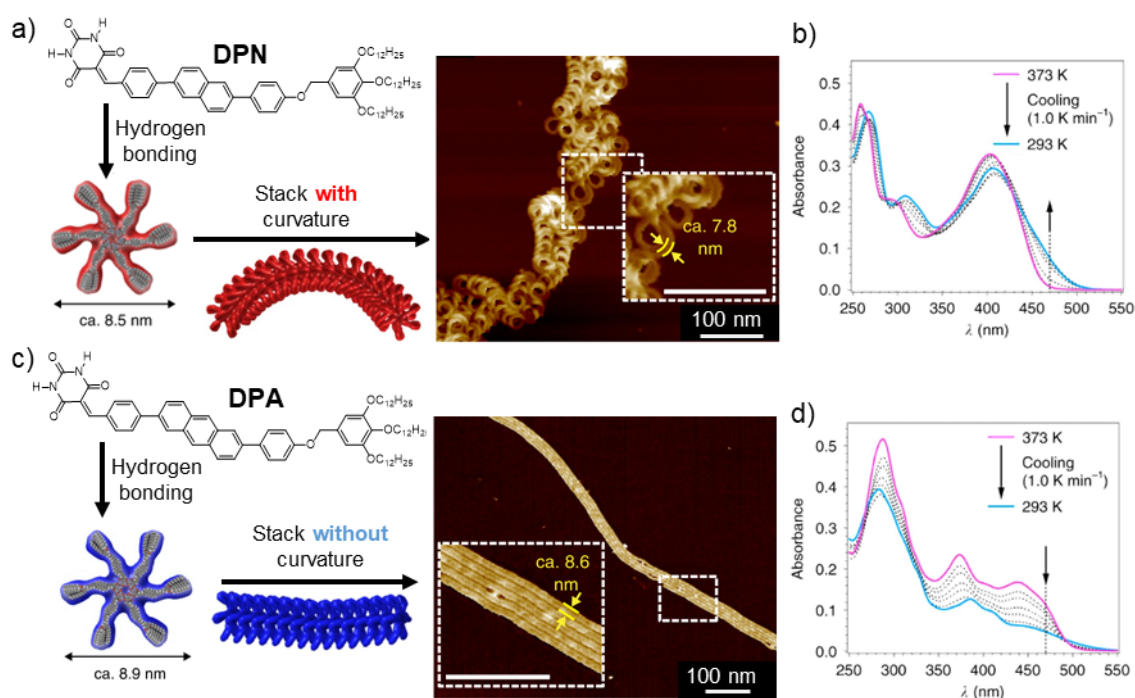


図 1-3-1 バルビツール酸 $\pi$ 共役分子群が形成する超分子ポリマーの模式図。

このディスクの積層の状態を変えることで、高次構造を制御することができる。例えば、 $\pi$ 共役部位に 2,6-ジフェニルナフタレンを有する分子 **DPN** を、低極性溶媒であるメチルシクロヘキサン（methylcyclohexane, MCH）中に加熱溶解させモノマーまで解離させた状態とし、この溶液を 100 °C から 20 °C まで 1 °C/min で冷却すると、主鎖が湾曲しながら規則的に折りたたまれたらせん構造を形成する（図 1-3-2a）<sup>63</sup>。一方、**DPN** のナフタレン部位をアントラセンに置換した分子 **DPA** を同様の方法で処理すると、湾曲構造を形成せず、直線状に伸長したロッド構造を有する超分子ポリマーを形成する（図 1-3-2c）<sup>64</sup>。**DPN** はロゼットを形成後、並進と回転のズレを伴って積層することで主鎖に内在性の湾曲が発生する。この際、 $\pi$ 共役部位がずれて積層することで、発色団である $\pi$ 共役部位が J 会合状態となるため、徐冷による超分子ポリマーの生成に伴い、溶液の吸収スペクトルの長波長側に新たな肩が

出現し成長する (図 1-3-2b)。一方、**DPA** においては超分子ポリマーの生成に伴い、長波長側の吸収がほとんど変化しない (図 1-3-2d) ことから、 $\pi$ 共役部位が重なり大きい H 会合状態を取っていることが示唆された。**DPA** においては、**DPN** よりも  $\pi$ 共役部位が拡張したため会合力が増加し、 $\pi$ 共役部位の重なりがより大きい積層様式をとるためと結論付けられている。この結果は、ディスク状分子間に働く相互作用の強弱が、形成される超分子ポリマーの構造に影響することを示唆している。



**図 1-3-2** バルビツール酸 $\pi$ 共役分子 **DPN** および **DPA** が形成する超分子ポリマーに関する研究の概要。(a) **DPN** の化学構造と、バルビツール酸部位の水素結合により形成されるディスク状ロゼットの構造モデル、さらにそのロゼットが回転と並進を伴い積層することで得られる規則的に折りたたまれたらせん構造の AFM 画像。(b) **DPN** の MCH 溶液 ( $c_t = 1.0 \times 10^{-5}$  M) を 100 °C から 20 °C まで 1 °C/min で徐冷した際の吸収スペクトル変化。(c) **DPA** の化学構造と、バルビツール酸部位の水素結合により形成されるディスク状ロゼットの構造モデル、さらにそのロゼットが積層することで得られる直線状ロッドの AFM 像。(d) **DPA** の MCH 溶液 ( $c_t = 1.0 \times 10^{-5}$  M) を 100 °C から 20 °C まで 1 °C/min で徐冷した際の吸収スペクトル変化。

また、 $\pi$ 共役部位に 2,6-naphthalene を導入した分子 **2,6-Nap** はリング状の超分子ポリマーを形成する (図 1-3-3a) <sup>65</sup>。その一方で、位置異性体である 1,4-naphthalene を  $\pi$ 共役部位に導入した **1,4-Nap** からは、曲率を持たないロッド状の超分子ポリマーが得られる (図 1-3-3b)

66. **2,6-Nap** と **1,4-Nap** から得られる超分子ポリマーの構造の違いは、形成されるロゼットの立体形状の差に起因している。**2,6-Nap** は風車型 (Windmill-type) の平坦なロゼットを形成するのに対し、**1,4-Nap** は水車型 (Watermill-type) のねじれたロゼットを形成する。平坦な **2,6-Nap** のロゼットは回転 (rotation) のずれと並進 (translation) のずれの両者を伴って積層する一方、水車状の **1,4-Nap** のロゼットは立体障害により並進のずれがある状態では積層できないため、回転のずれのみで積層する。このため前者は内在する湾曲性を発現するが、後者は湾曲性を発現しない。

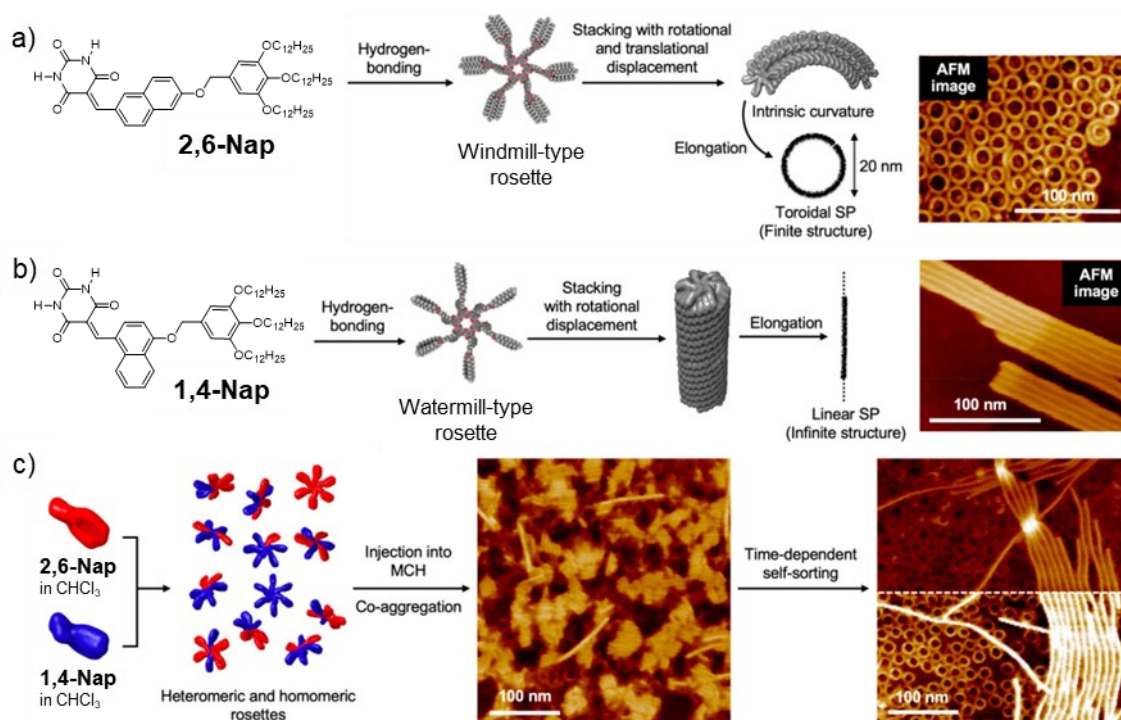


図 1-3-3 バルビツール酸π共役分子 **2,6-Nap** および **1,4-Nap** が形成する超分子ポリマーに関する研究の概要。(a,b) **2,6-Nap** (a) および **1,4-Nap** (b) のロゼット形成による超分子重合の模式図、および生成した超分子ポリマーの AFM 像。(c) **2,6-Nap** と **1,4-Nap** の混合溶液を用いたインジェクション法による重合の模式図、ならびにインジェクション後形成される集合体の AFM 像の経時変化。右側に示すセルフソート後の AFM 像においては、上半分は分子 **1,4-Nap** が形成するロッド状超分子ポリマーに、下半分は **2,6-Nap** が形成するリング状超分子ポリマーにそれぞれコントラストを合わせている。文献 62 から引用、一部改変。

さらに、**2,6-Nap** と **1,4-Nap** の混合溶液から超分子ポリマーの重合を進めた場合、自己-非自己認識 (セルフソーティング) が起こる。**2,6-Nap** と **1,4-Nap** を良溶媒であるクロロホルム中で混合すると、高濃度条件下では、同じ分子から成るホモロゼットだけでなく、互いの分子が混ざり合ったヘテロロゼットを形成する。この溶液を貧溶媒である MCH へインジ

エクシオンすることで重合すると、速度論的に不明瞭な共凝集体を形成する（図 1-3-3c 真ん中の AFM 像参照）。この共凝集体は、時間経過とともにセルフソーティングし、**2,6-Nap**のみからなるリング構造と分子 **1,4-Nap** からなるロッド構造へと自己集合する（図 1-3-3c 右端の AFM 像参照）。

バルビツール酸π共役分子群においても、超分子多形を発現する例がいくつか報告されている。例えば相澤らは、π共役部位と長鎖アルキル部位の連結部に、エステル結合を導入した分子 **Nap-ester** が、Fiber と Sheet の二種類の超分子多形を発現することを報告した（図 1-3-4）<sup>40</sup>。時間とともに Fiber から Sheet とへの転移が進むことから、Fiber が準安定構造、Sheet 構造が最安定構造であると考えられる。Fiber はこれまでのバルビツール酸共役分子と同じく、ディスク状ロゼットの積層によって生成するのに対し、シート構造は、バルビツール酸部位と、新たに導入したエステル結合部位が水素結合することで形成される。実際に、Fiber と Sheet の赤外吸収スペクトルを測定すると、水素結合部位のピーク波長が異なることが確認できる（図 1-3-4d）。この例は、分子間相互作用の状態が変わることによって超分子多形が発現すること、そのために 1D 同士の『超分子ポリマー多形』が発現しづらいこと

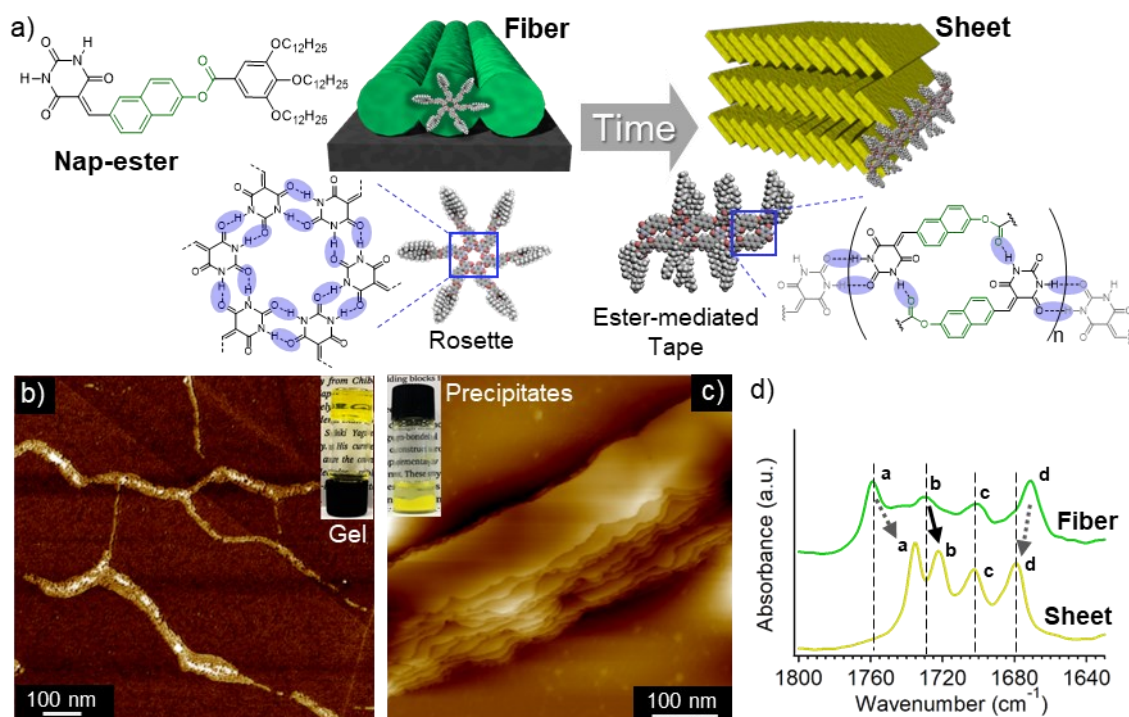
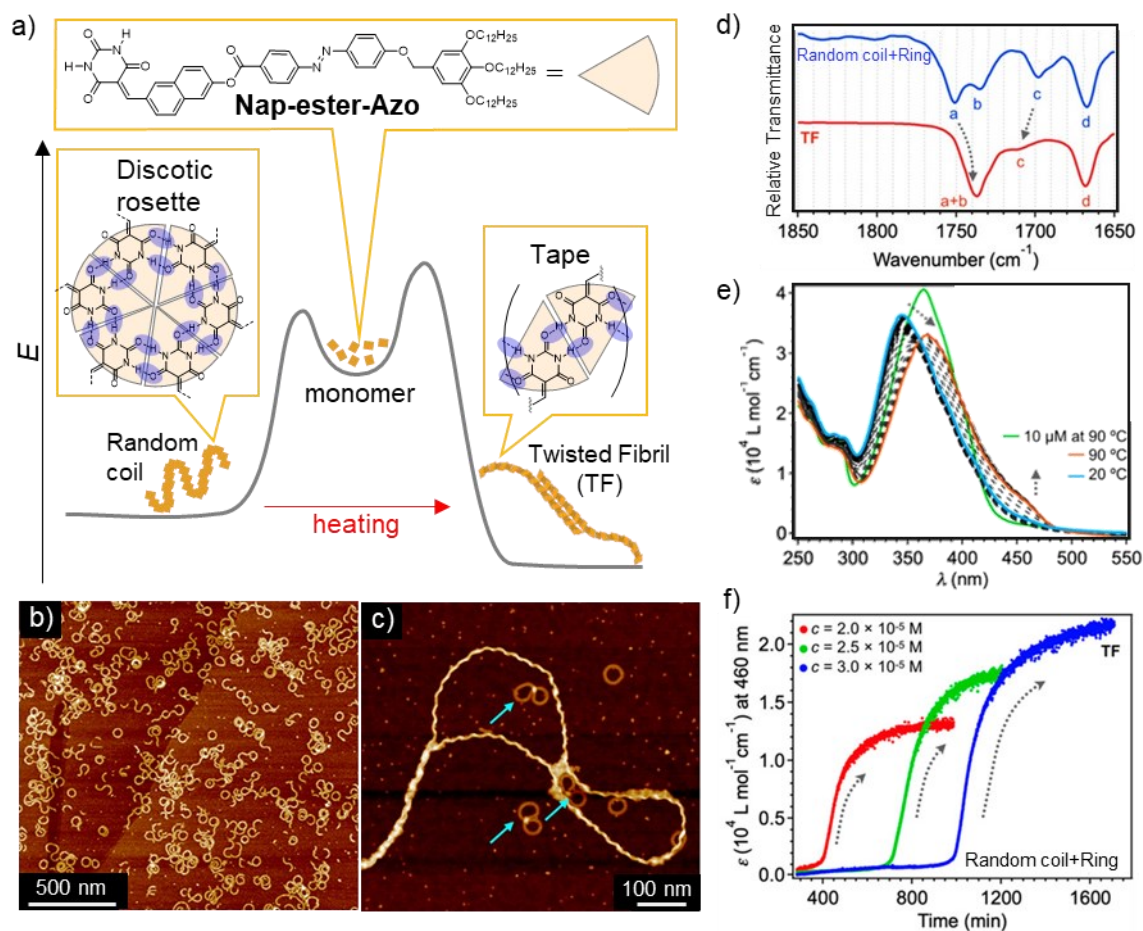


図 1-3-4 バルビツール酸π共役分子 **Nap-ester** が形成する超分子ポリマーに関する研究の概要。(a) **Nap-ester** の化学構造と、それが形成する二種類の超分子多形における水素結合の状態を示した模式図。(b) **Nap-ester** が形成する Fiber の AFM 像と、ゲル化した溶液の写真。(c) **Nap-ester** が形成する Sheet の AFM 像と、形成される沈殿物の写真。(d) **Nap-ester** が形成する Fiber と Sheet の赤外吸収 (FT-IR) スペクトル。

を端的に示している。また、ファイバーは溶媒中でネットワークを形成し、溶媒をゲル化させる (図 1-3-4b 挿入図) のに対し、シートは強い凝集力により溶媒から分離し、沈殿を形成する (図 1-3-4c 挿入図)。超分子多形が構造により異なるマクロ物性を示す一例である。

また鈴木らは、 $\pi$ 共役部位にエステル結合、ならびにアゾベンゼンを有するバルビツール酸 $\pi$ 共役分子 **Nap-ester-Azo** が、湾曲を有する **Random coil** や **Ring** に加え、ねじれた繊維状のファイバー (**Twisted Fibril**, **TF**) を生成することを報告している (図 1-3-5) <sup>46</sup>。図 1-3-5d に示す通り、**Random coil** および **Ring** の混合物と、**TF** とでは、バルビツール酸部位の FT-IR スペクトルのピーク位置が異なっており、前者はロゼットから、**TF** はテープ状の水素結合から形成されることが示唆された。**Random coil** と **Ring** を含む溶液を加熱すると、**Random coil** が消失し、**TF** へと変換される (図 1-3-5b→c)。このため、図 1-3-5a に示す通り、**Random coil** が準安定構造、**TF** が最安定構造であると考えられる。なお、**Ring** は末端を持たないため変化せず、速度論的にトラップされた状態にある。**Random coil** と **TF** はどちらも 1D 超分子ポリマーであることから、**Nap-ester-Azo** は超分子ポリマー多形を発現する分子であると言える。図 1-3-5f に示す通り、**Random coil** から **TF** への転移は、濃度が低いほど早く進む。モノマーへの解離が進みやすい低濃度ほど転移が進むという結果は、**Random coil** が一度モノマーに解離してから **TF** に再構築されている、すなわち **OFF-Pathway** 型の転移であることを示している。



**図 1-3-5** バルビツール酸π共役分子 **Nap-ester-Azo** が形成する超分子ポリマーに関する研究の概要。(a) **Nap-ester-Azo** の化学構造と、形成する二種類の超分子ポリマー多形における水素結合の状態、ならびにエネルギーランドスケープを示した模式図。(b) **Nap-ester-Azo** が形成する Random coil と Ring の AFM 像。(c) **Nap-ester-Azo** が形成する TF の AFM 像。(d) **Nap-ester-Azo** が形成する Random coil と Ring の混合物、ならびに TF の赤外吸収 (FT-IR) スペクトル。(e) **Nap-ester-Azo** の MCH 溶液 ( $c_t = 100 \mu\text{M}$  in MCH) を  $20^\circ\text{C}$  から  $90^\circ\text{C}$  に  $0.3^\circ\text{C}/\text{min}$  で加熱した際の吸収スペクトルの変化。加熱に伴い、Random coil から TF への転移が進むため、吸収スペクトルの変化は転移の進捗を示している。比較のため **Nap-ester-Azo** モノマー ( $c_t = 10 \mu\text{M}$  in MCH、 $90^\circ\text{C}$ ) の吸収スペクトルを緑線にて示す。(f) 様々な濃度 ( $c_t = 20, 25, 30 \mu\text{M}$  in MCH) の **Nap-ester-Azo** 溶液を  $65^\circ\text{C}$  で静置した際の  $460 \text{ nm}$  の吸光度の変化。図 (e) に示す通り、 $460 \text{ nm}$  の吸光度の増加は Random coil から TF への転移を示している。

#### 1-4. 本研究の目的と概要

本研究は、バルビツール酸 $\pi$ 共役分子による超分子ポリマー多形をより精密に制御することを目的とした。

第二章では、 $\pi$ 共役系を拡張し、超分子ディスク（ロゼット）間に働く $\pi$ - $\pi$ 相互作用を強め、モノマーへの解離を抑制することで、これまでほとんど例のなかった1D超分子ポリマーの多形間転移を、バルビツール酸 $\pi$ 共役分子**1**（図1-4-1）により実現する。多形間転移の過程や転移のメカニズムを構造並びに分光学的解析、さらに分子モデリングを用いて検討した結果を報告する。分子**1**は、ディスク間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用の強化により、バルビツール酸 $\pi$ 共役分子群において良溶媒として扱われてきたクロロホルム中においても、会合し超分子ポリマーを形成することがわかった。クロロホルム中、モノマーからの核形成によりらせん構造を有する1D超分子ポリマーを生成した後、数時間後には全く構造が異なる中空らせん状の1D超分子ポリマーに転移する。中空らせん状の1D超分子ポリマーは、モノマーからの核形成では生成せず、らせん繊維からの多形間転移、もしくは残存している中空らせんのシードからの伸長でしか生成しない。また、分子間相互作用を増強する非極性共溶媒を用いることで、メソスケールまで伸長した多形を得ることができた。さらに、得られたらせん繊維状と中空らせん状の2種類の超分子ポリマー多形は、構造特性のみならず分光学的特性

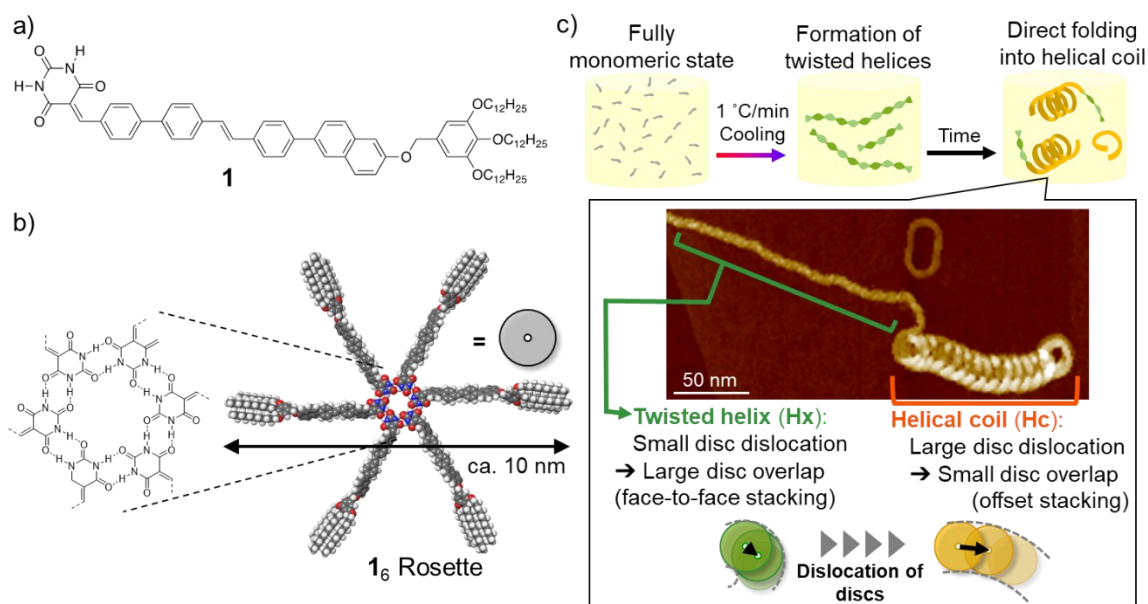


図1-4-1 第二章の検討内容の概要。(a) 分子**1**の化学構造。(b) 水素結合により形成されるバルビツール酸ロゼットの化学構造と、分子**1**が形成するロゼット(=超分子ディスク)の分子モデル。(c) 分子**1**の重合過程ならびにらせん繊維状1D超分子ポリマーから中空らせん状1D超分子ポリマーへの転移を示す模式図。

も異なっていた。さらに両構造について、分子モデリングによる構造最適化を行うことで、両多形が超分子ディスク間の積層のずれの差異によってもたらされることを明らかにした。

第三章では、速度論支配の重合法により形成されたアモルファスが、二種類の集合体にセルフソートする現象が、一つの分子で起こる系を検討した。 $\pi$ 共役系の中央部に二重結合を有し、図 1-4-2 に示す 4 種類の配座異性体が存在する分子 **2** が形成する超分子ポリマー多形について議論する。分子 **2** をインジェクション法により重合すると、速度論的に不明瞭な共凝集体を形成した後、時間経過とともに湾曲を有する環状構造と、湾曲を有さない直線状ロッド構造の二種類の超分子ポリマー多形を生成した。分子力場計算の結果、分子 **2** は配座異性に起因し、平坦なディスクと凸構造のディスクを形成することがわかった。さらに分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) 計算により、平坦なディスクが湾曲構造を、凸構造のディスクが直線構造を形成することが分かった。したがって、前者の積層により環状構造が、後者の積層により直線状ロッドが形成されることが示唆された。

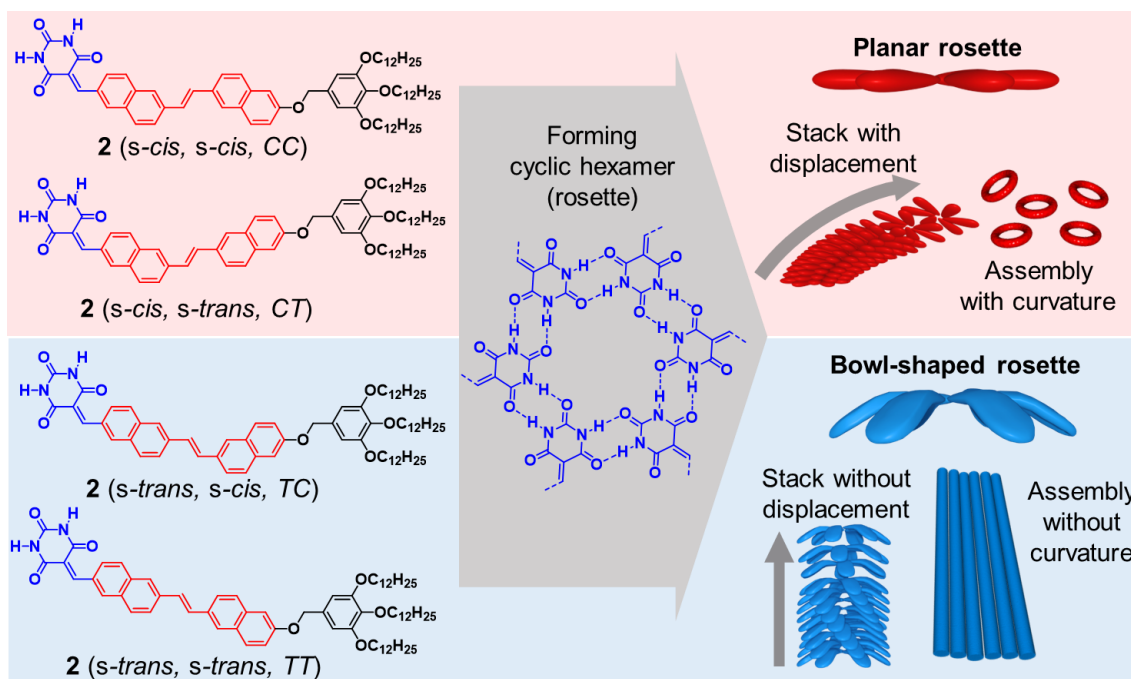


図 1-4-2 第三章の検討内容の概要。分子 **2** が形成する四種類の配座異性体の化学構造と、それらが形成するロゼット（超分子ディスク）の構造、ならびにロゼットが積層して生成する超分子ポリマー多形の模式図。

## 1-5. 実験手法 (全章共通)

### 1-5-1. 測定装置

核磁気共鳴スペクトル測定装置 ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR)

BRUKER AVANCE III-400M、JEOL JMN-ECA500 (千葉大学共用機器センター)

質量分析装置 (ESI-MS, APCI-MS)

Thermo Fisher Exactive (千葉大学共用機器センター)

紫外可視分光光度計 (UV-vis) と温度制御ユニット

JASCO V760、JASCO PTC-423L

分光蛍光光度計 (FL) と温度制御ユニット

JASCO FP-8000、JASCO ETC-815

フーリエ変換赤外分光器 (FT-IR)

JASCO FT/IR-4600

原子間力顕微鏡 (AFM)

Multinmode 8 Nanoscope V (Bruker AXS)

Multimode 8E Nanoscope VI (Bruker AXS)

発光量子収率測定装置

Hamamatsu Photonics Quantaaurus-QY C11347-01

動的光散乱測定装置 (DLS)

Malvern Zetasizer Nano

光学顕微鏡 (OM) および偏光光学顕微鏡

Olympus BX51 optical microscopy system

透過型電子顕微鏡 (TEM)

JEOL JEM-ARM200

## 1-5-2. 実験方法

### ■<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR の測定

<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR は前述の装置を用いて測定した。<sup>1</sup>H NMR の化学シフト ( $\delta$ ) は、CDCl<sub>3</sub> および THF-*d*<sub>8</sub> ではテトラメチルシラン (TMS) の 0.00 ppm のピークを、C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> では 1,2-dichloroethane の 6.00 ppm のピークをそれぞれ内部標準として、ppm で記載した。カップリングは、s (シングレット)、d (ダブルット)、dd (ダブルダブルット)、m (マルチプレット) で表記した。<sup>13</sup>C NMR の化学シフト ( $\delta$ ) は、CDCl<sub>3</sub>、DMSO-*d*<sub>6</sub>、THF-*d*<sub>8</sub> の溶媒ピークをそれぞれ 77.16、39.52、66.69 ppm として補正し、ppm で記載した。

### ■AFM による超分子ポリマーの構造観察

AFM は前述の測定装置を用い、Peak Force Tapping (ScanAsyst) mode により測定を行った。カンチレバー (SXANASYST-AIR) の設定は、ばね定数 0.4 N m<sup>-1</sup>、共振周波数 70 kHz (nominal value, Bruker, Japan) として操作を行った。測定サンプルは、劈開した高配向性熱分解グラファイト (Highly oriented pyrolytic graphite : HOPG) 基板に対し、試料溶液をマイクロピペットによって 10 mL キャストした後、1 分間スピコート (3000 rpm) し作製した。測定による画像の取り込みは NanoScope Analysis 1.40 (Bruker) により行った。

### ■吸収スペクトル、蛍光スペクトルの測定

試料溶液を光路長 1.0 cm または 1.0 mm のスクリーキャップ付き耐圧石英セルに封入し、前述の装置を用いて測定した。

### ■発光量子収率の測定

試料溶液を光路長 1.0 cm のスクリーキャップ付き耐圧石英セルに封入し、前述の装置を使用し、4.0 mW の He-Ne レーザー (633 nm) 下、非接触後方散乱 (Non-Invasive Back-Scatter, NIBS) 技術を用いて 20 °C にて測定した。

### ■TEM による超分子ポリマーの構造観察

TEM 観察は、収差補正装置と冷陰極電界放出型電子銃 (点分解能 : 0.10 nm) を装備した前述の装置を用い、加速電圧を 80 kV に、試料ホルダー内の内部圧力を 1×10<sup>-5</sup> Pa に、球面収差係数 (Cs) 値を 1~3 μm に設定し行った。

#### ■小角 X 線散乱 (SAXS) の測定

SAXS 測定は、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の放射光実験施設に設置された小角散乱ビームライン、BL-10C を用いて行った<sup>67</sup>。試料溶液を 20  $\mu\text{m}$  厚の石英ガラス製の X 線透過窓を有するステンレス製セル (光路長: 1.25 nm) に封入し、20  $^{\circ}\text{C}$  で測定を実施した。X 線波長を 1.5  $\text{\AA}$ 、試料と検出器間の距離 1029 mm (ベヘン酸銀で校正) に設定した際、検出可能な  $Q$  の範囲は 0.1~5.9  $\text{nm}^{-1}$  であった。露光時間 10 秒で 60 フレームを収集し、2 次元散乱データ (検出器: DECTRIS PILATUS3 2M) を半径方向に平均化し、1 次元散乱強度データ [ $I(Q)$  対  $Q$ ] を得た。この値を水を基準として正規化し、溶媒とセル由来のバックグラウンドを差し引くと、絶対散乱強度  $I(Q) \text{ cm}^{-1}$  が得られた。得られたデータの解析は SAXS データ処理ソフト SAngler<sup>68</sup> を用いて行った。

#### ■量子化学計算

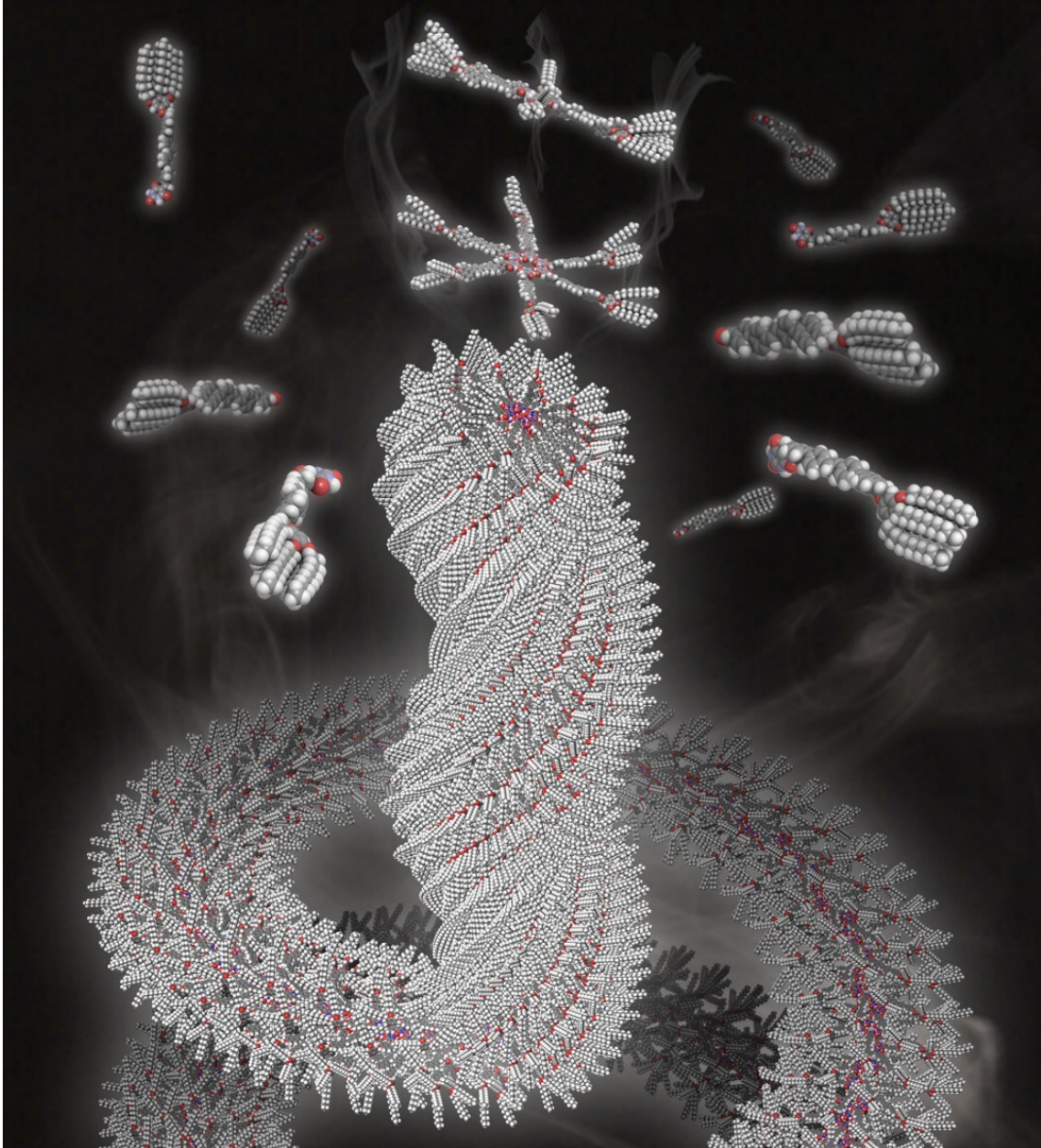
化合物の双極子モーメントを計算するために、CAM-B3LYP を汎関数とし、6-31+G(d,p) を基底関数とした密度汎関数理論 (Density Functional Theory, DFT) 計算を行って分子の構造最適化を行った。

#### 1-5-3. 試薬・化合物

合成及び測定ともに、すべての試薬は購入したものを精製することなくそのまま用いた。不活性雰囲気下の反応は全て窒素雰囲気下で行い、脱水溶媒を使用した。スペクトル測定においては、分光分析用の溶媒を使用した。

## 第2章

$\pi$ 共役系を拡張し、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用を強めたディスク状分子の積層により生成される超分子ポリマーの示す多形現象ならびに多形間転移の解析



## 2-1. 本章における背景と課題

我々は、A→B 転移を伴う超分子ポリマー多形、特にメゾ〜マクロ領域で起こる多形間転移が、超分子ポリマーに新たな刺激応答特性を付与すると考えた。なかでも一次元 (1D) 構造は異方性を持ち、特にらせん構造は異方性に加えその長距離秩序構造に由来する特異な機能を有することが知られている。従って、1D 構造間、さらには異なるらせん構造間の超分子ポリマー多形 (例えば多形体 A と B) が達成でき、加えてこの多形間転移 (A→B) が特定の条件で起これば、共有結合性高分子にはない新しい刺激応答性や環境適応性を示す超分子ポリマーとなり得る。この目的を達成するためには、メゾスケール (数ナノメートルからマイクロメートル) の十分な長さを持つ 1D 超分子ポリマー鎖に対して、A→B 多形間転移が「モノマーの解離を伴わず直接起こる」必要がある。モノマーの解離を伴ってしまうと、多形体 A から解離したポリマーが別のところで核形成し多形体 B となる過程で、鎖長が短縮される可能性があるためである。しかしながら序論にて述べた通り、1D 構造間の超分子ポリマー多形の例がそもそも希少であるうえ、それらがモノマーへの解離を伴わず直接転移する例は未だ報告がない。

上記の新規超分子ポリマーを実現するための戦略として、超分子ディスクであるロゼット間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用を強めることで、モノマーへの解離を抑制しつつ、超分子ポリマー多形間で転移させることができるのではないかと考えた。そこで当該研究グループでこれまでに検討されてきたバルビツール酸 $\pi$ 共役分子の中で最大の $\pi$ 共役系を有する分子 **1** (図 1-4-1a) を検討した。分子 **1** は、序論にて紹介した 2,6-ジフェニルナフタレンを導入した分子 **DPN**<sup>63,69</sup> (図 1-3-2a) を基に設計している。**DPN** は、並進方向および回転方向の変位を伴うロゼットの積層によって内在的な曲率を生じ、らせん状に折りたたまれた超分子ポリマーを形成する<sup>62,70</sup>。しかし、分子間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用を強めることを目的として、**DPN** の $\pi$ 共役部位をナフタレンからアントラセンに置き換えた分子 **DPA** (図 1-3-2c) からは、曲率を有する超分子ポリマーは得られなかった<sup>64</sup>。そこで、 $\pi$ 共役部位としてスチルベン基を用い、さらにフェニル基の1つをナフチル基で置換して $\pi$ 共役系をさらに拡張することで、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用を強めた分子 **1** の構造とした。

## 2-2. クロロホルム中における分子 1 の会合挙動：二種類の超分子ポリマー多形の生成

分子 1 は、六量体からなる超分子ディスク（ロゼット）を形成し、このロゼットが積層することで超分子重合が進行する。拡張した  $\pi$  共役系を有する分子 1 は、ロゼット間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用が非常に強いため、通常分子を溶解しモノマー化する良溶媒であるクロロホルム中でも自己集合することが分かった。

化合物 1 は、2-10 項に示すスキーム 2-1 に従って合成し、その後エタノールから再結晶した。エタノールからの再結晶により得られた分子 1 の結晶性固体を、高配向性熱分解グラファイト（HOPG）基板にキャストし、固体表面を AFM を用いて観察すると、ラメラ様の構造が観察された（図 2-2-1）。ラメラ構造は、バルビツール酸部位のテープ状水素結合パターンの形成を示唆している<sup>46,69,71-73</sup>。またこの強固な構造のため、結晶性固体は、良溶媒とされるクロロホルム<sup>74</sup>に室温では溶解しなかった。

分子 1 の結晶性固体は、クロロホルムの沸点（61.2 °C）より少し高い温度（65 °C）で加熱することにより、モノマーの総濃度  $c_t = 300 \mu\text{M}$  でクロロホルム中に均一に溶解させることができた。溶解後、1 °C/min の速度で 20 °C まで冷却した際の吸収スペクトルの変化を測定すると、冷却に伴い分子 1 の吸収極大が 424 nm から 406 nm へ短波長シフトしていることがわかった（図 2-2-2a、黒破線から青実線）。

この溶液を HOPG 基板上にスピコートし AFM により観察したところ、環状構造（トロイド）に加え、らせん構造が多数観察された（図 2-2-3a）。これらのらせん（Helix）状の構造から、このらせん状超分子ポリマーを以後 **Hx** と称する。前述の **DPN** 分子は、炭化水素溶媒中で湾曲した超分子ポリマーを与える<sup>63,69</sup>が、分子 1 と同様にクロロホルムに溶解しても、ごく少量の環状構造とアモルファス構造しか得られなかった（図 2-2-3b）。この結果は、分子 1 が **DPN** 分子と比べ強い会合力（超分子重合能）を有することを示している。

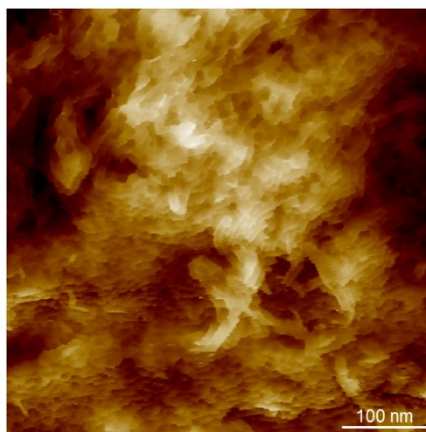


図 2-2-1 分子 1 の結晶性固体の表面の AFM 観察像。

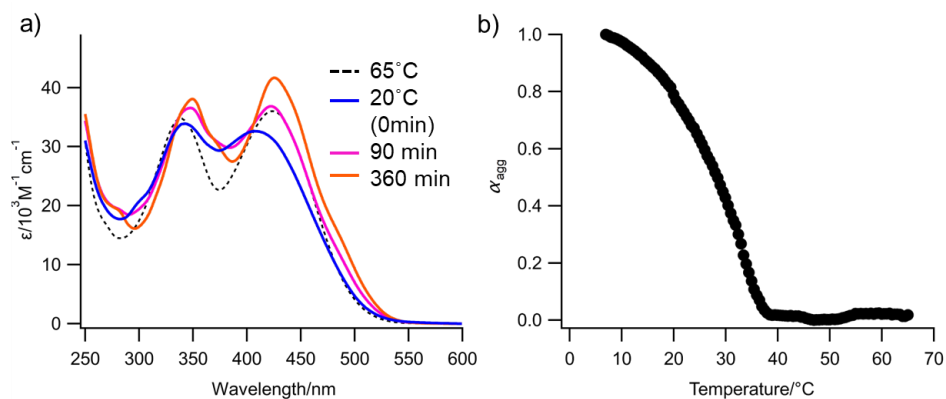


図 2-2-2 (a) 分子 1 の 300  $\mu\text{M}$  クロロホルム溶液を、65  $^{\circ}\text{C}$  から 1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で冷却し、その後 20  $^{\circ}\text{C}$  にて静置した際の吸収スペクトル変化。(b) 分子 1 の 300  $\mu\text{M}$  クロロホルム溶液を、65  $^{\circ}\text{C}$  から 1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で冷却した際の冷却曲線。 $\alpha_{agg}$  は、376 nm における吸収スペクトル変化から算出した。

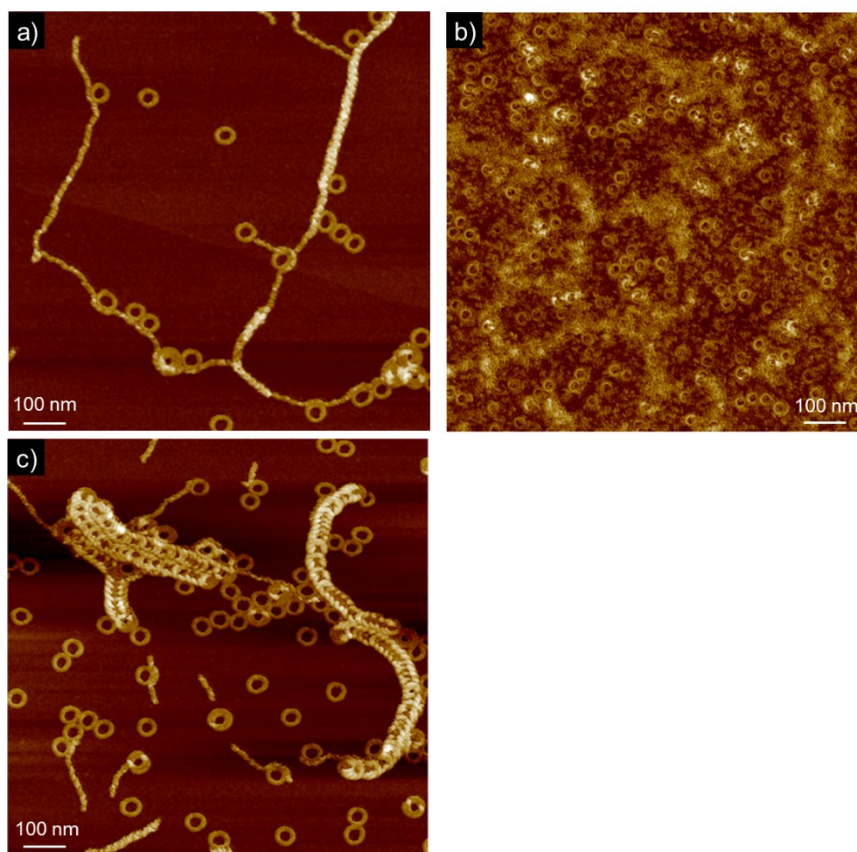


図 2-2-3 (a) 分子 1 のクロロホルム溶液 ( $c_t = 300 \mu\text{M}$ ) を、65  $^{\circ}\text{C}$  から 1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で冷却した直後の溶液に含まれる集合体の AFM 像。(b) DPN 分子のクロロホルム溶液 ( $c_t = 300 \mu\text{M}$ ) に含まれる集合体の AFM 像。(c) (a) の溶液を 20  $^{\circ}\text{C}$  にて静置し 90 分後の溶液に含まれる集合体の AFM 像。

