

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14599

研究課題名(和文) 分子クラウディング環境を利用した超分子ポリマーの集合制御

研究課題名(英文) Control of supramolecular polymers using by molecular crowding

研究代表者

雨森 翔悟 (Amemori, Shogo)

金沢大学・ナノマテリアル研究所・助教

研究者番号：80736736

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では高分子による分子クラウディング環境を利用した超分子ポリマーや分子集合体の精密な集合制御を目標とし、高分子添加による分子集合体の会合挙動への影響、特に低極性環境における影響を明らかとすることを目的とした。オクタメチルトリシロキサンを低極性の低分子媒体、ポリジメチルシロキサン(PDMS)を添加高分子として、分子集合体の会合挙動を評価した結果、PDMSの添加やその分子量によって形成する会合体の変化が観測され、低極性媒体中におけるPDMSの添加効果が示された。またPDMSが芳香族ドナー-アクセプター相互作用に及ぼす影響について、芳香環の大きい分子ほどその影響が増大することが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子のような巨大分子が多量に存在する環境は分子クラウディングと呼ばれ、拡散速度低下や活量変化、分子構造・運動の制約といった影響を溶存分子に及ぼすことが知られており、細胞内で重要な役割を果たしている。人工系における分子集合体の会合挙動に対する高分子の添加効果の評価は水を媒体とし、水溶性高分子を用いた物がほとんどである。このため高分子添加に伴う媒体極性の変化や、水溶性高分子と分子集合体との直接的な相互作用等、様々な要素を考慮する必要がある。低極性媒体と低極性の高分子を用いた本研究成果は、分子クラウディング環境が分子集合体に及ぼす影響を系統的に評価する上で重要な知見となることが期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed to precisely control the assembly of supramolecular polymers and molecular assemblies using molecular crowding environment of macromolecules. Especially, we focused on molecular crowding effects in a low-polarity medium. Using octamethyltrisiloxane as low-polarity media and polydimethylsiloxane (PDMS) as additives of low-polarity polymers, we evaluated the association behavior of molecular assemblies having bulky and hydrophobic moieties. As the results, the changes of association behavior of the assemblies by the addition of PDMS were observed indicating the addition effect of PDMS in the low-polarity media. In addition, evaluations of the association constants of various charge-transfer complexes revealed that the solvent effect of PDMS increased with increasing aromatic core size of the charge-transfer complexes.

研究分野：超分子、高分子

キーワード：超分子ポリマー 分子集合体 ポリジメチルシロキサン 分子クラウディング 電荷移動錯体

## 1. 研究開始当初の背景

超分子ポリマーは極めて多数の分子が非共有結合で結合した分子集合体であり、非共有結合の可逆性に由来した刺激応答性や自己修復性等の機能性を有している。この超分子ポリマーは一般的にその長さ(重合度、分子量)を任意の長さに制御することは難しく、その達成は大きなチャレンジの一つとなっている。これは分子間の非共有結合が、場所や時間、タイミングによらず自発的にランダムに生じるためである。一方で最近、速度論的安定な準安定状態を利用することで、超分子ポリマーが形成される時間や場所、その分子量を制御した例が報告され注目を集めている<sup>1</sup>。この戦略では速度論的安定状態の集合体に種となる超分子ポリマーを加えることで、任意のタイミングで熱力学的安定状態の超分子ポリマーを形成させている。また、速度論的安定状態の集合体と種の割合により、超分子ポリマーの長さの自在な制御も達成している。したがって、分子集合体である超分子ポリマーの形成を自在に制御するための戦略の一つとして、速度論的安定状態の創出が挙げられる。

