

令和 6 年 6 月 8 日現在

機関番号：32641

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14725

研究課題名(和文) 核酸塩基の水素結合解析による冷結晶化メカニズムの解明

研究課題名(英文) Understanding the mechanism of cold crystallization by hydrogen bonding analysis of nucleobases

研究代表者

本田 暁紀 (Honda, Akinori)

中央大学・理工学部・助教

研究者番号：10812977

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、冷結晶化と呼ばれる蓄熱現象を示す分子の熱挙動解析を実施した。観察対象としては、アルキル基を導入した核酸塩基分子(アデニン、チミン、ウラシル)を用いた。計測手法としては、温度制御ステージによる試料の加熱/冷却を組み合わせた赤外分光法を用いた。常温の固体・加熱された液体・冷却された過冷却液体・再加熱された冷結晶化固体の各々における水素結合状態を観測することにより、冷結晶化挙動の解析に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

低炭素社会の実現に向けて、エネルギーを貯蔵する技術の開発は重要である。熱エネルギーに関しては、大量の未利用熱が問題となっており、蓄熱技術などの確立は急務である。冷結晶化を示す分子は潜熱(固体と液体間のエネルギー)の蓄熱材料として注目されている。本研究では、水素結合の解析を通じて冷結晶化挙動における分子会合変化についての情報が得られた。これは、今後の低分子の冷結晶化挙動の解明、および低分子蓄熱材料の開発に資する成果である。

研究成果の概要(英文)：In this study, thermal behavior analysis of the molecules exhibiting a heat storage phenomenon called cold crystallization was conducted. Nucleobase molecules (adenine, thymine, and uracil) with alkyl groups were used for the samples. Infrared spectroscopy combined with heating/cooling of the sample by a temperature-controlled stage was used as the measurement technique. The cold crystallization behavior was successfully analyzed by observing the hydrogen bonding states in a solid at room temperature, a heated liquid, a cooled supercooled liquid, and a reheated cold crystallized solid.

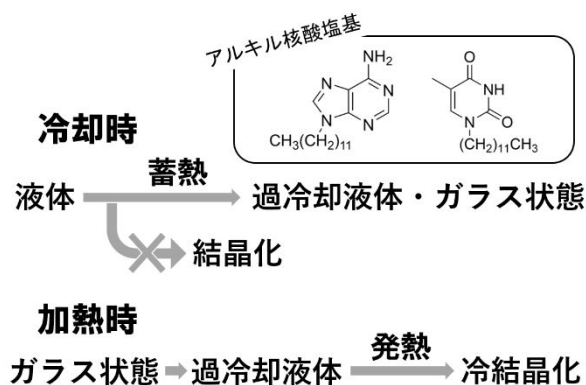
研究分野：エネルギー関連化学

キーワード：核酸塩基 冷結晶化 水素結合 蓄熱 赤外分光法 熱分析

1. 研究開始当初の背景

低炭素社会の実現のために、エネルギーを蓄積する技術の開発は重要な課題である。熱エネルギーとしては、多くの未利用熱が排熱問題となっており、蓄熱技術などの再利用化法の確立が急務である。私は、蓄熱材料として低分子量の冷結晶化材料を発見した。その材料は、冷結晶化と呼ばれる興味深い熱挙動を示す。通常は固体を加熱すると吸熱が起こって液体に相転移し、液体を加熱すると気体に変化する。一方で、冷結晶化とは液体を加熱した際に発熱を伴って固体が生じるといった興味深い現象である。その冷結晶化の要因は過冷却現象である。液体が冷却される際に結晶化が起こらずに過冷却液体やガラス状態が生じることがある。その過冷却物質を加熱した際に発熱とともに固体が生じる現象を冷結晶化と呼ぶ。そして、冷結晶化は潜熱(固体と液体間のエネルギー)の蓄熱現象である。蓄熱材料は住宅建材や空調システム、自動車の排熱管理などに利用されており、省エネルギー性や環境性に注目が集まる現代において蓄熱現象の基礎研究は非常に重要であると考えられる。

