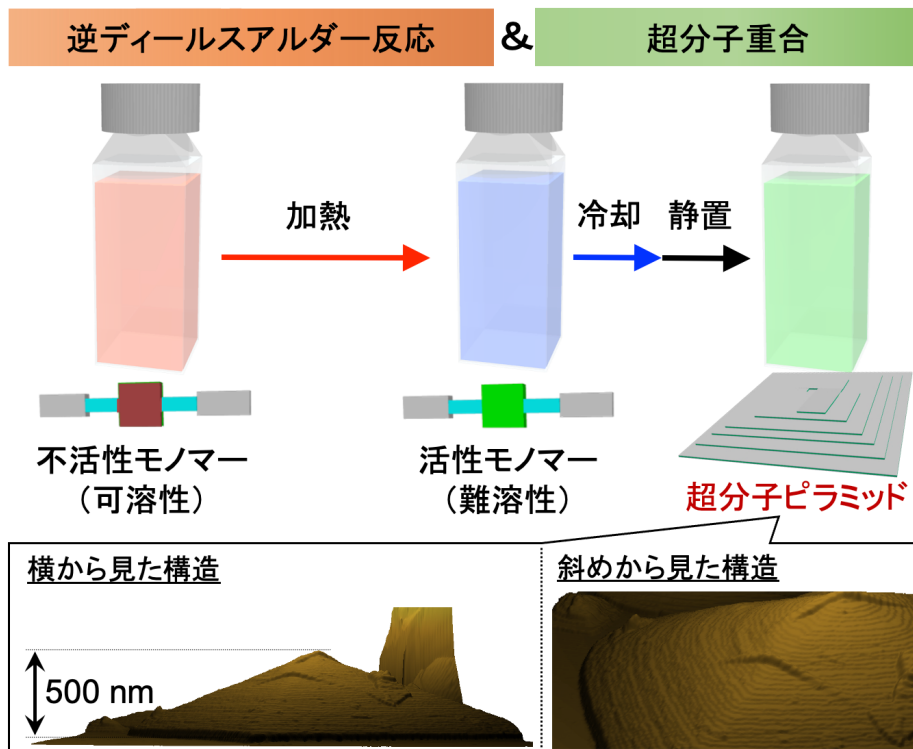


# 超分子ピラミッドの液中創製に世界初成功！

—前駆体法と超分子重合の組み合わせで実現—

## 概要

京都大学化学研究所 山内光陽 助教、村上英之 博士後期課程学生、山田容子 教授の研究グループは、量子科学技術研究開発機構 藤田貴敏 博士との共同研究成果として、逆ディールスアルダー反応<sup>注1</sup>を利用した熱前駆体法を超分子重合<sup>注2</sup>プロセスに導入することで、難溶解性の $\pi$ 拡張有機化合物テトラベンゾポルフィリンから、ユニークな多層分子集合体『超分子ピラミッド』への自己組織化を液中で達成し、ナノスケールからマイクロスケールへのサイズ拡張に成功しました。有機分子系単結晶などの綺麗な構造体を液中で作るためには、粉末を溶媒に加熱溶解させ分子分散（モノマー）状態とし、過飽和溶液から時間をかけて再結晶させるのが一般的です。しかし、分子本来の溶解性が乏しい場合には、高濃度の過飽和溶液が調製困難となり、綺麗かつ大きい構造体を効率的に形成させるのが難しくなります。本研究では、可溶性の前駆体を不活性モノマーとして用い、その溶液の加熱により目的の活性モノマーを系中で生成させることで、分子本来の溶解性を超えた高濃度の過飽和溶液を作り出しています。この加熱溶液を冷却することで超分子重合が開始され、数10マイクロメートルの幅をもつ極めて珍しいピラミッド構造への自己組織化が達成されました。本研究により、ピラミッド構造という特殊な超分子構造の物性・機能開拓にいち早く着手できると共に、液中で形成される超分子構造をサイズ拡張させるための重要な知見を示しており、超分子構造をそのまま電子デバイス化する次世代プロセスへの重要な架け橋になることが期待されます。