高分子のような巨大な分子が多量に存在するような込み入った環境は分子クラウディングと呼ばれ、拡散速度低下や活量変化、分子構造や分子運動の制約といった影響を溶存分子に及ぼすことが知られている。このような分子クラウディング環境を利用することで、単純な低分子溶液系とは異なる会合状態の創出が予想され、望んだ速度論的安定状態の構築への展開も期待される。なおこの分子クラウディング環境の効果は巨大分子と対象分子との相互作用といった直接的な効果は通常含まない。実際に、このような分子クラウディング環境を評価するために、クラウディング剤と呼ばれる高分子を添加した際の、色素や生体分子の会合状態(分子集合状態)に及ぼす影響について研究が進められている<sup>2</sup>。もし、高分子添加によるクラウディング環境を利用し、速度論的安定状態を創出することができれば、分子集合体である超分子ポリマーの集合制御が可能であると予想される。一方で、分子集合体や集合体の会合挙動に対する高分子添加効果の評価は、水を媒体とし、水溶性高分子をクラウディング剤として用いた系がほとんどである。このため分子集合体に及ぼす高分子添加の効果はクラウディング環境以外の効果(溶媒極性の変化や、水溶性高分子の極性官能基と分子集合体の極性官能基との相互作用等)の様々な要素を考慮する必要がある。高分子添加による分子クラウディング環境の効果が分子集合体に及ぼす影響を系統的に評価することができれば、分子クラウディング環境を利用した超分子ポリマーの集合制御とその分子設計指針の提供に繋がると期待される。

## 2. 研究の目的

分子クラウディング環境を利用した超分子ポリマーの自在な集合体制御が可能な分子設計指針の提供を目指し、高分子添加による媒体極性の変化や添加高分子と分子集合体との直接的な相互作用を抑制した、分子集合体/低分子媒体/高分子系の構築を行い、高分子添加による分子クラウディング環境が分子集合体の会合挙動に及ぼす影響を明らかとすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

高分子として極性の低いポリジメチルシロキサン(PDMS)、低分子媒体としてPDMSの部分構造であり同じく極性の低いオクタメチルトリシロキサン(OMTS)を用いることで、高分子添加による媒体極性変化の抑制を狙った。また分子集合体を形成する分子として、極性が低くバルキーな置換基であるトリス(トリメチルシロキシ)シリル基を末端に持つC3対称性のオリゴ(フェニレンエチニレン)誘導体(OPE)を合成し、評価に用いた(図1上)。極性の低い官能基で覆

われた分子集合体を利用することで、極性の低い PDMS との直接的な相互作用を防ぐことが期待される。また、PDMS による分子クラウディング効果の一般性を評価するために、長鎖アルキル基を持つナフタレンジイミド (NDI) 誘導体の利用も検討した (図 1 下)。分子集合体の会合挙動は紫外可視吸収スペクトル、円二色性スペクトル測定により評価を行った。なお NDI 誘導体については今後評価を行う予定である。

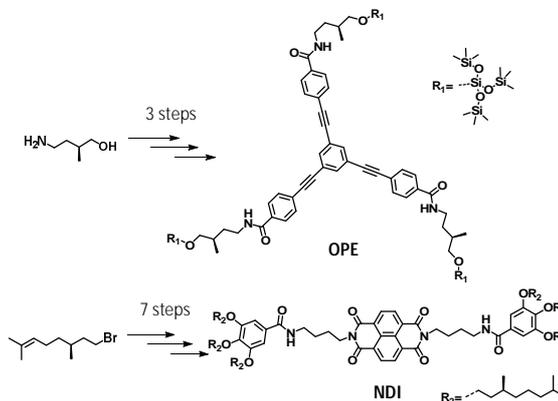


図 1. OPE 誘導体と NDI 誘導体の構造

また PDMS が分子間会合の強さに与える影響をより詳細に評価するために、多数の分子による会合体(超分子ポリマー)ではなく、二分子間で会合体を形成する電荷移動錯体を用い、PDMS や OMTS 中における会合定数を求めることで、PDMS や OMTS の溶媒効果について評価を行った。これまでに本研究グループではピレン誘導体とピロメリット酸誘導体間に働く芳香族ドナー-アクセプター相互作用がヘキサンのような炭化水素系溶媒と比べて、OMTS や PDMS 中ではより強く働くことを報告している<sup>3</sup>。一方で、このようなシロキサン媒体の溶媒効果がその他の電荷移動錯体にも適用されるかは不明であった。そこで本研究では様々な電荷移動錯体の会合定数を評価し、シロキサン媒体の溶媒効果の一般性の確認を検討した。