冷結晶化の報告例に着目すると、それらの大半は高分子に関する報告である。高分子は分子鎖が長いので冷却時に均一な結晶状態をとりづらく、冷却時にガラス化を起こしやすい。結晶性の高分子であれば、そのガラス状態の分子を再加熱した際に冷結晶化が生じる。一方で私は、アルキル基を導入した有機色素分子が低分子でありながら冷結晶化を示すことを見出した。更に、金属錯体や核酸塩基の系においても、冷結晶化を起こす分子を発見した。しかしながら、低分子の冷結晶化は未だメカニズムが不明瞭である。そこで、冷却時の結晶化の阻害と、加熱時の冷結晶化がどのように起こっているのかといった学術的な問いが存在する。



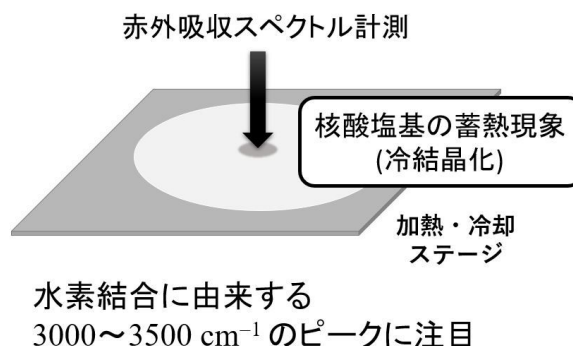
2. 研究の目的

冷結晶化のメカニズム解明において、過冷却液体やガラス状態における分子会合や分子集合構造の解析が困難である点が課題であった。冷結晶化後の結晶中の分子集合構造は、単結晶 X 線構造解析などによって明確に解析可能であるが、液体やガラス状態では分子の会合形態は不均一であるため明確な解明が困難である。しかしながら、冷結晶化の鍵を握っているのは冷却時の過冷却現象であるため、温度変化に伴う分子構造や分子会合の変化に関する情報は、冷却時のメカニズム解明において非常に有益である。

本研究においては、核酸塩基の混合系における冷結晶化に着目した。アルキル置換したアデニンとチミン分子の混合系において冷結晶化が発現し、これには相補的な水素結合が関与していることが分かっていた。ここで、水素結合であれば赤外分光によって固体/液体状態に関わらず解析が可能であるため、冷結晶化挙動における液体中の分子会合変化を観測できるといった着想に至った。そこで本研究の2つの目的は、(目的1)温度を変化させつつ、冷結晶化挙動における水素結合の変化を赤外吸収分光によって解析すること、(目的2)水素結合の差異から熱挙動における分子の会合状態の変化を考察して冷結晶化のメカニズムを解明すること、である。

3. 研究の方法

既存の赤外分光装置に温度可変ステージを導入した。測定対象分子としては、アデニンとチミンに鎖長12のアルキル基を導入した分子(A-C12、T-C12)およびその混合試料を用いた。1:1の混合系において冷結晶化が発現することが分かっていたため、その混合系を主体として解析した。赤外吸収特性の計測に先立ち、A-C12とT-C12を加熱・冷却した際の変化を、光学顕微鏡を用いて確認した。導入した温度可変ステージを用いた際の冷結晶化の挙動や発現温度域を調べた。そして、試料を加熱・冷却しつつ赤外吸収スペクトルの計測を行った。冷結晶化挙動における加熱前の固体、加熱後の液体、過冷却液体、



冷結晶化固体の各々について赤外吸収スペクトルを計測した。特に水素結合由来のピークが観測される $3000 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ に着目しつつ熱挙動を解析した。また、アデニンと相補的な水素結合を形成する分子として、ウラシルにも着目した。アルキル誘導体(U-C12)を合成し、A-C12 との混合系について熱挙動および水素結合の解析を実施した。