分子 **1** のクロロホルム溶液を冷却後、20 °C で静置すると、数時間かけて吸収スペクトルが徐々に長波長側にシフトし、吸光度が増大した (図 2-2-2a)。20 °C に冷却してから 90 分後の溶液をサンプリングし、AFM で観察したところ、トロイドには変化がなかったが、**Hx** の数が著しく減少し、代わりにコイル状に螺旋を描いた中空らせん構造が生じていた (図 2-2-3c)。以後、このような中空らせん構造 (Helicoid) を有する超分子ポリマーを **Hc** と称する。トロイドの形成は、当該グループのバルビツール酸を基軸とした湾曲超分子ポリマー研究においてはよく見られる現象であり、超分子重合の初期段階における速度論的トラップの結果、安定な閉環生成物が生成すると考えている<sup>62,70,75</sup>。

ここまでの結果は、分子 **1** の単量体から **Hc** が直接形成されることはなく、**Hx** の速度論的形成が先行することを示している。そこで熱力学的に安定な集合体であると考えられる **Hc** について、濃度依存性を確認することでその熱力学的安定性を評価した。**Hc** とトロイドを含むクロロホルム溶液 ( $c_t = 500 \mu\text{M}$ ) を  $50 \mu\text{M}$  に希釈すると、動的光散乱 (DLS) 測定における平均流体力学的直径 ( $D_h$ ) は 53.6 nm から約 2 nm に減少し (図 2-2-4)、集合体がモノマー状態に解離したことが示唆された。

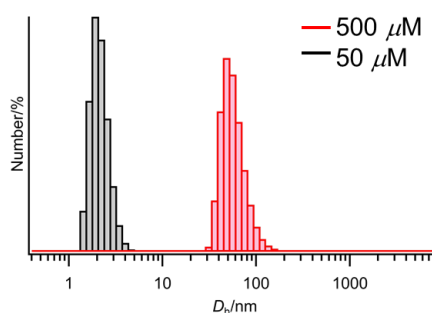


図 2-2-4 分子 **1** のクロロホルム溶液 ( $50 \mu\text{M} \cdot 500 \mu\text{M}$ ) の DLS 測定結果。

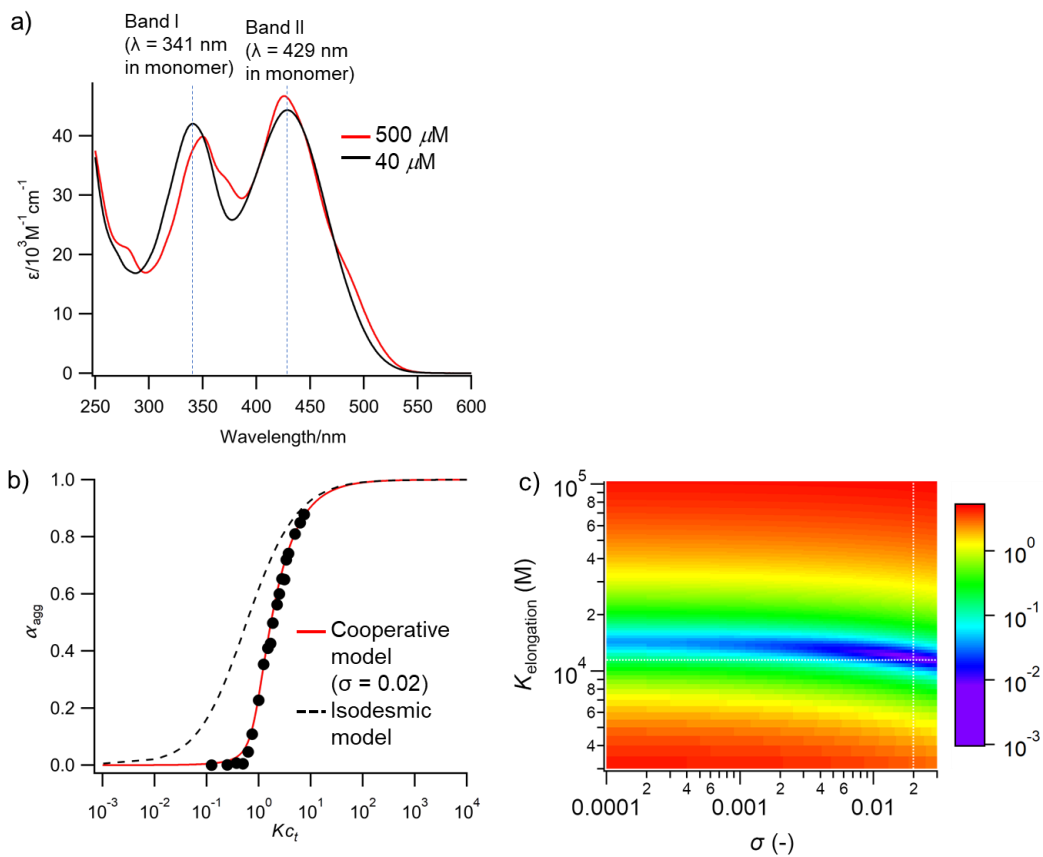
この希釈に伴う分子 **1** のモノマーへの解離は、吸収スペクトルの変化からも追跡可能である。希釈に伴い、 $\pi$ 共役発色団間の電子的相互作用に関連する $\lambda = 373$  および  $488 \text{ nm}$  付近の吸収の肩が、 $c_t = 40 \mu\text{M}$  で消失した (図 2-2-5a)。この濃度に依存した吸収スペクトルの変化を、分子 **1** のクロロホルム中での会合挙動の解析に用いた。 $600 \mu\text{M}$  のクロロホルムを連続的に  $10 \mu\text{M}$  まで希釈し、各希釈濃度での吸収スペクトルを測定し、得られた吸収スペクトルから会合度 ( $\alpha_{\text{agg}}$ ) を算出した。図 2-2-5 (a) に示した通り、分子 **1** の吸収スペクトルは、希釈に伴い、長波長側の band II が減少し、短波長側の band I が増加するとともに短波長側にシフトする。そこで、 $40 \mu\text{M}$  における両バンドのピークトップ ( $\lambda = 429 \text{ nm}$  および  $341$

nm)におけるモル吸光係数 ( $\epsilon$ ) を指標とし、以下の式 2-2-1 により会合度 ( $\alpha_{agg}$ ) の濃度依存性を概算した。

$$\alpha_{agg} = \frac{\epsilon_{429}/\epsilon_{341}(c) - \epsilon_{429}/\epsilon_{341}(mon)}{\epsilon_{429}/\epsilon_{341}(agg) - \epsilon_{429}/\epsilon_{341}(mon)} \quad (\text{式 2-2-1})$$

式 2-1-1 において、 $\epsilon_{429}/\epsilon_{341}(agg)$  と  $\epsilon_{429}/\epsilon_{341}(mon)$  は測定によって得られた  $\epsilon_{429}/\epsilon_{341}$  の最大値と最小値であり、それぞれ会合状態の値とモノマー状態の値を示している。また、 $\epsilon_{429}/\epsilon_{341}(c)$  は任意の濃度  $c$  における  $\epsilon_{429}/\epsilon_{341}$  の値を示している。

図 2-2-5b に示す通り、 $\alpha_{agg}$  を  $Kc_1$  ( $K$  は平衡定数) に対してプロットすると、分子 **1** は濃度の増加に伴い協働的に会合し、会合を開始する臨界濃度は  $40 \mu\text{M}$  付近であることが分かった。この結果は、分子 **1** の重合が核生成-伸長モデルにより進行することを裏付けている。核形成-伸長モデルは、モノマーが超分子ポリマーの核を形成する核形成過程と、生成した核から成長していく伸長過程において、それぞれの平衡定数を  $K_{nucleation}$ 、 $K_{elongation}$  とした際、 $K_{nucleation} < K_{elongation}$  となるモデル、つまり核形成に比べて伸長が有意に早いとするモデルである<sup>76,77</sup>。これに対し、モノマーから超分子ポリマーへと成長する過程の平衡定数がすべて等しい、すなわち  $K_{nucleation} = K_{elongation}$  となるのがアイソデスミックモデルである。図 2-2-5b に示す通り、 $\alpha_{agg}$  の遷移曲線はアイソデスミックモデルよりも核形成-伸長モデルでより良く近似することができた(近似式の詳細は 2-11-1 項に詳述した)。 $K_{nucleation}/K_{elongation}$  で定義される協働性因子  $\sigma$  は  $0.02$ 、 $K_{elongation}$  は  $11,500 \text{ M}^{-1}$  と算出され、さらにこの結果から  $K_{nucleation}$  は  $229 \text{ M}^{-1}$  と概算された。 $\sigma$  と  $K_{elongation}$  の値は、クロロホルム中で高い超分子重合能を示すペリレンビスイミド 3 分子を有するロゼット<sup>78</sup> と同等の値であった。



**図 2-2-5** (a) 分子 **1** のクロロホルム溶液の希釈に伴う吸収スペクトル変化。(b) 分子 **1** の希釈に伴う吸収スペクトル変化から算出した、分子 **1** の濃度変化に伴う会合度  $\alpha_{\text{agg}}$  の変化。赤線は核形成-伸長モデルで近似した結果、黒破線はアイソデスミックモデルで近似した結果をそれぞれ示す。(c) (b) に示したプロットを核形成-伸長モデルに近似して得られた残差平方和 (Residual sum of square、RSS) の等高線プロット。RSS の最小値は白い破線が交差する箇所 ( $\text{RSS} = 7.96 \times 10^{-3}$ ) であり、 $K_{\text{elongation}}$  は  $11,500 \text{ M}^{-1}$ 、 $\sigma$  は  $0.0199$  と推定された。

### 2-3. 準安定ならせんから安定なヘリコイドへの直接転移

クロロホルム中で観察された **Hx** から **Hc** への転移について、クロロホルム/メチルシクロヘキサン (MCH) 混合溶媒中でより詳細な解析を行った。クロロホルム中では 1 時間程度で転移が進む一方、クロロホルム/MCH 混合溶媒中では転移速度が低下するため、**Hx** と **Hc** の巨視的な物性の違いを評価でき、さらに転移の過程を観察することで、**Hx**→**Hc** 転移がモノマーの解離や核形成を伴わない直接的ならせん→らせん転移であることを確認できた。

貧溶媒である MCH を 30% 加え、溶媒組成をクロロホルム/MCH=70/30 とすると、分子 **1** の結晶性粒子は高温でも溶解しなかった。そこで、集合体が形成されているクロロホルム溶液 ( $c_1 = 500 \mu\text{M}$ ) を蒸発乾固させて得た薄膜に、クロロホルム/MCH 混合溶媒を添加することで、目的の濃度の溶液を得た。なお、蒸発乾固前のクロロホルム溶液には、図 2-2-3c に示す通り、トロイドと **Hc** が含まれている。前述の手法にて分子 **1** の  $50 \mu\text{M}$  クロロホルム/MCH=70/30 溶液を作成し、耐圧石英セルに入れ、スクリュウキャップにより封じ、 $100^\circ\text{C}$  まで加熱した。この溶液を攪拌せずに  $25^\circ\text{C}$  まで  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  で冷却すると、セル壁にフィルム状の物質が付着した (図 2-3-1a)。この溶液を HOPG 基板にキャストし AFM にて観察すると、**Hx** のみが観察された。冷却に伴い、クロロホルム溶液中で冷却した場合と同様に、分子 **1** の吸収極大は  $416 \text{ nm}$  から  $389 \text{ nm}$  へシフトしており、この短波長シフトは **Hx** の形成に起因すると考えられる。この溶液をセルに入れたまま、一週間  $25^\circ\text{C}$  にて静置したところ、クロロホルムが 70 % 含まれている溶媒中であつたにもかかわらず、外観上も変化がないばかりか (図 2-3-1a→b)、吸収スペクトルにも変化がなく (図 2-3-2)、全く転移が進んでいないことが分かった。しかし、溶液をピペッティングにより攪拌し、セル壁に付着した膜を溶液中に分散すると、**Hc** への転移が進行することが分かった。このため、溶液相中の **Hx** はセル壁に吸着した **Hx** と吸着平衡にある可能性が高く、吸着によって安定化されるために **Hc** への転移が進行しなかったと推測される (図 2-3-1c の挿入図)。

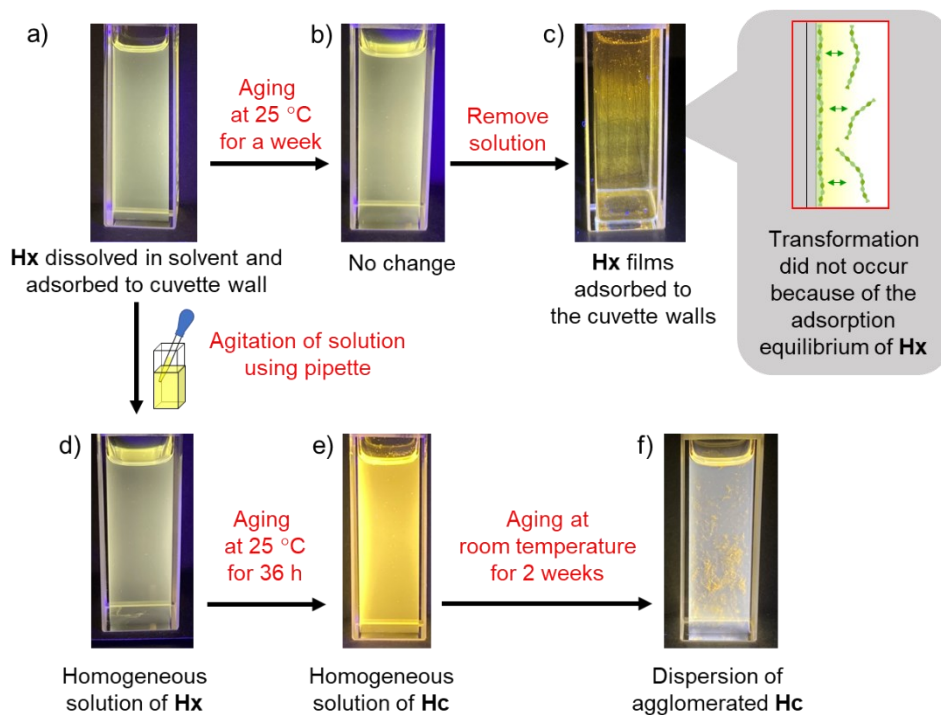


図 2-3-1 分子 1 の溶液 (50  $\mu\text{M}$ 、クロロホルム/MCH=70/30) の経時変化。写真はいずれも 395 nm の UV ランプ照射下で撮影した。(a) 100  $^{\circ}\text{C}$  から 1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で冷却直後の溶液。(b) (a) を 25  $^{\circ}\text{C}$  で 1 週間放置した後の溶液。(c) (b) から内部の溶液を取り除いた後の石英セル。(d) (a) をピペッティングにより均一にした後の溶液。(e) (d) を 25  $^{\circ}\text{C}$  で 36 時間静置した後の溶液。(f) (e) を室温で 2 週間静置した後の溶液。

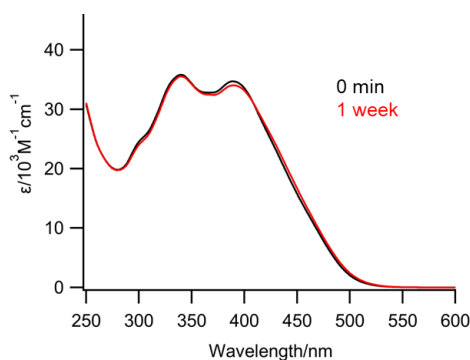


図 2-3-2 分子 1 のクロロホルム/MCH = 70/30 溶液 ( $c_t = 50 \mu\text{M}$ ) の吸収スペクトル変化。黒線：100  $^{\circ}\text{C}$  から 25  $^{\circ}\text{C}$  まで 1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  にて冷却直後のスペクトル、赤線：一週間 25  $^{\circ}\text{C}$  にて静置後のスペクトル。

セル内壁に付着した前述の薄膜の特徴を調べるため、溶液相をセルから取り除くと、薄膜は UV 照射で黄色く発光することがわかった (図 2-3-1c)。このセルに MCH を 1 mL 程度加えてピペッティングすることで、壁に付着したフィルムを剥離させ分散させたのち、溶液を

HOPG 基板にスピコートした。このサンプルを AFM にて観察したところ、バンドル化した **Hx** が観察された (図 2-3-3a)。さらに、フィルムを含む溶液を乾燥させて偏光顕微鏡で観察すると、強い複屈折が観察された (図 2-3-3c)。これらの結果から、**Hx** は異方的に配列しやすいと言える。

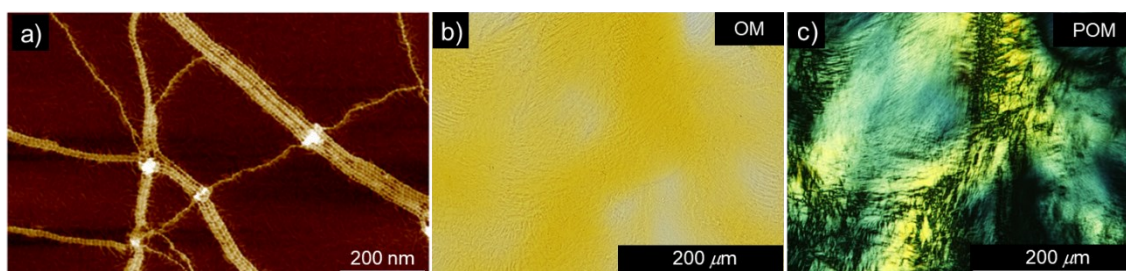


図 2-3-3 セル壁に付着した **Hx** の (a) AFM 像、(b) 光学顕微鏡像、(c) 偏光顕微鏡像。

冷却過程における **Hx** のセル壁への付着は、冷却時の対流によって引き起こされると考えられる<sup>79</sup>。分子 **1** ( $c_1 = 20 \mu\text{M}$ ) の冷却にともなう 415 nm の吸収スペクトル変化から作成した凝集度曲線を図 2-3-4 に示す。攪拌しながら冷却した場合は、セル内での対流が発生しないため、41 °C 付近から凝集度が急激に増加し、核形成－伸長モデルに合致する凝集曲線が得られた。またこの際、セル壁への膜形成は確認されなかった。対照的に、攪拌せずに冷却した場合、核形成温度が低くなったとともに、凝集曲線が緩やかなシグモイド状になり、核生成が明らかに抑制されていた。攪拌なしの凝集曲線には、**Hx** の吸着に起因するアーティファクトが含まれている可能性がある。

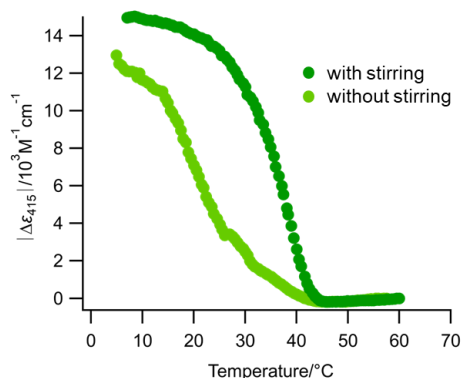


図 2-3-4 クロロホルム/MCH=50/50 混合溶媒中、600rpm で攪拌した場合 (濃い緑) と攪拌しなかった場合 (薄い緑) の分子 **1** ( $c_1 = 20 \mu\text{M}$ ) の冷却曲線。冷却曲線は、415 nm でのモル吸光係数 ( $\epsilon_{415}$ ) の変化を温度の関数としてプロットすることによって得た。冷却速度は 1°C/min であった。いずれの場合も、冷却後に **Hx** が得られた。

上記の結果を受けて、分子 **1** の 50  $\mu\text{M}$  クロロホルム/MCH=70/30 溶液を 100  $^{\circ}\text{C}$  から 1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で冷却後、溶液をピペッティングすることで、壁に貼り付いた **Hx** からなるフィルムを剥離し溶液中に分散させ、均一な溶液とした (図 2-3-1a→d)。この溶液を 25  $^{\circ}\text{C}$  で静置すると、時間経過とともに UV 照射時に黄色の発光を強く示すようになった (図 2-3-1d→e)。さらにこの溶液を室温で 2 週間静置すると、沈殿物の浮遊が肉眼ではっきり観察されるようになった (図 2-3-1f)。この沈殿物を AFM で観察したところ、**Hc** が凝集したものであることが分かった (図 2-3-5a)。この **Hc** からなる沈殿物は、**Hx** がバンドル化して形成されたフィルムとは異なり、偏光顕微鏡において複屈折を示さず (図 2-3-5c)、異方性のない凝集物であることが示唆された。つまり、図 2-3-1d に示す均一な **Hx** 溶液から、**Hc** への転移が起きたのち、**Hc** が凝集して沈殿したと推察される。**Hx** と **Hc** の相分離挙動が対照的であることは、両者の階層的組織化挙動や形成過程が異なることを示唆している。

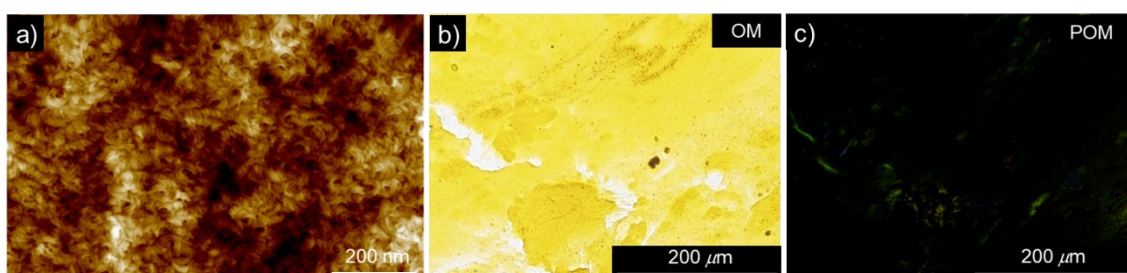
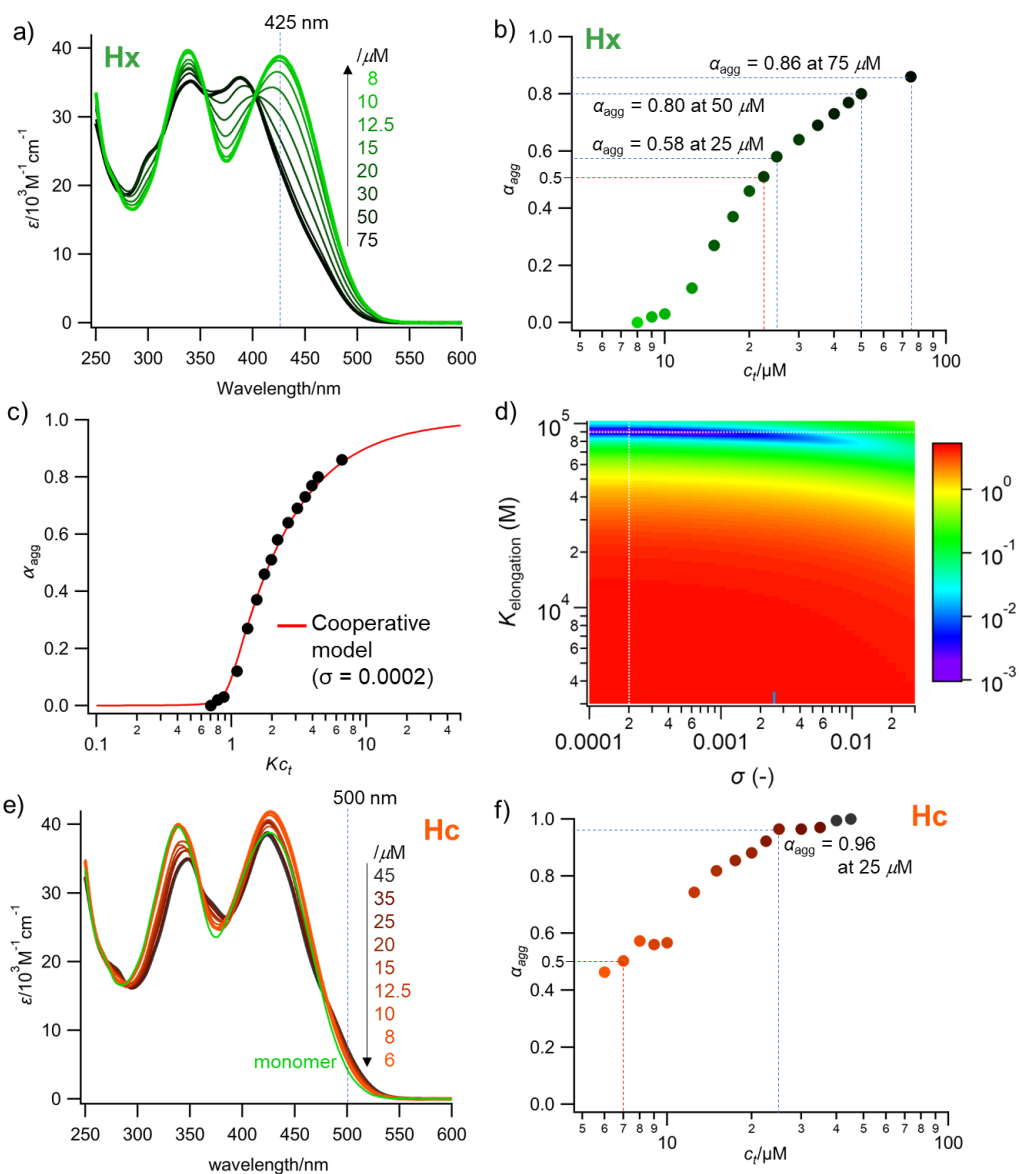


図 2-3-5 沈殿した **Hc** の凝集体の (a) AFM 像、(b) 光学顕微鏡像、(c) 偏光顕微鏡像。

**Hx** と **Hc** の熱力学的安定性を比較する目的で、クロロホルム/MCH=70/30 混合溶媒中で、両多形の濃度変化にもなう吸収スペクトル変化を測定した。**Hx** 溶液は、 $c_t = 50 \mu\text{M}$  の溶液を 100  $^{\circ}\text{C}$  から 20  $^{\circ}\text{C}$  まで 1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で冷却することで作成した。**Hx** の場合、希釈に伴い 425 nm の吸光度が増加し、モノマー化が進行していることが確認された (図 2-3-6a)。**Hx** 溶液を  $c_t = 10 \mu\text{M}$  まで希釈したところでスペクトル変化が起こらなくなり、完全にモノマーにまで解離したことが示唆された。なお、**Hx** の希釈による吸収スペクトル測定中に、転移が起こることを避けるために、転移が 36 時間で進む 25  $^{\circ}\text{C}$  (図 2-3-1d→e) よりもさらに 5  $^{\circ}\text{C}$  低い 20  $^{\circ}\text{C}$  で行い、150 分の実験の間、**Hx** から **Hc** へ転移はほとんど進行していないことを確認している (後の項で詳述する: 図 2-3-12 参照)。**Hc** 溶液は、**Hx** 溶液を 25  $^{\circ}\text{C}$  で 1 週間放置し **Hc** に転移させたものを用いた。**Hc** 溶液の希釈に伴う吸収スペクトルの変化は、**Hx** と比べより穏やかであった (図 2-3-6e)。これは、**Hc** の吸収スペクトルが、クロロホルムが多い溶媒中ではモノマーの吸収スペクトルとよく類似していることに加え、 $c_t = 10 \mu\text{M}$  となるまで希釈しても **Hc** がモノマー状態に完全には解離しなかったためと考えられる。



**図 2-3-6** (a)クロロホルム/MCH=70/30 の溶液を希釈した際の **Hx** の吸収スペクトル変化。  
 (b) **Hx** の希釈に伴う会合度  $\alpha_{agg}$  ((c) に示すフィッティングにより推定) の変化。(c) **Hx** の希釈に伴う 425 nm の吸光度の変化から算出した、**Hx** の濃度に伴う  $\alpha_{agg}$  の変化。(d) (c) に示したプロットを核形成-伸長モデルにフィッティングして得られた残差平方和 (RSS) の等高線プロット。最小値は白い破線が交差する箇所 ( $RSS = 1.84 \times 10^{-3}$ ) にあり、この結果から  $K_{elongation}$  は  $90000 \text{ M}^{-1}$ 、 $\sigma$  は 0.0002 と推定された。(e) 別の **Hx** 溶液 (クロロホルム/MCH=70/30、 $c_i = 50 \mu\text{M}$ ) を 1 週間静置することで得た **Hc** 溶液を希釈した際の吸収スペクトル変化。**Hc** は  $6 \mu\text{M}$  に希釈してもモノマーまで解離しなかったため、(a) に示す  $8 \mu\text{M}$  で測定した **Hx** の吸収スペクトルをモノマーの吸収スペクトルとして、比較のために緑線で示した。(f) **Hc** の希釈に伴う  $\alpha_{agg}$  ( $500 \text{ nm}$  の吸光度の変化から推定) の変化。

**Hx**、**Hc** の吸収スペクトル変化から推定される $\alpha_{agg}$ を $c_t$ に対してプロットした図を図 2-3-6b, f にそれぞれ示す。なお、この溶媒条件（クロロホルム/MCH = 70/30）で **Hx** のみを含む高濃度溶液を調製することは不可能であったため（この理由は後の項で詳述する）、**Hx** の凝集度（ $\alpha_{agg}$ ）は、協同的な  $K_{nucleation}/K_{elongation}$  モデル<sup>76,77</sup>（ $\sigma = 0.0002$ 、 $K_{elongation} = 90000 \text{ M}^{-1}$ 、 $K_{nucleation} = 18 \text{ M}^{-1}$ 、図 2-3-6c,d 参照）を用いた転移曲線のフィッティング解析により推定した。全モノマー濃度のうち半分がモノマー化する濃度、すなわち $\alpha_{agg} = 0.5$ のときの $c_t$ を比較すると、**Hx** では $c_t = 22.5 \mu\text{M}$ であったのに対し、**Hc** では $c_t = 7 \mu\text{M}$ であった（図 2-3-6b,f）。この結果は、**Hc** が **Hx** よりも熱力学的に安定であることを明確に示している。

**Hx** から **Hc** への転移（図 2-3-1d→e）に伴う吸収スペクトル変化を図 2-3-7a に示す。36 時間かけて長波長側の吸収ピークが 390 nm から 422 nm へシフトしており、**Hx** の **Hc** への定量的な変換が示唆される。また蛍光スペクトルも変化しており、**Hc** への転移が進むにつれ発光強度が 2~3 倍程度まで増加し、発光極大が 593 nm から 598 nm へわずかに長波長シフトした（図 2-3-7b）。興味深いことに、**Hx**→**Hc** 転移の速度は、溶液の濃度を半分（25  $\mu\text{M}$ ）に希釈してもほとんど変化しなかった。転移曲線は一次反応で近似でき（図 2-3-7a 右上の挿入図）、速度定数は $c_t = 50 \mu\text{M}$  で  $k = 0.073 \text{ h}^{-1}$ 、 $c_t = 25 \mu\text{M}$  で  $0.069 \text{ h}^{-1}$  と算出され、希釈前後で速度定数はほとんど変化しないことが確認された。なお、 $c_t = 50 \mu\text{M}$  から 25  $\mu\text{M}$  の希釈によって、**Hx** の凝集度（ $\alpha_{agg}$ ）は 0.80 から 0.58 に減少するが（図 2-3-6b 参照）、 $c_t = 25 \mu\text{M}$  における **Hc** の $\alpha_{agg}$  が 0.96 である（図 2-3-6f 参照）にもかかわらず、得られた遊離モノマーは **Hc** を形成していないことがこの結果から示唆される。

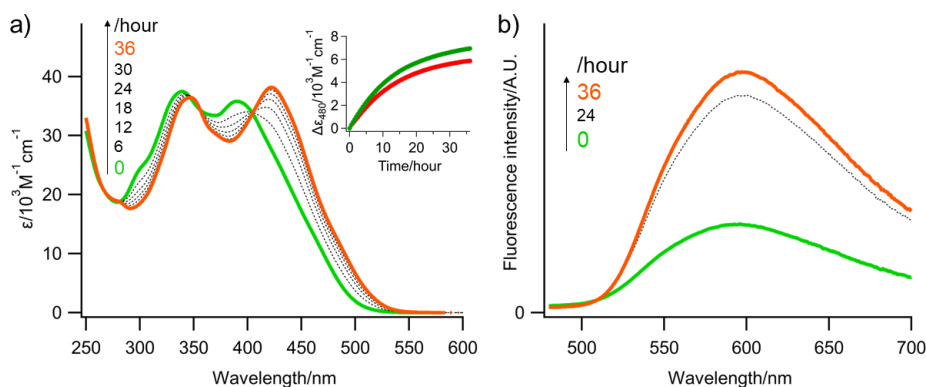


図 2-3-7 (a) **Hx** 溶液（ $c_t = 50 \mu\text{M}$ 、クロロホルム/MCH = 70/30、100 °Cまで加熱後 1 °C/min で冷却し作製）を 25 °Cで静置した際の吸収スペクトルの経時変化。右上の挿入図：**Hx** 溶液の 480 nm におけるモル吸光係数の変化。緑：50  $\mu\text{M}$ 、赤：25  $\mu\text{M}$ 。(b) (a) と同じ溶液の蛍光スペクトル変化。励起波長は (a) に示す吸収スペクトル変化における等吸収点である 402 nm とした。

**Hx**→**Hc** 転移の速度が分子 **1** の濃度に依存しないという結果は、**Hx**→**Hc** 転移はモノマーへの解離を伴うことなく、直接起きていることを示している<sup>80-82</sup>。**Hx** から **Hc** への転移が進行途中の溶液を HOPG 基板にスピコートし、AFM で観察したところ、**Hx** から **Hc** への直接的な構造転移を明確に示す観察像が得られた。図 2-3-8 は、25 °C で静置し始めてから 7 時間後の溶液に含まれる集合体の AFM 像である。図 2-3-9、2-3-10 に示した画像も含め、すべての画像で、**Hx** と **Hc** が連結した異種構造が融合した“キメラ”状のブロックコポリマー構造が捉えられている。**Hx** と **Hc** の接合点における高さ解析(図 2-3-8a 右上の挿入図)の結果から、接合部において繊維の高さが急激に変化することが確認された。確認できたすべてのキメラ構造は **Hc-Hx-Hc** トリブロック(図 2-3-8f、2-3-10a) または **Hx-Hc** ジブロック構造のいずれかであり、**Hx-Hc-Hx** のようなトリブロック構造や、**Hc** ブロックが **Hx** ブロックの間に挟まれたマルチブロック構造は見つけることができなかった。

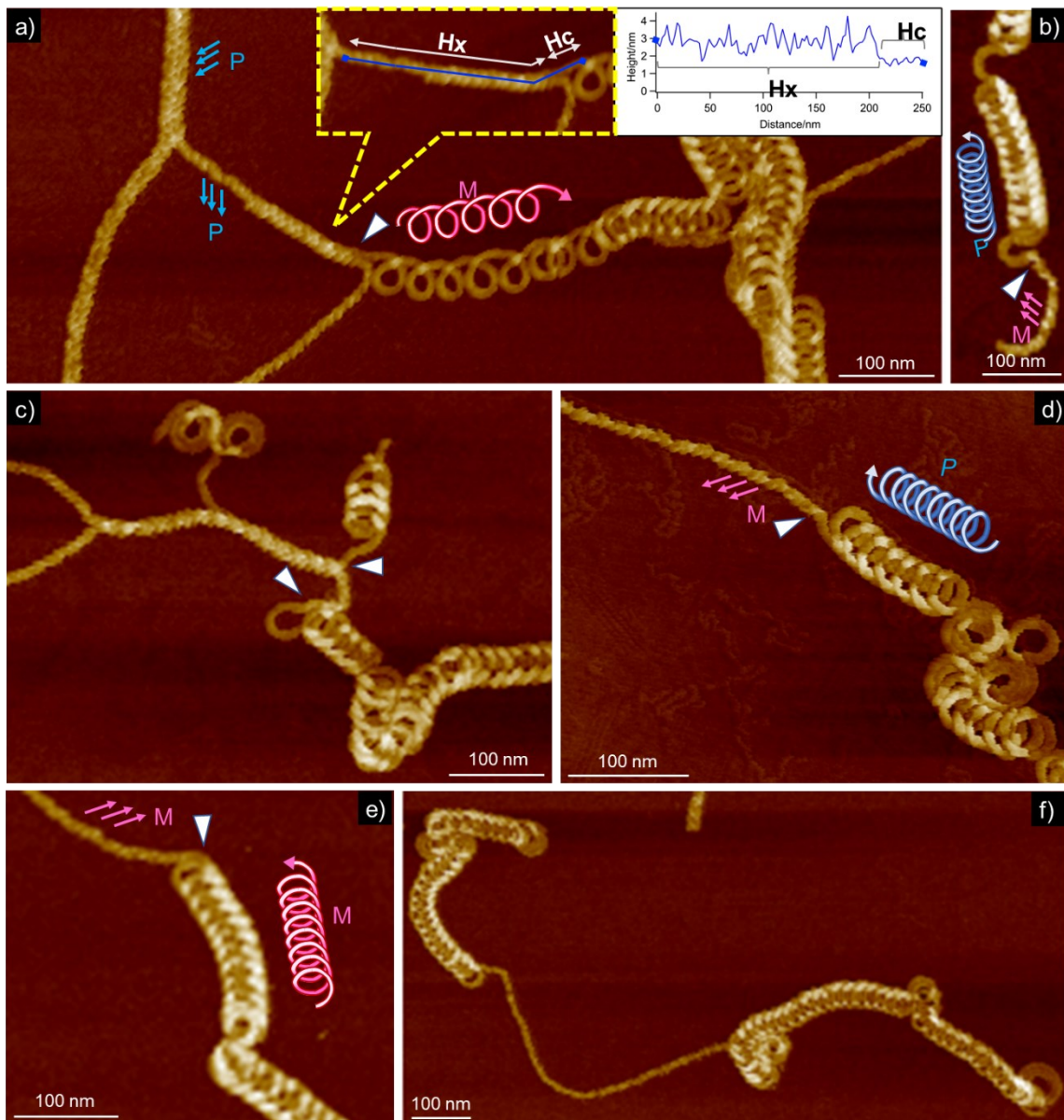


図 2-3-8 (a-e) **Hx** から **Hc** への転移中に観察されたキメラブロック構造の AFM 像。 **Hx** 溶液を 25 °C で 7 時間静置後の溶液からサンプリングした。白い矢印は **Hx** からの転移が始まっている箇所を示す。(a) の挿入図：接合点の高さ解析結果。(f) **Hc-Hx-Hc** トリブロック構造の例。ピンクと青の直線状 (**Hx** の場合) とらせん状 (**Hc** の場合) の矢印は、それぞれ **M**-ヘリックスと **P**-ヘリックスを示す。

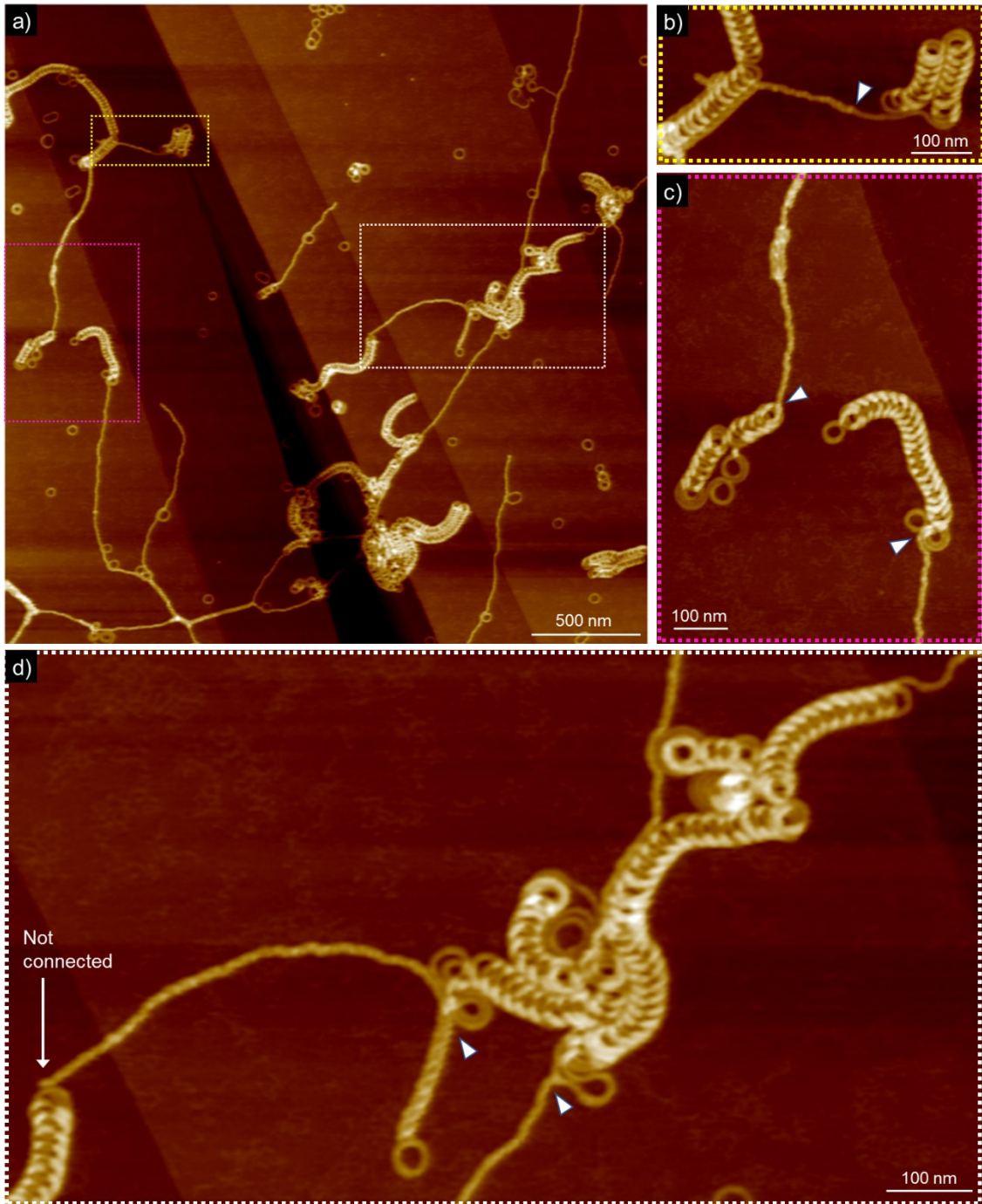


図 2-3-9 Hx と Hc のキメラブロック構造を有する集合体の AFM 像。(a) に示す図内の異なる色の点線で囲まれた部分を (b-d) に拡大図として示す。(b-d) の白矢印は、Hx と Hc の接合部を示す。すべての集合体は Hx から Hc への転移過程の溶液からサンプリングした。

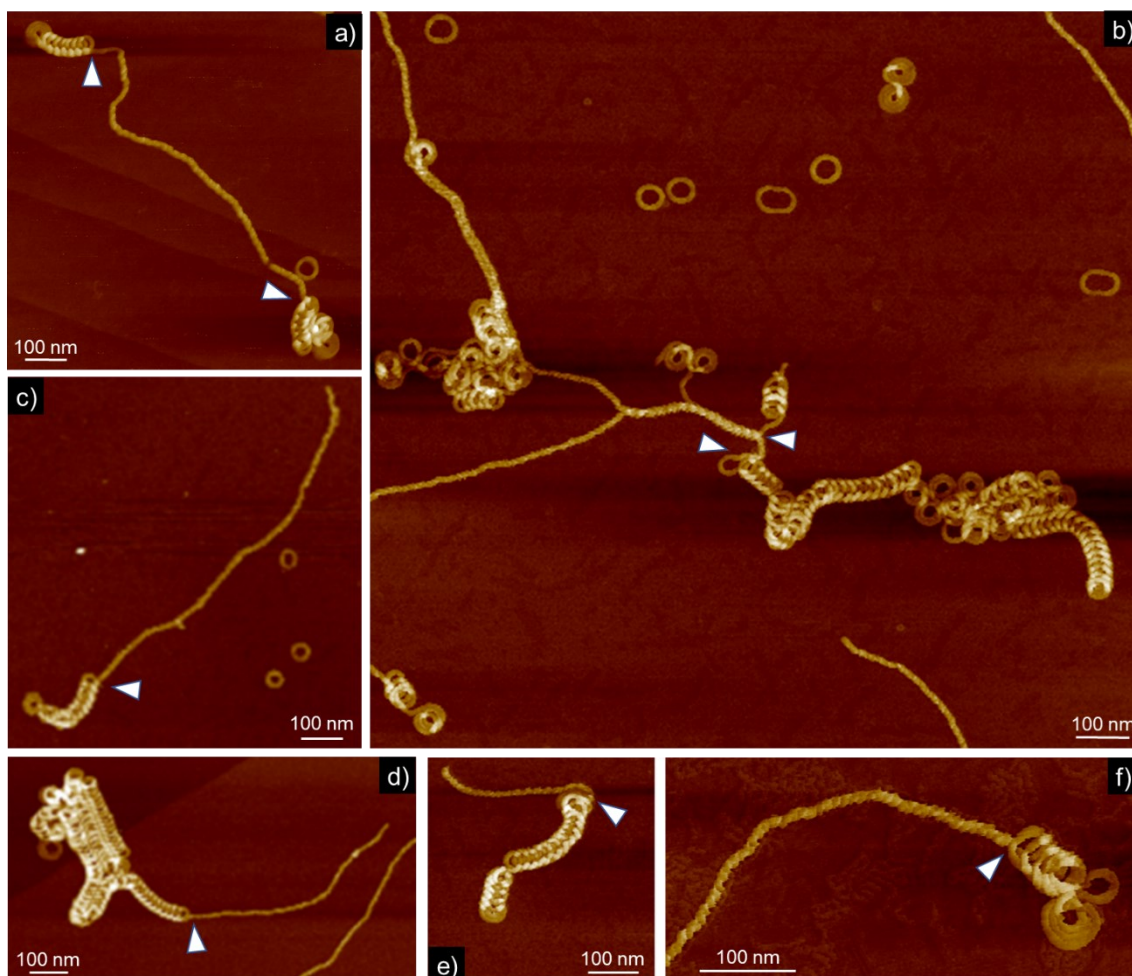


図 2-3-10 (a) **Hc-Hx-Hc** トリブロック構造を有する集合体の AFM 像。(b-f) **Hx-Hc** キメラブロック構造を有する集合体の AFM 像。白矢印は **Hx** と **Hc** の接合部を示す。すべての集合体は **Hx** から **Hc** への転移過程の溶液からサンプリングした。

この結果から、構造転移は **Hx** 末端からのみ開始され、末端のロゼットが溶媒和されることで分子コンフォメーションの再配列が促進されることで進むことが示唆された。実際に、ソニケーションにより断片化した **Hx** 溶液は、**Hc** への転移が早く進むことを確認している。断片化前の **Hx** の長さは、図 2-3-11 に示す通り  $25\ \mu\text{m}$  を超えている。この長い **Hx** を含む溶液を  $20\ ^\circ\text{C}$  (図 2-3-1 において転移が進行した  $25\ ^\circ\text{C}$  より  $5\ ^\circ\text{C}$  低い) で 1 日静置しても転移はほとんど進まないことが、AFM 観察ならびに吸収スペクトル測定から確認された (図 2-3-12)。一方同じ **Hx** 溶液を 1 分間超音波処理 ( $40\ \text{kHz}$ ) すると、**Hx** 繊維の大部分が  $500\ \text{nm}$  以下の長さに断片化した (図 2-3-12b)。この断片化した **Hx** を含む溶液を  $20\ ^\circ\text{C}$  で 1 日静置すると、AFM 観察ならびに吸収スペクトル測定の結果から、 $25\ \text{mol}\%$  の **Hx** が **Hc** へ転移したことが確認された。なお、断片化した **Hx** から形成された **Hc** の長さは、超音波をかけて

いない **Hx** から形成されたものより明らかに短かったが、比較的長めの **Hc** も観察された (図 2-3-12d)。これは、**Hx**→**Hc** 転移の前に、断片化した **Hx** が融合して長い **Hx** が形成されたためであると考えている。

ここまでの結果から、**Hc** はモノマーから直接核形成によって形成されることはなく、速度論的な **Hx** の形成が先行することがわかった。分子 **1** は非常に大きい $\pi$ 共役系を有するため、そのロゼットは、曲率を誘導するのに必要な最適な積層構造を満たすことなく、速度論的に積層し **Hx** を形成すると考えられる。