#### 4. 研究成果

##### (1) ポリジメチルシロキサン添加による分子集合体制御

OPE の OMTS 中における紫外可視吸収スペクトルは、温度依存性を示した (図 2a)。本研究と異なる置換基を有する OPE 誘導体のメチルシクロヘキサン中における紫外可視吸収スペクトルが報告されており<sup>4</sup>、その吸収スペクトルの形状と温度による変化は本研究で観測されたものと類似していた。高温領域でモノマー状態、低温領域で一次元の分子集合体(超分子ポリマー)と帰属されており、本研究の OPE/OMTS 系でも同様の会合挙動を示していると考えられる。OMTS に PDMS<sub>2000</sub>(分子量 2000 g/mol), PDMS<sub>28000</sub>(分子量 28000 g/mol), PDMS<sub>63000</sub>(分子量 63000 g/mol), PDMS<sub>500000</sub>(分子量 500000 g/mol 以上)をそれぞれ 20wt%の濃度で添加し、同様に紫外可視吸収スペクトルの測定を行った (図 2b-e)。何れの PDMS 添加系においても、高温領域の吸収スペクトルに違いは見られず、加熱により同様のモノマー状態となることが分かる。低温領域の吸収スペクトルは PDMS<sub>2000</sub> を添加した系では OMTS 中とほとんど変化が見られなかった。一方で、PDMS<sub>28000</sub>, PDMS<sub>63000</sub>, PDMS<sub>500000</sub> を添加した場合、低温領域における集合体状態での吸収スペクトルに差異が見られた。分子量の大きい PDMS が OPE の集合状態に影響を及ぼしていることを示してい

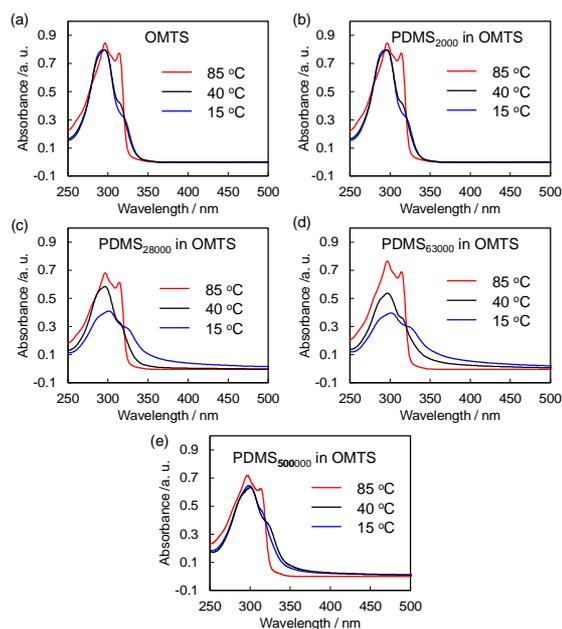


図 2. OPE の紫外可視吸収スペクトル (a) OMTS 溶液、(b) PDMS<sub>2000</sub>, (c) PDMS<sub>28000</sub>, (d) PDMS<sub>63000</sub>, (e) PDMS<sub>500000</sub> を 20wt% 含む OMTS 溶液

る。OMTS と PDMS<sub>500000</sub> を 20wt% 添加した OMTS 溶液について CD スペクトル測定を行った結果、ともに集合体を形成する 25 °C において CD が観測された (図 3)。紫外可視吸収スペクトルと同様に報告されている OPE 誘導体の CD スペクトルとの類似性から<sup>4</sup>、OPE がらせん状の 1 次元集合体を形成していることが示唆される。一方で、CD 強度は PDMS<sub>500000</sub> の添加によって大きく増大し、また形状の変化も観測さ

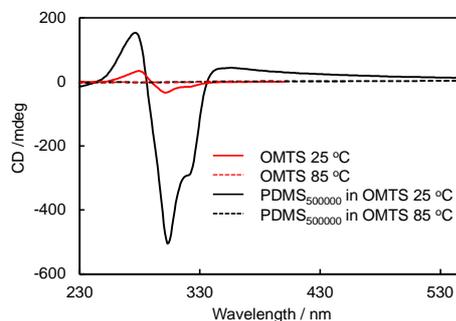


図 3. OPE の CD スペクトル

れた。これは PDMS<sub>500000</sub> の添加によって、集合構造の変化や集合体の大きさの増大、もしくは集合体の割合の増加が生じたためと予想される。PDMS の分子量の違いによる、分子集合体と PDMS 間の直接的な相互作用に大きな差異はないと予想される。このため以上の結果は、PDMS 添加による込み合いの効果、拡散係数の低下、混合エントロピーの減少等が分子集合体の構造に影響を及ぼしていることが示唆される。今後、吸収スペクトルの温度依存性や濃度依存性等から、熱力学的パラメータを算出することで、PDMS の添加効果のより詳細な解析を行う予定である。また、NMR、FT-IR スペクトル測定や、量子化学計算により PDMS 添加によって生じた分子集合体の構造について解明することが期待される。