本研究成果は、2025年8月17日に、国際学術誌「*Angewandte Chemie International Edition*」にオンライン掲載されました。

## 1. 背景

近年、有機合成化学・超分子化学・分析化学の著しい発展と融合により、現在では溶液中で様々な形状や物性をもつ超分子集合体が構築可能となってきました。これらは、溶液中という動的環境下における分子間相互作用の巧みな制御に基づいて構築されており、多くの場合、単結晶などの綺麗かつ高秩序な分子集合体を液中で作るためには、分子分散（モノマー）状態からボトムアップ的に分子同士を繋げさせる超分子重合プロセスが必要不可欠です。しかし、有機半導体などに用いられる有機化合物は強い分子間相互作用を示すことから、溶媒に対する溶解性は乏しく、このような超分子重合プロセスを適応できなくなります。そのため、半導体性が期待できる  $\pi$  拡張骨格を取り入れた機能性超分子集合体を溶液中で構築することは容易ではありませんでした。

## 2. 研究手法・成果

本研究では、熱により生じる逆ディールスアルダー反応<sup>注1</sup>を利用した熱前駆体法を超分子重合プロセスに導入することで、複数の水素結合部位をもつ難溶解性の  $\pi$  拡張有機化合物テトラベンゾポルフィリン誘導体 (**BP**, 図 1a) から、構造として珍しいユニークな多層分子集合体『超分子ピラミッド』への自己組織化を溶液中で達成しました。具体的には、比較的溶解性の高い前駆体 (**CP**, 図 1a) を合成し、これを不活性モノマーとして用いました。前駆体 **CP** のテトラリン溶液を調整し、加熱することで逆ディールスアルダー反応が生じ、目的の活性モノマー **BP** を系中で生成させます。この溶液を冷却することで超分子重合が開始されます。低濃度溶液 (0.1 mM 以下) における実験では、ナノメートルスケールの多層ピラミッド構造が得られることが原子間力顕微鏡により明らかになり (図 1b)、円二色性シグナルが検出されたことから、テトラベンゾポルフィリン誘導体としては初めてのキラルな超分子集合体であることが確認されました。さらに、高濃度溶液 (1 mM) では、光学顕微鏡で観測可能な幅が数 10 マイクロメートルの結晶性ピラミッド構造への自己組織化が達成されました (図 1c)。超分子構造の形成メカニズムが、核形成・伸長モデルであることに起因し、形成されたピラミッド構造のサイズ分布が狭いことも特筆すべき点です (図 1c)。比較実験として、**BP** を用いて直接的な超分子重合を検討しましたが、前駆体 **CP** より溶解性が低い **BP** からは高温加熱をした場合でも高濃度溶液を調整することができませんでした。すなわち、本研究では、超分子重合プロセスに前駆体法を取り入れることで、**BP** からは実現不可能な高濃度での超分子重合が達成されました。