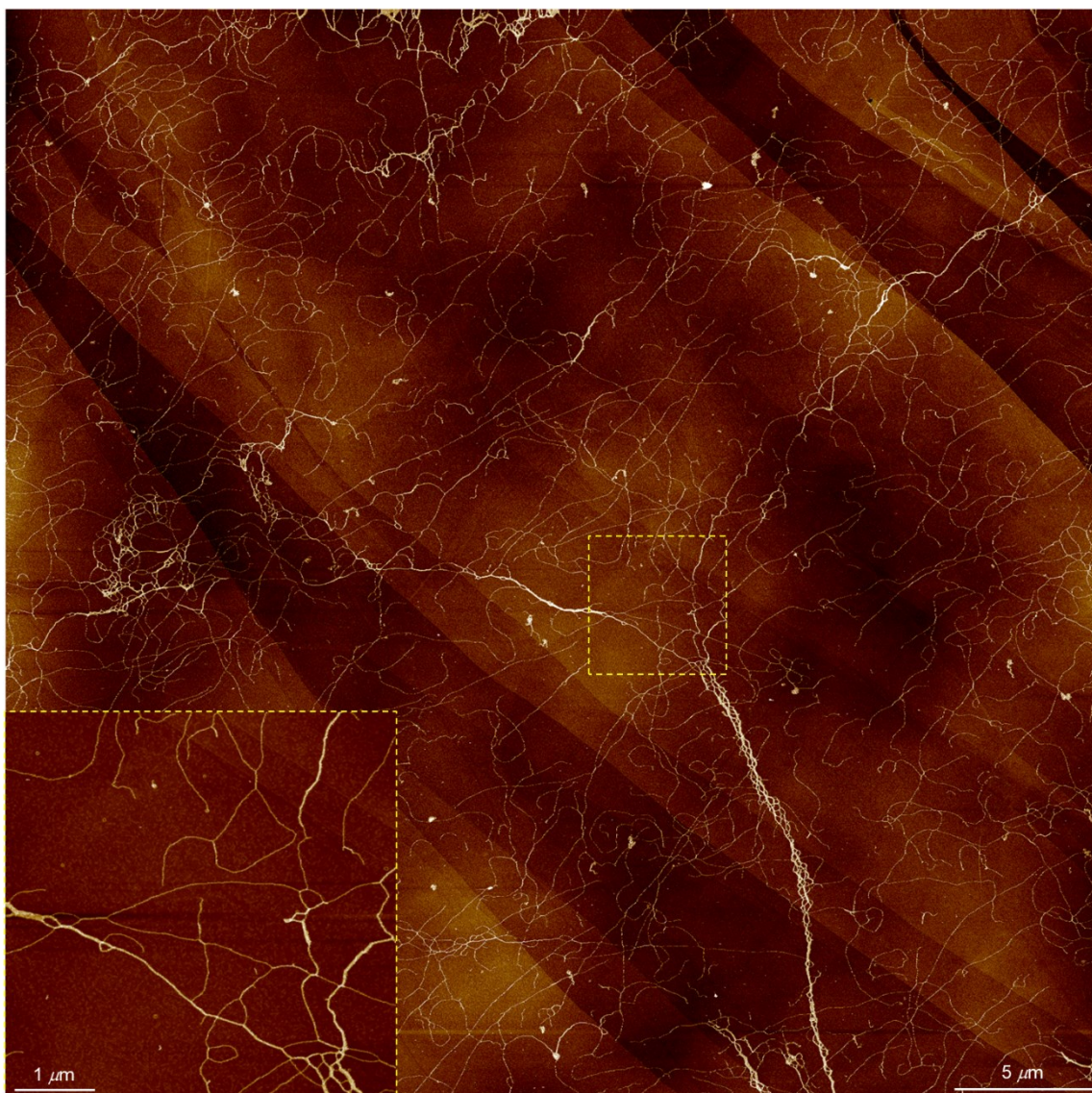
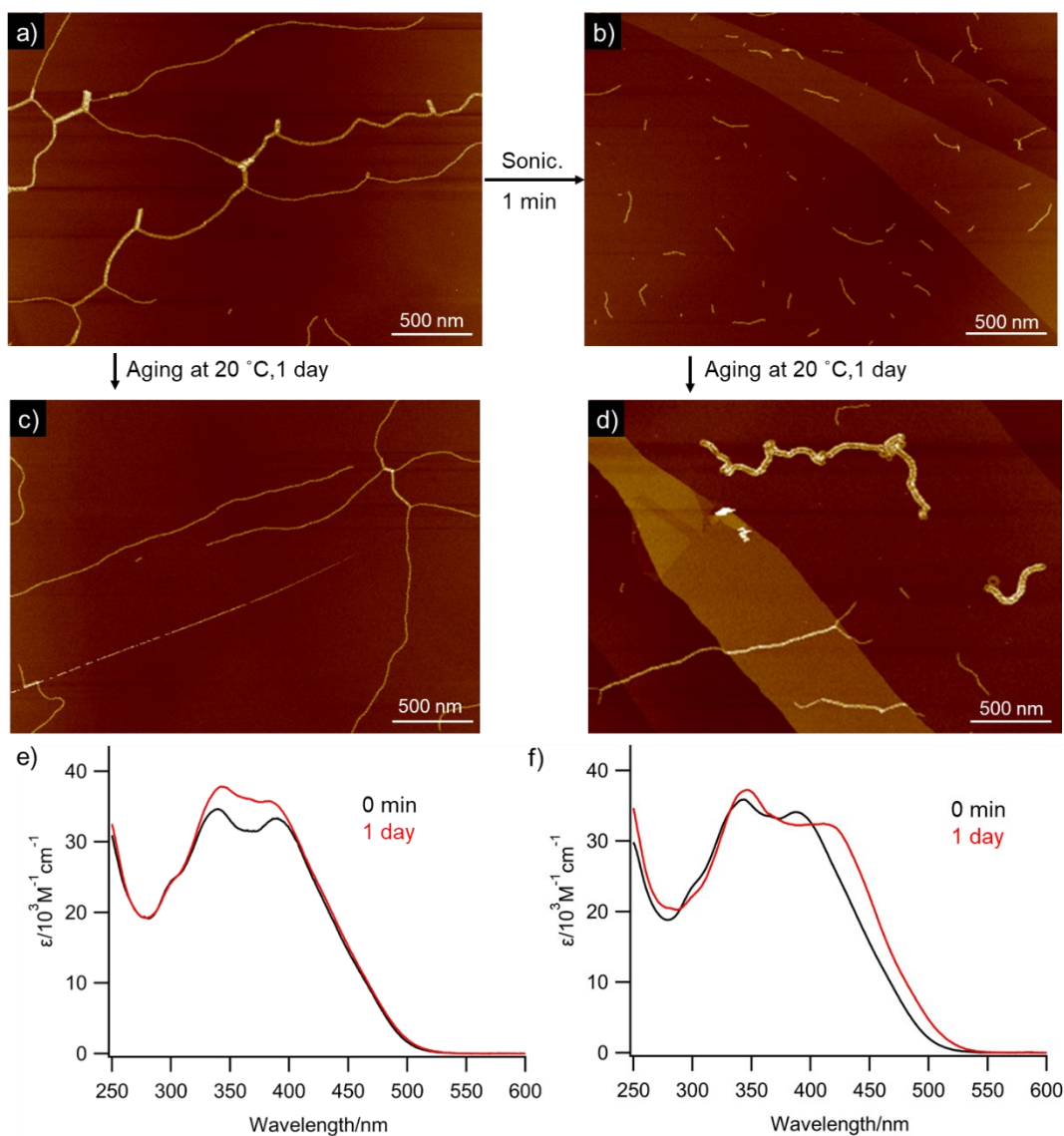


図 2-3-11 分子 **1** の溶液 ( $c_t = 50 \mu\text{M}$ 、クロロホルム/MCH = 70/30) を  $100^\circ\text{C}$  から  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  で冷却後に得られる **Hx** 繊維の広域 AFM 画像。



**図 2-3-12** (a-d) **Hx**→**Hc** 転移に及ぼす繊維長の効果を示す AFM 像。(a) に示す長い **Hx** は、分子 **1** のクロロホルム/MCH=70/30 溶液 ( $c_1=50 \mu\text{M}$ ) を  $100^\circ\text{C}$  から  $20^\circ\text{C}$  まで  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  で冷却することにより調製した。(b) に示す短い **Hx** は、長い **Hx** を含む溶液を  $20^\circ\text{C}$  で 1 分間超音波処理することによって得た。(c) と (d) は、それぞれ (a) と (b) の画像を得るために使用した溶液を  $20^\circ\text{C}$  で 1 日静置した溶液に含まれる集合体の AFM 画像である。(e,f) (a) → (c) および (b) → (d) 遷移に対応する溶液の吸収スペクトルの変化。(e) では、1 日後の吸収スペクトルが変化していないことから、**Hx**→**Hc** 転移が進んでいないと示唆される。一方、(f) では、静置 1 日後に  $390 \text{ nm}$  の吸収極大が長波長側にシフトしており、**Hx**→**Hc** 転移の進行を示している。

## 2-4. 低極性溶媒との混合系中で徐冷した際の自己集合挙動：残存集合体の影響

前項では、**Hc** とトロイドを含むフィルムを、クロロホルム/MCH = 70/30 混合溶媒に溶解し、100 °C (以下、 $T_{\max}$  と定義する) に加熱することで完全にモノマー化された溶液を調製し、その溶液を徐冷することで重合させ、**Hx** のみを溶液を得ていた。温度が  $T_{\max}$  の溶液がモノマーのみを含む場合、**Hx** の核形成が唯一実現可能な重合経路となる (図 2-4-1 の Condition A)。しかし、ごく少量の **Hc** が  $T_{\max}$  で残存していた場合、**Hx** の核生成に加え、**Hc** のシードからの伸長が新たな重合経路として提示される (図 2-4-1 の condition B/C)。本項では、クロロホルム/MCH 混合溶媒系を用いて、残存集合体が重合条件によって生成物に複雑な結果をもたらす可能性がある例を示す<sup>83-85</sup>。

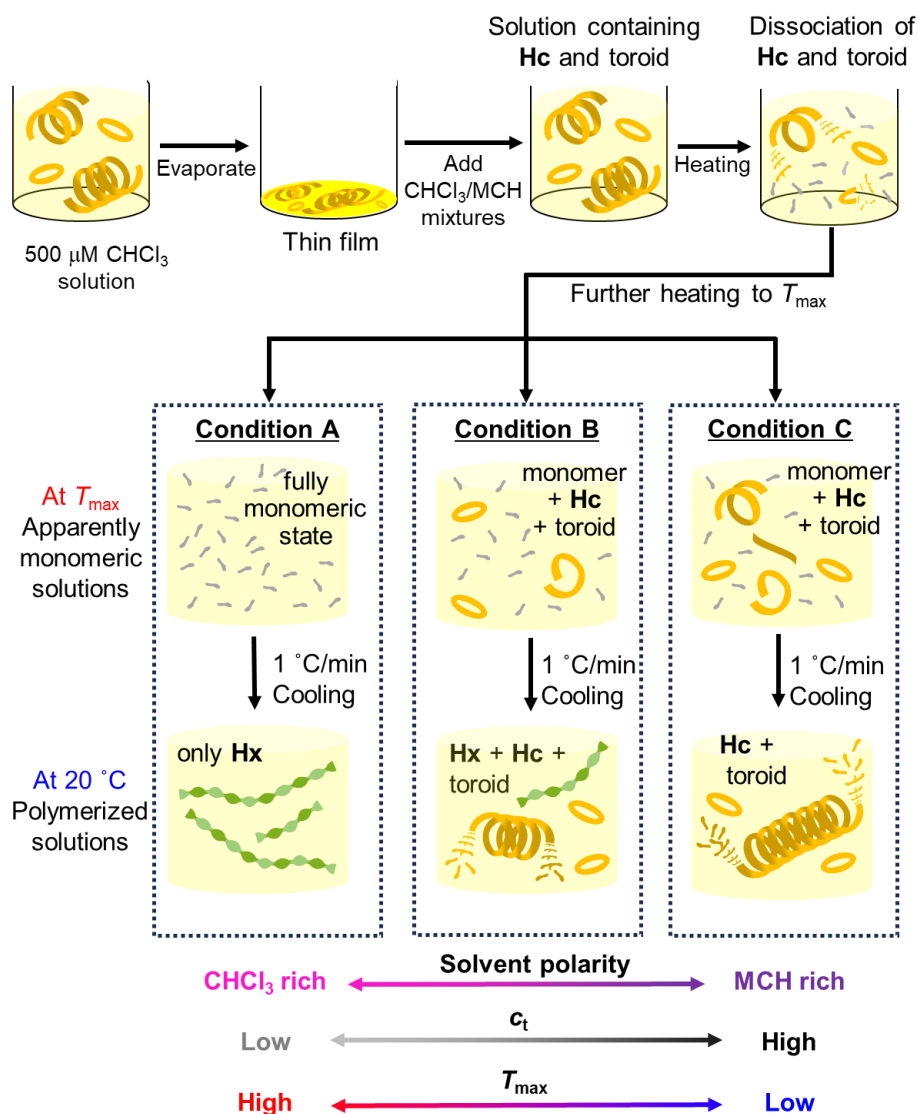


図 2-4-1  $T_{\max}$  における残存集合体が、徐冷後に得られる集合体の構造に与える影響をまとめた模式図。

**Hc** が  $T_{\max}$  にて残存する一つ目のケースは、混合溶媒中の MCH 比率が高いケースである。例えば、 $c_t = 50 \mu\text{M}$  となるよう、分子 **1** のフィルムにクロロホルム/MCH = 50/50 または 30/70 混合溶媒を添加し、 $100^\circ\text{C}$  ( $=T_{\max}$ ) まで加熱すると、クロロホルム/MCH = 70/30 混合溶媒に溶解させた場合 (図 2-4-2a) と同様に、均一な溶液が得られた。これらの溶液を  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $20^\circ\text{C}$  まで冷却すると、冷却後の溶液には **Hx** と **Hc** の双方が含まれており、混合溶媒中の MCH 分率が高いほど **Hx** が少なくなり、逆に **Hc** は多くなることがわかった (図 2-4-2b,c)。低極性溶媒は超分子重合をより不可逆的にする効果がある。つまり、MCH 分率を増加させると、より速度論支配によって超分子重合が進むはずであり、つまり **Hx** が多く生成されるはずである<sup>86</sup>。従って上記の実験結果は速度論的な効果とは逆の傾向となり、前述した  $T_{\max}$  における残存 **Hc** の影響が示唆された。 $c_t = 50 \mu\text{M}$  の溶液において、クロロホルム/MCH = 70/30 の混合溶媒中では、 $60^\circ\text{C}$  でサンプリングしても集合体はほとんど確認できないのに対し、クロロホルム/MCH = 50/50 の混合溶媒中から  $100^\circ\text{C}$  でサンプリングすると、トロイドや **Hc** が多く観察され、実際に  $T_{\max}$  において残存集合体が存在していることも確認できた (図 2-4-4)。

**Hc** が  $T_{\max}$  にて残存する二つ目のケースは、モノマーの総濃度 ( $c_t$ ) が高い場合である。通常  $c_t$  を下げると超分子重合の可逆性が高まり、熱力学的支配によって超分子重合が進行するようになる。つまり本系においては、**Hc** がより多く得られるはずである。しかし実際にクロロホルム/MCH = 50/50、 $T_{\max} = 100^\circ\text{C}$  の条件で  $c_t$  を  $200 \mu\text{M}$  から  $20 \mu\text{M}$  に減少させると、**Hc** が減少し **Hx** が多く得られた (図 2-4-2d,e,f)。この結果は、超分子重合の速度論的および熱力学的考察では説明できない。

**Hx** と **Hc** に至る経路の複雑さに対する、残存 **Hc** の影響をより直接的に示す結果を得るために、 $c_t = 20 \mu\text{M}$ 、クロロホルム/MCH = 50/50 の系において、より低い  $T_{\max}$  から、つまりより残存 **Hc** が多い状態から徐冷し、得られる集合体の構造を確認した。この条件では、 $T_{\max} = 100^\circ\text{C}$  とした際には **Hx** のみが得られる (図 2-4-2g)。図 2-4-5 に示す  $c_t = 20 \mu\text{M}$ 、クロロホルム/MCH = 50/50 の系の加熱曲線から、 $T_{\max}$  を  $60^\circ\text{C}$  に下げると、**Hc** はモノマーに解離しているが、トロイドは残存していることがわかる。この溶液を徐冷すると、モノマーからの核形成により得られた **Hx** と、残存していたトロイドの混合物が得られた (図 2-4-2h)。さらに  $T_{\max}$  を  $45^\circ\text{C}$  に下げると、トロイドに加えて **Hc** の約 47 % がモノマーに解離せず残存した。この溶液を徐冷すると、**Hc** とトロイドが得られ、**Hx** はほぼ観察されなかった (図 2-4-2i)。モノマーからは **Hx** の核形成よりも、残存 **Hc** からの伸長が優先して起こったことがわかる。

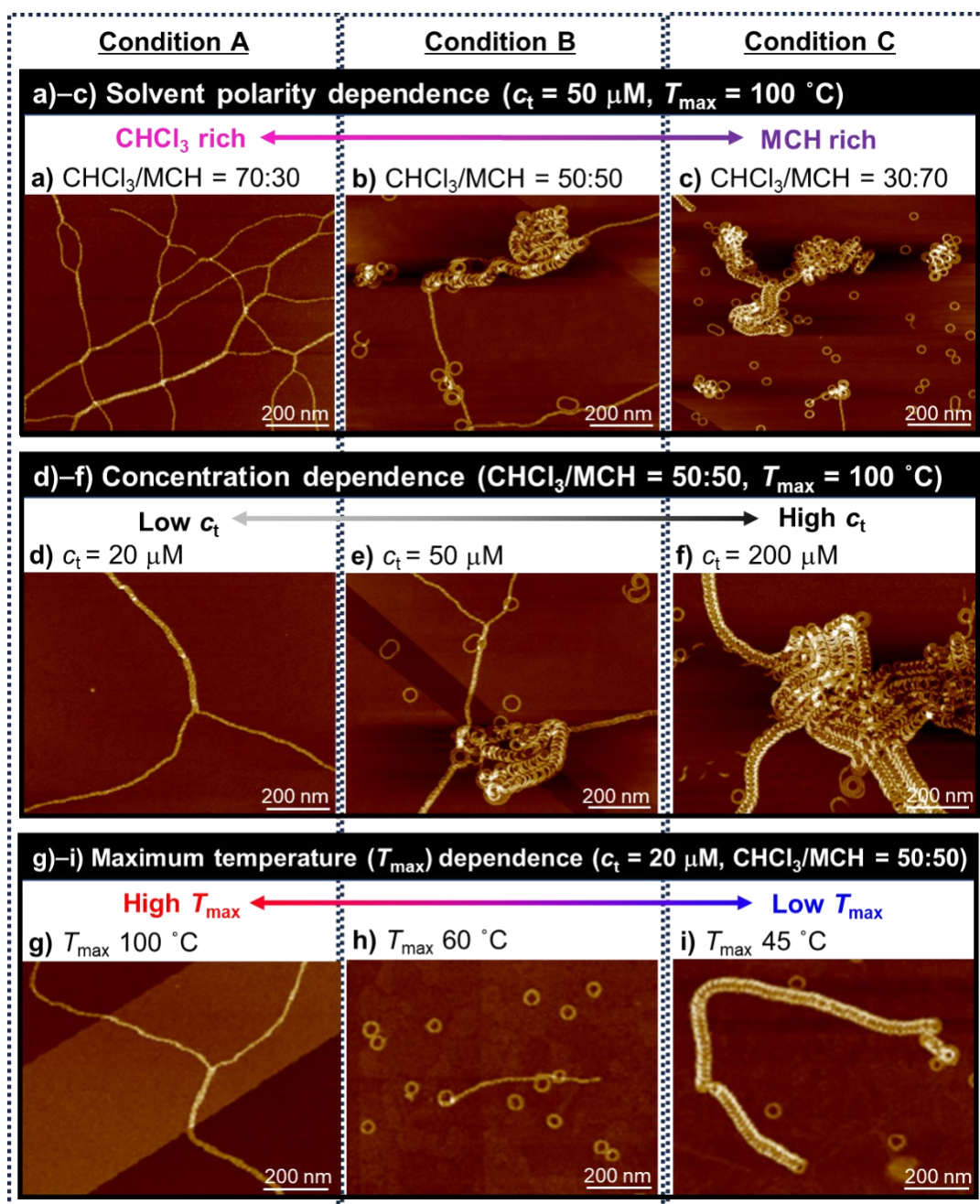
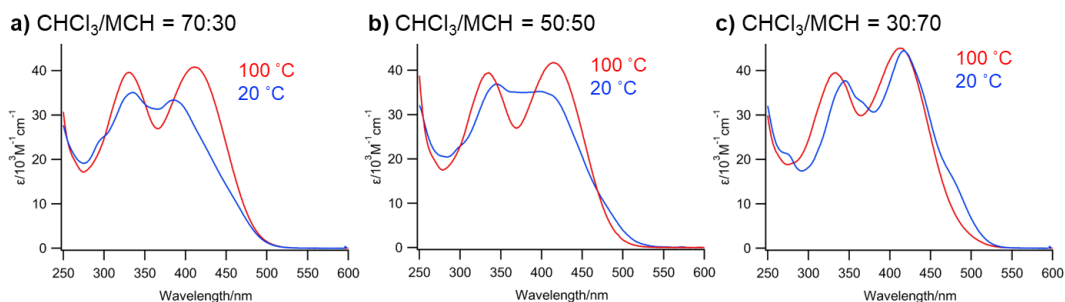


図 2-4-2 分子 1 の溶液を  $T_{\text{max}}$  まで加熱し、 $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  で冷却後に得られる超分子ポリマーの AFM 像。(a-c) 溶媒中のクロロホルムと MCH の比率を変化させた際、徐冷後に得られた集合体の AFM 像 ( $c_t = 50 \mu\text{M}$ ,  $T_{\text{max}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ )。(d-f) クロロホルム/MCH = 50/50 溶液の  $c_t$  を変化させた際、徐冷後に得られた集合体の AFM 像 ( $T_{\text{max}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ )。(g-i) クロロホルム/MCH = 50/50 溶液の  $T_{\text{max}}$  を変化させた際、徐冷後に得られた集合体の AFM 像 ( $c_t = 20 \mu\text{M}$ )。(a-i) に示したすべての AFM 画像は、図 2-4-3 (a-i) に示した吸収スペクトルに対応している。AFM 画像 (a,d,g)、(b,e,h)、(c,f,i) は、図 2-4-1 に示した Condition A、B、C にそれぞれ対応している。

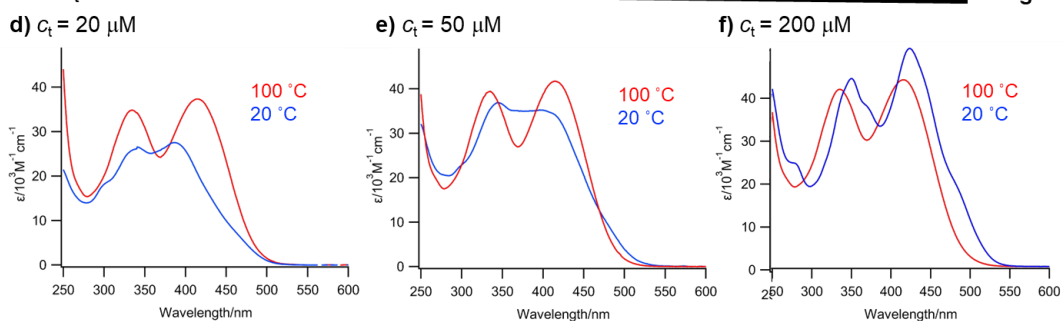
a)-c) Solvent polarity dependence ( $c_t = 50 \mu\text{M}$ ,  $T_{\text{max}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ )

CHCl<sub>3</sub> rich ← → MCH rich



d)-f) Concentration dependence (CHCl<sub>3</sub>/MCH = 50:50,  $T_{\text{max}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Low  $c_t$  ————— High  $c_t$



g)-i) Maximum temperature ( $T_{\text{max}}$ ) dependence ( $c_t = 20 \mu\text{M}$ , CHCl<sub>3</sub>/MCH = 50:50)

High ← → Low

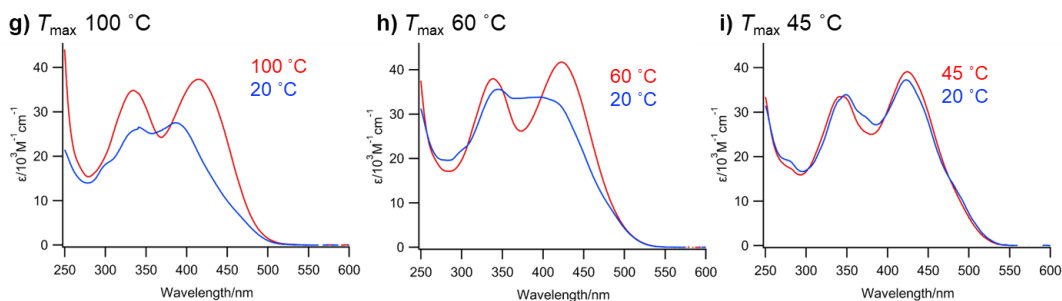


図 2-4-3 (a~c)  $c_t = 50 \mu\text{M}$  の分子 1 溶液を  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  から  $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  で徐冷した際の吸収スペクトル変化。クロロホルム/MCH 比率=70/30 (a)、50/50 (b)、30/70 (c)。(d~f) クロロホルム/MCH = 50/50 溶液を  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  から  $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  で徐冷した際の吸収スペクトル変化。分子 1 の濃度  $c_t = 20 \mu\text{M}$  (d)、 $50 \mu\text{M}$  (e)、 $200 \mu\text{M}$  (f)。(g~i)  $c_t = 50 \mu\text{M}$ 、クロロホルム/MCH=50/50 の分子 1 溶液を  $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  徐冷した際の吸収スペクトル変化。 $T_{\text{max}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  (g)、 $60 \text{ }^\circ\text{C}$  (h)、 $45 \text{ }^\circ\text{C}$  (i)。(a-i) に示したすべての吸収スペクトルは、図 2-4-2 (a-i) に示した AFM 像と対応している。

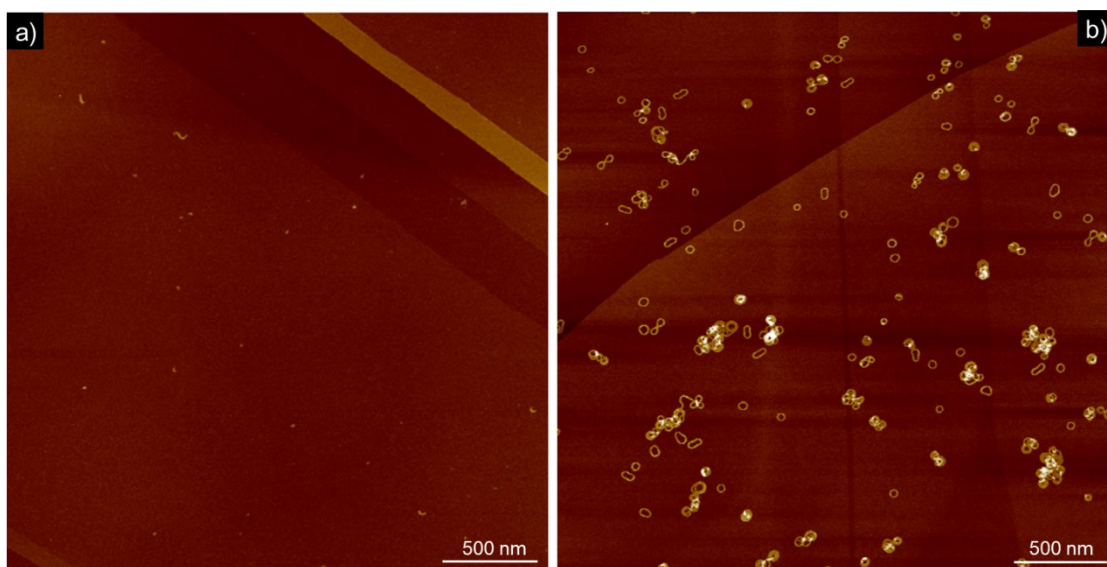


図 2-4-4 (a) 60 °C でサンプリングした分子 **1** の溶液 ( $c_t = 50 \mu\text{M}$ 、クロロホルム/MCH = 70/30) の AFM 像。なお、100 °C でのサンプリングは溶媒が突沸するため不可能であった。(b) 100 °C でサンプリングした分子 **1** の溶液 ( $c_t = 50 \mu\text{M}$ 、クロロホルム/MCH = 50/50) の AFM 像。

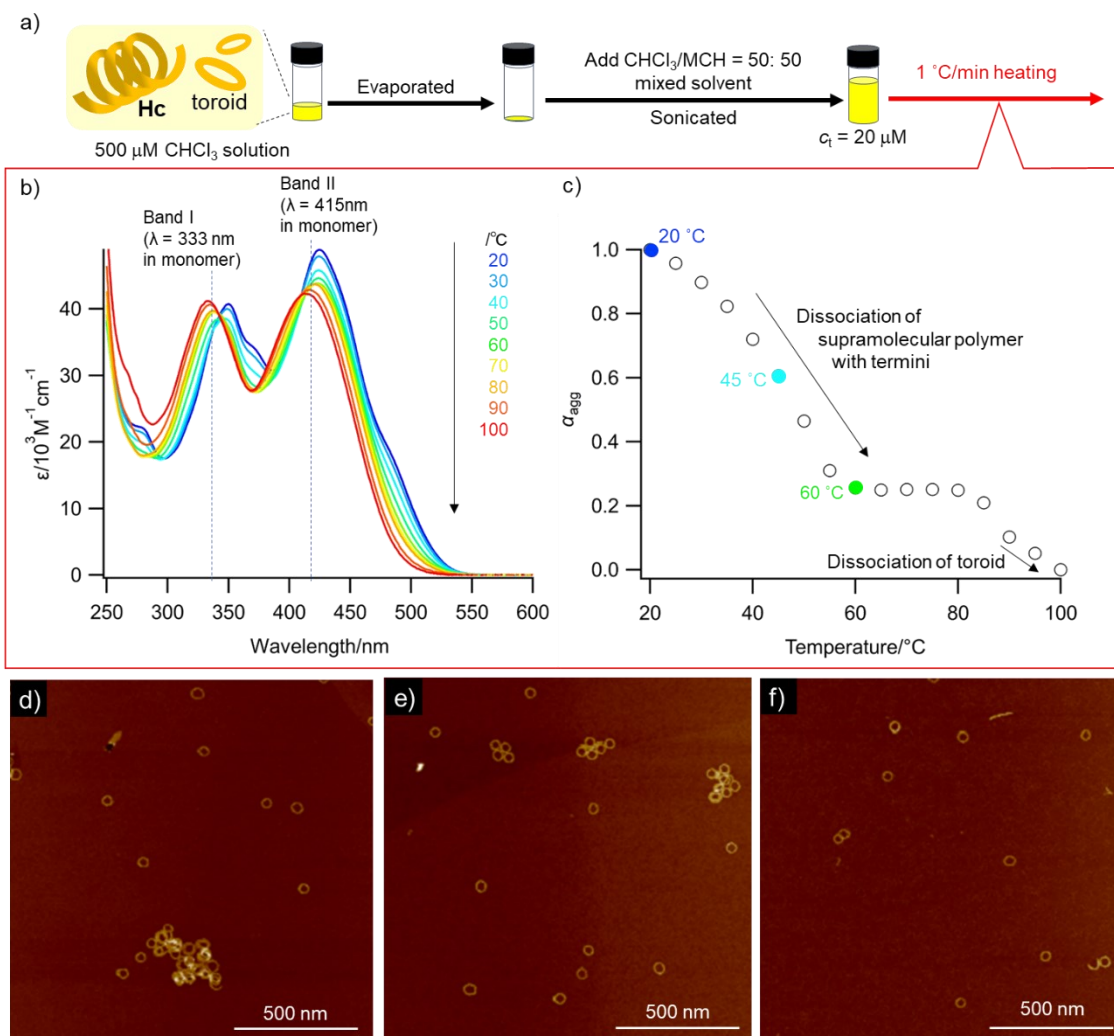


図 2-4-5 分子 1 の 20  $\mu\text{M}$  クロロホルム/MCH=50/50 溶液の加温曲線と、各温度における超分子ポリマーの AFM 像。(a) サンプル作成手順の模式図。(b) 加温に伴う吸収スペクトルの変化。(c) 加温に伴う分子 1 の会合度 ( $\alpha_{\text{agg}}$ ) の変化。 $\alpha_{\text{agg}}$  は Band II と Band I のピークトップ ( $\lambda = 415 \text{ nm}$  および  $333 \text{ nm}$ ) における  $\epsilon$  を指標とし、以下に示す式 2-4-1 に従い算出した。(d~f) 各温度における分子 1 の AFM 像、(d) 20  $^{\circ}\text{C}$ 、(e) 45  $^{\circ}\text{C}$ 、(f) 60  $^{\circ}\text{C}$ 。

$$\alpha_{\text{agg}} = \frac{\epsilon_{415}/\epsilon_{333}(T) - \epsilon_{415}/\epsilon_{333}(\text{mon})}{\epsilon_{415}/\epsilon_{333}(\text{agg}) - \epsilon_{415}/\epsilon_{333}(\text{mon})} \quad (\text{式 2-4-1})$$

式 2-3-1 において、 $\epsilon_{415}/\epsilon_{333}(\text{agg})$  と  $\epsilon_{415}/\epsilon_{333}(\text{mon})$  は測定によって得られた  $\epsilon_{415}/\epsilon_{333}$  の最大値と最小値であり、それぞれ会合状態の値とモノマー状態の値を示している。また、 $\epsilon_{415}/\epsilon_{333}(T)$  は任意の温度  $T$  における  $\epsilon_{415}/\epsilon_{333}$  の値を示している。

これまでの結果で示してきた通り、Hx と Hc の収率に対する溶媒組成の影響 (図 2-4-2a,b,c)、モノマーの総濃度の影響 (図 2-4-2d,e,f)、および加熱温度 ( $T_{\text{max}}$ ) の影響 (図 2-4-2g,h,i) は、図 2-4-1 の Condition A、B、C に整理することができる。クロロホルム分率を増

やす、 $c_t$ を下げる、あるいは $T_{\max}$ を高くすると、 $T_{\max}$ において分子**1**はモノマーにまで完全に解離する (Condition A)。この状態からは徐冷後、**Hx**のみが得られる (図 2-4-2a,d,g)。逆に、クロロホルム分率を下げる、 $c_t$ を増加させる、あるいは $T_{\max}$ を低くすると、 $T_{\max}$ における残存**Hc**の量が増加する (Condition C)。この条件下では、冷却時に残存**Hc**からの伸長が起こり、**Hc**が支配的な生成物となる (図 2-4-2c,f,i)。 $T_{\max}$ において、モノマーと残存**Hc**の量が拮抗している場合 (Condition B)、モノマーからの**Hx**の核形成と、残存**Hc**からの伸長が競合する (図 2-4-2b,e,h)。

ここまでの理解に基づき、図 2-4-3 に示す各条件下での吸収スペクトルの測定結果から、 $T_{\max}$ における会合度 ( $\alpha_{\text{agg}}$ ) と、その溶液を徐冷後得られる集合体の **Hx/Hc** 比を推定した。 $\alpha_{\text{agg}}$  は  $T_{\max}$ における吸収スペクトル (図 2-4-3 赤線) から、式 2-4-1 を用いて算出した。なお、溶媒のクロロホルム/MCH 比によって  $\epsilon_{415}/\epsilon_{333}(\text{agg})$  と  $\epsilon_{415}/\epsilon_{333}(\text{mon})$  は異なる。 $\alpha_{\text{agg}}$  の値が大きいほど、 $T_{\max}$ における残存集合体 (**Hc** またはトロイド) の量が多いことを示す。冷却後に生成する **Hx/Hc** 比は、20°Cにおける吸収スペクトル (図 2-4-3 青線) から推定した。図 2-4-6 に示す通り、**Hx** と **Hc** の吸収スペクトルを比較すると、長波長の吸収バンド (バンド II) は **Hc** において高いのに対し、短波長の吸収バンド (バンド I) は **Hx** で高いことがわかる。そこで **Hx** の吸収スペクトルにおける band I のピークトップ 340 nm の  $\epsilon$  ( $\epsilon_{340}$ ) と、**Hc** の吸収スペクトルにおける band II のピークトップ 422.5 nm の  $\epsilon$  ( $\epsilon_{422.5}$ ) の比を用いて、式 2-4-2 から **Hx/Hc** 比を算出した。

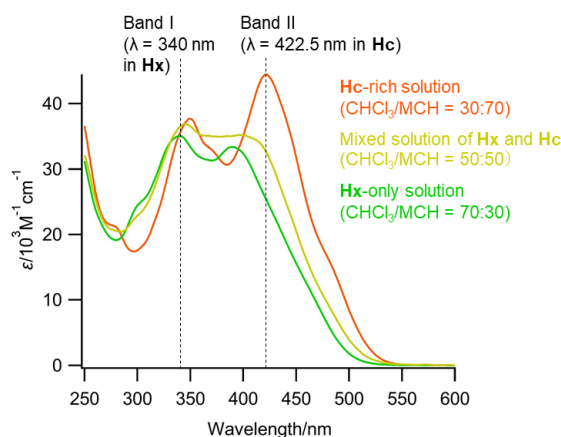


図 2-4-6 **Hx** のみを含む溶液 (緑線、クロロホルム/MCH = 70/30)、**Hc** を多く含む溶液 (橙線、クロロホルム/MCH = 30/70)、ならびに両者とも含む溶液 (黄線、クロロホルム/MCH = 50/50) の吸収スペクトル。各溶液は分子 **1** の 50  $\mu\text{M}$  溶液を 100°C から 20°C まで 1°C/min で冷却することで調製した。

$$\text{Hx/Hc ratio} = 1 - \frac{\epsilon_{422.5}/\epsilon_{340}(\text{Hx}) - \epsilon_{422.5}/\epsilon_{340}(20^\circ\text{C})}{\epsilon_{422.5}/\epsilon_{340}(\text{Hx}) - \epsilon_{422.5}/\epsilon_{340}(\text{Hc})} \quad (\text{式 2-4-2})$$

式 2-4-2 において、 $\epsilon_{422.5}/\epsilon_{340}(\mathbf{Hx})$ と $\epsilon_{422.5}/\epsilon_{340}(\mathbf{Hc})$ は、測定によって得られた $\epsilon_{422.5}/\epsilon_{340}$ の最小値と最大値であり、それぞれ $\mathbf{Hx}$ のみを含む溶液中での値と $\mathbf{Hc}$ を最も多く含む溶液中での値を示している。また、 $\epsilon_{422.5}/\epsilon_{340}(20^\circ\text{C})$ は任意の条件の $20^\circ\text{C}$ における $\epsilon_{422.5}/\epsilon_{340}$ の値を示している。

図 2-4-7 に、 $T_{\max}$ における $\alpha_{\text{agg}}$ と、その溶液を $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却した後の $20^\circ\text{C}$ における $\mathbf{Hx}/\mathbf{Hc}$ 比との相関をプロットした図を示す。 $\alpha_{\text{agg}}$ が大きい、すなわち $T_{\max}$ における残存集合体の量が多いほど、冷却後には $\mathbf{Hc}$ が多く生成していることが明らかである。

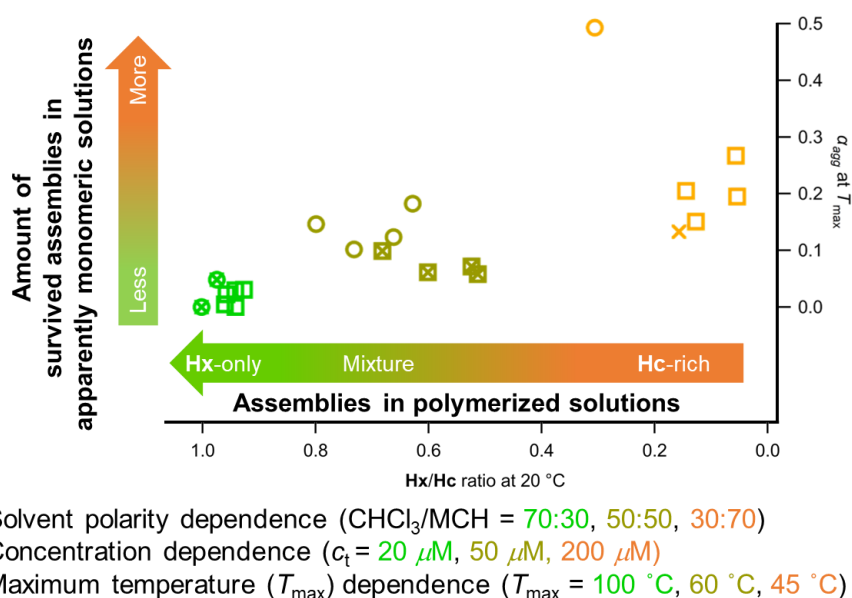


図 2-4-7  $T_{\max}$ における $\alpha_{\text{agg}}$ と、その溶液を $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却した後の $20^\circ\text{C}$ における $\mathbf{Hx}/\mathbf{Hc}$ 比をプロットした図。 $\square$ は溶媒のクロロホルム/MCH比を変化させた際の結果を表し(図 2-4-2a,b,c に対応)、 $\times$ は分子 1 の $c_t$ を変化させた際の結果を表し(図 2-4-2d,e,f に対応)、 $\circ$ は $T_{\max}$ を変化させた際の結果を表す(図 2-4-2g,h,i に対応)。矢印とマーカーの色は、残存集合体の量(オレンジが多く、緑が少ない)と、結果として得られた集合体(オレンジは $\mathbf{Hc}$ が多く、緑は $\mathbf{Hx}$ が多い)を定性的に示す。

本項で得られた知見は、多くの研究において超分子重合を検討する際に、モノマー状態に関して注意を払うべきであることを示唆している。つまり、超分子ポリマー多形を生成する化合物の一見「モノマー様」溶液の状態は、濃度、溶媒、開始温度を変えることによって、真にモノマーにまで解離している状態か否かを評価すべきである。実際、 $T_{\max}$ で完全なモノマー状態を与える条件下では、より熱力学的な重合条件( $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ 冷却、図 2-4-8)でも $\mathbf{Hx}$ しか得られず、一般的な速度論的・熱力学的な議論で多形の生成は説明できない。

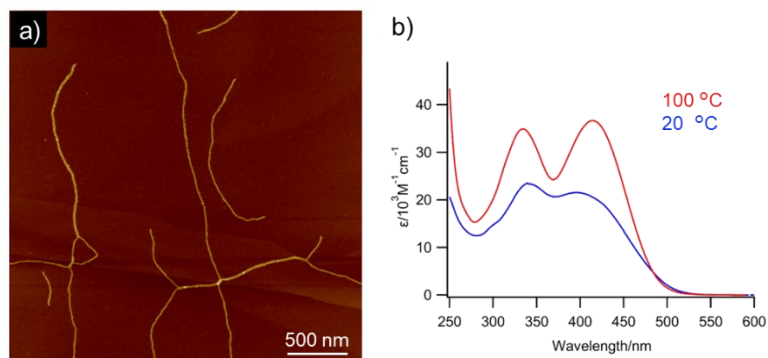


図 2-4-8 (a) 分子 **1** の溶液 ( $c_1 = 50 \mu\text{M}$ 、クロロホルム/MCH=70/30) を  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  から徐冷 ( $0.1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) 後得られる超分子ポリマーの AFM 像。(b) 冷却前後の吸収スペクトル変化。

重合開始前に完全にモノマーにまで解離しているかどうか、特に本研究の系のように多形間での転移が起こる場合、熱力学的生成物の化学的性質に大きな影響を与える。例えば、図 2-4-1 に示す Condition A の条件から **Hx** を転移させることで得られた **Hc** とは異なり、Condition C において残存 **Hc** からの伸長により得られた **Hc** は沈殿しない。同じ  $c_1 = 50 \mu\text{M}$  において、残存 **Hc** から伸長した **Hc** の長さは約  $3 \mu\text{m}$  (図 2-4-2c) であるのに対し、**Hx** からの転移により生成した **Hc** は沈殿前に  $10 \mu\text{m}$  に達していた (図 2-4-9)。さらに、前者にはトロイドが混入していたが (図 2-4-2c)、後者には混入はなかった (図 2-4-9)。

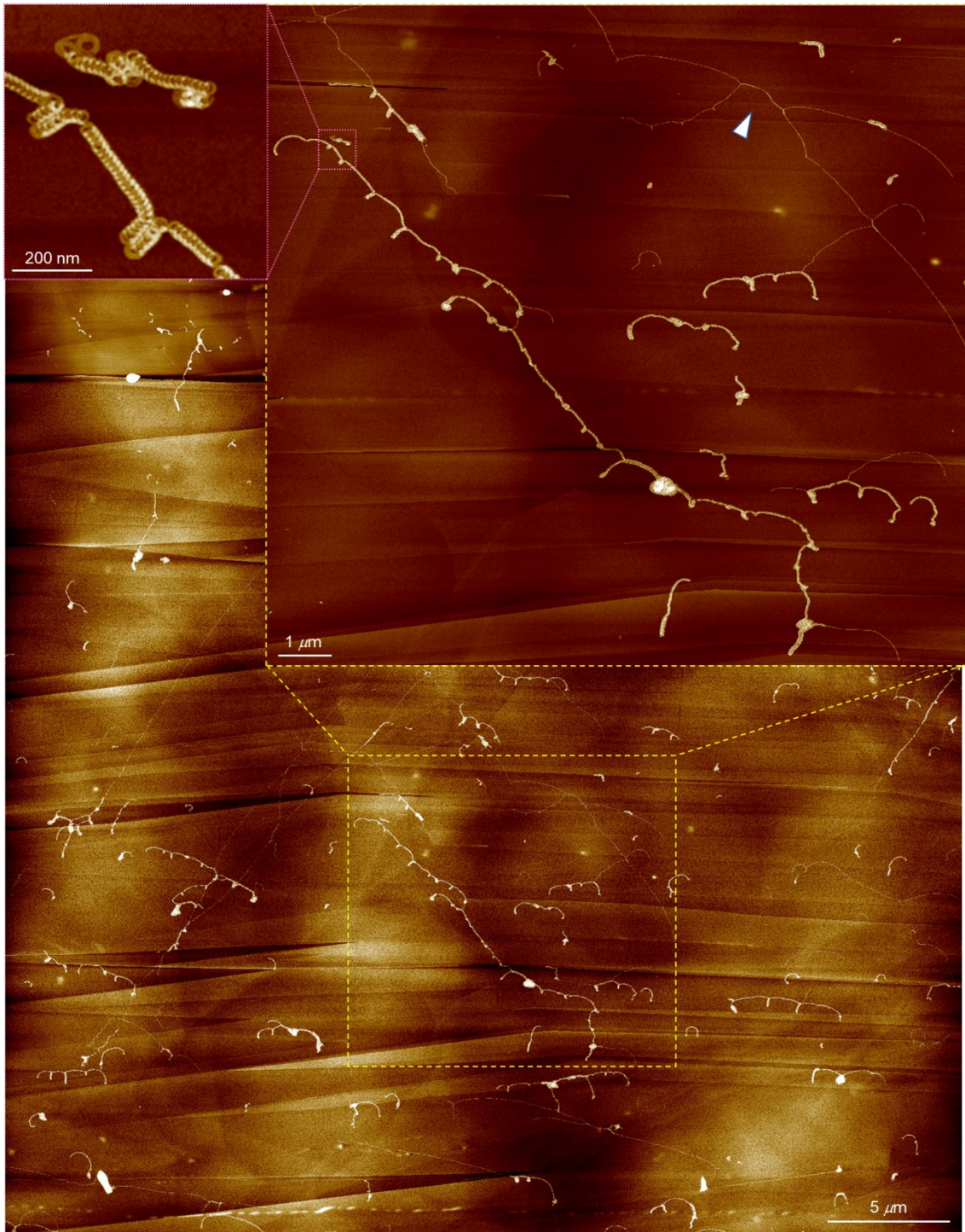


図2-4-9 図2-4-1に示すCondition A ( $ct = 50 \mu\text{M}$ 、クロロホルム/MCH = 70/30、 $T_{\text{max}} = 100^\circ\text{C}$ 、 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却)から調製した長い **Hx** 繊維 (図2-3-11) から、多形間転移させることで得られた長い **Hc** 繊維の AFM 像。中段の挿入図に示した **Hc** 繊維の長さは  $15.5 \mu\text{m}$  に達し、これは主鎖長  $100 \mu\text{m}$  に相当する。転移が完了し完全に巻き上がった **Hc** と、転移していない **Hx** (白矢印で示した) の両方が画像中に共存している。

