

トポロジカル材料科学と革新的機能創出  
2019 年度採択研究者

2020 年度 年次報告書
------------------

小門 憲太

北海道大学 電子科学研究所  
准教授

トポロジー精密制御による革新的ネットワーク高分子材料の創出

## § 1. 研究成果の概要

本研究では、結晶の構成要素をネットワーク高分子合成の際のモノマーとして捉え、これを精密に繋ぎ合わせることで網目のトポロジーを精密に制御したネットワーク高分子を構築することを目的としている。

2020年度は精密ネットワーク高分子材料の構成要素として用いた際に外部刺激に応答して変形する駆動部となりうる分子ユニットについてのさまざまな検討を行った。光刺激に応答する分子ユニットとして、凝集誘起型発光(AIE)特性を示す典型的な分子であるテトラフェニルエチレン(TPE)のベンゼン環同士をオリゴエチレングリコール鎖で束縛することで溶解状態でも強く発光するようになることが分かった。量子化学計算の結果、束縛によって励起状態での中心の二重結合の回転が抑制されることが示唆された。また、新たな AIE 特性分子ユニットとしてホスフィンを見出した。ホスフィン励起状態において四面体反転を起こすことが量子化学計算によって示され、これを実証するためキラルホスフィンを合成して光照射実験を行ったところ、CD シグナルの速やかな消失が確認されたことから四面体反転が示唆された。また、熱刺激に応答する分子ユニットとして、ゲスト分子と水素結合を形成できる TADDOL 部位を有する高分子を合成した。この高分子溶液にゲスト分子を添加したところ、温度応答性を示し、ある特定のゲスト分子を添加した際は加熱に従って沈殿⇒溶解⇒沈殿⇒溶解(UCST 型-LCST 型-UCST 型)の三重の温度応答性を示すことを見出した。これらはいずれもスマート分子ユニットとしての応用が期待できる結果である。

### 【代表的な原著論文情報】

- 1) "Photoinduced Pyramidal Inversion Behavior of Phosphanes Involved with Aggregation-Induced Emission Behavior", Chem. Eur. J. 2020, 26, 8028.
- 2) "Emissive tetraphenylethylene (TPE) derivatives in a dissolved state tightly fastened by a short oligo(ethylene glycol) chain", Org. Chem. Front., 2020,7, 2649.
- 3) "Triple Thermoresponsiveness of a TADDOL-Based Homopolymer through the Formation of Supramolecular Complexes with Chiral Guest Molecules at Variable Ratios", ACS Appl. Polym. Mater. 2020, 2, 11, 4415.
- 4) "One-dimensional DABCO hydrogenbonding chain in a hexagonal channel of magnetic [Ni(dmit)<sub>2</sub>]", Dalton Trans., 2020,49, 16772.