## (2) 電荷移動相互作用(芳香族ドナーアクセプター相互作用)に対する PDMS 溶媒の溶媒効果

電荷移動錯体を形成する電子アクセプター性芳香族分子として、ナフタレンジイミド誘導体 (NDISI)、ピロメリット酸ジイミド誘導体 (PMDISI)、1,4-ジクロロベンゾキノン (DCBQ) を、電子ドナー性芳香族分子としてピレン誘導体 (PySi)、1,5-ナフタレン誘導体 (1,5-Nap)、2-ナフタレン誘導体 (Nap)、アントラセン誘導体 (AntSi)、

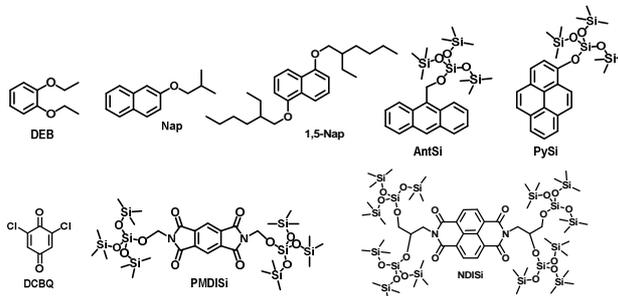


図 4. 様々なアクセプター分子、ドナー分子の構造

1,2-ベンゼン誘導体 (DEB) を用いた (図 4)。これらを組み合わせた電荷移動錯体について、ヘキサンの、OMTS、PDMS<sub>2000</sub> 中における会合定数を算出した (NDISI と AntSi の電荷移動錯体は分解のため評価を行わなかった)。結果として何れの電荷移動錯体の組み合わせもヘキサン中と比べて OMTS や PDMS 中では大きな会合定数が得られ、シロキサン媒体による会合定数の増加という媒体効果の一般性が確認された<sup>5</sup>。また、この会合定数の増加量は芳香環の大きさが大きいほど増加する傾向にあることが示された。以上の結果は、OMTS や PDMS 媒体中における会合定数の増加は、芳香環と溶媒間の疎媒的な効果によるものと考えられる。

## 参考文献

- 1 S. Ogi, K. Sugiyasu, S. Manna, S. Samitsu and M. Takeuchi, *Nat. Chem.*, 2014, **6**, 188–195.
- 2 B. Hämisch, R. Pollak, S. Ebbinghaus and K. Huber, *Chem. - A Eur. J.*, 2020, **26**, 7041–7050.
- 3 S. Amemori, K. Kikuchi and M. Mizuno, *Chem. Commun.*, 2021, **57**, 1141–1144.
- 4 F. García, P. M. Viruela, E. Matesanz, E. Ortí and L. Sánchez, *Chem. - A Eur. J.*, 2011, **17**, 7755–7759.
- 5 S. Amemori, R. Hamamoto and M. Mizuno, *New J. Chem.*, 2022, **46**, 13856–13860.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

|   |                             |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名<br>Amemori Shogo, Hamamoto Ryosuke, Mizuno Motohiro  | 4. 巻<br>46                  |
| 2. 論文標題<br>Enhancement of association constants of various charge-transfer complexes in siloxane solvents | 5. 発行年<br>2022年             |
| 3. 雑誌名<br>New Journal of Chemistry  | 6. 最初と最後の頁<br>13856 ~ 13860 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1039/D2NJ00214K   | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている（また、その予定である）   | 国際共著<br>-                   |

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Shogo Amemori, Motohiro Mizuno   |
| 2. 発表標題<br>Association behavior of aromatic donor-acceptor complexes in poly(dimethylsiloxane) and oligo(dimethylsiloxane) solvents |
| 3. 学会等名<br>The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021（国際学会）  |
| 4. 発表年<br>2021年   |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

| 氏名<br>（ローマ字氏名）<br>（研究者番号） | 所属研究機関・部局・職<br>（機関番号） | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|