## 2-5. 速度論支配条件下における自己集合挙動

前項において、最大加温温度  $T_{\max}$  における残存集合体の量によって、徐冷後に残存 **Hc** から伸長した **Hc** が多く生成されるか、モノマーからの核形成により生じた **Hx** が多く生成されるかが決定されることを示した。速度論支配の重合条件であるインジェクション法<sup>66</sup>を用いた際、すなわち、良溶媒であるクロロホルムに溶かした分子を、貧溶媒である MCH にインジェクションし重合した際においても、残存集合体の量によってインジェクション後に生成される集合体の種類が変わることがわかった。

図 2-5-1 に、分子 **1** の 500  $\mu\text{M}$  クロロホルム溶液を MCH にインジェクションした場合と、50  $\mu\text{M}$  クロロホルム溶液をインジェクションした場合の吸収スペクトルの変化、並びにインジェクション後に得られた超分子ポリマーの AFM 像を示す。図 2-2-5b に示した溶解曲線から、分子 **1** は 500  $\mu\text{M}$  のクロロホルム溶液中において会合しており、50  $\mu\text{M}$  クロロホルム溶液中ではほとんどがモノマーに解離していることが確認できる。これら溶液を MCH にインジェクションすると、すでに会合している 500  $\mu\text{M}$  クロロホルム溶液からはランダムコイルおよび環状の超分子ポリマーが得られた (図 2-5-1b) のに対し、ほぼモノマーのみが含まれる 50  $\mu\text{M}$  クロロホルム溶液からは **Hx** と環状の超分子ポリマーが得られた (図 2-5-1e)。この結果からも、モノマーからの核形成では **Hx** しか得られず、モノマーから直接 **Hc** が生成する経路は存在しないと言える。なお、インジェクション後の分子 **1** の濃度・溶媒組成が、**Hx** が得られた図 2-5-1d,e,f の条件と同じになるよう、インジェクションされる側の溶液を調製した上で、500  $\mu\text{M}$  クロロホルム溶液をインジェクションしても、**Hc** やランダムコイル、環状ポリマーが生成した (図 2-5-1g,h,i)。したがって、インジェクション後に生成される超分子ポリマーの構造は、インジェクション後の分子 **1** の濃度や溶媒組成に依存しているのではなく、インジェクション前の状態に依存していると言える。なお、500  $\mu\text{M}$  のクロロホルム中では  $\alpha_{\text{agg}}$  が約 0.85 である (図 2-2-5b 参照) ことから、インジェクション前のクロロホルム溶液において、85 %の分子 **1** はすでに会合状態にあり、インジェクションにより得られた集合体の一部は、インジェクション前からすでに会合していたものと考えられる。

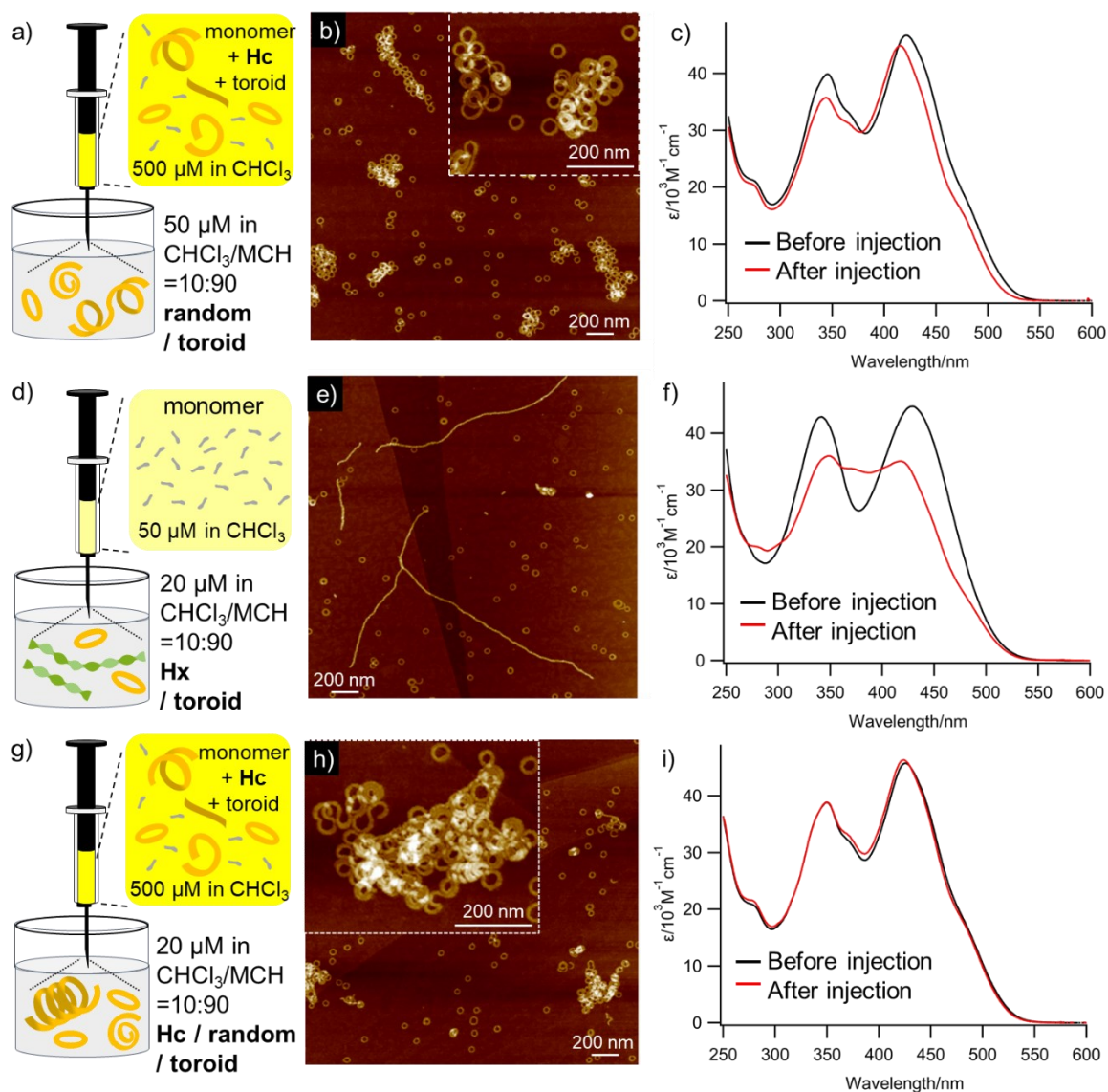


図 2-5-1 分子 1 のインジェクションによる重合。(a) ~ (c) 分子 1 の 500  $\mu\text{M}$  クロロホルム 100  $\mu\text{L}$  を、900  $\mu\text{L}$  の MCH 中にインジェクションした際の模式図、得られた超分子ポリマーの AFM 像、インジェクション前後の吸収スペクトルの変化。(d) ~ (f) 分子 1 の 50  $\mu\text{M}$  クロロホルム 400  $\mu\text{L}$  を、600  $\mu\text{L}$  の MCH 中にインジェクションした際の模式図、得られた超分子ポリマーの AFM 像、インジェクション前後の吸収スペクトルの変化。(g) ~ (i) 分子 1 の 500  $\mu\text{M}$  クロロホルム 80  $\mu\text{L}$  を、1920  $\mu\text{L}$  のクロロホルム/MCH=37.5/62.5 混合溶液中にインジェクションした際の模式図、得られた超分子ポリマーの AFM 像、インジェクション前後の吸収スペクトルの変化。

インジェクションによる重合に加え、急冷による重合も同じく速度論支配の重合条件である。100  $^{\circ}\text{C}$  から 1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で冷却した際、**Hx** と **Hc** の両方が生成した条件 ( $c_t = 50 \mu\text{M}$ 、クロロホルム/MCH = 50/50) において、冷却速度を速めた場合 (急冷、ca.  $-23 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) と、

遅くした場合 (0.1 °C/min) に得られた集合体の構造を図 2-5-2 に示す。冷却速度を速めた場合は、速度論的に生成しやすい集合体である **Hx** の比率が増え、逆に遅くした場合は、より安定な集合体である **Hc** の比率が増えた。冷却速度が遅くなるほど、残存集合体からの伸長が優先的に起こると言える。なお前述の通り、100 °Cから 1 °C/min で冷却した際、**Hx** のみ が得られた条件 ( $c_t=20 \mu\text{M}$ 、クロロホルム/MCH=50/50) においては、冷却速度をさらに遅くしても **Hx** のみ が得られ、**Hc** が得られることはなかった (図 2-4-8)。

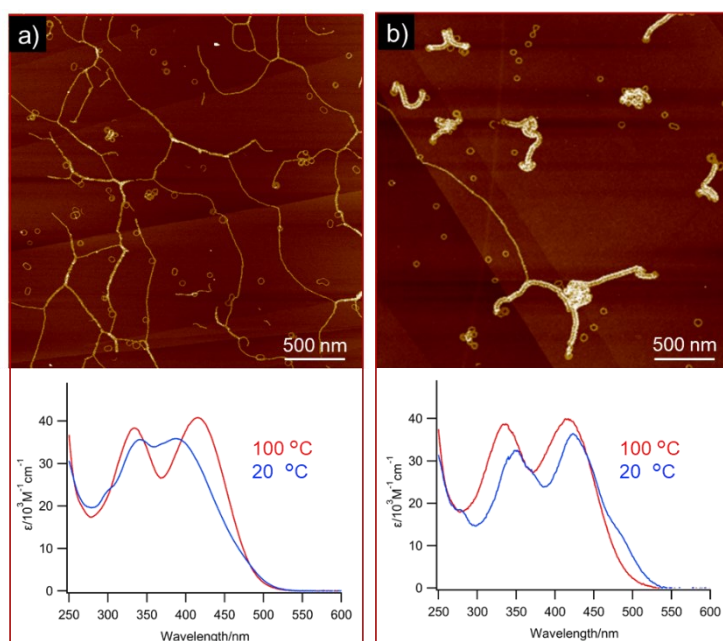


図 2-5-2 (a) 分子 **1** の溶液 ( $c_t = 50 \mu\text{M}$ 、クロロホルム/MCH=50/50) を 100 °Cから急冷 (ca. -23 °C/min) 後得られる超分子ポリマーの AFM 像と、冷却前後の吸収スペクトル変化。  
 (b) 分子 **1** の溶液 ( $c_t = 50 \mu\text{M}$ 、クロロホルム/MCH=50/50) を 100 °Cから徐冷 (0.1 °C/min) 後得られる超分子ポリマーの AFM 像と、冷却前後の吸収スペクトル変化。

## 2-6. 超分子ポリマー多形各々の分光学的特性・構造特性の調査

前項までの検討により、**Hx** と **Hc** の複雑な生成経路が明らかとなり、両者を作り分けることができるようになった。そこで、両者の分光学的特性、ならびに構造特性を比較することとした。

同一条件下での吸収スペクトルと蛍光スペクトルを比較するため、**Hx** と **Hc** のみを含む溶液を調製した後、MCH で希釈することで、 $c_t = 10 \mu\text{M}$ 、クロロホルム/MCH = 10/90 の溶液とした。図 2-6-1 に示すように、**Hx** と **Hc** の吸収スペクトルと蛍光スペクトルには明確な差があった。さらに同じ溶液を  $c_t = 1.5 \mu\text{M}$  に希釈した後、 $100^\circ\text{C}$  に加熱することで、モノマー状態の分子 **1** の吸収・蛍光スペクトルを得た。モノマーの吸収スペクトルと比較すると、**Hx** の吸収スペクトルは強度が減少するとともに短波長側にシフトしていた。また、**Hx** の蛍光強度はモノマーの蛍光強度よりも小さく、積分球を用いて算出された溶液状態での発光量子収率 ( $\Phi_f$ ) は 0.02 であった。一方、**Hc** の吸収スペクトルは、モノマーの吸収スペクトルから長波長側にシフトしており、480nm 付近に新たな吸収ピークを認めた。加えて、**Hc** は蛍光強度が大きく、 $\Phi_f$  は 0.12 であった。**Hx** と **Hc** が示す非常に対照的な分光学的特性は、**Hx** と **Hc** の  $\pi$  共役系がそれぞれ H 会合と J 会合に類似した積層状態にあることを示唆している<sup>19-22</sup>。つまり、**Hx** はロゼット同士の重なりのできる大きい face-to-face 配置で積層しているのに対し、**Hc** においてはロゼット同士の重なりがずれた offset 配置で積層していることを示している。なお FT-IR 測定により、**Hx** と **Hc** はバルビツール酸部分の水素結合パターンが同一であることが確認されている (図 2-6-2)。従って、分子 **1** が示す超分子ポリマー多形は、水素結合パターンの違いではなく、ロゼットの積層構造の違いに起因すると推察される。

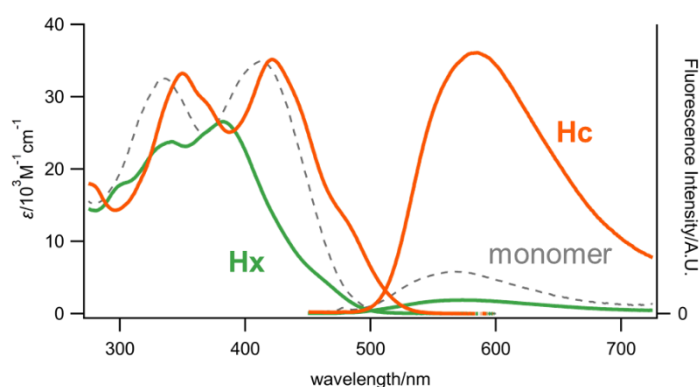


図 2-6-1 **Hx** ( $c_t = 10 \mu\text{M}$ ,  $20^\circ\text{C}$ )、**Hc** ( $c_t = 10 \mu\text{M}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ) ならびにモノマー ( $c_t = 1.5 \mu\text{M}$ ,  $100^\circ\text{C}$ ) の吸収スペクトルと蛍光スペクトル ( $E_x = 420 \text{ nm}$ )。いずれも溶媒はクロロホルム/MCH = 10/90。

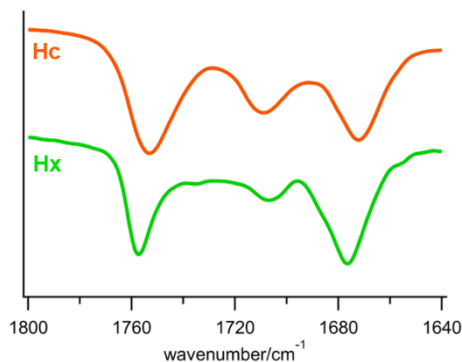


図 2-6-2 分子 1 が形成する **Hx** と **Hc** の FT-IR スペクトル。バルビツール酸部分に由来する吸収ピークの波長のみを抽出した。

次に、**Hx** と **Hc** の溶液中における構造特性を、小角 X 線散乱 (Small Angle X-ray Scattering, SAXS) 測定により解析した。分子 1 の重合の際には必ずクロロホルムを用いているが、クロロホルムは X 線を吸収してしまうため、SAXS の測定結果に影響を及ぼす。このため、**Hx** と **Hc** の作成に用いたクロロホルムを、溶液の濃縮と MCH 置換を繰り返すことで除去したサンプルを SAXS 測定に用いた。クロロホルムを除去した後の超分子ポリマーの構造を AFM にて比較し、溶媒置換によって **Hx**、**Hc** の構造が変化していないことを確認した (図 2-6-3)。

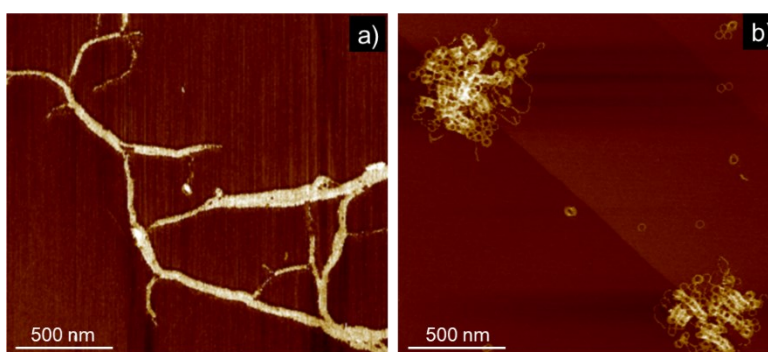


図 2-6-3 SAXS 測定に用いた、クロロホルムを除去したサンプルの AFM 像。(a) **Hx**、(b) **Hc**。

**Hx** の SAXS プロファイル (図 2-6-4、緑色の曲線) は、当該研究室がこれまでに検討してきた湾曲を有する超分子ポリマーに特徴的な、非周期的振動特性を示さなかった<sup>87,88</sup>。湾曲を持たず、直線的に伸びた **Hx** の形態を反映した結果であると考えられる。この散乱プロファイルには、楕円柱モデルが適合した<sup>89</sup>。断面が楕円であることは、ロゼットが傾いて積層

していることを示唆している。楕円柱モデルによるフィッティングの結果、楕円の長径は約  $9 \pm 1 \text{ nm}$  と概算された。長径は分子モデリングで推定されたロゼットの直径（約  $10 \text{ nm}$ ；図 1-4-1b）よりもわずかに小さい値となっているが、SAXS シグナルは主にロゼットの $\pi$ 共役部位とバルビツール酸部位に由来し、外側のアルキル鎖からは発生しないためであると考えられる。

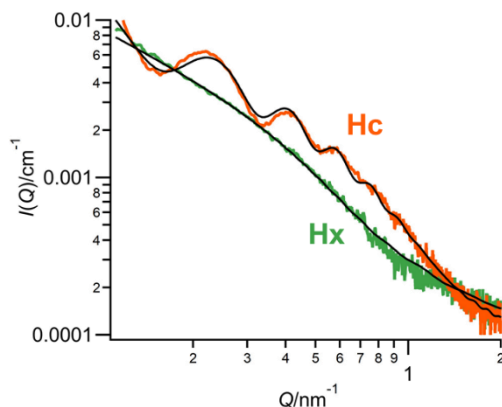


図 2-6-4 分子 1 が形成する **Hx** と **Hc** の SAXS 散乱プロファイル。いずれも  $c_1 = 100 \mu\text{M}$ 、MCH 中。

一方 **Hc** は、 $Q = 0.1\text{-}1 \text{ nm}^{-1}$  の範囲で非周期的な振動特徴を示す明瞭な散乱プロファイルを示した（図 2-6-4、オレンジ色の曲線）。この非周期的振動特性は超分子ポリマー鎖の固有曲率に起因している<sup>88</sup>。**Hc** の散乱プロファイルは中空円柱を表すモデルによく適合し<sup>88</sup>、フィッティングの結果、中空らせんの直径は  $35 \pm 2 \text{ nm}$  と概算された。

SAXS 測定では得られない **Hx**、**Hc** の構造の詳細は、AFM と TEM を用いた観察によって得た。**Hx** の AFM 像を図 2-6-5a に示す。**Hx** 繊維の軸に沿って、明るい領域と暗い領域が交互に現れることから、ねじれたらせん構造の存在が示唆される。短軸方向の断面解析の結果、明るい領域は高さ約  $5.0 \text{ nm}$ 、暗い領域は高さ約  $3.2 \text{ nm}$  であった（図 2-6-5b）。一方、長軸方向の高さ解析から、**Hx** 鎖は約  $17 \text{ nm}$  毎に大きな凹部分を有することがわかった。これが周期的ならせんピッチに対応していると考えられる（図 2-6-5c）。AFM 像からは、左巻き（**M**）と右巻き（**P**）の両方のらせんが識別可能であり、その存在比に偏りは見られなかった（図 2-6-5e,f）。このような周期的なピッチを持つ楕円体構造は、らせんの軌跡に沿ってわずかに傾いたロゼットが連続的に積み重なることによって生成していると推察される（図 2-6-5d）。

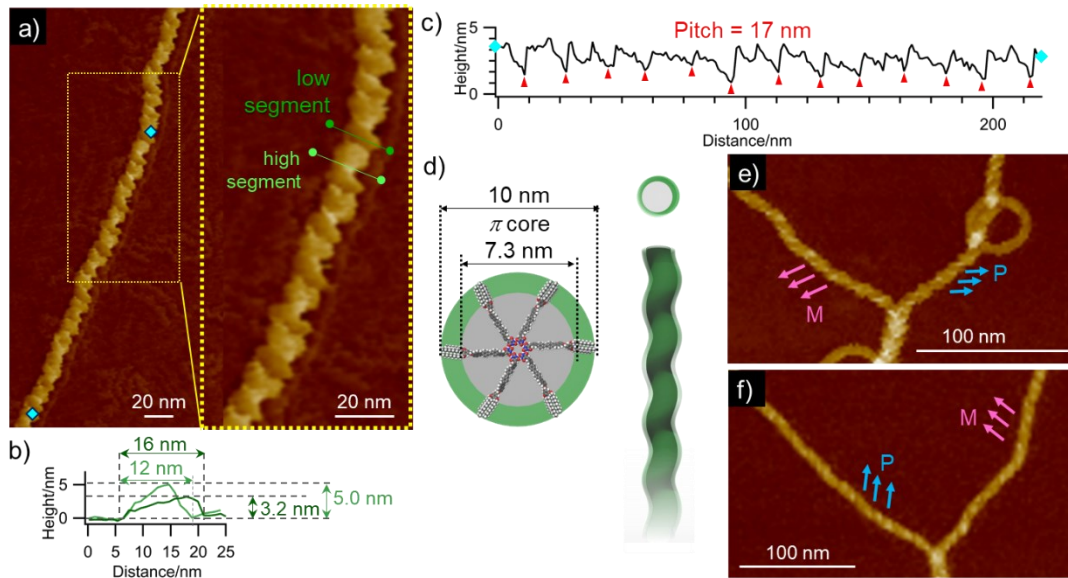


図 2-6-5 (a) **Hx** の拡大 AFM 像。(b) (a) に示す **Hx** の短軸方向（緑色のドット間および黄緑色のドット間）の高さ解析結果。(c) (a) に示す **Hx** の長軸方向（水色のドット間）の高さ解析結果。(d) SAXS、AFM、TEM の測定結果から推察される、**Hx** のモデル構造。(e, f) 右巻きと左巻きの **Hx** の例。

**Hc** の AFM 像を図 2-6-6 に示す。短軸方向の断面解析の結果、5.5 nm–3.3 nm–5.5 nm という凹構造となっていることがわかった（図 2-6-6b）。高い部分は **Hc** 鎖が重なった部分であり、低い部分が **Hc** の一本鎖部分であると考えられる。ロゼットの直径（約 10 nm、図 1-4-1b）と比較すると高さがかなり低くなっていることから、**Hc** は基板上でつぶれていることが示唆された。HOPG 基板上にスピコートした際に、基板への付着によって扁平な構造になったと推察される。なお、AFM で可視化された **Hc** の直径（33 nm）が、SAXS プロファイルから推定した溶液中における **Hc** の直径（35 nm）とほぼ同じであることから、基板への付着の際に曲率は変化していないことが示唆される。したがって **Hc** の主鎖は、厚さ 3 nm の平坦なテープ状の繊維から構成されていると考えられ、ロゼットが顕著に傾いて積層していることが示唆される。AFM 像かららせんの巻き方向は推定しづらいが、らせんの末端部分を詳細に観察することで判定が可能であり、**Hx** と同様、巻き方向に偏りはないことが確認できた（図 2-6-6d）。

**Hx** から **Hc** への転移前後においてらせんの巻き方向を確認すると、転移の際にらせんの巻き方向が必ずしも維持されているとは限らないことがわかった。左巻きの **Hx** から左巻きの **Hc** への転移（図 2-3-8e）も、左巻きの **Hx** から右巻きの **Hc** への転移（図 2-3-8d）のどちらも観察される。

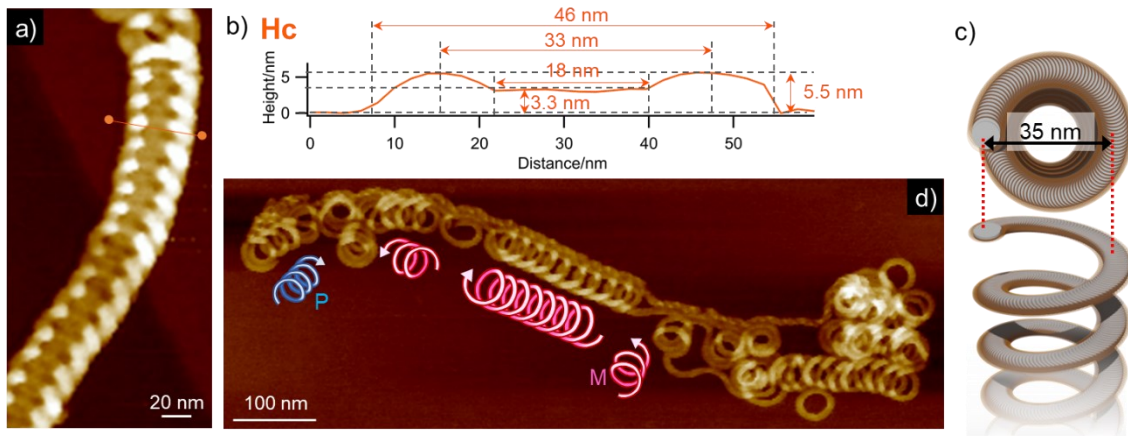


図 2-6-6 (a) **Hc** の拡大 AFM 像。(b) (a) に示す **Hc** の短軸方向 (オレンジのドット間) の高さ解析結果。(c) **Hc** の構造の模式図。(d) 右巻きと左巻きの **Hc** の例。

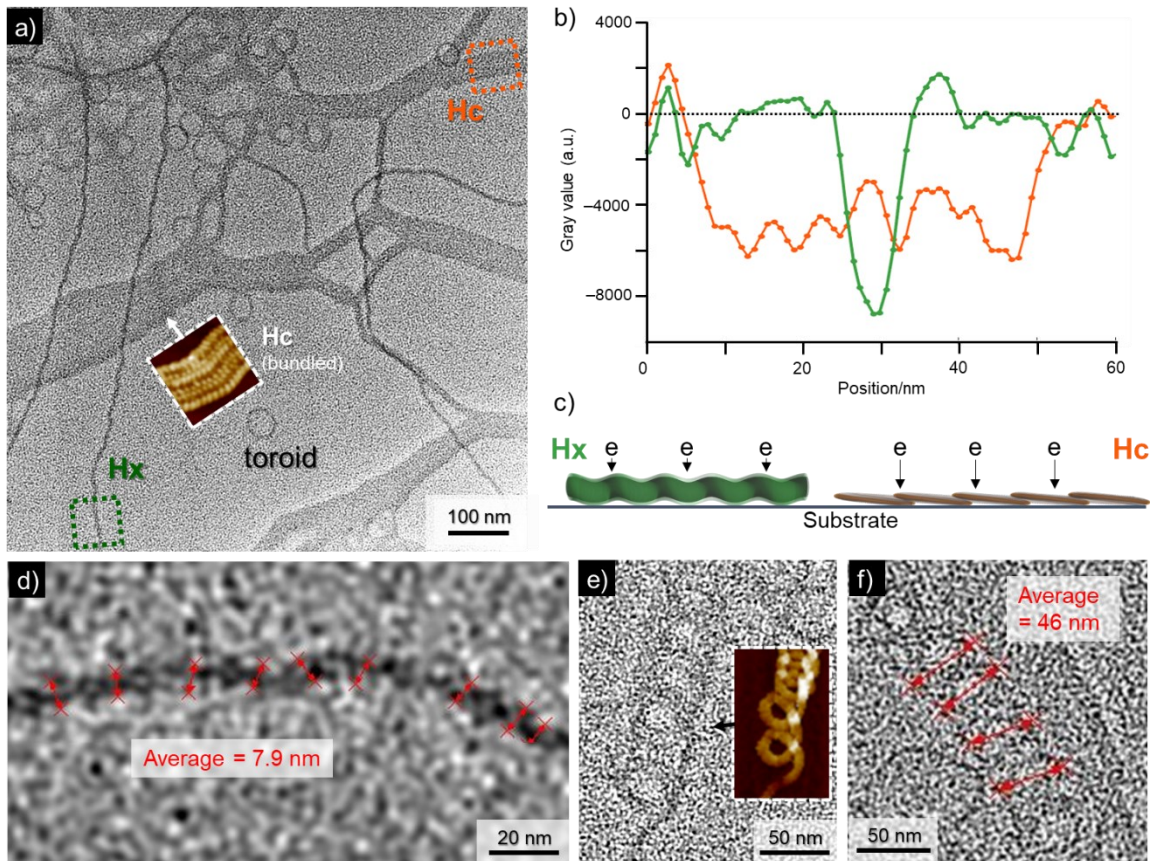


図 2-6-7 (a) **Hx**、**Hc** およびトロイドの透過型電子顕微鏡 (TEM) 像。**Hc** のらせん構造が密に詰まっている場合、TEM 像では区別できず、挿入した AFM 像で示したように帯状に観察される。(b) TEM 像における **Hx** (図 a 中の緑色の四角中) と **Hc** (図 a 中のオレンジ色の四角中) の画像コントラストプロファイル。(c) 基板上的 **Hx** と **Hc** の模式図。(d) **Hx** の幅の推定に使用した拡大 TEM 像。(e, f) **Hc** の外径の推定に使用した拡大 TEM 像。

**Hx** ならびに **Hc** の TEM 観察画像、ならびに画像コントラスト解析によって、AFM 像から得られた両者の構造情報を補完することができた。**Hx** の画像コントラストは **Hc** と比較してより強く (図 2-6-7a、b)、**Hc** と比較して、**Hx** の単位面積あたりの分子密度がより高いことが示唆された。図 2-6-7c の模式図に示す通り、**Hx** を構成するロゼットの  $\pi$  共役平面が、**Hc** のそれと比べてより垂直に配向していることを反映していると考えられ、AFM 像にて観察された通り、**Hc** の構造が基板上でより扁平になっていることを示唆している。TEM 像から概算した **Hx** ファイバーの幅は約 7.9 nm (図 2-6-7d) で、AFM 像から算出した幅 (12.0 nm) よりも小さく、SAXS 解析から推定された **Hx** 繊維の長径 (約 9 nm) に近い。TEM 像において、**Hx** 内のアルキル鎖部分の画像コントラストが弱く、支持体から生じるバックグラウンド信号に埋もれて不明瞭になり、画像上では  $\pi$  共役系部分とバルビツール酸部分しか識別できないためと考えている<sup>90</sup>。対照的に、TEM 像から概算した **Hc** の外径 (45.7 nm) は、AFM 像から求めた外径 (46 nm、図 2-6-6b) とほぼ一致している。**Hc** においては、ロゼットの  $\pi$  共役平面が支持体とほぼ平行に配向しているため、 $\pi$  共役系部分とアルキル鎖部分に有意なコントラスト差が生じず、アルキル鎖も含めた分子全体が識別可能なためと考えている。

表 2-6-1 に SAXS、AFM、TEM から得られた **Hx** ならびに **Hc** の構造パラメータをまとめる。

表 2-6-1 **Hx** と **Hc** の構造パラメータ。

	SAXS	AFM	TEM
<b>Hx</b>			
height of main chain /nm		$5.0 \pm 0.3^b$	
		$3.2 \pm 0.3^c$	
width of main chain /nm	$9 \pm 1^a$	$12.0 \pm 0.4^b$	$7.9 \pm 1.0$
		$15.6 \pm 0.8^c$	
helical pitch /nm		$17.1 \pm 1.2$	
<b>Hc</b>			
height of main chain /nm		$3.3 \pm 0.2$	
width of main chain /nm		$11.5 \pm 1.2$	
fiber center-to-fiber center diameter /nm	$35 \pm 2$	$32.7 \pm 1.6$	
outer diameter /nm		$46.0 \pm 1.7$	$45.7 \pm 0.9$

a) 楕円断面の長径、<sup>b,c)</sup> 図 2-6-5a における明るい (高い) 部分の値 (b) ならびに暗い (低い) 部分の値 (c)。

## 2-7. 分子モデリングシミュレーションによる各多形の構造特性の比較

SAXS、AFM、TEM によって明らかにされた **Hx** と **Hc** のらせん形状と寸法、そして両者の分光学的特徴に基づき、ロゼットの局所的な積み重ねと、その結果生じるらせん形状との関連性をより深く理解するために、分子モデリングシミュレーションを行った。両集合体のらせんのピッチ ( $P$ ) とらせんの直径 ( $R$ ) の実験値を用いて、 $R$  と  $P$  の値を再現できるロゼットの最も安定な積層構造を調べた。らせん状の形態は、一ピッチあたりのロゼットの枚数 ( $N_c$ ) と  $xy$  平面に対するロゼットの傾斜角 ( $C_x$ 、図 2-7-1 参照) によって決まる。 $C_x$  は主鎖の扁平度にも影響する。一積層あたりのロゼットの回転角度 ( $C_z$ ) も同様に積層構造の安定性に寄与する。

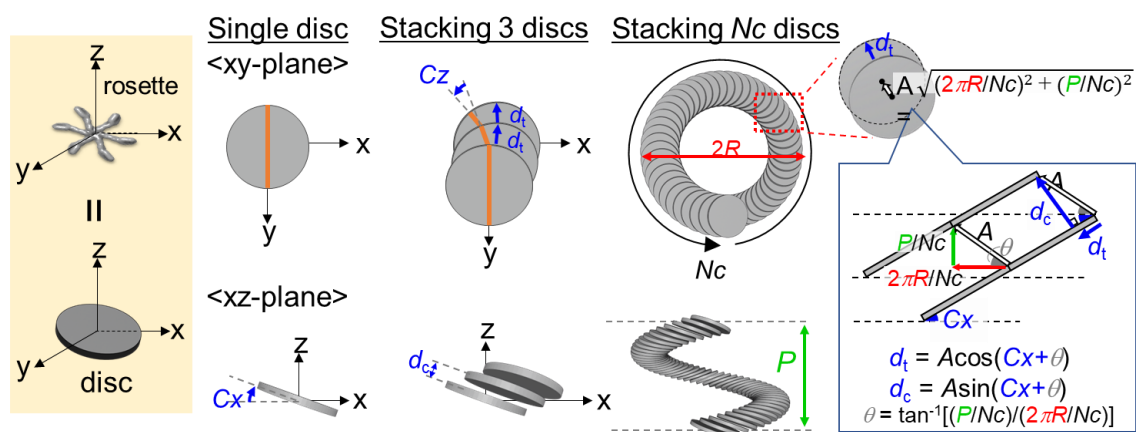


図 2-7-1 **Hx** と **Hc** の構造を決定するパラメータを図示する模式図。らせんピッチ ( $P$ )、らせんの直径 ( $R$ )、一ピッチあたりのロゼット枚数 ( $N_c$ )、 $xy$  平面に対するロゼットの傾斜角 ( $C_x$ )、一積層あたりのロゼットの回転角度 ( $C_z$ )、一積層あたりのロゼットの並進のずれ ( $d_t$ )、ロゼット間の積層距離 ( $d_c$ )。

$R$  と  $P$  が表 2-6-1 に示した実験値と一致するように、 $N_c$ 、 $C_x$ 、 $C_z$  のすべての可能な組み合わせに基づいて 144,026 個の初期構造を構築した。その後、ロゼット構造の崩壊を避けるため、バルビツール酸原子を除いた原子の座標を繰り返し調整することにより、エネルギーの最小化を行った。エネルギーの最小化とその結果最適化された構造のポテンシャルエネルギー計算は、系に割り当てられた古典原子力場を用いて、初期構造から抜き出された 3 枚の積層ロゼットを用いて行われた。なお、**Hx** と **Hc** は周期構造を有するため、周期セル内のすべてのロゼットのポテンシャルエネルギーを評価する必要はない。またこれらの計算は真空中で行っており、溶媒の効果は考慮していない。エネルギーの最小化の停止許容範囲は  $1 \times 10^{-4}$  kcal/mol、原子に作用する力の最大値は  $1 \times 10^{-6}$  kcal/mol/Å とした。

各  $N_c$ 、 $C_x$ 、 $C_z$  の組み合わせに対し、ポテンシャルエネルギーを計算し、小さい順に並べ替えた。表 2-7-1 に、最も低いポテンシャルエネルギーをもたらすパラメータの組み合わせ、すなわち最も安定な積層構造をもたらすパラメータの組み合わせを示す。最も安定な積層構造とのエネルギー差が 50 kcal/mol 未満であるパラメータの組み合わせの数は、**Hx** では 88 個あり、それらにおいて  $N_c$  は  $52 \pm 5$  に分布していたのに対し、**Hc** では 1430 個あり、それらの  $N_c$  は 65 から 140 の間に分布していた。この結果から、**Hx** はより剛直な構造であるのに対し、**Hc** は 1 ピッチあたりのロゼット数に幅がある柔軟な構造であることが示唆された。

表 2-7-1 **Hx** と **Hc** の最安定構造における構造パラメータ。

	<b>Hx</b>	<b>Hc</b>
helical pitch ( $P$ )/nm	17	17
helical radius ( $R$ )/nm	1.03	17.5
number of rosettes per pitch ( $N_c$ )	52	112
tilt angle of rosette ( $C_x$ )/degree	2	12
rotation angle of rosette ( $C_z$ )/degree	0	9
cofacial distance of rosettes ( $d_c$ )/nm	0.33	0.35
translational displacement of rosette ( $d_t$ )/nm	0.11	0.93
potential energy / kcal/mol	-3980	-3807

図 2-7-2a,d は、**Hx** と **Hc** 構造の全原子モデルである。この構造は、表 2-7-1 に示した最適化されたパラメータの組み合わせを用いて再度初期構造を構築し、この初期構造の全原子に対しエネルギー最小化シミュレーションを行うことで得られたものである。得られた構造は、**Hx** の凹と凸が交互に繰り返される構造や、**Hc** の扁平な中空らせん構造をよく再現している。図 2-7-2b,e に示したアルキル鎖を含まないモデルは、アルキル鎖部分の構造が反映されにくい SAXS や TEM による解析結果に対応している。図 2-7-2c,f に示したバルビツール酸部位のみを示したモデルは、これらの構造内においてロゼットの積層によって描かれるらせん軌跡を表現している。

得られた **Hc** 構造の全原子モデルにおいて、中央の空洞部分の直径は約 24.8 nm と算出された。AFM 像の高さ解析結果 (図 2-6-6b) から得られた値 (18 nm) のほうが小さいが、AFM 像においては主鎖がつぶれて観察されるためであると考えられる。SAXS プロファイルから推定された fiber center-to-fiber center diameter ( $35 \pm 2$  nm) と、ロゼットの直径 (ca. 10 nm) を鑑みると、妥当な値となっている。

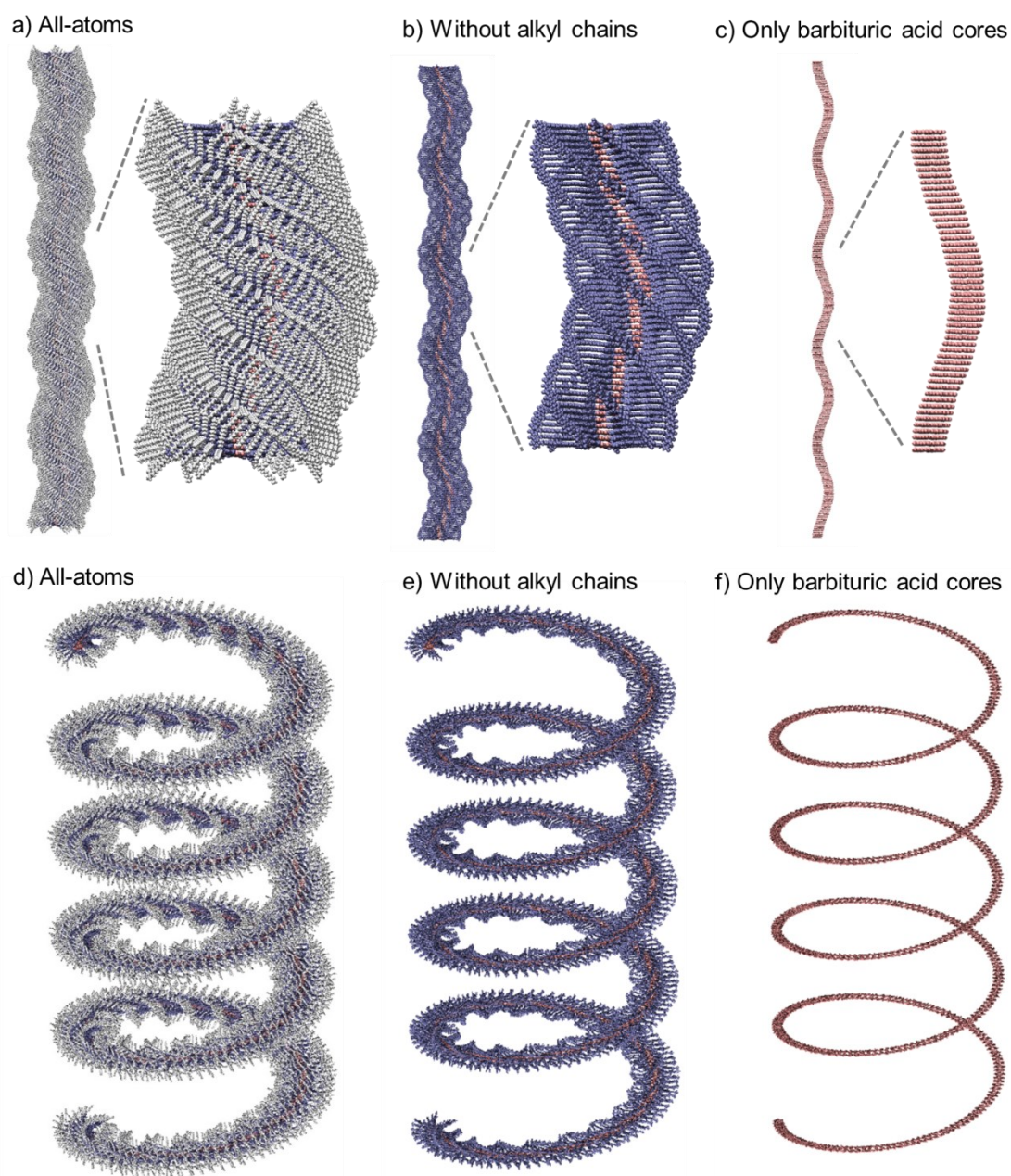


図 2-7-2 Hx (a-c) と Hc (d-f) の分子モデル。表 2-7-1 に示した構造パラメータから構築した初期構造の全原子に対してエネルギー最小化シミュレーションを実施し構築したものである。(a,d) は全原子モデル、(b,e) はアルキル鎖を除いたモデル、(c,f) はバルビツール酸部位のみを表示したモデルである。

実際の自己組織化プロセスでは、 $C_x$  と  $C_z$  に加えて、図 2-7-1 に示すように、隣接する 2 つのロゼット間の積層パラメータである一積層あたりのロゼットの並進のずれ ( $d_i$ ) とロゼット間の積層距離 ( $d_c$ ) を介して、ロゼットの積層により形成されるらせん軌道を定義することができる。 $d_i$  と  $d_c$  は、 $P$ 、 $R$ 、 $N_c$ 、 $C_x$  を用いて以下のように計算できる (図 2-7-1

参照) ;

$$d_t = \sqrt{(2\pi R/Nc)^2 + (P/Nc)^2} \cos \{Cx + \tan^{-1}[(P/Nc)/(2\pi R/Nc)]\} \quad (\text{式 2-7-1})$$

$$d_c = \sqrt{(2\pi R/Nc)^2 + (P/Nc)^2} \sin \{Cx + \tan^{-1}[(P/Nc)/(2\pi R/Nc)]\} \quad (\text{式 2-7-2})$$

式 2-7-2 から、ロゼット間の積層距離  $d_c$  は、**Hx** で 0.33nm、**Hc** で 0.35nm と算出された。これは超分子ポリマーを含むディスク状分子の、カラムナー中間相におけるディスク間距離と同程度であった。**Hx** と **Hc** で値に大きな差がないことから、多形を生み出している構造パラメータではないと言える。一方、並進方向の積層のずれ  $d_t$  は式 2-7-1 から、0.11 nm (**Hx**)、0.93 nm (**Hc**) と算出され、**Hx** と **Hc** で大きく異なることから、多形を生み出す主要因であると考えられる (図 2-7-3a)。**Hx** では  $d_t$  が小さいため、ロゼット内の 6 つの  $\pi$  共役部位はすべて face-to-face 配置で積み重なっている (図 2-7-3b)。これは 2-6 項で議論した **Hx** の分光学的特性とも一致する。一方、**Hc** では  $d_t$  が大きいため、 $\pi$  共役部位は部分的にしか重ならない (図 2-7-3c)。**Hc** の吸収スペクトルがモノマーの吸収スペクトルに近い理由は、隣接するロゼットの  $\pi$  共役部位同士の重なりが少なく、相互作用が小さいためである可能性がある。この結果は、 $d_t$  の違いが 2 つの多形を生じる重要因子であり、**Hx** から **Hc** への転移は、ロゼットの積層が face-to-face 配置から offset 配置に転位することによって起こる可能性を強く示唆している。

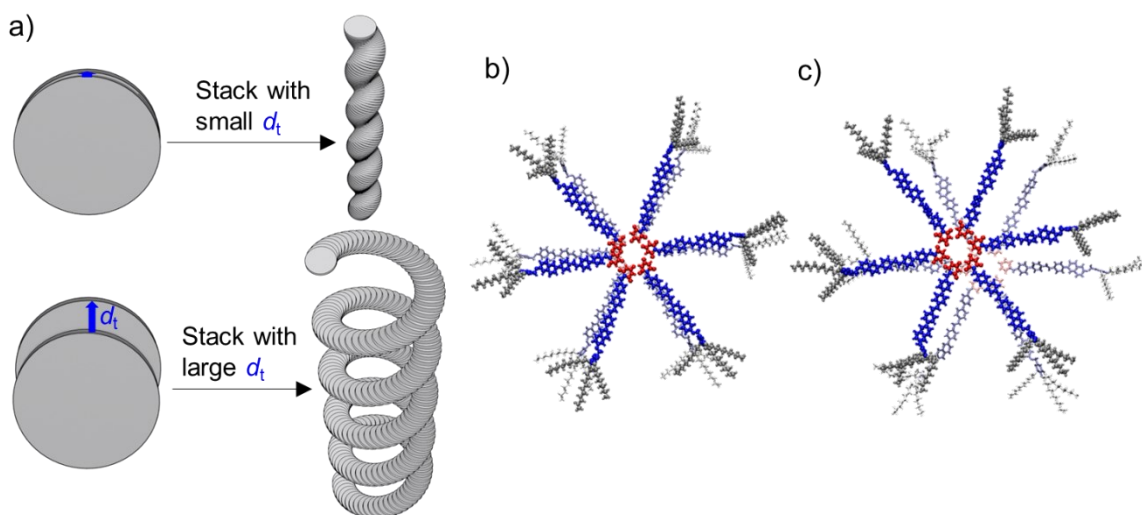


図 2-7-3 (a) 小さい  $d_t$  による積層、大きい  $d_t$  による積層がそれぞれ **Hx** 様構造、**Hc** 様構造をもたらすことを示す模式図。(b) **Hx** のシミュレーション構造 (図 2-7-2a) から抜き出したロゼットの重なり。(c) **Hc** のシミュレーション構造 (図 2-7-2d) から抜き出したロゼットの重なり。

## 2-8. 考察

分光学的データと分子モデリングシミュレーションの組み合わせにより、**Hx** と **Hc** の 2 種類の超分子ポリマー多形は、ロゼットの積層状態によって区別できることが明示された。**Hx** から **Hc** への転移はクロロホルムが豊富な条件下で起こり、**Hc** が熱力学的に安定な超分子ポリマー多形である。**Hx** が準安定な超分子ポリマー多形であるのは、ロゼットが **face-to-face** 配置で積層しており、ロゼット間の双極子反発により不安定化するためと考えている。 $\pi$ 共役系が小さく、双極子モーメントが 5.9 D である **DPN** 分子には、こうした多形は存在しない。分子 **1** の双極子モーメントは 7.5 D と大きい、 $\pi$ 共役系が大きいため、双極子反発を凌駕する強い $\pi$ - $\pi$ 相互作用が働き、核形成においては **face-to-face** 配置での積層が有利になると考えられる。**Hc** においては **offset** 配置で $\pi$ 共役系がずれて積層しており、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用が効果的に働かないと予想される。従って、その熱力学的安定性は中空らせん構造に特徴的なループ間相互作用（アルキル鎖間の **van der Waals** 力）に大きく依存していると考えられる<sup>63</sup>。分子モデリングシミュレーションにより得られた **Hc** 構造のポテンシャルエネルギーが、**Hx** 構造よりも大きい（熱力学的に安定ではない）という結果（表 2-7-1）は、シミュレーションにおいてループ間相互作用を考慮していないためだと考えられる。また、シミュレーションには溶媒分子を関与させていないが、**Hc** の中空らせん構造によって溶媒分子がループ間表面と相互作用できず、排除体積効果が働く可能性もある。その場合、**Hc** がエントロピー的にもさらに安定な構造となる。