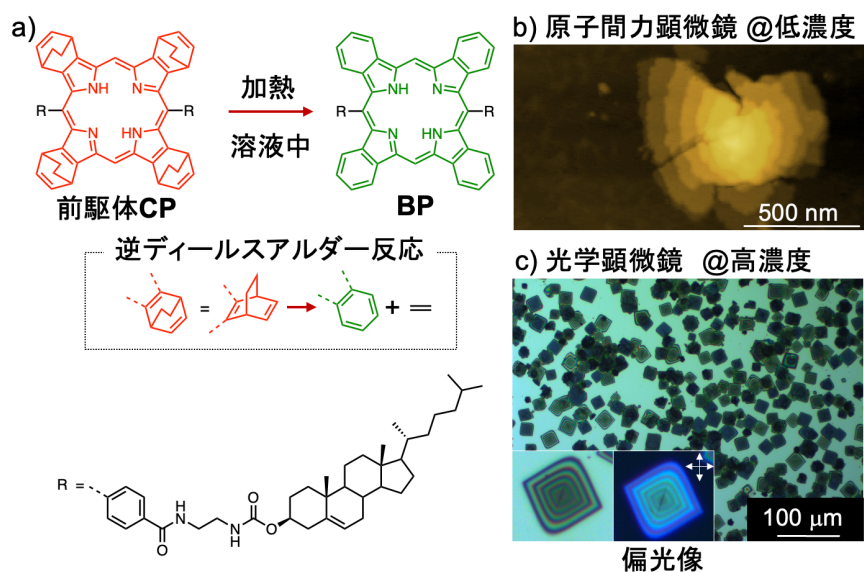


図 1. a) 熱前駆体 **CP** とその変換後 **BP** の分子構造、b) 低濃度、および c) 高濃度で形成された超分子構造体。

### 3. 波及効果、今後の予定

本研究は、有機半導体として有望な難溶解性化合物を超分子重合させる新しい戦略を提示しています。さらに本研究の先には、超分子構造をそのまま電子デバイス化する次世代デバイス作成技術への重要な架け橋になり、超分子化学とデバイス化学のコラボレーションが期待されます。今後は、実際に溶液中でできた超分子ピラミッドの物性解明と電子デバイス化を推進し、特異構造のポテンシャルを追求していきます。

### 4. 研究プロジェクトについて

本研究は、日本学術振興会(JSPS)科学研究費助成事業・学術変革領域研究(A)「メゾヒエラルキーの物質科学」(JP 24H01714, JP 23H04879)、および学術変革領域研究(A)「動的エキシトンの学理構築と機能開拓」(JP 20H05833)の支援を受けて実施されました。電子顕微鏡観察は、分子科学研究所 機器センターの施設利用制度(マテリアル先端リサーチインフラ, 課題番号: JPMXP1225MS1012)の支援により実施されました。理論計算は京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム、高分解能質量分析および核磁気共鳴装置は京都大学化学研究所内共通機器センターの支援により実施されました。

#### <用語解説>

(注1) **逆ディールスアルダー反応**：

ディールスアルダー反応とは、二重結合が2つある分子(ジエン)と二重結合が1つある分子が反応して、6員環を形成する反応であるのに対して、逆ディールスアルダー反応はその逆の反応を指します。本研究では、前駆体化合物に含まれるビシクロオクタジエン骨格に熱が加わることで、エチレンを放出しながらベンゼン骨格に変換されます。

(注2) **超分子重合**：水素結合などの非共有結合的な弱い分子間相互作用によって、溶液中で分子が自発的に集まり、高分子のような構造を形成するプロセスです。超分子重合によって得られた構造は、共有結合により連なった通常の高分子と異なり、温度変化、溶媒変化などの外的要因によりモノマーへ分解可能な可逆性を有しています。

#### <研究者のコメント>

「本研究で登場する分子をデザインした段階では、繊維状の超分子ポリマーの形成を想定していましたが、筆頭著者の村上君が、極めてユニークなピラミッド構造が再現性よく得られることを発見してくれました。この構造の形成メカニズムについては、未解明な点が多いものの、ピラミッドという珍しい構造に出会えたことに大変嬉しく思います。(山内 光陽)」

#### <論文タイトルと著者>

タイトル：Retro-Diels–Alder-Triggered Supramolecular Polymerization of Tetrabenzoporphyrin into Pyramidal Aggregates

(レトロディールスアルダー駆動によるテトラベンゾポルフィリンの超分子重合とピラミッド構造の形成)

著者：Hideyuki Murakami, Mitsuaki Yamauchi,\* Takatoshi Fujita, Hiroko Yamada\*

掲載誌：Angewandte Chemie International Edition DOI：10.1002/anie.202507402