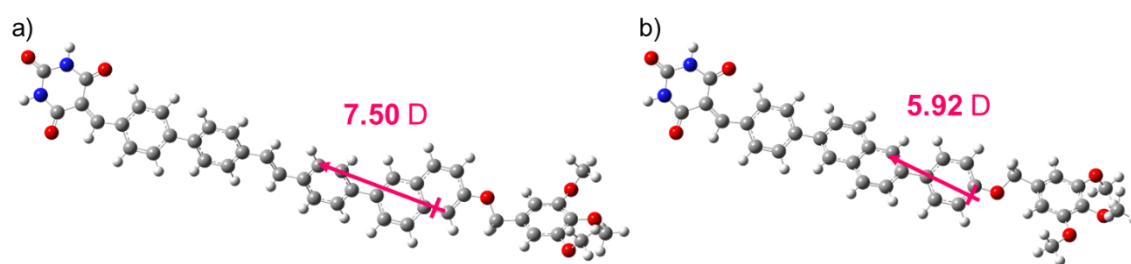


図 2-8-1 (a) 分子 **1** ならびに (b) **DPN** 分子の双極子モーメント。計算には TD-CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) level of theory を用い、末端の長鎖アルキル基をすべてメチル基に置き換えた構造を用いて算出した。

上述のとおり、**Hc** ではループ間相互作用や排除体積効果により安定であると予想されるにもかかわらず、**MCH** が豊富な条件下では **Hx** からの転移が起こりにくくなった、つまり **Hx** は安定化していた。**MCH** が多い環境では $\pi$ - $\pi$ 相互作用が強まり双極子反発に打ち勝つためであると考えられる。一方、クロロホルムが豊富な条件下では、この関係は逆転する。極

性条件下では $\pi$ 共役部位が分極<sup>91</sup>することで双極子反発が強まり、**Hx**→**Hc** 転移が加速されるためと推察される。**Hx**→**Hc** 転移の際に生じるロゼットの積層状態の変化は、AFM 像の経時変化で捉えられるように、結晶転移に似た形で主鎖に沿って進行する。2-3 項で述べた通り、**Hx**→**Hc** 転移は一次反応で近似することができるため、巨視的には核生成に似たメカニズムで進行していると考えられる。転移の開始後、**Hx** 鎖内を数時間かけて数十  $\mu\text{m}$  にわたって伝播する。そのため、変換が完了した完全に巻き上がった **Hc** と、転移が始まっていない **Hx** の両方が共存することがある (図 2-4-9)。2-6 項で述べた通り、**Hx** が **Hc** に転移する間、**Hx** のらせんの巻き方向は必ずしも保たれるとは限らない。転移の過程をより詳細に観察すると、まず、ロゼット同士の重なりが大きい **face-to-face** 配置の積層から、ロゼット間の重なりのずれが増大する。ロゼットの積層状態に変化が生じている **Hx** と **Hc** の接合部において、**Hx** のらせん性はすでに失われているが、ロゼットのずれの方向はまだ固定されていない中間構造が観察され (図 2-3-8a,b,c,d)、この中間構造において、**Hx** のらせんの巻き方向が一度リセットされていることがわかる。ここから、熱力学的に安定な配置に向かってロゼット積層がさらに再編成されると、均一な曲率が生まれ、さらにループ間相互作用が働くことで安定化し巻き上がりが進むことで、最安定な **Hc** 構造への転移が進むと考えられる。

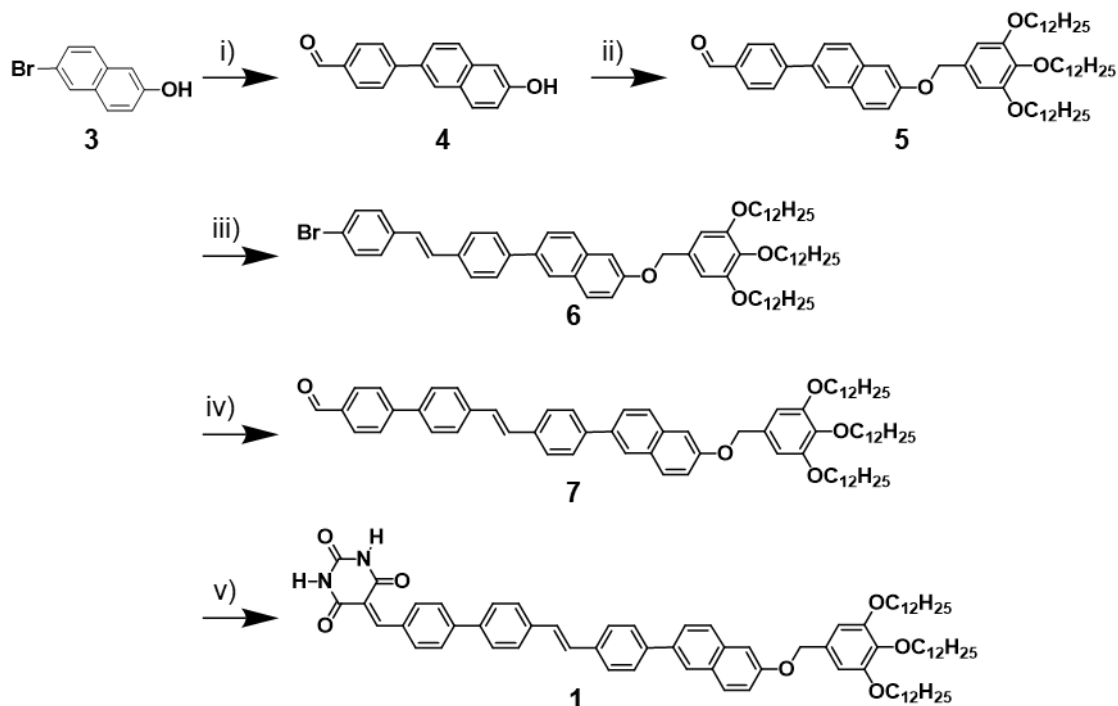
## 2-9. 結論

本章では、単一の分子からなる大きなディスク状の非共有結合性大環状体(ロゼット)が、一次元的に積み重なることで形成される超分子ポリマー多形について議論した。多型の一つであるらせん繊維状の超分子ポリマー (**Hx**) は、モノマーからの核形成により生成される。対照的に、内在的な曲率を有する中空らせん状の超分子ポリマー (**Hc**) は、モノマーから直接得ることができず、**Hx** からの転移によってのみ得られる。モノマーが豊富な溶液に **Hc** の断片が残存している場合、**Hc** の伸長が **Hx** の核形成よりも優先される。これら2つの超分子ポリマー多形は分光学的に区別可能であり、それぞれが、分子内の $\pi$ 共役系が **face-to-face** 配置または **offset** 配置で積層することに起因する吸収・蛍光特性を示す。さらに、分子モデリングシミュレーションを用いて、前述のロゼット積層状態の違いによって、らせん繊維状の超分子ポリマーと中空らせん状の超分子ポリマーを形成できることを示した。興味深いことに、2つの超分子ポリマー多形は巨視的に観察可能な高次組織化(相分離)特性を示し、**Hx** は相分離に伴い異方的に配列する一方で、**Hc** は等方的に凝集して沈殿した。さらに2つの超分子ポリマー多形は、低極性溶媒中では双安定であるが、高極性溶媒中では **Hx** が末端から徐々に **Hc** に転移し巻き上がる。AFM 像からはこれら2つのらせん構造が連結していることが確認され、転移が解重合を伴わず進行していることが明示された。以上の結果から、**Hx** から **Hc** への転移が、ロゼットの積層状態の変化によって引き起こされることを明らかにした。

本研究により得られた特に重要な知見は、 $\pi$ 共役系の拡大と、それに伴う $\pi$ - $\pi$ 相互作用の強化が超分子ポリマーにもたらす影響である。 $\pi$ - $\pi$ 相互作用の強化により、メゾスケールからマイクロスケールの長さを持つ2種類のらせん状超分子ポリマーを創り出すことができた。クロロホルムは、 $\pi$ 共役系を有する超分子ポリマーの多くで、モノマーへ解離した状態の分子を得るために一般的に使用される良溶媒である。今回検討した分子 **1** に働く $\pi$ - $\pi$ 相互作用は、クロロホルム中でさえメゾスコピックな会合体の形成を可能にするほど強固である。さらにこの洞察は、残存集合体が超分子多形に及ぼす影響に関する新たな知見につながった。

## 2-10. 合成とキャラクタリゼーション

分子 **1** は以下に示す合成スキーム 2-1 に従い合成した。5-(Chloromethyl)-1,2,3-tris(dodecyloxy)benzene は既報<sup>92</sup>に従い合成したものを用いた。



**Scheme 2-1.** Synthesis of **1**. i) (4-formylphenyl)boronic acid, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, THF/H<sub>2</sub>O, 70 °C; ii) 5-(chloromethyl)-1,2,3-tris(dodecyloxy)benzene, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMF, 70 °C; iii) diethyl(4-bromobenzyl)phosphonate, *t*-BuONa, THF, 0 °C→r.t.; iv) (4-formylphenyl)boronic acid, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, THF/H<sub>2</sub>O, 80 °C; v) barbituric acid, EtOH, 80 °C.

**Synthesis of compound 4:** A 200 mL three-neck round-bottom flask connected with refluxing condenser was charged with compound **3** (898 mg, 4.03 mmol), (4-formylphenyl)boronic acid (696 mg, 4.64 mmol), and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (460 mg, 0.400 mmol). The flask was evacuated and refilled three times with N<sub>2</sub>. Dry THF (40 mL) and 20 wt% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aqueous solution (20 mL) were added to the flask, and the mixture was stirred at 70 °C overnight. The reaction mixture was neutralized with sat. aq. NH<sub>4</sub>Cl, and evaporated to remove THF. The resulting mixture was extracted by AcOEt three times and washed with water twice. The organic layer was dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and evaporated to dryness to give crude compound **4** as yellow solid. The crude product was purified by column chromatography (hexane/AcOEt, 5:1, v/v) as the eluent to give compound **4** as a white solid (859 mg, 86%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 10.08 (s, 1H), 8.05 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.99 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.87 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.85 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.80 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.73 (dd, *J* = 8.6, 1.8 Hz, 1H), 7.20 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.16 (dd, *J* = 2.5, 8.7 Hz, 1H), 5.08 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 193.12, 156.63, 146.51, 135.20, 134.98, 133.23, 130.68, 128.34, 127.60, 127.43,

126.67, 125.50, 119.80, 109.00. MS (ESI):  $m/z$  calculated for  $C_{17}H_{12}O_2 = 249.0910$  [M], found 249.0906.

**Synthesis of compound 5:** A 50 mL three-neck round-bottom flask connected with refluxing condenser was charged with compound **4** (50.0 mg, 0.201 mmol), 5-(chloromethyl)-1,2,3-tris(dodecyloxy)benzene (151 mg, 0.222 mmol) and  $K_2CO_3$  (56.5 mg, 0.409 mmol). The flask was evacuated and refilled three times with  $N_2$ . Dry DMF (6 mL) was added to the flask, and the mixture was stirred at 70 °C for 6 h. After cooling to room temperature, the reaction mixture was neutralized with aqueous HCl (2M). The resulting mixture was extracted with hexane/AcOEt (ca. 4:1 v/v) for three times, and the combined organic layer was washed with brine twice. The organic layer was dried over  $Na_2SO_4$ , filtered and evaporated to dryness to give crude compound **5** as yellow solid. The crude product was purified by column chromatography using hexane/AcOEt = 20:1 (v/v) as eluent to give compound **5** as a white solid (149 mg, 84%).  $^1H$  NMR (400 MHz,  $C_2D_2Cl_4$ , 20 °C):  $\delta = 10.06$  (s, 1H), 8.08 (s, 1H), 8.00 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 7.90 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 7.88 (d,  $J = 9.0$  Hz, 1H), 7.87 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 7.78 (dd,  $J = 8.6, 1.8$  Hz, 1H), 7.33 (dd,  $J = 8.9, 2.4$  Hz, 1H), 7.28 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1H), 6.68 (s, 2H), 5.10 (s, 2H), 4.04–3.88 (m, 6H), 1.88–1.68 (m, 6H), 1.54–1.40 (m, 6H), 1.39–1.21 (m, 48H), 0.92–0.84 (m, 9H).  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ , 20 °C):  $\delta = 192.07, 157.59, 153.52, 147.31, 138.19, 135.14, 134.99, 134.50, 131.67, 130.50, 130.13, 129.28, 127.83, 127.78, 126.54, 125.75, 120.03, 107.09, 106.38, 73.59, 70.68, 69.28, 32.10, 32.07, 30.50, 29.92, 29.90, 29.86, 29.81, 29.79, 29.58, 29.55, 29.53, 26.29, 26.26, 22.86, 14.27$ . MS (ESI):  $m/z$  calculated for  $C_{60}H_{91}O_5 = 891.6861$   $[M+H]^+$ , found 891.6852.

**Synthesis of compound 6:** A 50 mL three-neck round-bottom flask was charged with compound **5** (120 mg, 0.135 mmol), diethyl(4-bromobenzyl)phosphonate (130 mL, 0.580 mmol). The flask was evacuated and refilled three times with  $N_2$ . Dry THF (6.4 mL) was added to the flask, and stirred at 0 °C for 10 min. After 10 min,  $t$ -BuONa (77.1 mg, 0.802 mmol) was added to the flask. The reaction mixture was warmed to room temperature, and further stirred for 4 hours. After adding water to the reaction mixture, the organic layer was separated. Then, the aqueous layer was extracted with AcOEt for three times, and the combined organic layer was washed with brine. The organic layer was dried over  $Na_2SO_4$ , filtered and evaporated to dryness to give crude compound **6** as a yellowish solid. The crude product was purified by column chromatography using hexane/ $CHCl_3 = 5:1$  to  $3:2$  (v/v) as eluent to give compound **6** as white solid (107 mg, 76%). The obtained product was a mixture of two isomers around C–C double bond ( $E/Z$  isomer ratio was estimated to be 83:17–88:12 from  $^1H$  NMR). Because several attempts to separate these isomers using column chromatography resulted in failure, the mixture was used in the next reaction. Although each peak is not assigned, the peaks derived from the  $Z$ -isomer are indicated by red arrows in Chart 2-5.

**Synthesis of compound 7:** A 50 mL three-neck round-bottom flask connected with refluxing condenser was charged with compound **6** (80.0 mg, 0.077 mmol, a mixture of *E/Z* isomers), (4-formylphenyl)boronic acid (35.1 mg, 0.234 mmol) and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (8.89 mg, 7.69 μmol). The flask was evacuated and refilled three times with N<sub>2</sub>. Dry THF (8 mL) and 20 wt% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aqueous solution (2 mL) were added to the flask, and the mixture was degassed by bubbling with N<sub>2</sub> for 15 min. After stirred for 18 h at 80 °C, (4-formylphenyl)boronic acid (16.6 mg, 0.110 mmol) and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (8.62 mg, 7.46 μmol) was added to complete the reaction. The mixture was further stirred at 80 °C for 24 h and cooled to room temperature. Then, the reaction mixture was neutralized with HCl (2 M) aqueous solution. The resulting mixture was extracted with AcOEt for three times. The combined organic layer was dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and evaporated to dryness to give crude compound **7** as yellow solid. The crude product was purified by column chromatography using hexane/CHCl<sub>3</sub> = 1:1 as eluent and reprecipitation from CHCl<sub>3</sub>/AcOEt to give compound **7** as a yellow solid (41.2 mg, 50%). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 20 °C): δ = 10.05 (s, 1H), 8.05 (s, 1H), 7.98 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.90–7.81 (m, 4H), 7.81–7.73 (m, 3H), 7.73–7.64 (m, 6H), 7.31 (dd, *J* = 8.8, 2.3 Hz, 1H), 7.28 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 7.27 (d, *J* = 16.1 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 16.3 Hz, 1H), 6.69 (s, 2H), 5.10 (s, 2H), 4.05–3.86 (m, 6H), 1.88–1.70 (m, 6H), 1.54–1.42 (m, 6H), 1.36–1.24 (m, 48H), 0.91–0.86 (m, 9H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K): δ = 191.90, 157.04, 153.38, 146.60, 140.56, 138.64, 138.04, 137.71, 135.97, 135.84, 135.19, 133.83, 131.67, 130.36, 129.81, 129.33, 129.13, 127.76, 127.67, 127.45, 127.39, 127.17, 125.76, 125.42, 119.61, 107.01, 106.27, 73.48, 70.55, 69.17, 34.25, 31.99, 31.97, 30.39, 30.34, 29.81, 29.79, 29.75, 29.70, 29.47, 29.44, 29.41, 26.18, 26.15, 22.73, 14.17. MS (ESI): *m/z* calculated for C<sub>74</sub>H<sub>101</sub>O<sub>5</sub> = 1069.7644 [M+H]<sup>+</sup>, found 1069.7650.

**Synthesis of compound 1:** A mixture of **7** (180 mg, 0.168 mmol) and barbituric acid (192 mg, 1.52 mmol) in EtOH (20 mL) was stirred at 80 °C overnight. The reaction mixture was cooled to room temperature, and the resulting precipitates were collected by filtration and washed with hot EtOH to give pure compound **1** as an orange solid (135 mg, 68%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 20 °C): δ = 10.38 (s, 1H), 10.29 (s, 1H), 8.33 (s, 1H), 8.29 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.98 (s, 1H), 7.78–7.63 (m, 9H), 7.63–7.51 (m, 4H), 7.30–7.15 (two AB-coupled doublets + 1H signal, 3H), 7.11 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 6.64 (s, 2H), 4.99 (s, 2H), 3.94–3.76 (m, 6H), 1.80–1.63 (m, 6H), 1.49–1.34 (m, 6H), 1.28–1.15 (m, 48H), 0.84–0.73 (m, 9H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 60 °C): δ = 163.14, 161.50, 157.43, 154.92, 153.49, 149.55, 144.52, 140.50, 138.94, 138.79, 137.97, 136.45, 135.79, 134.86, 134.22, 132.17, 132.13, 129.64, 129.50, 129.00, 127.88, 127.19, 127.04, 127.01, 126.04, 125.30, 125.07, 119.24, 118.21, 107.27, 106.90, 72.78, 70.27, 69.21, 31.89, 31.87, 30.47, 29.74, 29.71, 29.65, 29.63, 29.60, 29.42, 29.31, 29.28, 26.23, 26.16, 22.53, 13.35. MS (ESI): *m/z* calculated for C<sub>78</sub>H<sub>103</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 1179.7760 [M+H]<sup>+</sup>, found 1179.7776.



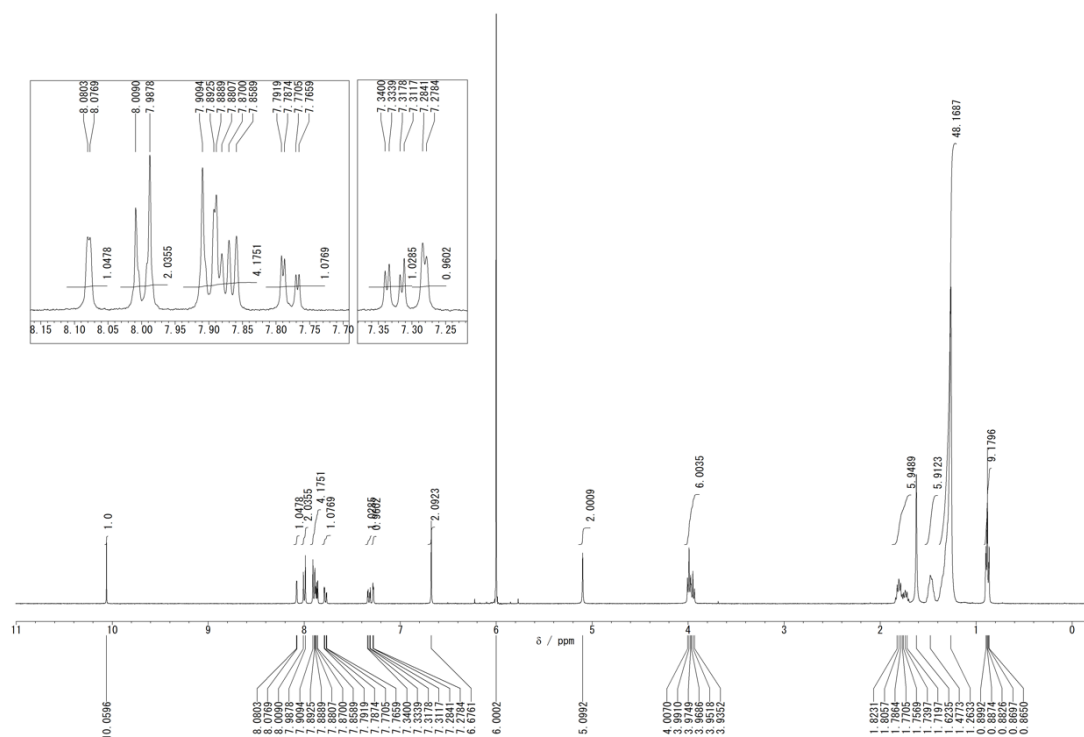


Chart 2-3. <sup>1</sup>H NMR spectrum of 5 in C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> at 20 °C.

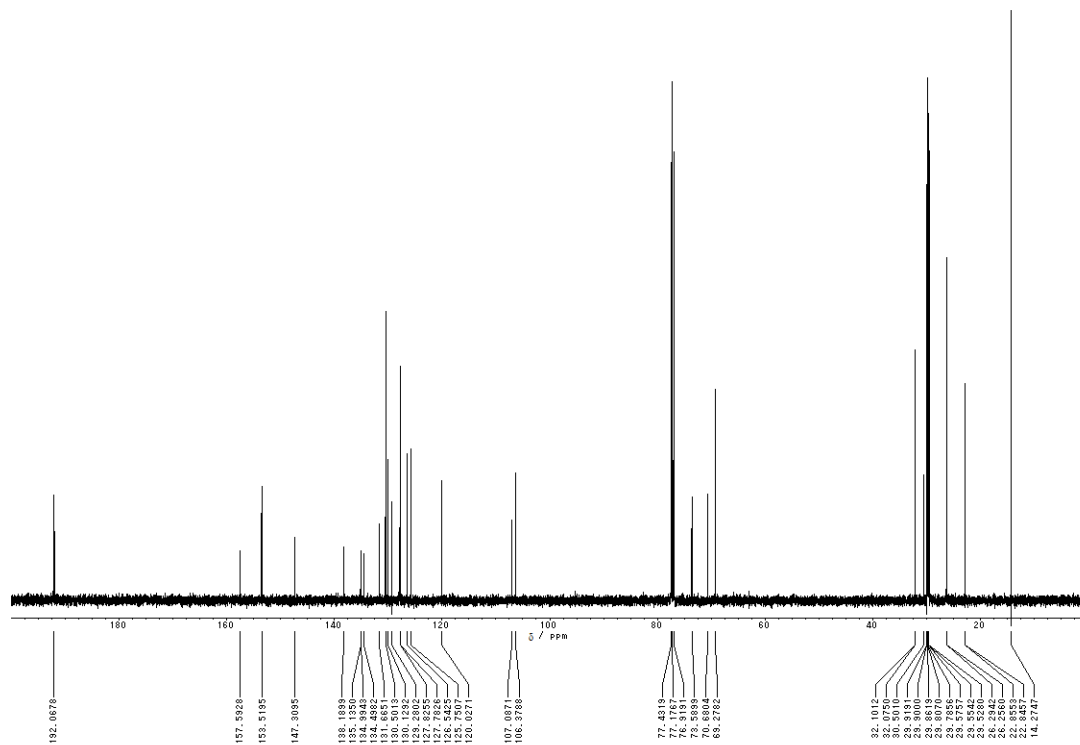
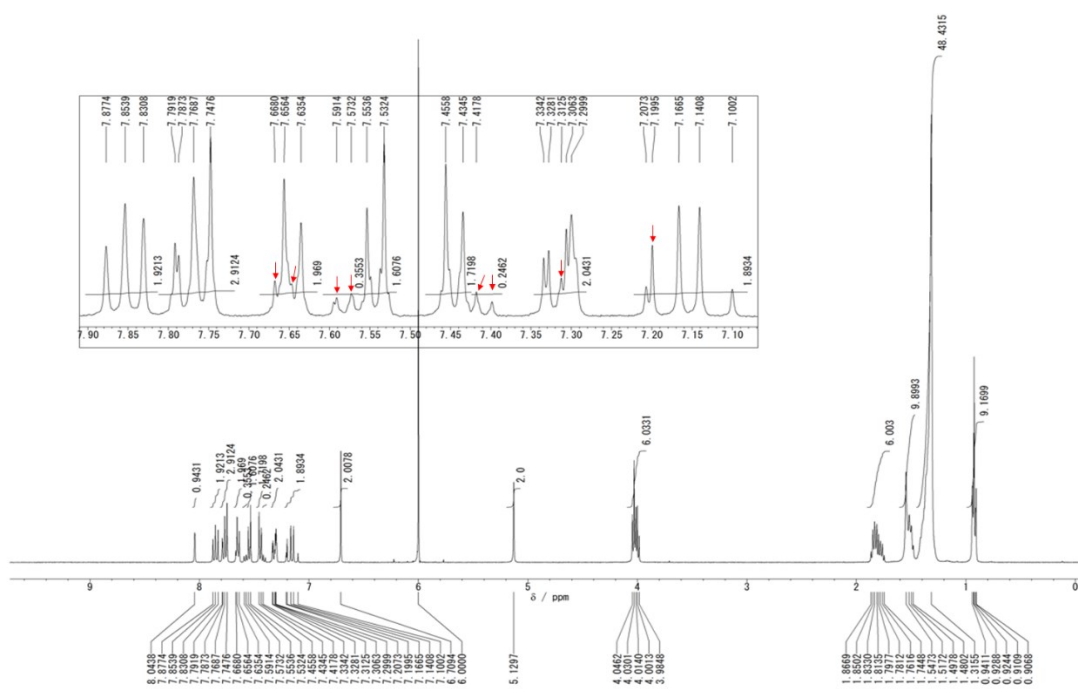
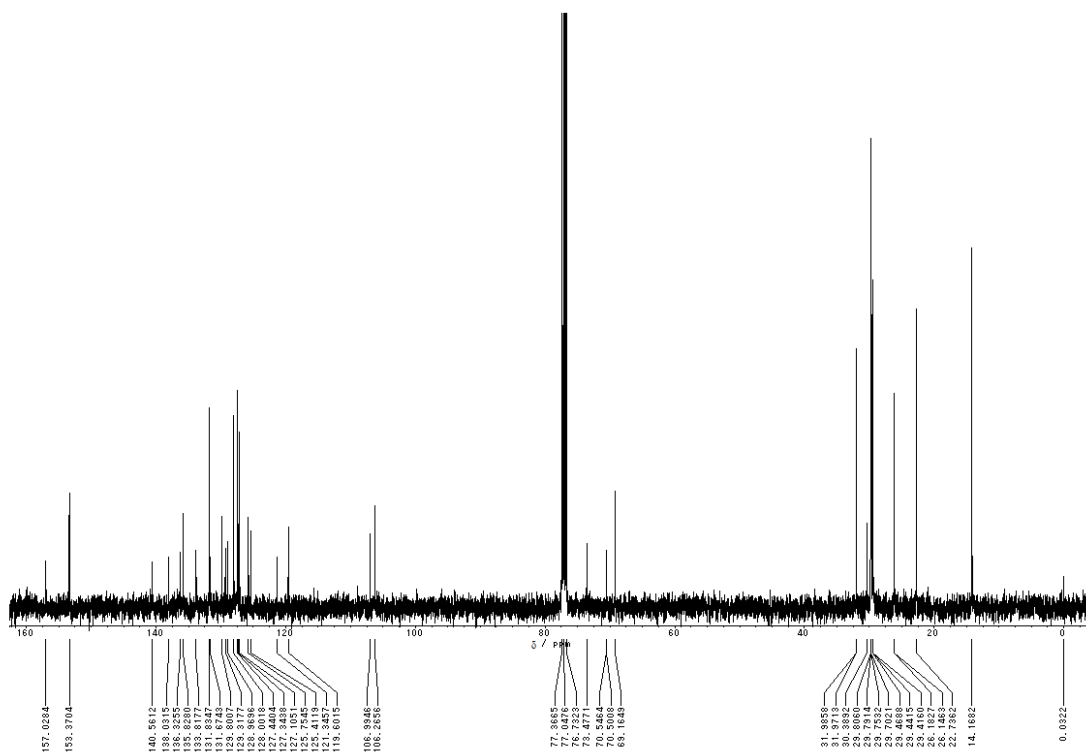


Chart 2-4. <sup>13</sup>C NMR spectrum of 5 in CDCl<sub>3</sub> at 20 °C.



**Chart 2-5.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **6** in  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  at  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . The red arrows in the inset indicate the peaks derived from the *Z*-isomer.



**Chart 2-6.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of **6** in  $\text{CDCl}_3$  at  $20\text{ }^\circ\text{C}$ .

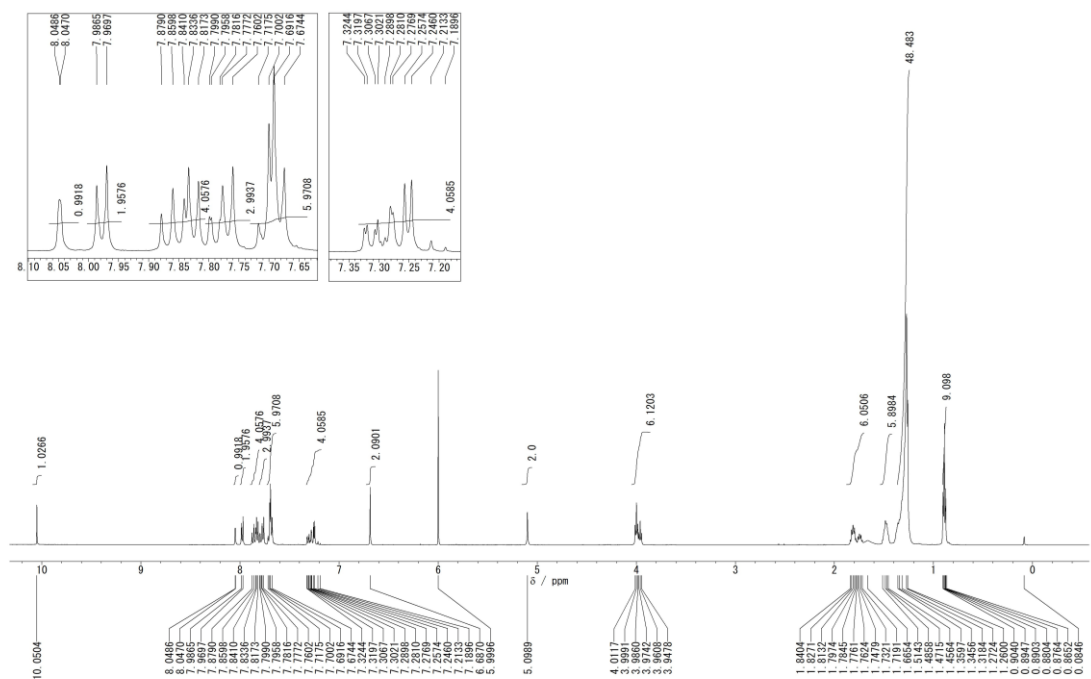


Chart 2-7. <sup>1</sup>H NMR spectrum of 7 in C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> at 20 °C.

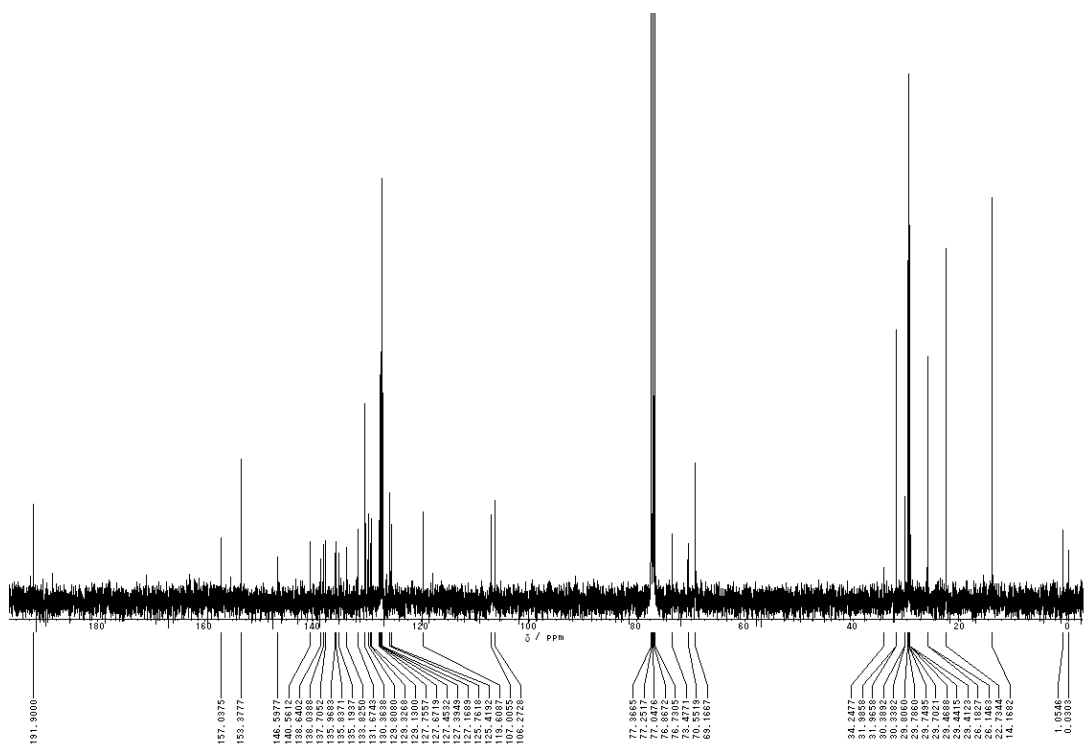


Chart 2-8. <sup>13</sup>C NMR spectrum of 7 in CDCl<sub>3</sub> at 20 °C.

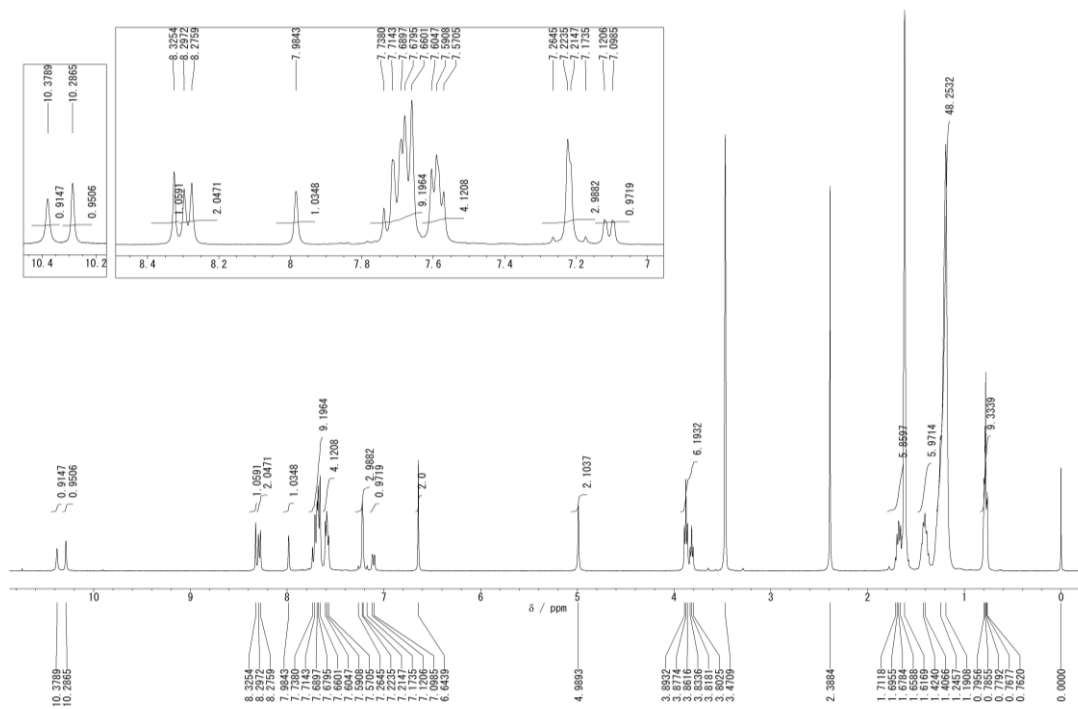


Chart 2-9. <sup>1</sup>H NMR spectrum of **1** in THF-*d*<sub>8</sub> at 20 °C.

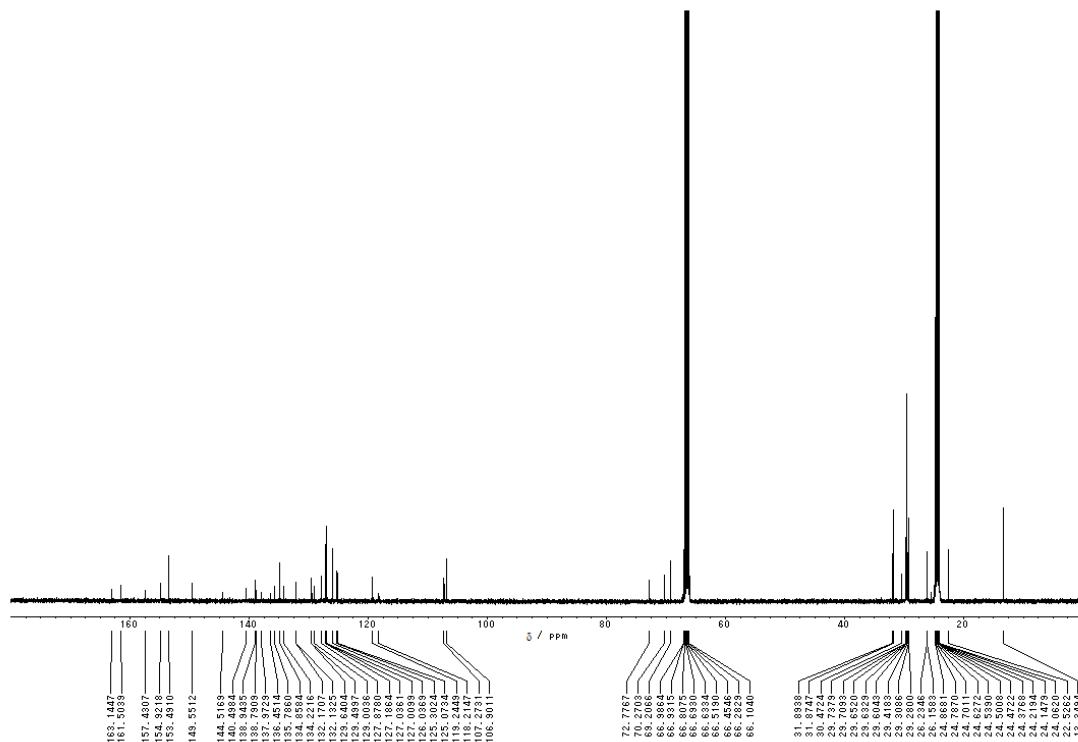


Chart 2-10. <sup>13</sup>C NMR spectrum of **1** in THF-*d*<sub>8</sub> at 60 °C.

## 2-11. 実験方法

### 2-11-1. 核生成-伸長モデルに基づく会合度 $\alpha_{agg}$ の遷移曲線の評価<sup>77</sup>

2-2 項で述べた通り、核生成-伸長モデルでは、核生成ステップでは平衡定数  $K_{nucleation}$  (単位:  $M^{-1}$ ) で超分子ポリマーの核が形成され、伸長ステップにおいては単一の平衡定数  $K_{elongation}$  (単位:  $M^{-1}$ ) に従い伸長が進むと仮定する。協同因子 $\sigma$ は  $K_{nucleation}/K_{elongation}$  として定義される。もし $\sigma=1$ であれば、集合機構はアイソデスミックモデルに合致する。一方、 $\sigma < 1$ であれば、集合機構は核生成-伸長モデルに合致する。

核生成-伸長モデルは、以下の2つの式で記述される:

$$K_{elongation}c_t = (1 - \sigma)K_{elongation}c_{mom} + \frac{\sigma K_{elongation}c_{mom}}{(1 - K_{elongation}c_{mom})^2} \quad (\text{式 2-11-1})$$

$$\alpha_{agg} = 1 - \alpha_{mom} = 1 - \frac{K_{elongation}c_{mom}}{K_{elongation}c_t} \quad (\text{式 2-11-2})$$

式 2-11-1、2-11-2 において、 $c_t$ は溶質の全濃度であり、 $c_{mom}$ はモノマーの濃度である。

様々な $\sigma$ 値に対して、 $\alpha_{agg}$ 値を  $K_{elongation}c_t$ の関数としてプロットすることで、 $\alpha_{agg}$ の遷移曲線を近似することができる。例えば図 2-2-5b に示す、分子 **1** のクロロホルム中での $\alpha_{agg}$ の遷移曲線は、アイソデスミックモデル ( $\sigma = 1$ ) の近似曲線 (黒破線) とは大きく乖離しており、分子 **1** が核生成-伸長機構により協同的に会合していることを示唆している。様々な  $K_{elongation}$  と  $\sigma$ の値を用いて遷移曲線の近似を行い、実験値と近似値 ( $\alpha_{agg}$ ) の残差平方和 (RSS) が最も小さくなるように最適化された  $K_{elongation}$  と  $\sigma$ の値を、最も適切な近似パラメータとして採用した (図 2-2-5c、図 2-3-6d 参照)。なおこの際、各フィッティングで使用した  $K_{elongation}$  と  $\sigma$ の初期値は、それぞれ 3,000 から 103,000  $M^{-1}$ 、0.0001 から 0.0300 の範囲に設定した。

### 2-11-2. Hx と Hc の SAXS プロファイルのフィッティング

Hx の SAXS プロファイルは、2-6 項に記載されている通り、楕円柱モデルにてフィッティングを行った。フィッティングは SASfit<sup>93</sup>を用いて行った。フィッティングに関連する数式は、SASfit の説明書の 9.7.8 節に記載されている。なお使用したモデルは“random oriented cylindrical shell with elliptical cross-section”であるが、シェルの厚さは  $t=0$  とした。フィッティングパラメータは、コア半径  $R$ 、軸比 $\epsilon$  (ただし $\epsilon > 1$ 、 $\epsilon R$  が長軸の半径を示す)、ならびにシリンダー長  $L$  である。コアと溶媒の X 線散乱長密度は、それぞれ  $11.5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  (分子 **1** の $\pi$ 共役系部分とバルビツール酸部分を反映)、 $7.46 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  と計算された。ここで、SAXS で定義した領域の外側に長い集合体があることが AFM で確認されていることと、散乱に明

確なギニエ領域がないことを考慮し、楕円柱の長さを 1000 nm に設定した。データ解析において、楕円軸比はバックグラウンドレベルとある程度の相関があることがわかったが、後者にはわずかな傾きがあり、おそらく局所的な凝集を示すものと思われた。この結果、また  $\varepsilon$  と  $R$  の明確な相関関係のため、個々のパラメータのいずれについても確定的な値を設定することは困難であったが、 $\varepsilon R$  の値は妥当な精度で得られ、楕円柱の長径は  $9 \pm 1$  nm と算出された。使用したアプローチにかかわらず、フィッティングの結果は  $1.9 < \varepsilon < 7$  となり、AFM の結果と同じく、ロゼットが傾いて積層していることが示唆される結果が得られた。

**Hc** の SAXS プロファイルは、中空らせん状の超分子ポリマーに関するこれまでの研究<sup>63</sup>と同様に、球形断面を有する中空円筒を記述するモデルを用いて解析した。本文中で述べた通り、**Hc** からの散乱の大部分は、分子 **1** の  $\pi$  共役系およびバルビツール酸部分から生じており、アルキル鎖からは生じていない（計算された X 線散乱長密度は  $\sim 7.4 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  であり、これは MCH の  $7.46 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  と非常に似ている）。フィッティングに関連する数式は、SASfit の説明書の 9.7.7 節に記載されている。使用したモデルは“random oriented cylindrical shell with spherical cross-section”である。フィッティングパラメータはコア半径  $R$ 、シェル厚さ  $t$ 、シリンダー長さ  $L$  であった。コア、シェル、溶媒の散乱長密度はそれぞれ  $7.46 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ 、 $11.5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ 、 $7.46 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  であり、中空円柱を形成していた。フィッティングの結果、らせんの直径  $2R + t$  は、 $35 \pm 2$  nm となった。

### 2-11-3. TEM による Hx と Hc の観察

TEM 観察用の試料は、分子 **1** のクロロホルム/MCH=30/70 溶液 ( $c_t = 40 \text{ \mu M}$ ,  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  に加熱後、 $20 \text{ }^\circ\text{C}$  まで  $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  で冷却したもの) を薄いカーボンコート銅グリッド (SHR-C075, 応研商事社製) 上にドロップキャストし、真空中 ( $400 \text{ Pa}$ ) で 1 時間乾燥することにより調製した。試料を載せたグリッドは、二軸傾斜ホルダー EM-01030RSTH (日本電子社製) を用いて  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  で操作した。超分子ポリマーのコントラストを向上させるため、デフォーカス量を約  $-3 \text{ mm}$  (アンダーフォーカス) に手動で設定した。TEM 画像は OneView カメラ (Gatan 社製、出力画像サイズ:  $2,048 \times 2,048$  ピクセル、ビニング 2 モード) で撮影した。データは、DigitalMicrograph ソフトウェア (Gatan 社製) で dm4 形式のファイルとして収集し、ImageJ 2.1.0/1.53c ソフトウェア<sup>94</sup> を使って処理した。すべての画像は、バンドパスフィルター (3 ピクセルより小さく 40 ピクセルより大きい構造をフィルタリング、tolerance of direction : 5%) を用いて処理し、明るさとコントラストを調整した。

#### 2-11-4. 分子モデリング

分子 **1** の集合体の詳細な構造パラメータは、系の力場エネルギー最小化プロセスによって、分子 **1** の最安定配置を探索することによって調べた。まず、分子 **1** を構成する原子の配置を、B3LYP を汎関数とし、6-31+G(d,p)を基底関数に用いた DFT 法により、Gaussian 16 パッケージを用いて最適化した<sup>95</sup>。さらに RESP (Restrained electrostatic potential) 法<sup>96</sup>を用いて、電子密度解析結果から部分電荷を導出した。AMBER 22<sup>97</sup> と General AMBER force field parameter set version 2.1 (GAFF2) を用い、導出した部分電荷を antechamber プログラムにより分子 **1** の原子に割り当てた<sup>98</sup>。

分子 **1** の集合体の構造単位は、6 個の分子 **1** が環状に配列した超分子ディスク (ロゼット) である。ロゼットのバルビツール酸部分の直径は 6.2 Å に設定され、このときロゼットの中心側と外側の O-H 水素結合の長さは 1.8575Å と 1.7514Å になる (図 2-11-1)。集合体の構造を決定するパラメータは、周期セル内のロゼット数 ( $N_c$ )、ロゼットの回転角と傾斜角 ( $C_z$ ,  $C_x$ ) である (図 2-7-1 参照)。**Hx** と **Hc** のらせんの半径 ( $R$ ) は実験結果から採用し固定値とした。**Hc** については、SAXS と AFM の結果に基づき  $R=17.5$  nm に設定した。**Hx** のらせんの半径は実験結果からは明らかになっておらず、SAXS から得られたアルキル鎖部分を除いた長径と、AFM で観察された **Hx** の凸部の横幅から、外径 12.5 nm と推定される。そこで、 $R$  の代わりに外径を固定して計算し、 $C_x$  と外径の幾何学的関係から  $R$  を導出した。周期セルの長さに対応するらせんのピッチ ( $P$ ) は、AFM での高さ解析に基づき、**Hx**、**Hc** のどちらにおいても 17.0 nm に設定した。以降の計算において、パラメータ  $R$  と  $P$  は実験結果を再現するために固定値とした。

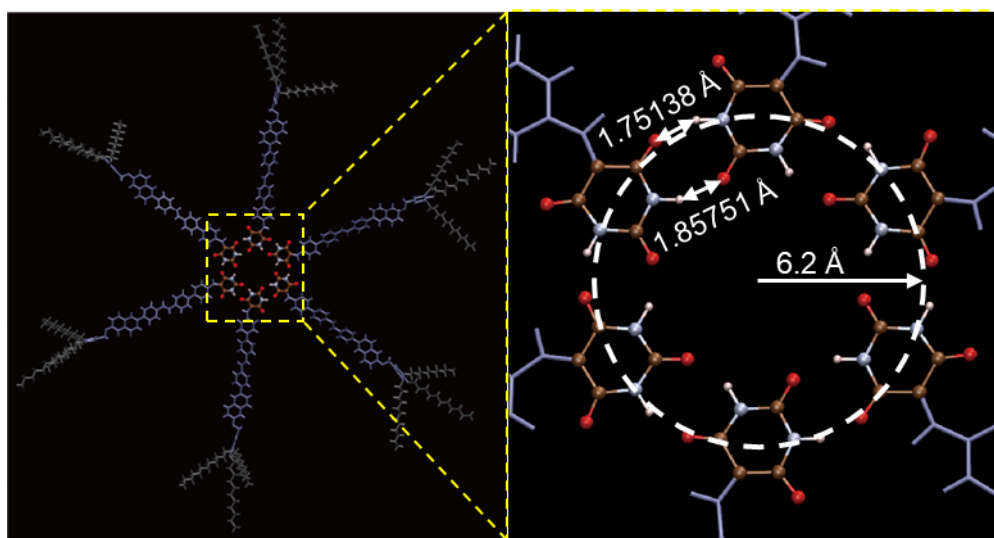


図 2-11-1 分子モデリングで使用した、分子 **1** の六量体ロゼットの構造。

**Hx** と **Hc** を構成する最も安定な構造パラメータの組み合わせを決定するために、様々な構造パラメータの組み合わせでロゼットを積層させた際のポテンシャルエネルギーを調べた。 $R$  と  $P$  を除く格子空間内のすべての構造パラメータ ( $N_c$ : 周期セル=らせんピッチあたりのロゼット数、 $C_x$ :  $xy$  平面に対するロゼットの傾斜角、 $C_z$ : 一積層あたりのロゼットの回転角) の組み合わせをポテンシャルエネルギーの計算に用いた。様々な構造パラメータを用いた大まかなエネルギー計算から、 $N_c, C_x, C_z$  の探索範囲はそれぞれ 40-140、0-45°、0-30° の範囲に設定し探索した。初期構造は、ロゼットの中心位置を  $xy$  平面に投影した際、半径  $R$  の円に内接する正  $N_c$  角形の頂点となるように、 $N_c$  個のロゼットを配置することで構築した。次に各ロゼットに傾斜角 ( $C_x$ ) を付与した後、1 ロゼット進むごとに  $P/N_c$  ずつ  $z$  軸方向に進め、 $C_z$  ずつ回転させ、これを  $N_c$  個繰り返して得られた構造を初期構造とした。

作成した 144,026 通りの初期構造に対して、エネルギーの最小化とポテンシャルエネルギーの計算を行うために、Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) コード<sup>99</sup>を組み込んだ新しい Python スクリプトを開発した。ポテンシャルエネルギーは、LAMMPS コードで提供される力場関数を使用して、複数の構造パラメータの組み合わせに対してスレッド並列計算によって計算された。最適化された構造、および分子 **1** に割り当てられた部分電荷を含む力場パラメータは、LAMMPS データファイル形式で提供された。各構造パラメータの組み合わせに対し、ポテンシャルエネルギーが計算され、小さい順に並び替えられ、最も低いポテンシャルエネルギーをもたらす組み合わせが、最も安定な構造をもたらすパラメータセット (表 2-7-1) として提供された。

### 第3章

#### モノマーの配座異性に由来する超分子ポリマー多形の解析



### 3-1. 本章における背景と課題

これまで報告されてきたバルビツール酸 $\pi$ 共役分子における超分子ポリマー多形は、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用と水素結合パターンの違いにより表出するものがほとんどだった<sup>46,69,100</sup>。しかし、第二章で扱った分子**1**において、超分子ディスク（ロゼット）の積層時のずれの差異、という新たな多形の発現メカニズムが明らかとなった。この結果は、超分子ポリマー多形の世界を支配する未発見の駆動力がまだ存在する可能性を示唆している。分子**1**においては、多形の発現に伴って、超分子ディスク自体の構造の変化に関しては注目していなかった。たとえば、第一章で述べた分子**2,6-Nap**と**1,4-Nap**が与える異なる超分子ディスク構造を、単一の分子が与えることができれば、超分子ポリマー多形発現の原因にもなりうると思われる。

第三章では、結晶多形の起源の一つである配座多形を超分子ディスクに導入し、超分子ディスク自体の形状が変わることで生成する超分子ポリマー多形について検討した。 $\pi$ 共役系の中央部に二重結合部位を有する分子**2**を合成し、その自己集合挙動を調査したところ、湾曲を有する環状集合体と、直線状のロッド状集合体という、全く形状の異なる超分子ポリマー多形が得られたことが本検討のきっかけである。分子**2**は二つのナフタレン骨格が二重結合により連結された $\pi$ 共役系を有している。当研究室において、同じく $\pi$ 共役系に二つのナフタレン骨格を有し、それらが単結合で直接連結されている類似分子、**DN**（図3-1-1）がすでに検討されている<sup>101</sup>が、**DN**は超分子ポリマー多形を示さなかったことも、分子**2**の示す多形を分子構造論的に議論できるのではないかと考えた理由である。

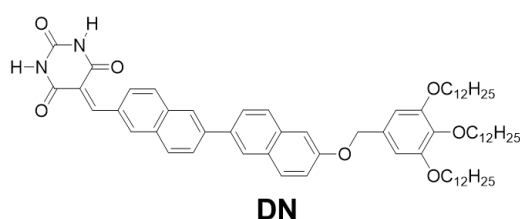


図3-1-1  $\pi$ 共役系のナフタレンが単結合で連結されたバルビツール酸 $\pi$ 共役分子**DN**の化学構造。

### 3-2. インジェクション法による分子 2 の超分子ポリマー多形の生成

化合物 2 は合成項に記載した手順に従って合成し、速度論的な重合法であるインジェクション法<sup>66</sup>により超分子ポリマーを作製した (図 3-2-1a)。分子 2 ( $c_1 = 1 \text{ mM}$ ) のクロロホルム溶液  $100 \mu\text{L}$  を MCH  $900 \mu\text{L}$  にインジェクションした。インジェクション直後の溶液を HOPG 基板にキャストし、AFM で観察すると、不定形のアモルファス状凝集体のみが観察された (図 3-2-1b)。新津らによる以前の研究<sup>66</sup>において、**2,6-Nap** と **1,4-Nap** の混合物をインジェクションした直後に、アモルファス状凝集体の形成が観察されていた (図 1-3-3 参照) が、単一化合物の場合はインジェクションによって、湾曲を有する超分子ポリマーが閉環して生成するトロイドや、閉環せず伸長したランダムコイル状、中空らせん状の超分子ポリマーが得られることがほとんどであった<sup>74</sup>。インジェクション後 5 分間静置した分子 2 の溶液からサンプリングし、AFM で観察すると、多量のトロイド状超分子ポリマー (以下、**Ring** と称す) が観察された (図 3-2-1c)。さらにインジェクションから 2 時間後の溶液には、**Ring** とは全く異なる棒状の超分子ポリマー (以下、**Rod** と称す) が含まれており (図 3-2-1d)、分子 2 は湾曲を有する **Ring** と、湾曲のない直線状の **Rod**、二種類の超分子ポリマー多形を生成することが分かった。インジェクション後の溶液をそのまま 1 日静置すると、**Rod** は最大で  $8 \mu\text{m}$  程度まで伸長していた。(図 3-2-1e)。なお、AFM 像で観察される **Ring** の量は、インジェクションから 5 分後に初めて **Ring** が観察されて以降、1 日後に至るまでほとんど変化がなかった。つまり、重合の初期に **Ring** が生成し、その後は増加することなく、後から **Rod** の生成と伸長が進んだと考えられる。

紫外可視吸収スペクトルの測定によって、上記の自己組織化プロセスを追跡すると、アモルファス状凝集体の速度論的生成と、それに続く **Ring** と **Rod** の形成を反映し、吸収スペクトルが変化していることがわかった。90 °C で測定したモノマー溶液は、 $\lambda = 441 \text{ nm}$  に吸収極大を持つシャープな吸収スペクトル (図 3-2-1f、赤線) であったのに対し、インジェクション直後に測定したスペクトルはブロードニングしており、明確な振動構造は観察されなかった (図 3-2-1f、青線)。このブロードな吸収スペクトルは、5 分静置後に  $\lambda = 416, 454, 490 \text{ nm}$  に 3 つの明瞭な吸収極大を示すスペクトルへと変化した。その後の静置に伴い、吸収スペクトルは徐々に短波長側にシフトし、インジェクションから 1 日後には  $\lambda = 416 \text{ nm}$  に吸収極大を持つスペクトルとなった (図 3-2-1g)。この吸収スペクトルの変化と、AFM で観察された超分子ポリマーの生成過程とを照らし合わせると、アモルファス状凝集体の生成時にはブロードだった吸収スペクトルが、**Ring** の生成に伴い明確な振動構造をもつスペクトルに変化し、その後 **Rod** の生成に伴い吸収スペクトルが短波長側にシフトしたことが分かる。

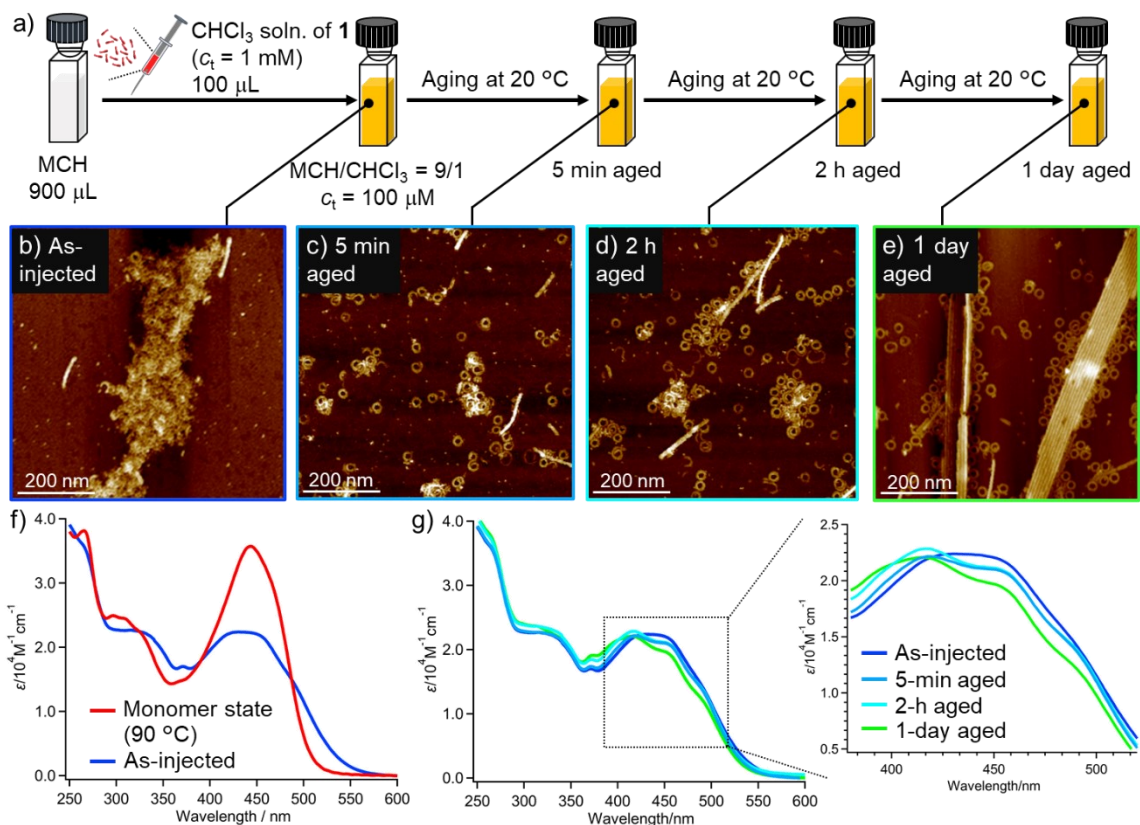


図 3-2-1 (a) 分子 2 のインジェクションによる重合と、その後の静置の過程を示す模式図。

(b-e) インジェクション直後 (b)、インジェクション 5 分後 (c)、インジェクション 2 時間後 (d)、およびインジェクション 1 日後 (e) に形成された分子 2 の集合体の AFM 画像。(f) 分子 2 の  $90^\circ\text{C}$  における紫外可視吸収スペクトル (赤線)、ならびにインジェクション直後の  $20^\circ\text{C}$  における吸収スペクトル (青線)。いずれも  $\text{MCH}/\text{クロロホルム} = 90/10$  混合溶液中、 $c_1 = 100 \mu\text{M}$ 。(g) インジェクション後の溶液を静置した際の吸収スペクトルの変化。

### 3-3. 徐冷による分子 2 の超分子ポリマー多形の生成

前項で実施したインジェクション法は、速度論的に生成される超分子ポリマーを得る手法である。本項では、より熱力学的に安定な超分子ポリマーを得る手法である高温からの徐冷によって分子 2 を重合した場合、どのような超分子ポリマー多形が得られるかを検討した。

分子 2 をインジェクション後の最終濃度・最終溶媒組成と同じ ( $c_t = 100 \mu\text{M}$ 、MCH/クロロホルム=90/10) になるように溶解し、90 °C に加熱後、20 °C まで 1 °C/min で冷却したところ、沈殿を含む溶液が得られた。冷却に伴う吸収スペクトルの変化を図 3-3-1a に示す。冷却後の溶液には、図 3-3-1b に示すとおり、湾曲を有する超分子ポリマーが主に含まれており、インジェクションでも得られていた **Ring** に加え、閉環せずに伸長した中空らせん状の超分子ポリマー (以下、**Helicoid** と称す) が得られた。溶液部には湾曲のない直線状の **Rod** も含まれていたが、**Rod** は主に沈殿に含まれていることが確認された (図 3-3-1c)。

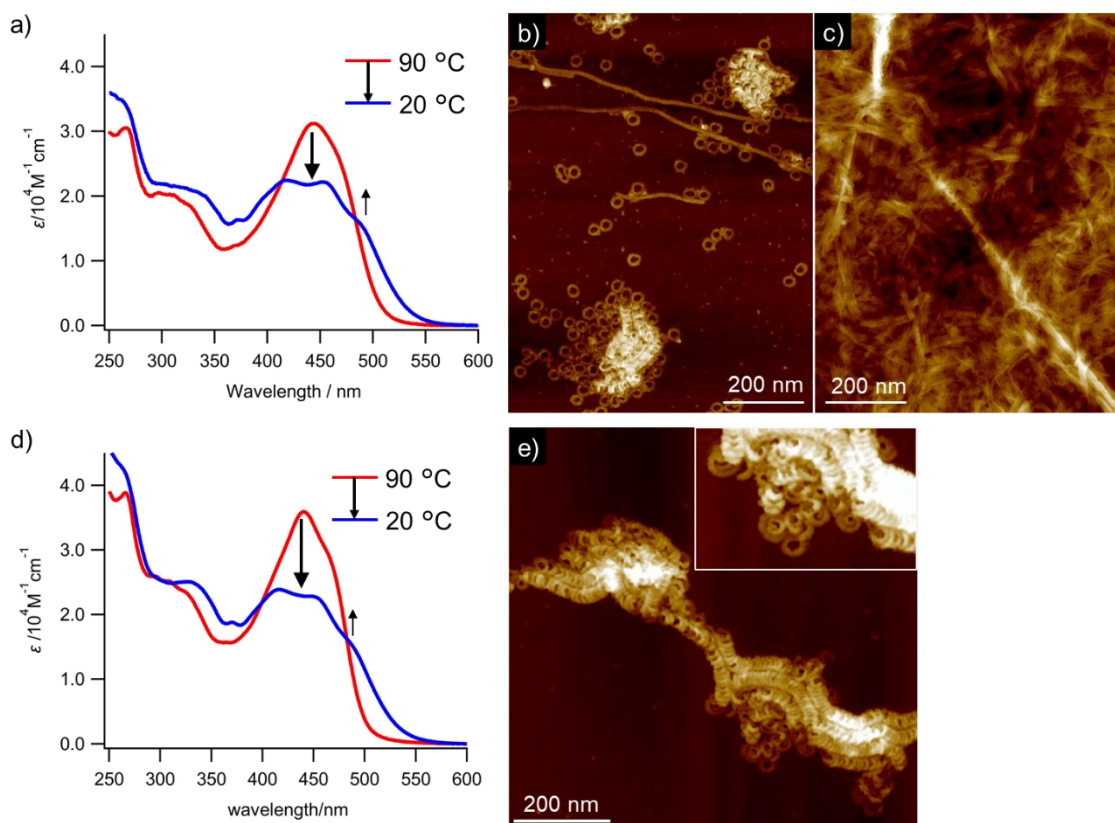


図 3-3-1 (a) 分子 2 の溶液 ( $c_t = 100 \mu\text{M}$ 、MCH/クロロホルム=90/10) を徐冷した際の吸収スペクトルの変化。(b) (a) の冷却後の溶液に含まれる集合体の AFM 像。(c) (a) の冷却後生成した沈殿の AFM 像。(d) 分子 2 の MCH 溶液 ( $c_t = 10 \mu\text{M}$ ) を徐冷した際の吸収スペクトルの変化。(e) (d) の冷却後の溶液に含まれる集合体の AFM 像。

より熱力学的条件で重合を進めるため、濃度  $10 \mu\text{M}$  とし、徐冷での重合を試みたが、良溶媒であるクロロホルムが  $10\%$ 含まれていると、この濃度では集合体が形成されなかった。そこで溶媒を MCH に変更し、 $c_t = 10 \mu\text{M}$  の溶液を  $90^\circ\text{C}$  に加熱後、 $20^\circ\text{C}$  まで  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  で冷却したところ、冷却後に沈殿は生成せず、溶液には **Helicoid** のみが含まれていた (図 3-3-1d, e)。この結果から、濃度が低くより熱力学的な重合条件下では、湾曲を有する超分子ポリマーが伸長しやすいと言える。

### 3-4. 分子 2 の超分子ポリマー多形各々の分光学的特性・構造特性の調査

**Ring** と **Rod** の各々の分光学的特性を調べるため、分子 2 をインジェクションにより重合した後 1 日静置し、**Ring** と **Rod** を含む溶液 ( $c_t=100\ \mu\text{M}$ ) を、孔径 450 nm のメンブレンフィルターに通すことで、**Rod** の除去を試みた (図 3-4-1a)。ろ液を HOPG 基板にキャストし、AFM で観察すると **Ring** のみが観察され、**Rod** の除去に成功したことが確認された (図 3-4-1b,c)。また、ろ過前後の溶液に含まれる粒子の粒径を動的光散乱 (DLS) を用いて測定したところ、ろ過前に含まれていた  $\mu\text{m}$  オーダーの成分の消失が確認された (図 3-4-2)。

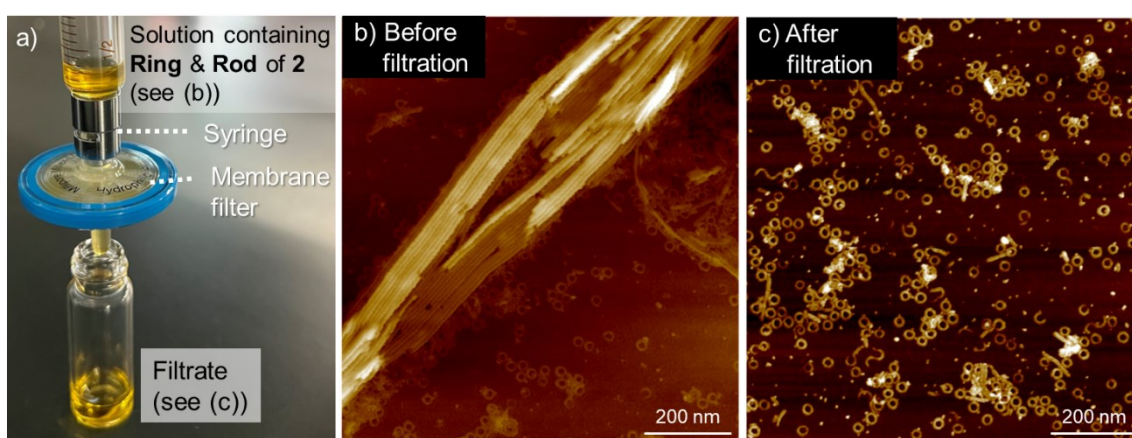


図 3-4-1 (a) **Ring** と **Rod** を分離するためのろ過を実施した際の写真。(b) 分子 2 のクロロホルム溶液 ( $c_t=1\ \text{mM}$ ) を MCH にインジェクションし、その後 1 日間静置して形成された分子 2 の集合体の AFM 像。最終  $c_t$  は  $100\ \mu\text{M}$ 、最終溶媒組成は MCH/クロロホルム=90/10。

(c) 写真 (a) のろ液に含まれていた分子 2 の集合体の AFM 像。

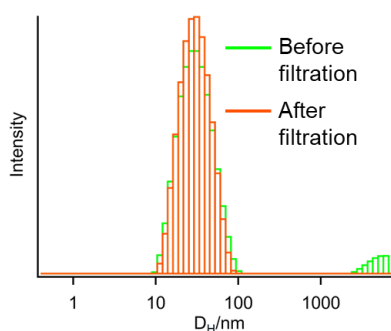


図 3-4-2 分子 2 の溶液 ( $c_t=100\ \mu\text{M}$ 、MCH/クロロホルム=90/10) のろ過前 (緑色) とろ過後 (オレンジ色) の DLS プロファイル。ろ過前の溶液は、分子 2 のクロロホルム溶液 ( $c_t=1\ \text{mM}$ ) を MCH にインジェクションし、その後 1 日静置し調製した。最終  $c_t$  は  $100\ \mu\text{M}$ 、最終溶媒組成は MCH/クロロホルム=90/10。

図 3-4-3 にろ液の吸収スペクトルを示す。吸光度から、インジェクションから 1 日後の溶液に含まれていた **Ring** を構成するモノマーの濃度は、約  $70 \mu\text{M}$  と算出された。ろ過前の溶液の濃度  $c_1=100 \mu\text{M}$  から差し引きし、残る  $30 \mu\text{M}$  が **Rod** を構成するモノマーの濃度として概算できる。ろ過に使用したメンブレンフィルターに吸着した **Rod** を回収することで、**Rod** を単離できないか試みたが、フィルターへの吸着が強く、フィルターからはがして回収することができなかった。そこでろ過前の吸収スペクトルから、**Ring** 単体の吸収スペクトルを差し引きくことで **Rod** 単体の吸収スペクトルを推定した。(図 3-4-3b)。**Ring** 単体の吸収スペクトルと **Rod** 単体の吸収スペクトルを比較すると、**Rod** では最も短波長側に位置する  $\lambda = 412 \text{ nm}$  の吸収バンドの強度が他のバンドと比べて高くなっていた。

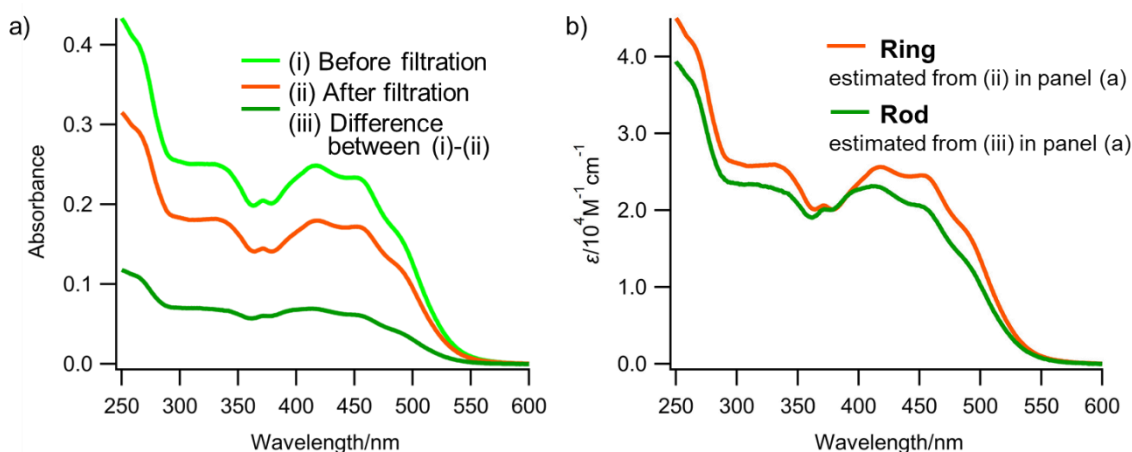


図 3-4-3 (a) ろ過前の溶液に含まれる **Ring** と **Rod** の吸収スペクトル (i)、ろ液に含まれる **Ring** の吸収スペクトル (ii)、**Rod** のスペクトルの推定に用いた (i) と (ii) の差スペクトル。(b) (a) に示したスペクトルから推定される、**Ring** と **Rod** の吸収スペクトルの比較。

ろ過により単離された **Ring** と、徐冷時に得られた沈殿に含まれる **Rod** の FT-IR スペクトルを測定したところ、バルビツール酸部分の水素結合パターンがほぼ同一であることが確認された (図 3-4-4)。したがって、**Ring** と **Rod** はどちらもロゼットから構成されていると考えられる。

**Ring** と **Rod** の吸収スペクトルの違いは単純ではなく、 $\pi$ 共役系発色団の会合構造に対して定義される J 会合ならびに H 会合に当てはめることはできない。しかしながら、**Ring** と **Rod** がどちらもロゼットから形成されていることから、この結果は分子 **2** が形成したロゼットが異なるスタッキング配置を経て **Ring** と **Rod** を形成していることを示唆していると言える。

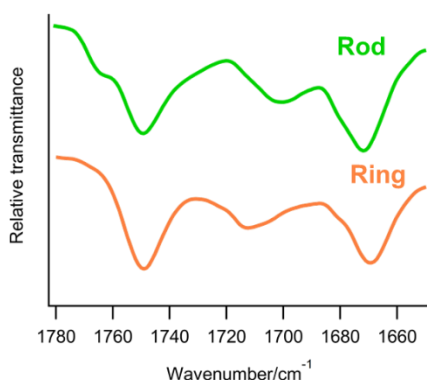


図 3-4-4 ろ過によって単離された **Ring** と、徐冷により得られた沈殿に含まれていた **Rod** の FT-IR スペクトル。バルビツール酸部分に由来する吸収ピークの波長のみを抽出した。

分子 **2** が形成する **Ring** および **Rod** の分光学的・構造的特徴は、それぞれ類似した環状および棒状集合体を形成する位置異性体である第一章で述べた **2,6-Nap** および **1,4-Nap** の分光学的・構造的特徴と定性的に一致している<sup>66</sup>。**2,6-Nap** と **1,4-Nap** の系では、環状集合体と棒状集合体の高さに明らかな違いがあった。**2,6-Nap** は風車状の平坦なロゼットを形成し、積層する際にロゼットが大きく傾いた **offset** 配置で積層するため、曲率が生まれる。その結果得られる環状集合体は平坦になり、 $\pi$ 共役発色団が **offset** 配置となるため、集合体の吸収スペクトルは長波長側にシフトする。一方、分子 **1,4-Nap** は水車状の凹凸のあるロゼットを形成し、回転変位のみで **face-to-face** 配置で積層するため、直線状の棒状集合体が得られる。集合体の断面はほぼ正円の円筒状となり、 $\pi$ 共役発色団も **face-to-face** 配置となるため、集合体の吸収スペクトルは短波長側にシフトする。

分子 **2** から形成された **Ring** と **Rod** についても同様の構造特性が観察された。AFM 像の断面解析の結果、**Ring** と **Rod** の高さはそれぞれ 2.4 nm と 5.7 nm と概算された (図 3-4-5a,b)。高さの低い **Ring** においては、ロゼットが傾いて積層していると考えられ、その積層軸に対する傾斜角は、分子モデリングの結果得られた分子 **2** のロゼットの直径 (約 9.1 nm) から、74.7°と概算できる (図 3-4-5c)。一方、バンドル化したロッドの高さ解析の結果、**Rod** の幅は約 7.5 nm と推定された。AFM 像においてはアルキル鎖がつぶれて観察されやすく、高さは実際よりも低く見積もられる点を考慮すると、実際の **Rod** の断面形状は正円に近く、図 3-4-5d に示す通り、ロゼットはほとんど傾かず積層していると予想される。ロゼットの積層軸に対する傾斜角が小さいほどロゼット間の重なりが大きい、すなわち **face-to-face** 配置に近くなる。**Ring** と **Rod** のこうした構造特性は、それぞれが示す吸収スペクトルの特徴と一致している。

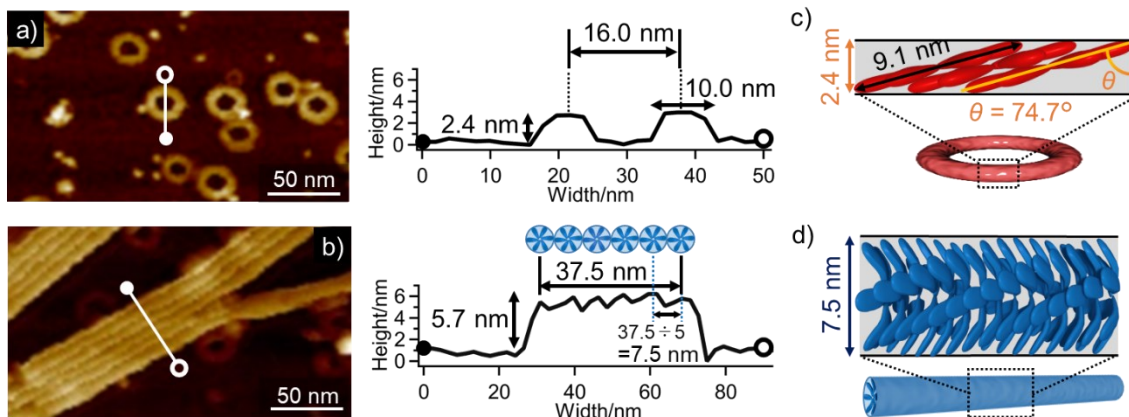


図 3-4-5 (a) AFM 画像からの **Ring** の高さ解析。(b) AFM 画像からの **Rod** の高さ解析。(c,d) **Ring** (c) と **Rod** (d) におけるロゼットの積層状態を示す模式図。

最後に、単離した **Ring** 溶液を用いて、**Rod** への転移が起こるかを確認した。図 3-4-6 に示す通り、単離した **Ring** 溶液は 1 日経ってもスペクトルがほとんど変化せず、溶液中に **Rod** の生成は確認されなかった。少なくともこの溶媒条件 (MCH/クロロホルム=90/10) においては、**Ring** から **Rod** への転移は起こらないと考えられる。図 3-2-1 に示した通り、インジェクション後先に **Ring** が生成し、その後 **Rod** が伸長しているが、この **Rod** は **Ring** からの転移によって生成したものではなく、**Ring** 生成後の残存モノマーから核形成により生成したと言える。

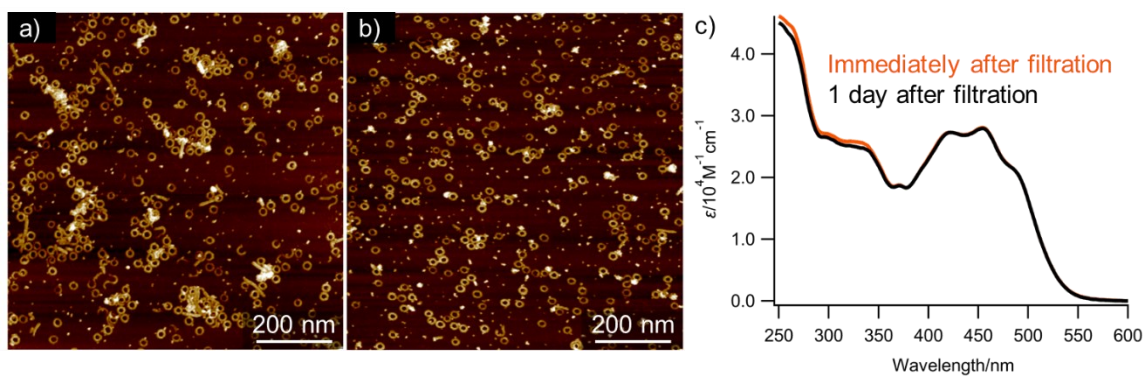


図 3-4-6 (a) **Ring** と **Rod** を含む溶液をろ過した直後の溶液に含まれる、分子 **2** の集合体の AFM 像。(b) ろ過後 1 日経過した溶液に含まれる分子 **2** の集合体の AFM 像。(c) ろ過直後、ならびにろ過 1 日後の溶液の吸収スペクトル。

### 3-5. インジェクション後の溶液の組成が Rod の伸長ならびにバンドル化に与える影響

図 3-2-1、図 3-4-1b や図 3-4-5b に示す通り、インジェクション後静置することで形成される **Rod** のほとんどはバンドル化していた。インジェクション後の溶液に含まれるクロロホルムの比率を変えると、このバンドル化の状態が変化することがわかった。インジェクションを受ける溶液中のクロロホルム比率を変化させた際の、静置 1 日後の溶液に含まれる集合体の AFM 像を図 3-5-1b~d に示す。

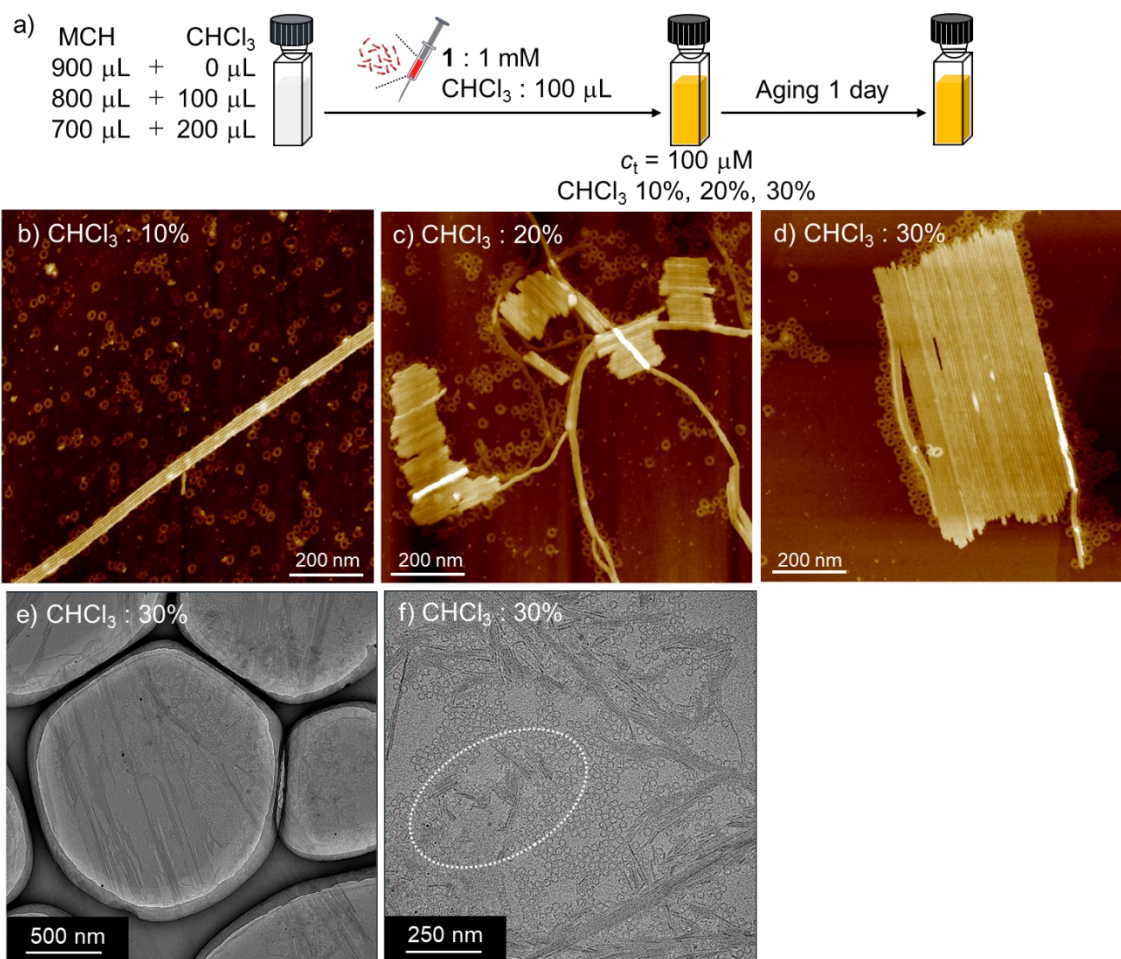


図 3-5-1 (a)分子 2 のインジェクションによる重合と、その後の静置の過程を示す模式図。

(b~d) インジェクションから 1 日静置後の溶液に含まれる集合体の AFM 像、インジェクション後の溶液のクロロホルム比率が 10% の場合 (b)、20% の場合 (c)、30% の場合 (d)。

(e, f) インジェクション後の溶液のクロロホルム比率を 30% とした際の、1 日静置後の溶液に含まれる集合体の SEM 像。図 (f) の丸で囲った部分には短く長さの揃った **Rod** がバンドル化している。

図 3-5-1b に示すとおり、インジェクション後の溶液に含まれるクロロホルムの割合が 10 % の場合には、長く伸長した **Rod** がバンドル化した構造が観察された。インジェクション後の溶液に含まれるクロロホルムの割合を増やしていくと、数十本の **Rod** が均一な長さで束になった、いかだ状の集合体が増加していくことがわかった (図 3-5-1c,d)。このいかだ状の集合体は、同じ溶液からサンプリングした試料の透過型電子顕微鏡像においても観察された (図 3-5-1e,f)。この結果から、インジェクション後の溶媒に含まれるクロロホルムの比率が多い場合、**Rod** の長軸方向への伸長が抑制され、バンドル化がより促進されることが示唆された。長軸方向への伸長の抑制は、**Rod** の伸長末端にある電子豊富な  $\pi$  共役面が、極性溶媒と相互作用することで安定化され、その結果  $\pi$ - $\pi$  相互作用による積層が抑制されるためと考えられる。バンドル化の促進は、先に生成した **Rod** 構造を足場として、二次核形成が繰り返し起こった結果ではないかと考えられる。実際に、三次元方向にバンドル化した巨大な集合体も観察された (図 3-5-2)。

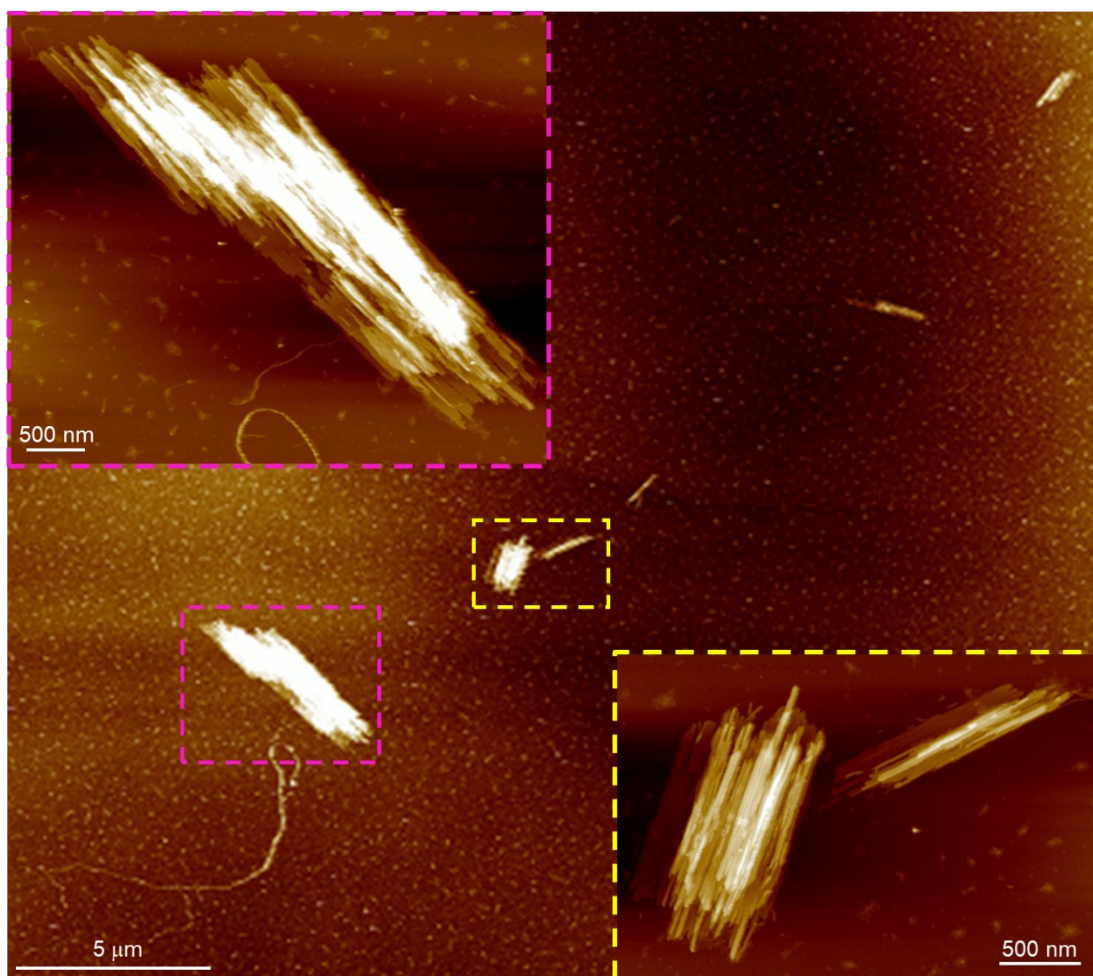


図 3-5-2 インジェクション後の溶液のクロロホルム比率を 30 % とした際の、1 日静置後の溶液に含まれる分子 **2** の集合体の広域 AFM 像。

### 3-6. 計算による分子 2 の超分子ポリマー多形の生成メカニズムの解明

前項までの検討により、分子 2 は湾曲のある **Ring** や **Helicoid** だけでなく、直線状の **Rod** を超分子ポリマー多形として形成することが分かった。では、分子 2 からどのようにして、これらの多形に組織化されるロゼットが形成されるのであろうか。ここで我々は、**2,6-Nap** および **1,4-Nap** の位置異性体の系とのもう一つの類似性として、**2,6-Nap** と **1,4-Nap** が自己認識して集合（セルフソート）し、それぞれ環状集合体と棒状集合体を形成する前に、アモルファス状の集合体が速度論的に形成されることに着目した（図 1-3-3）<sup>66</sup>。**2,6-Nap**/**1,4-Nap** の系では、アモルファス状の集合体の生成は、**2,6-Nap** と **1,4-Nap** のモノマーが入り混じったヘテロロゼットの速度論的形成に起因していた。この系を参考に、我々は、分子 2 においてもヘテロロゼットの速度論的形成によりアモルファス状の集合体が形成され、その後セルフソートによりホモロゼットが形成されることで **Ring** や **Rod** が形成されているのではないかと考えた。分子 **2,6-Nap**/**1,4-Nap** の混合系とは異なり、分子 2 は単一分子であるが、3-1 項で述べた通り配座異性体が存在する。配座異性体によって形成されるロゼットの構造が異なっていれば、同じ現象が起こる可能性が高い。実際、3-1 項にて比較分子として示した **DN** は、分子 2 と同様の条件でインジェクションにより重合すると、インジェクション直後から曲率を有する環状集合体ならびにランダムコイル状集合体を得られた（図 3-6-1）。この結果も、分子 2 の超分子ポリマー多形の起源が分子 2 の配座異性体にあることを示唆している。

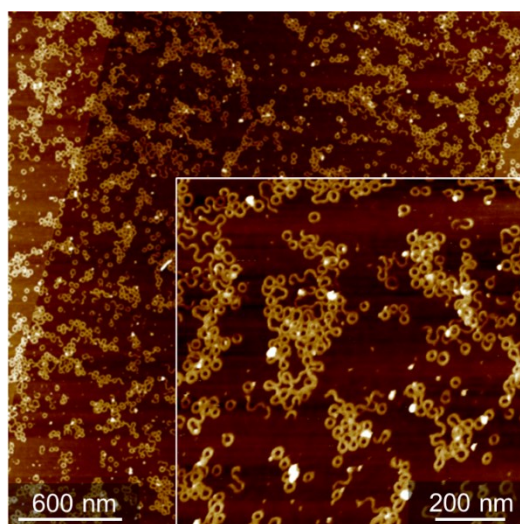


図 3-6-1 分子 **DN** ( $c_t = 1 \text{ mM}$ ) のクロロホルム溶液  $100 \mu\text{L}$  を  $\text{MCH } 900 \mu\text{L}$  にインジェクションした際に得られる集合体の AFM 像。

分子 **2** には、図 1-4-2 に示した (i) *s-cis, s-cis* (CC)、(ii) *s-cis, s-trans* (CT)、(iii) *s-trans, s-cis* (TC)、(iv) *s-trans, s-trans* (TT) の四種類の配座異性体が存在する。分子力場計算 (OPLS-2005) によってこの 4 種類の配座異性体のポテンシャルエネルギーを計算すると、大きな差はなく (表 3-6-1)、分子 **2** の系には 4 種類の異性体が共存していることが示唆された。

表 3-6-1 分子 **2** の各配座異性体モノマー、ならびにそれらが形成するロゼットの OPLS-2005 力場におけるポテンシャルエネルギー。

	<i>s-cis, s-cis</i> (CC) (kJ/mol)	<i>s-cis, s-trans</i> (CT) (kJ/mol)	<i>s-trans, s-cis</i> (TC) (kJ/mol)	<i>s-trans, s-trans</i> (TT) (kJ/mol)
Monomer	-26.754	-26.784	-26.794	-26.712
Rosette	-397.01	-397.20	-397.14	-396.76

第二章で検討した分子 **1** においては、 $\pi$ 共役部位間の双極子反発によって、ロゼットの積層が face-to-face から offset に転移することが、超分子ポリマー多形ならびに多形間転移を起こす要因の一つであった。分子 **2** の DFT 計算の結果、4 種類の配座異性体の双極子モーメントは、5.93~6.62 D の範囲におさまり、ほぼ同等であったことから、4 種類の配座異性体を区別する要因が双極子反発の強さの差にある可能性は除外された。また、双極子反発によるロゼットの offset 状態での積層は、**2,6-Nap** のような平面 (風車状) ロゼットでは許容されるが、**1,4-Nap** のようなねじれた (水車状) ロゼットでは許容されない。

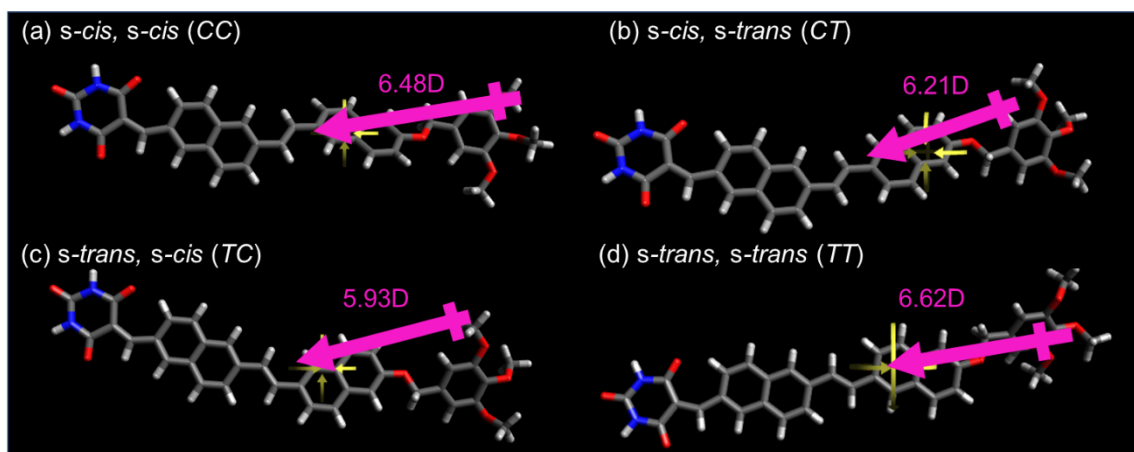


図 3-6-2 分子 **2** の各配座異性体の双極子モーメント。計算には TD-CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) level of theory を用い、末端の長鎖アルキル基をすべてメチル基に置き換えた構造を用いて算出した。

ここまでの考察に基づき、我々は次に 4 種類の配座異性体それぞれが形成するロゼットの平面性に注目した。計算の簡略化のため、分子 **2** の末端に位置するすべての  $\text{-OC}_{12}\text{H}_{25}$  鎖を  $\text{-OMe}$  基で置換したモデル化合物 (図 3-6-3 上段) を用いて、4 種類の異性体に対し分子力場計算による構造最適化を行った。最適化された構造から、モデル化合物における  $\pi$  共役部位の  $\text{sp}^2$  炭素原子の分布をロゼット面の法線方向に沿って解析し、6 つのバルビツール酸部位の水素結合面から面外方向へずれる距離をプロットした (図 3-6-3 下段)。この分析により、4 つの異性体のロゼットの平面性に明らかな違いがあることがわかった。CC 体および CT 体では、 $\text{sp}^2$  炭素が水素結合面の周囲に均等に分布しており、比較的平面に近いロゼットとなっていた (図 3-6-3a,b)。一方、TT 体および TC 体では、 $\text{sp}^2$  炭素が水素結合面の下側に偏っており、その結果、ロゼットはお椀型の凸形状となっていた (図 3-6-3c,d)。図 3-6-3 下段に示した、各  $\text{sp}^2$  炭素原子の水素結合面からのずれの平均値を計算すると、CC 体や CT 体ではずれが小さく (それぞれ  $-0.014 \text{ nm}$  と  $-0.009 \text{ nm}$ )、TC 体や TT 体ではずれが大きかった (それぞれ  $-0.093 \text{ nm}$  と  $-0.102 \text{ nm}$ )。

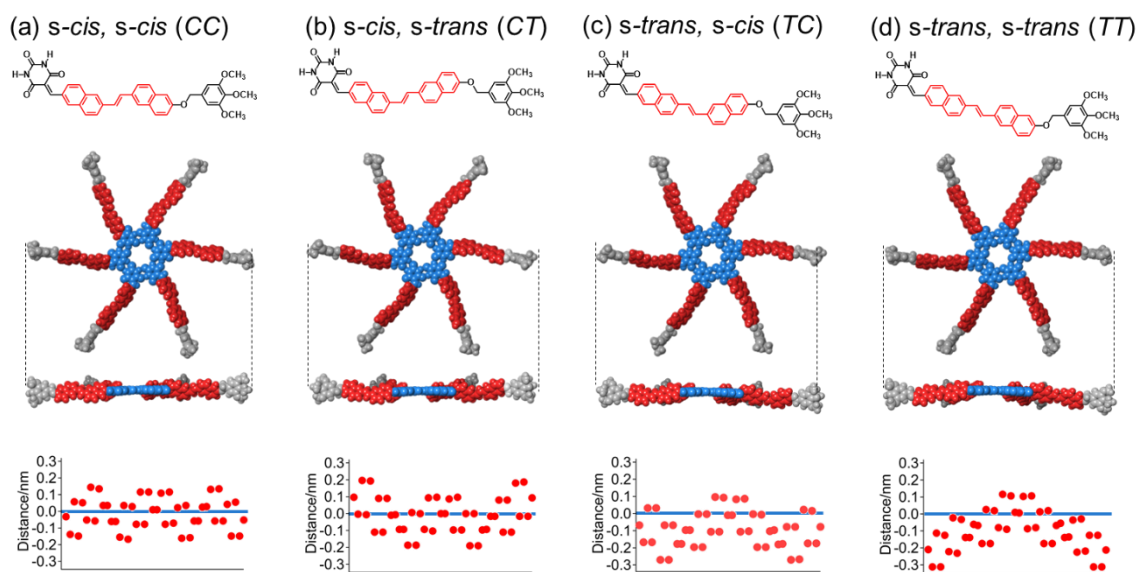
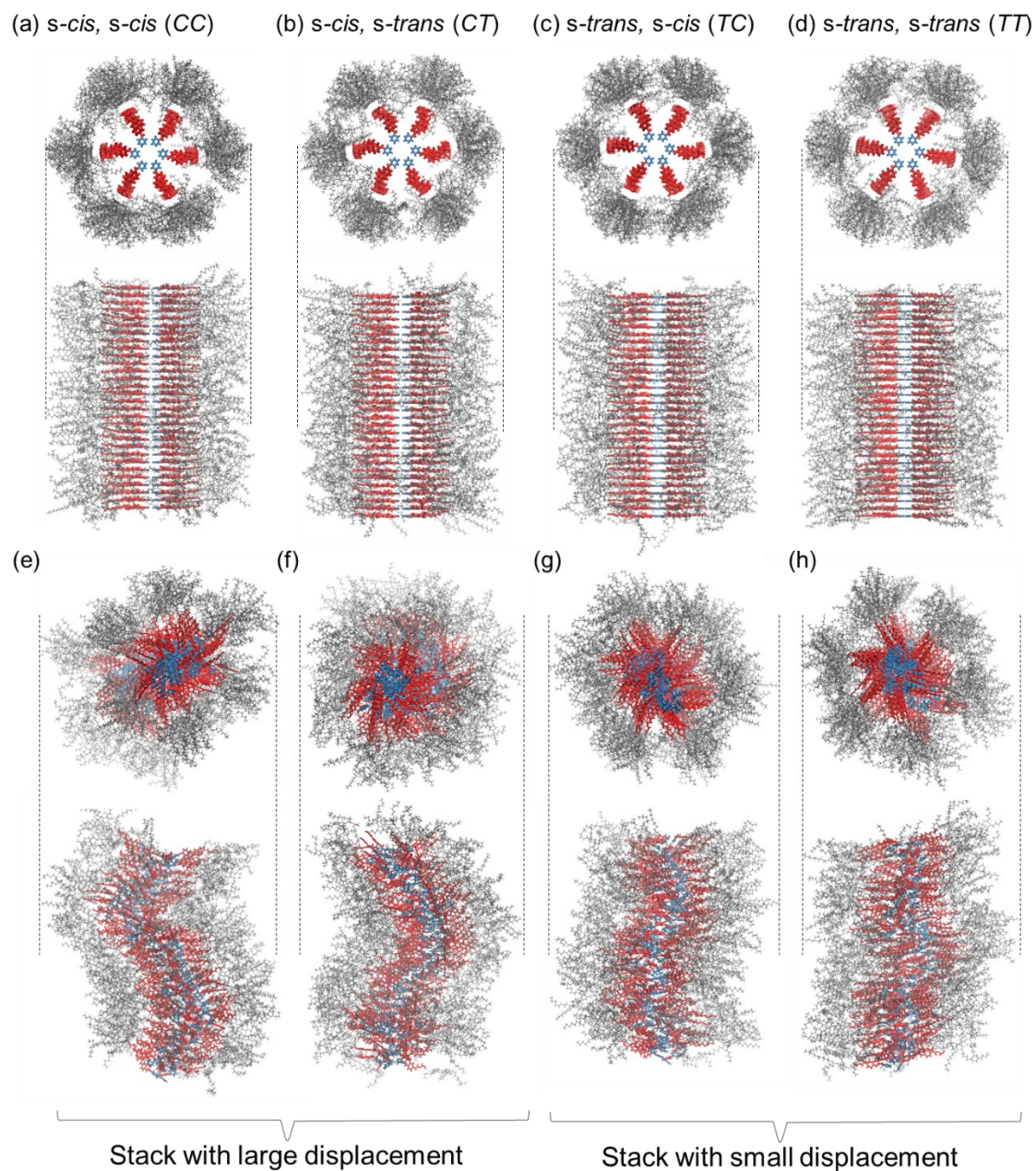


図 3-6-3 分子 **2** のアルキル側鎖をメチル基に置き換えたモデル化合物の四種類の配座異性体の化学構造 (上段)、各配座異性体からなるロゼットの上面図ならびに側面図 (中段、水色：水素結合部位、赤色： $\pi$  共役部位、灰色：アルキル側鎖部位。)、および水素結合平面からの  $\text{sp}^2$  炭素の距離の分布図。(下段、赤点： $\text{sp}^2$  炭素の分布、青線：水素結合平面)。(a) *s-cis, s-cis* (CC) 体、(b) *s-cis, s-trans* (CT) 体、(c) *s-trans, s-cis* (TC) 体、(d) *s-trans, s-trans* (TT) 体。

分子 2 のロゼットの平面性が、構成する配座異性体により変わることがわかったので、分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) 計算によって、ロゼットの平面性の違いがその積層状態にどのような影響を与えるかを調べた。まず、それぞれの配座異性体について、30 個のロゼットからなる初期構造 (図 3-6-4a-d) を作製した後、各構造を MCH 溶媒中 300K で平衡化した。図 3-6-4e-h には、平衡化した 100 ns 後の各構造を示す。平衡化後の構造から明らかのように、CC 体および CT 体からなるモデルは歪んでいたが (図 3-6-4e,f)、TC 体および TT 体のモデルはより直線的な形状を保っていた (図 3-6-4g,h)。モデルの歪みの程度をより定量的に評価するために、平衡化後得られたモデルの重心から、モデルを構成する 30 個の各ロゼットの重心までの距離 (図 3-6-5a の  $d_i$ ) の平均値を、各モデルごとに算出した。図 3-6-5b に示すように、CC および CT 異性体のモデルでは、TC および TT 異性体からなるモデルと比べ、構成するロゼットの重心がモデルの重心から大きくずれていた。これらの結果は、CC および CT 異性体が形成する平坦なロゼットは、歪んだ集合体を形成しやすいことを明確に示している。ロゼット間の双極子反発により積層が offset 状態になることで、集合体が歪むと考えられる。対照的に、TC および TT 異性体が形成するお椀型のロゼットは、ずれが少ない face-to-face 状態で積層するため、直線状のファイバーが形成されたと考えられる。



**図 3-6-4** (a-d) MD シミュレーション前のプレ積層ファイバーモデル (=初期構造) の上面図ならびに側面図。各モデルは 30 個のロゼットを積層させ作成した。(a) *CC* 体、(b) *CT* 体、(c) *TC* 体、(d) *TT* 体。(e-f) 各モデルを MCH 溶媒中、300 K で 100 ns、MD シミュレーションにより平衡化した各ファイバーモデルの上面図ならびに側面図。(e) *CC* 体、(f) *CT* 体、(g) *TC* 体、(h) *TT* 体。各ファイバーモデルにおいて、水色は水素結合部位を、赤色は $\pi$ 共役部位を、灰色はアルキル側鎖をそれぞれ示す。

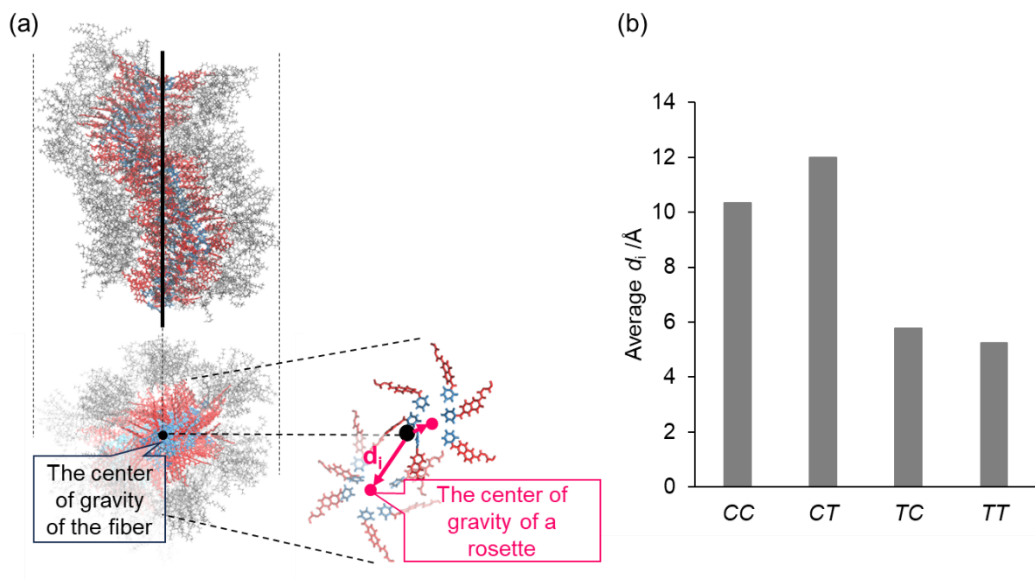


図 3-6-5 (a) 平衡化後のモデルの重心から、モデルを構成する各ロゼットの重心までの距離  $d_i$  を例示する模式図。(b) 各配座異性体からなるモデルにおける  $d_i$  の比較。

CC および CT 異性体のモデルにおいて生じていた歪みは、実際に分子 2 から生成する **Ring** が有する曲率を再現するほど大きいものではなかった。しかしながら今回の MD シミュレーションの結果は、分子 2 の超分子多形の起源が、ロゼット形状の平面／凸面の違いによるセルフソートにつながる配座異性であることを、定性的に裏付けるものであると考えている。

最後に、ここまでの結果から、図 3-2-1 に示したインジェクションによる重合後の多形形成過程を再度見直したい。模式図を図 3-6-6 に示す。注入直後は、4 種類の配座異性体からなるヘテロロゼットがランダムに共集合することで、アモルファス凝集体を形成する (図 3-6-6 の(i))。アモルファス構造に含まれる、平坦なロゼットと凸状ロゼットがそれぞれ別に積層し安定化していくことによって、セルフソートが進む。CC 異性体、CT 異性体が形成する平坦なロゼットの積層による **Ring** の形成は、速度論的に進行するため、より先行して進むと考えられる (図 3-6-6 の(ii))。その後残った TC 異性体と TT 異性体が核形成し、熱力学的に安定な **Rod** が伸長していく (図 3-6-6 の(iii)→(iv)) と理解できる。

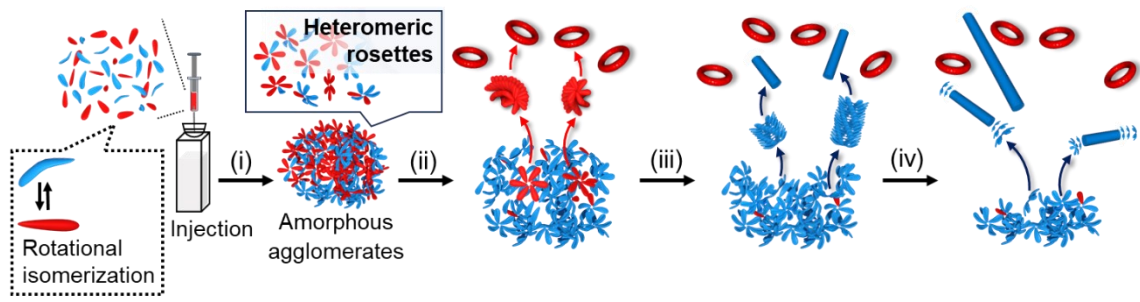


図 3-6-6 分子 2 のインジェクションに伴う多形形成の過程を示した模式図。

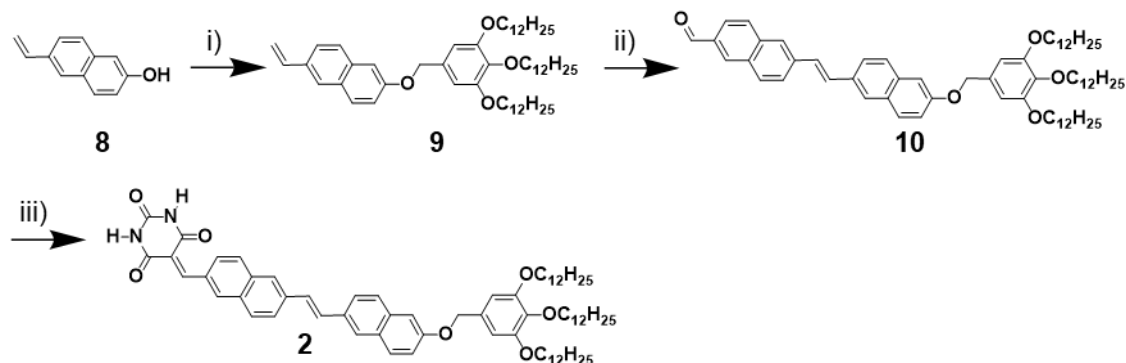
### 3-7. 結論

本章では、多様な配座異性体を有する単一の分子が、立体形状の異なる超分子ディスクを形成し、積層することで得られる超分子ポリマー多形について議論した。この分子をインジェクション法により速度論的に重合させると、アモルファス状の集合体を得られた後、湾曲を有する **Ring** と、直線状の **Rod** の二種類の多形が形成された。一方、より熱力学的な条件にて重合させると、湾曲を有する **Helicoid** のみを得られた。**Ring** と **Rod** はその分光学的特性ならびに構造特性から、前者は **offset** 積層したロゼットから、後者は **face-to-face** 積層したロゼットから構成されることが示唆された。分子力場計算により、各配座異性体モノマーの安定性が同等であり、複数の異性体が系中で共存していることが示唆された。各配座異性体が形成する超分子ディスク（ロゼット）の構造を、分子力場計算を用いて最適化したところ、平面性の高いロゼットを形成する異性体と、凸構造に近いロゼットを形成する異性体に二分されることがわかった。各異性体からなるロゼットを積層させ、MD シミュレーションにより構造の平衡化を行ったところ、平坦なロゼットからなるモデルは歪みを生じた一方、凸構造のロゼットからなるモデルは直線的な形状を保っていた。以上の結果から、平坦なロゼットを形成する異性体からは、湾曲を有する **Ring** や **Helicoid** が、凸構造のロゼットを形成する異性体からは **Rod** が生成していることが示唆された。

本章での検討により、配座異性体の立体形状の違いにより導かれるロゼットの平面性の違いが、超分子ポリマー多形を生み出しうるということが明らかとなった。結晶化過程においては通常、配座異性体は異性化を経て安定な単一の配座に統合されるか、あるいは構造の乱れとして単結晶中に保存される<sup>102</sup>。超分子ポリマーにおいても、徐冷のような熱力学的に制御された重合条件においては、異性化を経て単一の配座に統合されるため、多形が現れる可能性は低くなる。実際本章で検討した分子 **2** においても、低濃度で徐冷し重合させると、多形は得られなかった。しかし、速度論的に制御された超分子重合においては、一つの配座への統合が進む前に重合が進行することで、超分子ポリマー多形が得られることがある。こうした現象をさらに深堀りしていくことで、所望の超分子多形を発現する分子を設計することが可能になるであろう。

### 3-8. 合成とキャラクタリゼーション

分子 **2** は以下に示す合成スキーム 3-1 に従い合成した。



**Scheme 3-1.** Synthesis of compound **2**. i) 5-(chloromethyl)-1,2,3-tris-(dodecyloxy)benzene<sup>92</sup>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMF, 80 °C; ii) 6-bromo-2-naphthaldehyde, P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>, Et<sub>3</sub>N, Pd(OAc)<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN, 80 °C, reflux; iii) barbituric acid, EtOH, 70 °C, reflux.

**Synthesis of compound 9:** A 100 mL three-neck round bottom flask connected with refluxing condenser was charged with compound **8**<sup>103</sup> (292 mg, 1.72 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1024 mg, 7.41 mmol) and 5-(chloromethyl)-1,2,3-tris-(dodecyloxy)benzene (1021 mg, 1.50 mmol). The flask was evacuated and refilled three times with N<sub>2</sub>. Dry DMF (17 mL) was added to the flask, and the mixture was stirred at 80 °C for 3 h. The reaction mixture was poured into water and extracted with *n*-hexane/AcOEt = 3:1 mixture, washed with H<sub>2</sub>O and then brine. The organic layer separated was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and then evaporated to dryness under a reduced pressure. The resulting solid was purified by column chromatography over silica gel (eluent: *n*-hexane/AcOEt = 95:5) to give compound **9** as pale yellow solid (1.108 g, 91% yield). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K): δ = 7.74 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.70 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.62 (dd, *J*<sub>1</sub> = 1.7 Hz, *J*<sub>2</sub> = 8.7 Hz, 1H), 7.22 (dd, *J*<sub>1</sub> = 2.5 Hz, *J*<sub>2</sub> = 8.7 Hz, 1H), 7.21 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 6.86 (dd, *J*<sub>1</sub> = 10.9 Hz, *J*<sub>2</sub> = 17.6 Hz, 1H), 6.68 (s, 2H), 5.84 (dd, *J*<sub>1</sub> = 0.7 Hz, *J*<sub>2</sub> = 17.6 Hz, 1H), 5.30 (dd, *J*<sub>1</sub> = 0.7 Hz, *J*<sub>2</sub> = 10.8 Hz, 1H), 5.07 (s, 2H), 4.02–3.95 (m, 6H), 1.84–1.76 (m, 6H), 1.49–1.44 (m, 6H), 1.27 (m, 48H), 0.89–0.86 (m, 9H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K): δ = 156.96, 153.35, 137.99, 136.92, 134.26, 133.10, 131.68, 129.61, 129.07, 127.09, 126.21, 123.77, 119.32, 113.21, 107.20, 106.24, 73.46, 70.51, 69.13, 31.99, 31.97, 30.38, 29.81, 29.79, 29.75, 29.70, 29.54, 29.47, 29.45, 29.42, 26.18, 26.14, 22.74, 14.17; HRMS (APCI): *m/z* calcd for C<sub>55</sub>H<sub>89</sub>O<sub>4</sub> 813.6755 [M+H]<sup>+</sup>, found 813.6757.

**Synthesis of compound 10:** A 50 mL three-neck round bottom flask connected with refluxing condenser was charged with compound **9** (509 mg, 0.626 mmol), 6-bromo-2-naphthaldehyde (87 mg, 0.370 mmol), P(*o*-tolyl)<sub>3</sub> (24 mg, 0.079 mmol) and Pd(OAc)<sub>2</sub> (18 mg, 0.080 mmol). The flask was

evacuated and refilled three times with N<sub>2</sub>. Et<sub>3</sub>N (1.7 mL) and CH<sub>3</sub>CN (11 mL) was added to the flask, and the mixture was stirred at 80 °C for 1 day. The reaction mixture was poured into water and extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, washed with H<sub>2</sub>O and then brine. The organic layer separated was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and then evaporated to dryness under a reduced pressure. The resulting solid was purified by column chromatography over silica gel (eluent: *n*-hexane/acetone = 9:1) to give compound **10** as yellow solids (151 mg, 42% yield). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, TCE-*d*<sub>2</sub>, 291 K): δ = 10.09 (s, 1H), 8.30 (s, 1H), 7.99 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.93–7.86 (m, 5H), 7.79–7.75 (m, 3H), 7.43 (d, *J* = 16.3 Hz, 1H), 7.34 (d, *J* = 16.1 Hz, 1H), 7.25 (dd, *J*<sub>1</sub> = 2.5 Hz, *J*<sub>2</sub> = 9.0 Hz, 1H), 7.21 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 6.63 (s, 2H), 5.05 (s, 2H), 3.96–3.90 (m, 6H), 1.78–1.68 (m, 6H), 1.44 (m, 6H), 1.23 (m, 48H), 0.86–0.83 (m, 9H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K): δ = 192.13, 157.26, 153.37, 138.38, 138.04, 136.99, 134.48, 134.16, 133.88, 132.41, 132.09, 131.59, 131.12, 129.93, 129.71, 129.19, 129.04, 127.43, 127.36, 127.12, 126.24, 124.79, 124.04, 123.47, 119.59, 107.35, 106.26, 73.47, 70.56, 69.16, 49.42, 31.96, 30.37, 29.80, 29.78, 29.74, 29.69, 29.60, 29.45, 29.43, 29.41, 26.17, 26.13, 22.72, 14.16; HRMS (APCI): *m/z* calcd for C<sub>66</sub>H<sub>93</sub>O<sub>5</sub> 965.7018 [M-H]<sup>-</sup>, found 965.7017.

**Synthesis of compound 2:** A 30 mL three-neck round bottom flask connected with Dimroth condenser was charged with compound **10** (111 mg, 0.115 mmol) and barbituric acid (74 mg, 0.578 mmol). Ethanol (7 mL) was added, and then refluxed at 70 °C for 17 h. After the reaction mixture was cooled to room temperature, the resulting precipitate was filtered, and washed several times with hot ethanol. The residual solid was further purified by reprecipitation using a CHCl<sub>3</sub>-MeOH mixture to give pure compound **2** as red solids (70 mg, 57% yield). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, TCE-*d*<sub>2</sub>, 335 K): δ = 8.72 (s, 1H), 8.69 (s, 1H), 8.25 (dd, *J*<sub>1</sub> = 0.8 Hz, *J*<sub>2</sub> = 8.6 Hz, 1H), 7.96 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.92 (s, 1H), 7.88–7.83 (m, 4H), 7.78 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 7.75 (s + brs, 3H), 7.46 (d, *J* = 16.1 Hz, 1H), 7.35 (d, *J* = 16.2 Hz, 1H), 7.26 (dd, *J*<sub>1</sub> = 2.3 Hz, *J*<sub>2</sub> = 8.9 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 6.66 (s, 2H), 5.08 (s, 2H), 3.99–3.94 (m, 6H), 1.80–1.72 (m, 6H), 1.48–1.44 (m, 6H), 1.34–1.27 (m, 48H), 0.89–0.86 (m, 9H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 333 K): δ = 157.42, 153.45, 139.06, 138.72, 137.96, 134.59, 132.50, 132.03, 131.69, 131.48, 130.44, 130.26, 129.65, 129.28, 127.97, 127.83, 127.45, 127.35, 127.02, 125.74, 124.64, 124.13, 119.45, 107.84, 106.81, 73.44, 70.58, 69.50, 31.85, 30.38, 29.67, 29.62, 29.61, 29.58, 29.53, 29.39, 29.28, 29.26, 26.13, 26.10, 22.57, 13.89; HRMS (ESI): *m/z* calcd for C<sub>70</sub>H<sub>97</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub> 1077.7290 [M+H]<sup>+</sup>, found 1077.7288.

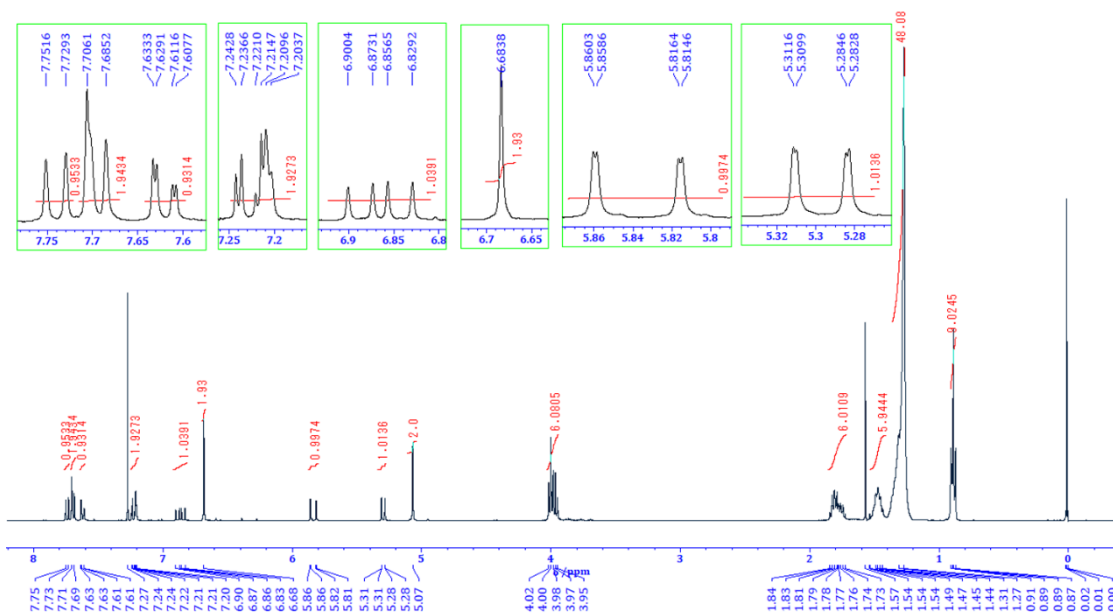


Chart 3-1.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of compound **9** in  $\text{CDCl}_3$  at 293 K.

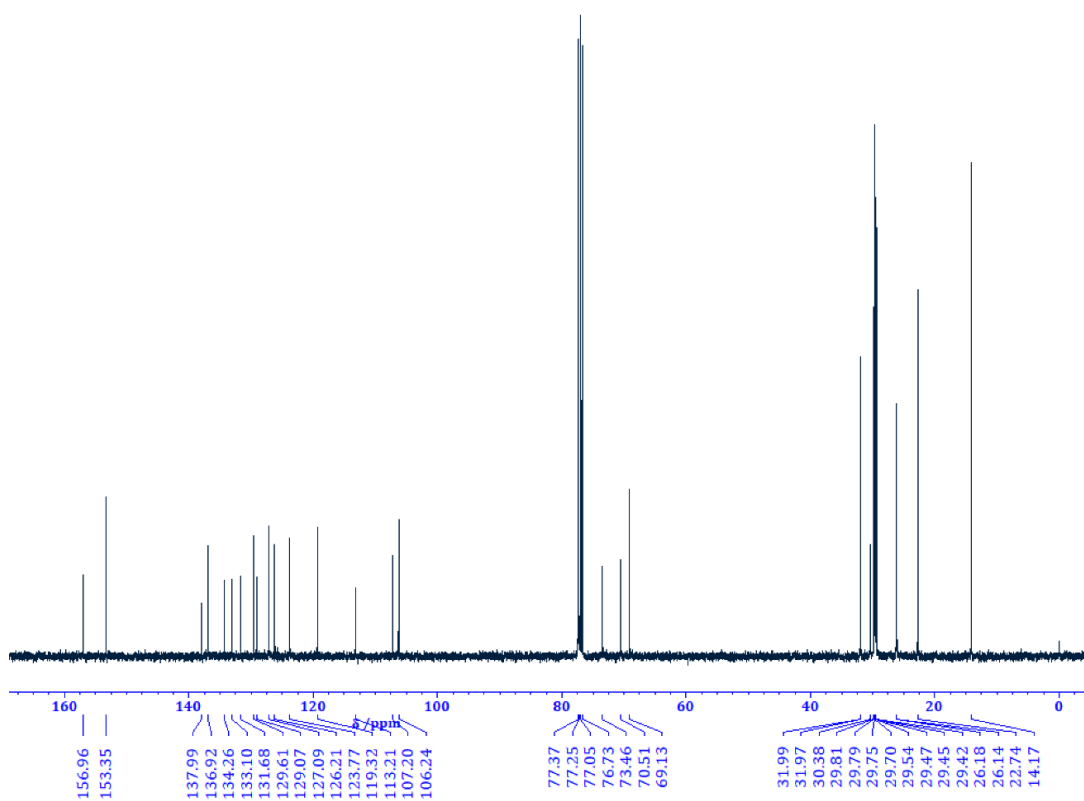


Chart 3-2.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of compound **9** in  $\text{CDCl}_3$  at 293 K.

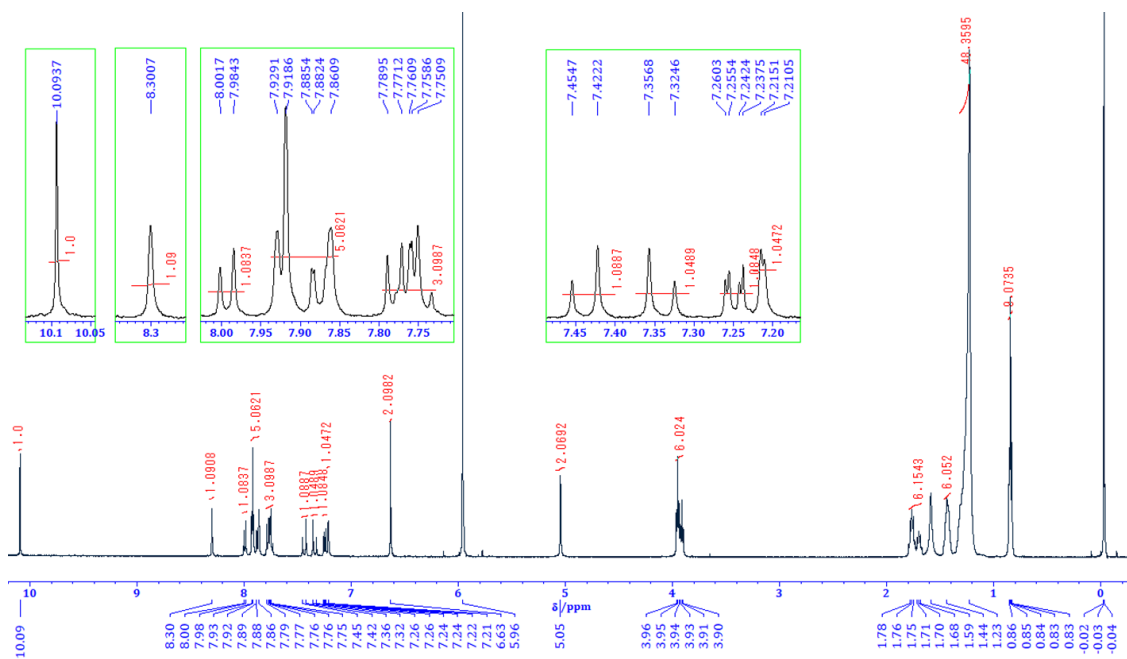


Chart 3-3.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of compound **10** in  $\text{TCE-}d_2$  at 291 K.

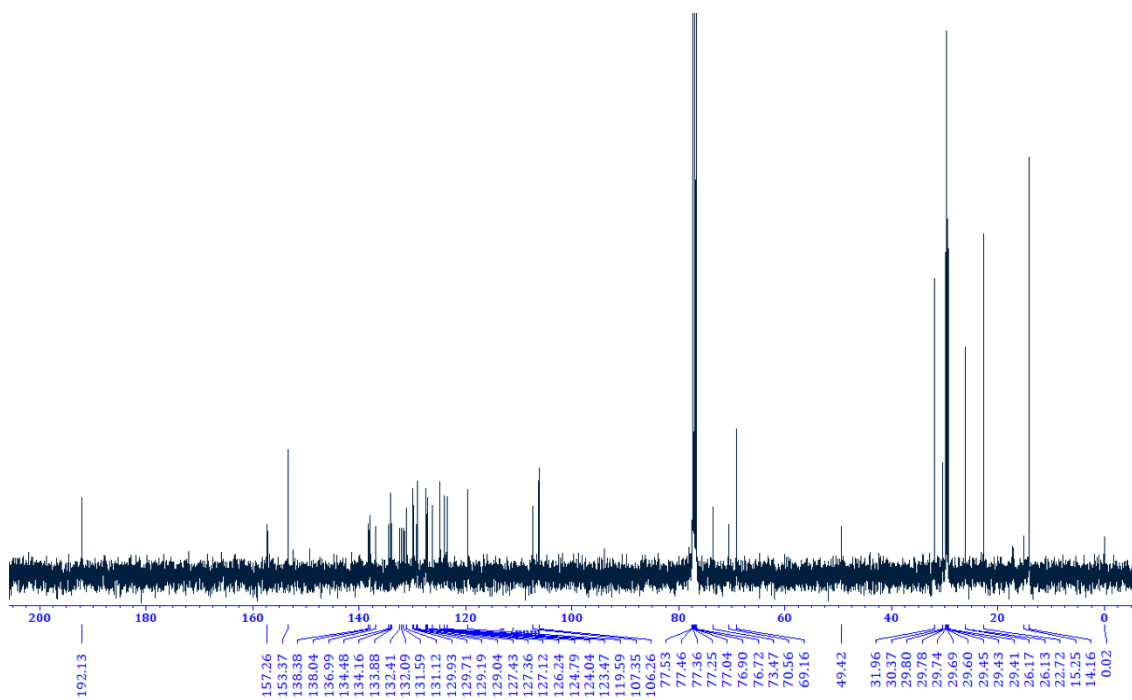


Chart 3-4.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of compound **10** in  $\text{CDCl}_3$  at 293 K.

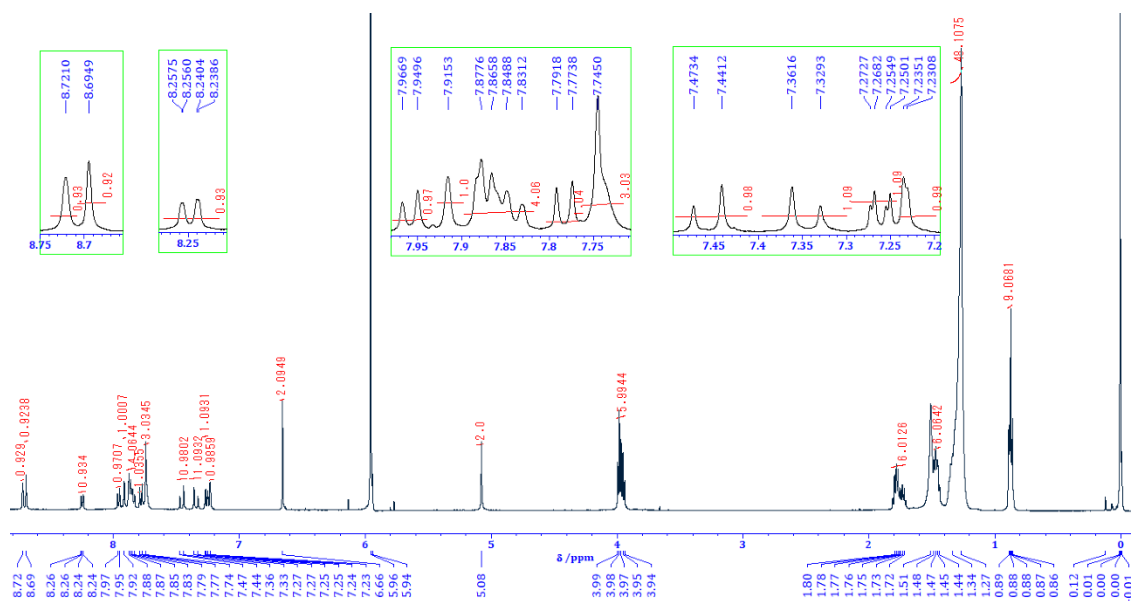


Chart 3-5.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of compound **2** in  $\text{TCE-}d_2$  at 335 K.

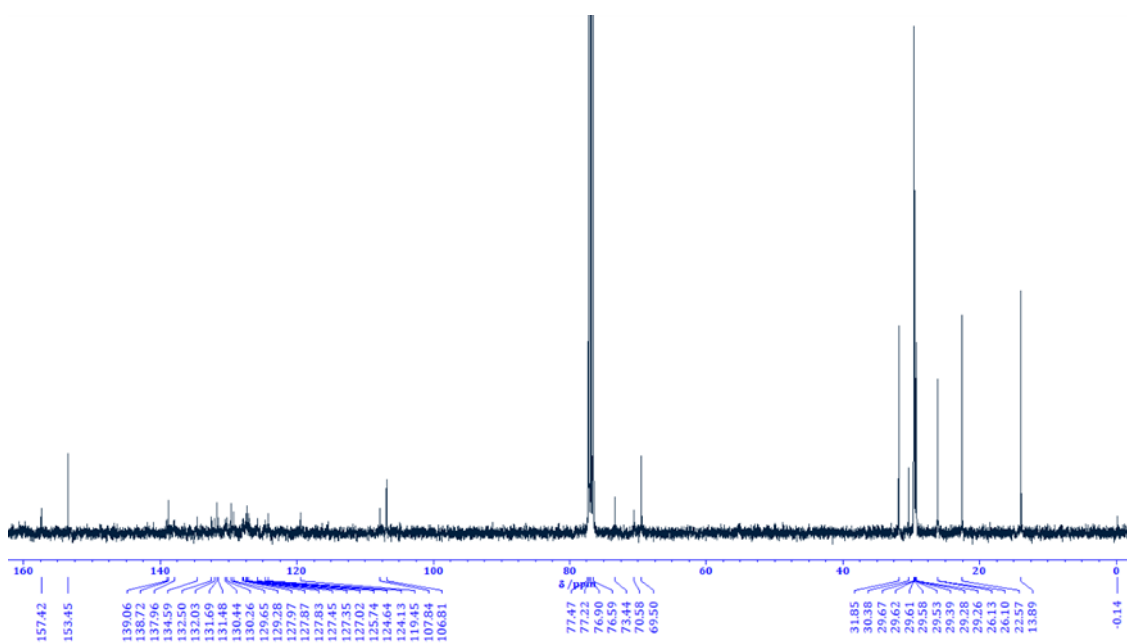


Chart 3-6.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of compound **2** in  $\text{CDCl}_3$  at 333 K.

### 3-9. 実験方法

#### 3-9-1. 分子力学計算

分子 2 の配座異性体とそのホモロゼットの形状は、MacroModel ver.12.1 (Schrödinger 社製) にインストールされた OPLS-2005 力場に基づいて最適化した。

#### 3-9-2. 分子動力学 (MD) シミュレーション

1.14\*CM1A/ OPLS-AA 力場パラメータは、OPLS/CM1A Parameter Generator for Organic Ligands (LigParGen サーバー) を介して、分子 2 の 4 つの安定な配座異性体 (CC、CT、TC、TT) とその溶媒 MCH に割り当てた<sup>104-106</sup>。4 種類の配座異性体の構造的特徴を強調するために、MD シミュレーション中、 $\pi$ 共役系の中心に位置するエチレン基周りの 2 つのナフタレンの回転運動は、C-C-C-H 結合に 2 つの付加的な二面体ポテンシャル ( $\pm 500$  kcal/mol) を付加することにより固定した。なお、1 番目と 2 番目の C はナフタレン内にあり、3 番目の C と 4 番目の H はエチレン基内にある (図 3-9-1 参照)。

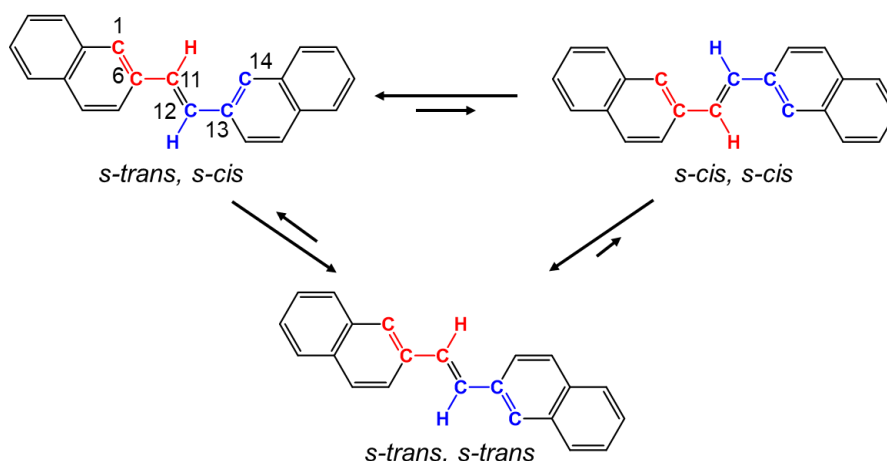


図 3-9-1 二面体ポテンシャルを付加した C-C-C-H 結合と、その回転を示す図。

各配座異性体を、半径 6.2 Å の円周上に 6 個周期的に配列させ、4 種類のホモロゼットを作成した。作成した各ホモロゼットを、z 軸方向に 3.35 Å の間隔で 30 個、垂直に積み重ね、周期単位セルを作製した。この際、セル長  $L_x$ 、 $L_y$ 、 $L_z$  はそれぞれ 93.56、98.55、100.50 Å であった。末端のロゼットは周期境界条件下で z 軸方向に連続的に積層した。単位セル内の積層ロゼットの無い空間は、2700 個の MCH 分子で満たした。この初期構造の密度は約 0.8 g/cm<sup>3</sup> であった。

初期構造はロゼットの崩壊を避けるために慎重に平衡化した。まず、バルビツール酸部位を除く原子に対し、等温・等容アンサンブル (NVT) 条件下 300 K で、非常に短い時間刻み

(0.002 fs から 2.0 fs) で合計 80,000 回の MD ステップを実行した。その後、バルビツール酸部位を含む全原子に対し、NVT 条件下 300 K で、時間刻みを 0.2 fs とし合計 250,000 回の MD ステップを実行した。最後に、系を 1 気圧および 300 K とし、等圧・等温アンサンブル (NPT) 条件下、時間刻み 2 fs で合計 100,000 回の MD ステップを実行した。この際、すべての C-H 結合は SHAKE アルゴリズム<sup>107</sup> を介して拘束した。また、すべての MD 計算は LAMMPS コードで実行した<sup>99,108</sup>。

## 第4章 結論と今後の展望

### 4-1. 分子1と分子2が形成する超分子ポリマー多形の比較

全体の結論の前に、本研究にて検討した分子1と分子2における超分子ポリマー多形の発現条件を取りまとめ、比較したい。比較には、図1-2-4に示した超分子ポリマーの集合過程のエネルギーランドスケープを用いる(図4-1-1)。

分子1で観察された超分子ポリマー多形HxとHcのエネルギーランドスケープを図4-1-1aに示す。第二章では、主に徐冷によってこれら二つの多形を作成した。特にクロロホルム比率の多い溶媒中において、HxからHcへの転移が進むことから、Hxが準安定(metastable)な集合体、Hcが最安定(thermodynamically stable)な集合体である。重合条件に依らず、Hcはモノマーから直接生成することはなく、必ずHxを経由する。モノマー状態から集合する際には、核形成のエネルギー障壁を超える必要がある。 $\pi$ - $\pi$ 相互作用が強く働くFace-to-Face型積層によりHxが生成する経路と比べ、Offset型積層に直接至る経路はエネルギー障壁が高い(図4-1-1a点線の経路)ため、モノマーからHcの核形成は起こらないと考えられる。図2-5-1に示した通り、徐冷よりも超分子重合が速度論的に進行するインジェクションによる重合でも、モノマーから生成するのはHxであり、重合条件によって辿る経路は変わらない(図4-1-1aの(i)および(ii))。HxからHcへの転移は、モノマーを介さず直接進む、つまりON-pathwayである(図4-1-1aの(vi))。一方、MCH比率の多い溶媒中では、HxからHcへの転移に要するエネルギー障壁が高くなるため、Hxは速度論的にトラップされた状態となり、安定に存在できる(図4-1-1aの(iii))。

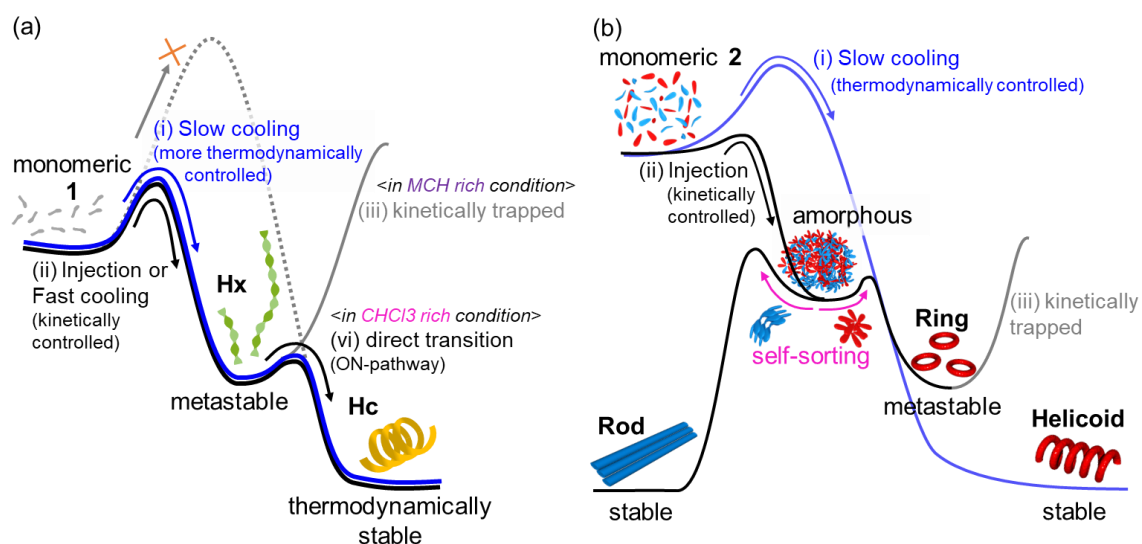


図4-1-1 実験結果から予測される (a) 分子1および (b) 分子2のエネルギーランドスケープ。

分子 **2** で観察された超分子ポリマー多形 **Ring** と **Rod** のエネルギーランドスケープを図 4-1-1b に示す。第三章では、主に超分子重合が速度論的に進行するインジェクションによってこれら二つの多形を作成した。インジェクションによりアモルファスが形成された後 (図 4-1-1b の(ii))、セルフソーティングによって **Ring** と **Rod** が生成する。セルフソートにはエネルギー障壁はなく、各配座異性体からなるロゼットが、より安定な集合体を目指し自己集合する。**Ring** の形成は、速度論的に先行して進行することから、その核形成に要するエネルギーは **Rod** のそれと比べやや小さく、末端を持たないため準安定状態として速度論的にトラップされていると考えられる (図 4-1-1b の(iii))。一方、**Rod** は核形成に要するエネルギーが比較的高く、遅れて生成・伸長し、最安定な集合体構造に至ると考えられる。今回検討した溶媒条件では、**Ring** と **Rod** 間の多形間転移は観察されていない。ただ、二種類の多形の起源はロゼットの立体配座にあるため、ロゼットの立体配座の転移が起こらなければ転移は起こらないと考えられる。ロゼットが積層した状態で立体配座の転移が起こることは考えにくいいため、もし多形間転移が起こるとしたら、モノマーを経由した OFF-pathway となるだろう。一方、より熱力学的に安定な集合体を与えやすい徐冷による超分子重合では、図 3-3-1e に示した通り、低濃度において **Helicoid** のみが生成しており、この際はインジェクションとは別の経路を辿っていると考えられる。(図 4-1-1b の(i))。

## 4-2. バルビツール酸 $\pi$ 共役分子のロゼットが積層することで形成される超分子ポリマーの構造と、ロゼットの立体形状、ならびにロゼット間に働く相互作用の関係

次に、バルビツール酸 $\pi$ 共役分子が形成する超分子ポリマーの構造について、ロゼットの立体形状（平面性の度合い）、ロゼット間に働く $\pi$ - $\pi$ 相互作用の強さ、ロゼット間の双極子反発の強さ、の三つのファクターがそれぞれどのような影響を与えるかを、図 4-2-1 にまとめた。テープ構造により形成される集合体まで含めると議論が煩雑になるため、ここではロゼットの積層により形成される構造に絞って議論する。

超分子ポリマーの構造を決める第一の因子は、ロゼットの平面性である。平面性の低いロゼットはそもそも *face-to-face* 型でしか積層しないため、直線状の超分子ポリマーしか形成し得ない。図 4-2-1 の分類(i)がこれにあたり、序論で紹介した **1,4-Nap** や、第三章で検討した分子 **2** の *TC* 異性体、*TT* 異性体のロゼットなどが挙げられる。

平坦なロゼットの場合、ロゼット間に働く $\pi$ - $\pi$ 相互作用と、双極子反発の大きさのバランスによって、形成される超分子ポリマーの構造が決まっていると考えられる。双極子反発と比べ、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用が十分大きい場合（図 4-2-1、分類(ii)）は、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用が最も強く働く *face-to-face* 型積層が最安定構造となり、直線状の超分子ポリマーを形成する。序論で紹介した **DPA** 分子がこちらに該当する。

反対に、ロゼット間に働く $\pi$ - $\pi$ 相互作用と比べて、双極子反発の効果が大きい場合（図 4-2-1、分類(iii)）、*offset* 型積層が最安定構造となり、湾曲を有する超分子ポリマーを生成する。序論で紹介した **2,6-Nap** や **DPN**、**Nap-ester-Azo**、第三章で触れた **DN**、検討した分子 **2** の *CC* 異性体・*CT* 異性体のロゼットがこちらに該当する。

さらに、ロゼット間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用と双極子反発のバランスが拮抗している場合（図 4-2-1、分類(iv)）、第二章で検討した分子 **1** のように、まずは $\pi$ - $\pi$ 相互作用が最も強く働く *face-to-face* 型積層にて直線状の構造を形成した後、双極子反発によって *offset* 型積層に転移すると考えられる。

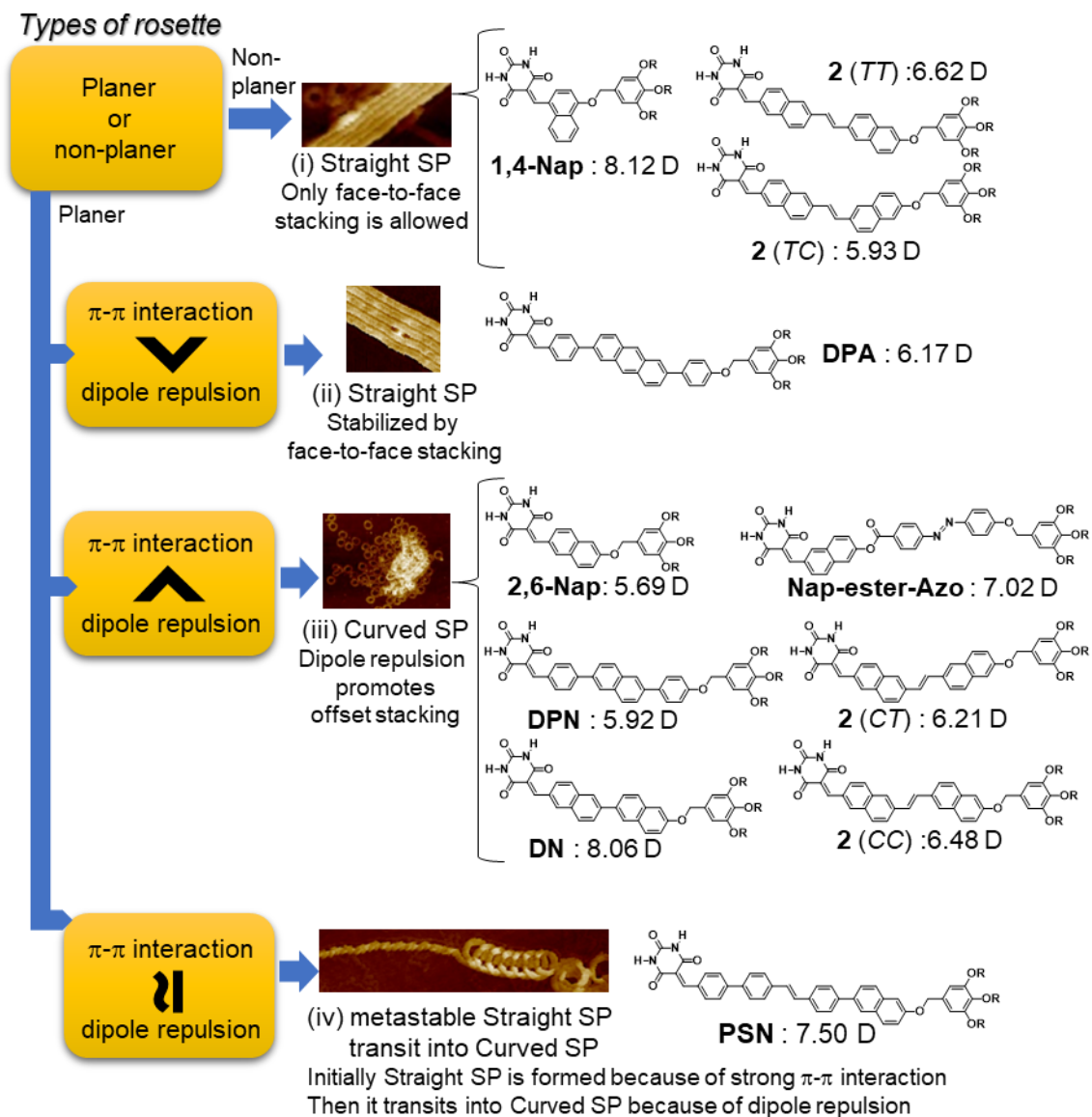


図 4-2-1 バルビツール酸 $\pi$ 共役分子のロゼットが積層することで形成される超分子ポリマーの構造と、ロゼットの立体形状、ならびにロゼット間に働く相互作用の関係。各分子の双極子モーメントは、各分子の長鎖アルキル部分をすべてメチル基に置換した構造を用いて、TD-CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) level of theory により算出した。

### 4-3. 全体のまとめと今後の展望

本論文では、バルビツール酸 $\pi$ 共役分子からなる水素結合性超分子ディスクが積層することで形成される超分子ポリマーについて、一次元多形現象発現のメカニズムを明らかにした。

第二章では、 $\pi$ 共役部位を拡張し、ディスク間に働く $\pi$ - $\pi$ 相互作用を強めることで、メゾスコピック領域まで伸長した一次元超分子ポリマーが示す多形転移について述べた。分子 **1** は、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用の強化により、バルビツール酸 $\pi$ 共役分子の良溶媒として用いられるクロロホルム中でも会合体を形成することがわかった。モノマーからの核形成により、らせん状の一次元超分子ポリマー (**Helix, Hx**) が生成し、クロロホルムを含んだ低極性溶媒中で時間経過とともに中空らせん状の一次元超分子ポリマー (**Helicoid, Hc**) に転移した。SAXS、AFM、TEM を併用した徹底的な構造解析、分光学的解析に加え、分子モデリングを行うことで、超分子ディスクが重なり大きい状態 (**face-to-face**) で積層すると **Hx** が、ずれの大きい状態 (**offset**) で積層すると **Hc** が得られることがわかった。つまり、ずれの小さい状態から大きい状態への転移が、多形間転移につながっていることがわかった。今回、二種類の超分子ポリマー多形構造のシミュレーションは分子モデリングによって行ったが、第三章で用いた MD シミュレーションを、溶媒のある状態で実施することで、らせん構造から中空らせん構造への多形転移をシミュレーション可能かもしれない。メゾスケールの一次元超分子ポリマーは実用的な高分子材料への応用が期待できる。実際、**Hx** と **Hc** は低極性溶媒中で異なる相分離挙動を示した。**Hx** はポリマー鎖が配向することで異方性のある沈澱を与えたが、一方 **Hc** は折り畳まれることで異方性を示さない凝集体を与えた。すなわち、両者は有機溶媒に対するゲル化特性や、異種材料への吸着特性、薄膜の表面物性（撥水性、光散乱特性等）、さらに電子輸送特性等、発光特性等、多様な性質の変化が期待できる。

第三章では、固体結晶における多形では一般的な配座異性を、超分子ポリマーを構成するモノマーに導入した際に発現する超分子ポリマー多形の例を示した。分子 **2** には 4 種類の配座異性体があり、分子モデリングの結果、これらが形成するホモロゼットの形状が平坦になる配座異性体と、凸構造になる配座異性体に二分されることが分かった。分子 **2** の会合体をインジェクション法により速度論的に形成させると、アモルファス状の凝集体が得られた後、湾曲を有する環状集合体 (**Ring**) と、直線状の集合体 (**Rod**) が形成された。この会合挙動は速度論的なヘテロロゼットの生成と、その後のセルフソートに対応していると考えられ、平坦なロゼットはずれの大きい状態 (**offset**) で積層して **Ring** を形成し、凸構造のロゼットは重なり大きい状態 (**face-to-face**) で積層して **Rod** を形成したことが示唆される。実際、MD シミュレーションによって、平坦なロゼットを形成する配座異性体は積層構

造が歪み、凸構造のロゼットを形成する配座異性体は直線状の積層構造を維持することが確認された。モノマーの配座異性が超分子ポリマーの多形に与える影響については、これまであまり議論されてこなかったため、今後類似分子に拡張することで普遍的な性質として認知されるようになると期待できる。第二章で扱った多形の起源（超分子ディスクの積層のずれ）は、発現する分子の設計やそのコントロールが容易ではないが、モノマーの配座異性に起因する多型は分子設計が容易であるため、一般性が見いだされれば、超分子ポリマー多形を表出する分子設計の一助となることが期待される。

最後に、著者が従事する化粧品産業での発展性について言及したい。分子集合体は油ゲル化剤や機能性分子として、化粧品産業にて利用されている。モノマー状態と会合状態の制御による物性のコントロールはすでに行われており、モノマー状態にすることで粘度を下げ、充填性を確保し、充填後会合させることで成形性を確保する、あるいは集合体内に担持した有効成分が、塗布時に集合体の崩壊によって放出される、といった形で活用されている。しかし、今回扱ったような複数の会合状態を化粧品製剤にてコントロールした例はほとんどない。超分子ポリマー多形の制御が可能な化粧品素材が開発できれば、新たな刺激応答性素材として活用でき、また製剤中に配合できれば、まったく新しい機能を有する化粧品製剤の開発が可能になるだろう。特に、保管時と使用時で真逆の物性を発揮する、といった刺激応答性を発現する素材や、皮膚への付着性は高いが表面の付着性は低い、といった構造的な異方性を発現する素材のニーズが高いため、応用を検討していきたい。

他の多くの産業と同様に、化粧品産業も、機能の付与や調整が容易で、かつ高い安定性を有する様々なポリマー材料に依存している。化粧品は、数億人の人がほぼ毎日使用し続ける物質であり、容器を含めた環境への負荷は到底無視できるものではない。近年、持続可能性の観点から、高い安定性のためにポリマー材料は否定的に捉えられるようになり、化粧品においてもスクラブ剤、感触調整粉体、ラメ剤などの固体状ポリマーが数年以内に使用禁止となる見込みである。この難局を乗り越えたとともに、さらなる価値を付与した化粧品の提供を目指して、非共有結合からなり、ポリマー様の性質を示す超分子ポリマーを、持続可能性を担保する素材として活用していきたいと考えている。本研究は、その礎として著者の支えとなるだろう。

## 第 5 章 参考文献

- [1] Lehn, J. M. Supramolecular Polymer Chemistry - Scope and Perspective. *Polym Int* **2002**, *51* (10), 825–839.
- [2] Fouquey, C.; Lehn, J.-M.; Levelut, A.-M. Molecular Recognition Directed Self-Assembly of Supramolecular Liquid Crystalline Polymers from Complementary Chiral Components. *Advanced Materials* **1990**, *2* (5), 254–257.
- [3] Sijbesma, R. P.; Beijer, F. H.; Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Hirschberg, J. H. K. K.; Lange, R. F. M.; Lowe, J. K. L.; Meijer, E. W. Reversible Polymers Formed from Self-Complementary Monomers Using Quadruple Hydrogen Bonding. *Science* **1997**, *278* (5343), 1601–1604.
- [4] de Greef, T. F. A.; Meijer, E. W. Supramolecular Polymers. *Nature* **2008**, *453* (7192), 171–173.
- [5] Aida, T.; Meijer, E. W. Supramolecular Polymers – We’ve Come Full Circle. *Isr. J. Chem.* **2020**, *60* (1-2), 33–47.
- [6] *Supramolecular Polymers*, 2nd ed.; Ciferri, A., Ed.; CRC Press, 2005.
- [7] Yang, L.; Tan, X.; Wang, Z.; Zhang, X. Supramolecular Polymers: Historical Development, Preparation, Characterization, and Functions. *Chem Rev* **2015**, *115* (15), 7196–7239.
- [8] Hoeben, F. J. M.; Jonkheijm, P.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. J. About Supramolecular Assemblies of  $\pi$ -Conjugated Systems. *Chem Rev.* **2005**, *105* (4), 1491–1546.
- [9] Chen, Z.; Lohr, A.; Saha-Möller, C. R.; Würthner, F. Self-Assembled  $\pi$ -Stacks of Functional Dyes in Solution: Structural and Thermodynamic Features. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (2), 564–584.
- [10] Pisula, W.; Feng, X.; Müllen, K. Tuning the Columnar Organization of Discotic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Adv Mater* **2010**, *22* (33), 3634–3649.
- [11] Wu, J.; Pisula, W.; Müllen, K. Graphenes as Potential Material for Electronics. *Chem Rev* **2007**, *107* (3), 718–747.
- [12] Würthner, F.; Saha-Möller, C. R.; Fimmel, B.; Ogi, S.; Leowanawat, P.; Schmidt, D. Perylene Bisimide Dye Assemblies as Archetype Functional Supramolecular Materials. *Chem Rev* **2016**, *115* (3), 962–1052.
- [13] Ishiwari, F.; Shoji, Y.; Fukushima, T. Supramolecular Scaffolds Enabling the Controlled Assembly of Functional Molecular Units. *Chem Sci* **2018**, *9* (8), 2028–2041.

- [14] Mabesoone, M. F. J.; Palmans, A. R. A.; Meijer, E. W. Solute-Solvent Interactions in Modern Physical Organic Chemistry: Supramolecular Polymers as a Muse. *J Am Chem Soc* **2020**, *142* (47), 19781–19798.
- [15] Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Meijer, E. W.; Sijbesma, R. P. Supramolecular Polymers. *Chem Rev* **2001**, *101* (12), 4071–4097.
- [16] de Greef, T. F. A.; Smulders, M. M. J.; Wolfs, M.; Schenning, A. P. H. J.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. Supramolecular Polymerization. *Chem Rev* **2009**, *109* (11), 5687–5754.
- [17] Aida, T.; Meijer, E. W.; Stupp, S. I. Functional Supramolecular Polymers. *Science* **2012**, *335* (6070), 813–817.
- [18] Vázquez-González, V.; Mayoral, M. J.; Chamorro, R.; Hendrix, M. M. R. M.; Voets, I. K.; González-Rodríguez, D. Noncovalent Synthesis of Self-Assembled Nanotubes through Decoupled Hierarchical Cooperative Processes. *J Am Chem Soc* **2019**, *141* (41), 16432–16438.
- [19] Jelley, E. E. Spectral Absorption and Fluorescence of Dyes in the Molecular State. *Nature* **1936**, *138* (3502), 1009–1010.
- [20] Würthner, F.; Kaiser, T. E.; Saha-Möllner, C. R. J-Aggregates: From Serendipitous Discovery to Supramolecular Engineering of Functional Dye Materials. *Angew Chem Int Ed* **2011**, *50* (15), 3376–3410.
- [21] Hestand, N. J.; Spano, F. C. Expanded Theory of H- and J-Molecular Aggregates: The Effects of Vibronic Coupling and Intermolecular Charge Transfer. *Chem Rev* **2018**, *118* (15) 7069–7163.
- [22] Kim, J. H.; Schembri, T.; Bialas, D.; Stolte, M.; Würthner, F. Slip-Stacked J-Aggregate Materials for Organic Solar Cells and Photodetectors. *Adv Mater* **2022**, *34* (22), 2104678.
- [23] McRae, E. G.; Kasha, M. Enhancement of Phosphorescence Ability upon Aggregation of Dye Molecules. *J Chem Phys* **1958**, *28* (4), 721–722.
- [24] Kasha, M.; Rawls, H. R.; Ashraf El-Bayoumi, M. The Exciton Model in Molecular Spectroscopy. *Pure Appl Chem* **1965**, *11* (3–4), 371–392.
- [25] Ishi-i, T.; Shinkai, S. Dye-Based Organogels: Stimuli-Responsive Soft Materials Based on One-Dimensional Self-Assembling Aromatic Dyes. In *Supramolecular Dye Chemistry*; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg; pp 119–160.
- [26] Babu, S. S.; Praveen, V. K.; Ajayaghosh, A. Functional  $\pi$ -Gelators and Their Applications.

*Chem Rev* **2014**, *114* (4), 1973–2129.

[27] Kato, T.; Uchida, J.; Ichikawa, T.; Sakamoto, T. Functional Liquid Crystals towards the Next Generation of Materials. *Angew Chem Int Ed* **2018**, *57* (16), 4355–4371.

[28] Wöhrle, T.; Wurzbach, I.; Kirres, J.; Kostidou, A.; Kapernaum, N.; Litterscheidt, J.; Haenle, J. C.; Staffeld, P.; Baro, A.; Giesselmann, F.; Laschat, S. Discotic Liquid Crystals. *Chem Rev* **2016**, *116* (3), 1139–1241.

[29] Zhao, D.; Moore, J. S. Nucleation-Elongation: A Mechanism for Cooperative Supramolecular Polymerization. *Org Biomol Chem* **2003**, *1* (20), 3471–3491.

[30] Kim, H.-J.; Lim, Y.-B.; Lee, M. Self-Assembly of Supramolecular Polymers into Tunable Helical Structures. *J Polym Sci A Polym Chem* **2008**, *46* (6), 1925–1935.

[31] Praveen, V. K.; Babu, S. S.; Vijayakumar, C.; Varghese, R.; Ajayaghosh, A. Helical Supramolecular Architectures of Self-Assembled Linear  $\pi$ -Systems. *Bull Chem Soc Jpn* **2008**, *81* (10), 1196–1211.

[32] Yashima, E.; Ousaka, N.; Taura, D.; Shimomura, K.; Ikai, T.; Maeda, K. Supramolecular Helical Systems: Helical Assemblies of Small Molecules, Foldamers, and Polymers with Chiral Amplification and Their Functions. *Chem Rev*, **2016**, *116* (22), 13752–13990.

[33] Nadimetla, D. N.; Al Kobaisi, M.; Bugde, S. T.; Bhosale, S. V. Tuning Achiral to Chiral Supramolecular Helical Superstructures. *Chem Rec* **2020**, *20* (8), 793–819.

[34] Sang, Y.; Liu, M. Hierarchical Self-Assembly into Chiral Nanostructures. *Chem Sci* **2022**, *13* (3), 633–656.

[35] Liu, M.; Zhang, L.; Wang, T. Supramolecular Chirality in Self-Assembled Systems. *Chem Rev* **2015**, *115* (15), 7304–7397.

[36] Oh, J. S.; Kim, K. Y.; Kim, M.; Kim, S.; Jung, S. H.; Jung, J. H. Chiral Supramolecular Multiblock Copolymerization Accompanying Chirality Transfer in Heterostructures via Living Chain Growth. *Angew Chem Int Ed* **2023**, *62*, No. e202300913.

[37] Tevis, I. D.; Palmer, L. C.; Herman, D. J.; Murray, I. P.; Stone, D. A.; Stupp, S. I. Self-Assembly and Orientation of Hydrogen-Bonded Oligothiophene Polymorphs at Liquid–Membrane–Liquid Interfaces. *J Am Chem Soc* **2011**, *133* (41), 16486–16494.

[38] Fukui, T.; Kawai, S.; Fujinuma, S.; Matsushita, Y.; Yasuda, T.; Sakurai, T.; Seki, S.; Takeuchi, M.; Sugiyasu, K. Control over Differentiation of a Metastable Supramolecular Assembly in One and

Two Dimensions. *Nat Chem* **2017**, *9* (5), 493–499.

[39] Langenstroer, A.; Kartha, K. K.; Dorca, Y.; Droste, J.; Stepanenko, V.; Albuquerque, R. Q.; Hansen, M. R.; Sánchez, L.; Fernández, G. Unraveling Concomitant Packing Polymorphism in Metallosupramolecular Polymers. *J Am Chem Soc* **2019**, *141* (13), 5192–5200.

[40] Aizawa, T.; Aratsu, K.; Datta, S.; Mashimo, T.; Seki, T.; Kajitani, T.; Silly, F.; Yagai, S. Hydrogen Bond-Directed Supramolecular Polymorphism Leading to Soft and Hard Molecular Ordering. *Chem Commun* **2020**, *56* (31), 4280–4283.

[41] Aizawa, T.; Takahashi, S.; Isobe, A.; Datta, S.; Sotome, H.; Miyasaka, H.; Kajitani, T.; Yagai, S. Fluorescent Supramolecular Polymorphism Driven by Distinct Hydrogen Bonding Lattice. *Chem Lett* **2020**, *49* (9), 1009–1012.

[42] Pal, T.; Chaudhuri, D. Chiral and Morphological Anisotropy of Supramolecular Polymers Shaped by a Singularity in Solvent Composition. *J Am Chem Soc* **2023**, *145* (4), 2532–2543.

[43] Bujosa, S.; Doncel-Giménez, A.; Bäumer, N.; Fernández, G.; Ortí, E.; Costa, A.; Rotger, C.; Aragón, J.; Soberats, B. Thermoreversible Polymorph Transitions in Supramolecular Polymers of Hydrogen-Bonded Squaramides. *Angew Chem Int Ed* **2022**, *61* (47), No. e202213345.

[44] Das, G.; Cherumukkil, S.; Padmakumar, A.; Banakar, V. B.; Praveen, V. K.; Ajayaghosh, A. Tweaking a BODIPY Spherical Self-Assembly to 2D Supramolecular Polymers Facilitates Excited-State Cascade Energy Transfer. *Angew Chem Int Ed* **2021**, *60* (14), 7851–7859.

[45] Suda, N.; Saito, T.; Arima, H.; Yagai, S. Photo-Modulation of Supramolecular Polymorphism in the Self-Assembly of a Scissor-Shaped Azobenzene Dyad into Nanotoroids and Fibers. *Chem Sci* **2022**, *13* (11), 3249–3255.

[46] Suzuki, A.; Aratsu, K.; Datta, S.; Shimizu, N.; Takagi, H.; Haruki, R.; Adachi, S. I.; Hollamby, M.; Silly, F.; Yagai, S. Topological Impact on the Kinetic Stability of Supramolecular Polymers. *J Am Chem Soc* **2019**, *141* (33), 13196–13202.

[47] McCrone, W. C. Polymorphism. in *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*; 1965; pp 725–767.

[48] Bernstein, J. *Polymorphism in Molecular Crystals*; Oxford University Press, 2007.

[48] Brog, J. P.; Chanez, C. L.; Crochet, A.; Fromm, K. M. Polymorphism, What It Is and How to Identify It: A Systematic Review. *RSC Advances* **2013**, 16905–16931.

[50] Bourikas, K.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A. Titanium Dioxide (Anatase and Rutile):

Surface Chemistry, Liquid-Solid Interface Chemistry, and Scientific Synthesis of Supported Catalysts. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (19), 9754–9823.

[51] Nakanishi, T.; Schmitt, W.; Michinobu, T.; Kurth, D. G.; Ariga, K. Hierarchical Supramolecular Fullerene Architectures with Controlled Dimensionality. *Chem Commun* **2005**, *48*, 5982–5984.

[52] Wehner, M.; Würthner, F. Supramolecular Polymerization through Kinetic Pathway Control and Living Chain Growth. *Nat Rev Chem* **2019**, *4* (1), 38–53.

[53] Matern, J.; Dorca, Y.; Sánchez, L.; Fernández, G. Revising Complex Supramolecular Polymerization under Kinetic and Thermodynamic Control. *Angew Chem Int Ed* **2019**, *58* (47), 16730–16740.

[54] Sorrenti, A.; Leira-Iglesias, J.; Markvoort, A. J.; De Greef, T. F. A.; Hermans, T. M. Non-Equilibrium Supramolecular Polymerization. *Chem Soc Rev* **2017**, *46* (18), 5476–5490.

[55] Englander, S. W.; Mayne, L. The Nature of Protein Folding Pathways. *Proc Natl Acad Sci USA* **2014**, *111* (45), 15873–15880.

[56] Lee, A. Y.; Erdemir, D.; Myerson, A. S. Crystal Polymorphism in Chemical Process Development. *Annu Rev Chem Biomol Eng* **2011**, *2*, 259–280.

[57] Shen, C. A.; Bialas, D.; Hecht, M.; Stepanenko, V.; Sugiyasu, K.; Würthner, F. Polymorphism in Squaraine Dye Aggregates by Self-Assembly Pathway Differentiation: Panchromatic Tubular Dye Nanorods versus J-Aggregate Nanosheets. *Angew Chem Int Ed* **2021**, *60* (21), 11949–11958.

[58] Das, A.; Maity, B.; Koley, D.; Ghosh, S. Slothful Gelation of a Dipolar Building Block by “Top-down” Morphology Transition from Microparticles to Nanofibres. *Chem Commun* **2013**, *49* (51), 5757–5759.

[59] Wehner, M.; Röhr, M. I. S.; Bühler, M.; Stepanenko, V.; Wagner, W.; Würthner, F. Supramolecular Polymorphism in One-Dimensional Self-Assembly by Kinetic Pathway Control. *J Am Chem Soc* **2019**, *141* (14), 6092–6107.

[60] Yagai, S. Supramolecularly Engineered Functional  $\pi$ -Assemblies Based on Complementary Hydrogen-Bonding Interactions. *Bull Chem Soc Jpn* **2015**, *88* (1), 28–58.

[61] Adhikari, B.; Lin, X.; Yamauchi, M.; Ouchi, H.; Aratsu, K.; Yagai, S. Hydrogen-Bonded Rosettes Comprising  $\pi$ -Conjugated Systems as Building Blocks for Functional One-Dimensional

Assemblies. *Chem Commun* **2017**, 53 (70), 9663–9683.

[62] Yagai, S.; Kitamoto, Y.; Datta, S.; Adhikari, B. Supramolecular Polymers Capable of Controlling Their Topology. *Acc Chem Res* **2019**, 52 (5), 1325–1335.

[63] Prabhu, D. D.; Aratsu, K.; Kitamoto, Y.; Ouchi, H.; Ohba, T.; Hollamby, M. J.; Shimizu, N.; Takagi, H.; Haruki, R.; Adachi, S.; Yagai, S. Self-Folding of Supramolecular Polymers into Bioinspired Topology. *Sci Adv* **2018**, 4 (9), eaat8466.

[64] Kitamoto, Y.; Pan, Z.; Prabhu, D. D.; Isobe, A.; Ohba, T.; Shimizu, N.; Takagi, H.; Haruki, R.; Adachi, S. ichi; Yagai, S. One-Shot Preparation of Topologically Chimeric Nanofibers via a Gradient Supramolecular Copolymerization. *Nat Commun* **2019**, 10 (1), 4578.

[65] Yagai, S.; Goto, Y.; Lin, X.; Karatsu, T.; Kitamura, A.; Kuzuhara, D.; Yamada, H.; Kikkawa, Y.; Saeki, A.; Seki, S. Self-Organization of Hydrogen-Bonding Naphthalene Chromophores into J-Type Nanorings and H-Type Nanorods: Impact of Regioisomerism. *Angew Chem Int Ed* **2012**, 51 (27), 6643–6647.

[66] Aratsu, K.; Prabhu, D. D.; Iwawaki, H.; Lin, X.; Yamauchi, M.; Karatsu, T.; Yagai, S. Self-Sorting Regioisomers through the Hierarchical Organization of Hydrogen-Bonded Rosettes. *Chem Commun* **2016**, 52 (53), 8211–8214.

[67] Igarashi, N.; Watanabe, Y.; Shinohara, Y.; Inoko, Y.; Matsuba, G.; Okuda, H.; Mori, T.; Ito, K. Upgrade of the Small Angle X-Ray Scattering Beamlines at the Photon Factory. *J Phys Conf Ser* **2011**, 272, 012026.

[68] Shimizu, N.; Yatabe, K.; Nagatani, Y.; Saijyo, S.; Kosuge, T.; Igarashi, N. Software development for analysis of small-angle x-ray scattering data. *AIP Conf. Proc.* **2016**, 1741, 050017.

[69] Isobe, A.; Prabhu, D. D.; Datta, S.; Aizawa, T.; Yagai, S. Effect of an Aromatic Solvent on Hydrogen-Bond-Directed Supramolecular Polymerization Leading to Distinct Topologies. *Chem Eur J* **2020**, 26 (41), 8997–9004.

[70] Datta, S.; Takahashi, S.; Yagai, S. Nanoengineering of Curved Supramolecular Polymers: Toward Single-Chain Mesoscale Materials. *Acc Mater Res* **2022**, 3 (2), 259–271.

[71] MacDonald, J. C.; Whitesides, G. M. Solid-State Structures of Hydrogen-Bonded Tapes Based on Cyclic Secondary Diamides. *Chem Rev* **1994**, 94 (8), 2383–2420.

[72] Rossi, D.; Gelbrich, T.; Kahlenberg, V.; Griesser, U. J. Supramolecular Constructs and Thermodynamic Stability of Four Polymorphs and a Co-Crystal of Pentobarbital (Nembutal).

*CrystEngComm* **2012**, *14* (7), 2494–2506.

[73] Gelbrich, T.; Meischberger, I.; Griesser, U. J. Two Polymorphs of 5-Cyclohexyl-5-Ethylbarbituric Acid and Their Packing Relationships with Other Barbiturates. *Acta Crystallogr C Struct Chem* **2015**, *71* (3), 204–210.

[74] Datta, S.; Kato, Y.; Higashiharaguchi, S.; Aratsu, K.; Isobe, A.; Saito, T.; Prabhu, D. D.; Kitamoto, Y.; Hollamby, M. J.; Smith, A. J.; Dagleish, R.; Mahmoudi, N.; Pesce, L.; Perego, C.; Pavan, G. M.; Yagai, S. Self-Assembled Poly-Catenanes from Supramolecular Toroidal Building Blocks. *Nature* **2020**, *583* (7816), 400–405.

[75] Adhikari, B.; Aratsu, K.; Davis, J.; Yagai, S. Photoresponsive Circular Supramolecular Polymers: A Topological Trap and Photoinduced Ring-Opening Elongation. *Angew Chem Int Ed* **2019**, *58* (12), 3764–3768.

[76] Smulders, M. M. J.; Nieuwenhuizen, M. M. L.; De Greef, T. F. A.; Van Der Schoot, P.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W. How to Distinguish Isodesmic from Cooperative Supramolecular Polymerisation. *Chem Eur J* **2010**, *16* (1), 362–367.

[77] Kaiser, T. E.; Stepanenko, V.; Würthner, F. Fluorescent J-Aggregates of Core-Substituted Perylene Bisimides: Studies on Structure-Property Relationship, Nucleation-Elongation Mechanism, and Sergeants-and-Soldiers Principle. *J Am Chem Soc* **2009**, *131* (19), 6719–6732.

[78] Yagai, S.; Usui, M.; Seki, T.; Murayama, H.; Kikkawa, Y.; Uemura, S.; Karatsu, T.; Kitamura, A.; Asano, A.; Seki, S. Supramolecularly Engineered Perylene Bisimide Assemblies Exhibiting Thermal Transition from Columnar to Multilamellar Structures. *J Am Chem Soc* **2012**, *134* (18), 7983–7994.

[79] Wolffs, M.; George, S. J.; Tomović, Ž.; Meskers, S. C. J.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W. Macroscopic Origin of Circular Dichroism Effects by Alignment of Self-Assembled Fibers in Solution. *Angew Chem Int Ed* **2007**, *46* (43), 8203–8205.

[80] Mabesoone, M. F. J.; Markvoort, A. J.; Banno, M.; Yamaguchi, T.; Helmich, F.; Naito, Y.; Yashima, E.; Palmans, A. R. A.; Meijer, E. W. Competing Interactions in Hierarchical Porphyrin Self-Assembly Introduce Robustness in Pathway Complexity. *J Am Chem Soc* **2018**, *140* (25), 7810–7819.

[81] Van Der Zwaag, D.; Pieters, P. A.; Korevaar, P. A.; Markvoort, A. J.; Spiering, A. J. H.; De Greef, T. F. A.; Meijer, E. W. Kinetic Analysis as a Tool to Distinguish Pathway Complexity in Molecular Assembly: An Unexpected Outcome of Structures in Competition. *J Am Chem Soc* **2015**, *137* (39), 12677–12688.

- [82] Korevaar, P. A.; George, S. J.; Markvoort, A. J.; Smulders, M. M. J.; Hilbers, P. A. J.; Schenning, A. P. H. J.; De Greef, T. F. A.; Meijer, E. W. Pathway Complexity in Supramolecular Polymerization. *Nature* **2012**, *481* (7382), 492–496.
- [83] Xu, J.; Zhou, H.; Yu, Q.; Guerin, G.; Manners, I.; Winnik, M. A. Synergistic Self-Seeding in One-Dimension: A Route to Patchy and Block Comicelles with Uniform and Controllable Length. *Chem Sci* **2019**, *10* (8), 2280–2284.
- [84] Choi, I.; Kang, S. Y.; Yang, S.; Yun, N.; Choi, T. L. Fabrication of Semiconducting Nanoribbons with Tunable Length and Width via Crystallization-Driven Self-Assembly of a Homopolymer Prepared by Cyclopolymerization Using Grubbs Catalyst. *Macromolecules* **2022**, *55* (9), 3484–3492.
- [85] Qian, J.; Lu, Y.; Cambridge, G.; Guerin, G.; Manners, I.; Winnik, M. A. Polyferrocenylsilane Crystals in Nanoconfinement: Fragmentation, Dissolution, and Regrowth of Cylindrical Block Copolymer Micelles with a Crystalline Core. *Macromolecules* **2012**, *45* (20), 8363–8372.
- [86] Adhikari, B.; Yamada, Y.; Yamauchi, M.; Wakita, K.; Lin, X.; Aratsu, K.; Ohba, T.; Karatsu, T.; Hollamby, M. J.; Shimizu, N.; Takagi, H.; Haruki, R.; Adachi, S. I.; Yagai, S. Light-Induced Unfolding and Refolding of Supramolecular Polymer Nanofibres. *Nat Commun* **2017**, *8*, 15254.
- [87] Hollamby, M. J.; Aratsu, K.; Pauw, B. R.; Rogers, S. E.; Smith, A. J.; Yamauchi, M.; Lin, X.; Yagai, S. Simultaneous SAXS and SANS Analysis for the Detection of Toroidal Supramolecular Polymers Composed of Noncovalent Supermacrocycles in Solution. *Angew Chem Int Ed* **2016**, *55* (34), 9890–9893.
- [88] Aratsu, K.; Takeya, R.; Pauw, B. R.; Hollamby, M. J.; Kitamoto, Y.; Shimizu, N.; Takagi, H.; Haruki, R.; Adachi, S.; Yagai, S. Supramolecular Copolymerization Driven by Integrative Self-Sorting of Hydrogen-Bonded Rosettes. *Nat Commun* **2020**, *11* (1), 1623.
- [89] Xu, F.; Crespi, S.; Pacella, G.; Fu, Y.; Stuart, M. C. A.; Zhang, Q.; Portale, G.; Feringa, B. L. Dynamic Control of a Multistate Chiral Supramolecular Polymer in Water. *J Am Chem Soc* **2022**, *144* (13), 6019–6027.
- [90] Xing, J.; Takeuchi, K.; Kamei, K.; Nakamuro, T.; Harano, K.; Nakamura, E. Atomic-Number ( $Z$ )-Correlated Atomic Sizes for Deciphering Electron Microscopic Molecular Images. *Proc Natl Acad Sci U S A* **2022**, *119* (14), No. e2114432119.
- [91] Yagai, S.; Ishii, M.; Karatsu, T.; Kitamura, A. Gelation-Assisted Control over Excitonic Interaction in Merocyanine Supramolecular Assemblies. *Angew Chem Int Ed* **2007**, *46* (42), 8005–

8009.

[92] Balagurusamy, V. S. K.; Ungar, G.; Percec, V.; Johansson, G. Rational Design of the First Spherical Supramolecular Dendrimers Self-Organized in a Novel Thermotropic Cubic Liquid-Crystalline Phase and the Determination of Their Shape by X-Ray Analysis. *J Am Chem Soc* **1997**, *119* (7), 1539–1555.

[93] Breßler, I.; Kohlbrecher, J.; Thünemann, A. F. SASfit: A Tool for Small-Angle Scattering Data Analysis Using a Library of Analytical Expressions. *J Appl Crystallogr* **2015**, *48*, 1587–1598.

[94] Schindelin, J.; Arganda-Carreras, I.; Frise, E.; Kaynig, V.; Longair, M.; Pietzsch, T.; Preibisch, S.; Rueden, C.; Saalfeld, S.; Schmid, B.; Tinevez, J.-Y.; White, D. J.; Hartenstein, V.; Eliceiri, K.; Tomancak, P.; Cardona, A. Fiji: An Open-Source Platform for Biological-Image Analysis. *Nat Methods* **2012**, *9* (7), 676–682.

[95] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

[96] Bayly, C. I.; Cieplak, P.; Cornell, W.; Kollman, P. A. A Well-Behaved Electrostatic Potential Based Method Using Charge Restraints for Deriving Atomic Charges: The RESP Model. *J Phys Chem* **1993**, *97* (40), 10269–10280.

[97] Case, D. A.; Aktulga, H. M.; Belfon, K.; Ben-Shalom, I. Y.; Berryman, J. T.; Brozell, S. R.; Cerutti, D. S.; Cheatham, T. E., III; Cisneros, G. A.; Cruzeiro, V. W. D.; Darden, T. A.; Duke, R. E.; Giambasu, G.; Gilson, M. K.; Gohlke, H.; Goetz, A. W.; Harris, R.; Izadi, S.; Izmailov, S. A.; Kasavajhala, K.; Kaymak, M. C.; King, E.; Kovalenko, A.; Kurtzman, T.; Lee, T. S.; LeGrand, S.; Li, P.; Lin, C.; Liu, J.; Luchko, T.; Luo, R.; Machado, M.; Man, V.; Manathunga, M.; Merz, K. M.; Miao, Y.; Mikhailovskii, O.; Monard, G.; Nguyen, H.; O’Hearn, K. A.; Onufriev, A.; Pan, F.; Pantano, S.; Qi, R.; Rahnamoun, A.; Roe, D. R.; Roitberg, A.; Sagui, C.; Schott-Verdugo, S.; Shajan, A.; Shen, J.; Simmerling, C. L.; Skrynnikov, N. R.; Smith, J.; Swails, J.; Walker, R.

C.; Wang, J.; Wang, J.; Wei, H.; Wolf, R. M.; Wu, X.; Xiong, Y.; Xue, Y.; York, D. M.; Zhao, S.; Kollman, P. A. *AMBER 22*; University of California: San Francisco, CA, 2022.

[98] Wang, J.; Wang, W.; Kollman, P. A.; Case, D. A. Automatic Atom Type and Bond Type Perception in Molecular Mechanical Calculations. *J Mol Graph Model* **2006**, *25* (2), 247–260.

[99] Thompson, A. P.; Aktulga, H. M.; Berger, R.; Bolintineanu, D. S.; Brown, W. M.; Crozier, P. S.; in 't Veld, P. J.; Kohlmeyer, A.; Moore, S. G.; Nguyen, T. D.; Shan, R.; Stevens, M. J.; Tranchida, J.; Trott, C.; Plimpton, S. J. LAMMPS - a Flexible Simulation Tool for Particle-Based Materials Modeling at the Atomic, Meso, and Continuum Scales. *Comput Phys Commun* **2022**, *271*, 108171.

[100] Kawaura, M.; Aizawa, T.; Takahashi, S.; Miyasaka, H.; Sotome, H.; Yagai, S. Fluorescent Supramolecular Polymers of Barbiturate Dyes with Thiophene-Cored Twisted  $\pi$ -Systems. *Chem Sci* **2022**, *13* (5), 1281–1287.

[101] Aratsu, K.; Yagai, S. Self-Sorting of Rosette-Forming Naphthalene Barbiturates into Distinct Toroidal Assemblies. *Chempluschem* **2019**, *84* (6), 619–622.

[102] Yagai, S.; Okamura, S.; Nakano, Y.; Yamauchi, M.; Kishikawa, K.; Karatsu, T.; Kitamura, A.; Ueno, A.; Kuzuhara, D.; Yamada, H.; Seki, T.; Ito, H. Design Amphiphilic Dipolar  $\pi$ -Systems for Stimuli-Responsive Luminescent Materials Using Metastable States. *Nat Commun* **2014**, *5*, 4013.

[103] Fleischer, I.; Pospech, J. Brønsted Acid-Catalyzed Hydroarylation of Activated Olefins. *RSC Adv* **2015**, *5* (1), 493–496.

[104] Jorgensen, W. L.; Tirado-Rives, J. Potential Energy Functions for Atomic-Level Simulations of Water and Organic and Biomolecular Systems. *Proc Natl Acad Sci U S A* **2005**, *102* (19), 6665–6670.

[105] Dodda, L. S.; Vilseck, J. Z.; Tirado-Rives, J.; Jorgensen, W. L. 1.14\*CM1A-LBCC: Localized Bond-Charge Corrected CM1A Charges for Condensed-Phase Simulations. *J Phys Chem B* **2017**, *121* (15), 3864–3870.

[106] Dodda, L. S.; Cabeza de Vaca, I.; Tirado-Rives, J.; Jorgensen, W. L. LigParGen Web Server: An Automatic OPLS-AA Parameter Generator for Organic Ligands. *Nucleic Acids Res* **2017**, *45* (W1), W331–W336.

[107] Ryckaert, J.-P.; Ciccotti, G.; Berendsen, H. J. C. Numerical Integration of the Cartesian Equations of Motion of a System with Constraints: Molecular Dynamics of n-Alkanes. *J Comput Phys* **1977**, *23* (3), 327–341.

[108] Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *J Comput Phys* **1995**, *117* (1), 1–19.

## 第 6 章 参考資料

### 6-1. 研究業績

#### 既公表論文

1. Chie Otsuka, Sho Takahashi, Atsushi Isobe, Takuho Saito, Takumi Aizawa, Ryoma Tsuchida, Shuhei Yamashita, Koji Harano, Hiroki Hanayama, Nobutaka Shimizu, Hideaki Takagi, Rie Haruki, Luzhi Liu, Martin J. Hollamby, Takahiro Ohkubo, and Shiki Yagai

“Supramolecular Polymer Polymorphism: Spontaneous Helix – Helicoid Transition through Dislocation of Hydrogen-Bonded  $\pi$ -Rosettes”

*Journal of the American Chemical Society* (American Chemical Society)

volume: 145, issue: 41, 22563-22576 (October, 2023).

2. Chie Otsuka, Saki Imai, Takahiro Ohkubo and Shiki Yagai

“Toroid-rod supramolecular polymorphism derived from conformational isomerism of a  $\pi$ -conjugated system”

*Chemical Communications* (Royal Society of Chemistry)

volume: 60, issue: 9, 1108-1111 (January, 2024).

#### 参考論文

該当なし

#### 国際学会での発表

1. Chie Otsuka and Shiki Yagai

“Supramolecular polymerization of rosettes with expanded  $\pi$ -conjugated arms: Helical folding through rosette displacement”

Seventeenth International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (SNCPP22), Hybrid (on-line and on-site) conference, Ritsumeikan University, Japan, June 2022, Poster presentation

## 第7章 謝辞

本論文は、著者が千葉大学大学院 博士後期課程に社会人ドクターとして在籍し、2020年10月から2024年3月までの3年半の間に行った研究をまとめたものです。本博士論文の作成にあたり、多くの方々のご支援、ご協力を賜りました。厚く御礼申し上げます。

本論文の作成にあたり、終始丁寧かつ熱心にご指導をいただきました、千葉大学国際高等研究機幹 矢貝史樹教授に心より感謝申し上げます。社会人ドクターとしての所属を認めてくださり、業務にご配慮いただきながらも、常に高みを目指すようご指導くださいました。博士課程修了が見えるまでの道のりはとても険しいものでしたが、心が折れそうになっている私を常に励まし、支えてくださいました。先生のご指導になんとか食らいつき、細部にわたって検討を重ねた結果、一流紙である JACS に論文を通すという夢が叶いました。最後まで私を信じてご指導いただき、本当にありがとうございました。

本論文をご精読いただき、学位論文審査において、貴重なご助言をいただきました、千葉大学大学院 工学研究院 共生応用化学コースの唐津孝教授、岸川圭希教授、大窪貴洋准教授、ならびに桑折道済准教授に心より感謝申し上げます。夫の指導教員であった唐津先生に私の博士論文審査の主査を務めていただけたこと、大変感慨深く、有難く思います。また大窪先生には、卒業要件として必要な二報の投稿論文の共著者となっていただき、たくさんのご指導をいただきました。計算に明るくない私の度重なる質問にも真摯にお答えいただき、大変感謝しております。ありがとうございました。

投稿論文に関しまして、ご協力を賜りました物質・材料研究機構の原野幸治先生、高エネルギー加速器研究機構の清水伸隆先生、高木秀彰先生、春木理恵博士、Guangxi University の Luzhi Liu 博士、ならびに Keele University の Martin J. Hollamby 博士に厚く御礼を申し上げます。

千葉大学大学院への進学のお機をを与えてくださいました株式会社コーセーの皆様へ厚く御礼申し上げます。上長の皆様には、心置きなく研究に専念できるよう、多くのご配慮をいただきました。また多くの同僚たちが私の取り組みに理解を示し、業務進行をサポートしてくれました。ご協力を賜りました全ての皆さまに、厚く御礼申し上げます。

千葉大学大学院 分子集合体化学研究室の皆さま、歳が10以上も離れた私を、メンバーとして温かく受け入れていただき、ありがとうございました。なかでも私と同じ2024年3月に博士課程を修了する高橋渉さん、磯辺篤さん、斎藤卓穂さん、相澤匠さんには、

実験面でも、学生生活の面でも大変お世話になりました。皆さまとともに修了できることをとても嬉しく思います。卒業生の今井咲希さんには、2報目の投稿論文に関し共同研究とさせていただくこと、ご快諾をいただき、多大なるご協力をいただきました。2023年2月に着任された花山博紀助教にも、合成ならびに論文の執筆において多くのサポートをいただきました。こうした皆さまのお力添えがなければ、博士課程を修了することはとてもできませんでした。卒業された方も含め、研究室でお世話になった全ての皆さまに、厚く御礼申し上げます。

最後に、矢貝先生との繋がりを取り持ってくれたとともに、3年半の間支え続けてくれた夫に心より感謝いたします。