4. 研究成果

(1)アルキル置換したウラシル分子(U-C12)の合成

研究対象である、アルキル置換したアデニンおよびチミン分子(A-C12、T-C12)は既報の通りに合成した。またU-C12の合成もT-C12と同様の手法で試み、合成および単離に成功した。ウラシル分子を炭酸カリウム共存下でアルキルプロマイドと反応させて、U-C12を合成した。合成後に、分液および再結晶化によって純度の高い試料を精製した。合成した分子は、元素分析・核磁気共鳴分析(NMR)・赤外吸収スペクトルによって同定した。熱分析においては、純度によって熱挙動が変化してしまう可能性があるため、新規に合成した純度の高い試料を用いて以後の実験は実施した。

(2)A-C12、T-C12、U-C12の熱挙動解析

示差走査熱量測定(DSC)によって、合成した分子の熱挙動を解析した。A-C12およびT-C12は、既報の通り通常の相転移(加熱時に融解、冷却時に凝固)を示した。また、新たに合成したU-C12も同様に通常の相転移を示した。

モル比1:1で混合した試料についても熱挙動を解析した。A-C12とT-C12の混合物(AT-C12)およびA-C12とU-C12の混合物(AU-C12)は冷結晶化を示した一方で、T-C12とU-C12の混合物(TU-C12)は通常の相転移を示した。ゆえに、過冷却および冷結晶化挙動において、相補的な水素結合が重要であることが示唆された。AT-C12は36 付近に1段階の冷結晶化(発熱)を示した一方で、AU-C12は二段階の発熱(19 および63 付近)を示すことが判明した。そこで、各々の発熱ピークで生じた結晶の構造を、粉末X線回折法(PXRD)によって解析した。AU-C12において、冷却時に過冷却液体が生じ、一段階目の発熱で結晶が生じていることが確認された。そして、二段階目の発熱において、新たな結晶相の結晶化および一段階目の発熱で生じた結晶相の成長が起こっていることが判明した。ゆえに、AU-C12においては結晶多形が生じており、複雑な冷結晶化が起こっていることが判明した。

(3)温度制御赤外分光による冷結晶化挙動の解析

赤外分光装置に温度可変ステージを導入することで、温度を制御しつつ赤外吸収スペクトルを計測できる装置系を構築した。そして、熱挙動における各相の赤外吸収スペクトルを計測し、特に分子間の水素結合状態に着目した。

冷結晶化挙動を解析するにあたって、一段階のシンプルな冷結晶化を示すAT-C12をまず観測対象とした。AT-C12では単結晶構造も得られており、赤外吸収スペクトルによる水素結合解析の結果と分子構造の相関を考察しやすいといった理由も含まれる。AT-C12を加熱し、融解した高温液体状態(160)の赤外吸収スペクトルを計測したところ、液体状態のA-C12のスペクトルと類似していた。特に、水素結合を形成したNH₂の非対称伸縮振動に由来するピークが3500 cm⁻¹付近に観測されたことから、水素結合による分子会合の存在が示唆された。そして10 刻みで液体状態の赤外吸収スペクトルを計測しつつ20 まで冷却した。その結果、過冷却液体において、上記のピークが観測されないことが判明した。これは、NH₂の2つの水素原子が水素結合形成に関与するような水素結合ネットワーク構造が形成されたためであると考えられる。そして、過冷却液体を加熱して冷結晶化を生じさせると、水素結合性のピークが高波数側にシフトしつつシャープになるような変化が観測された。これは、過冷却液体中で形成された水素結合ネットワーク構造は不均一であり、冷結晶化で生じた結晶では逆Hoogsteen型の水素結合に均一化された構造が生じるためであると考えられる。相補的な水素結合の組み方は4種類である(Watson-Crick、逆Watson-Crick、Hoogsteen、逆Hoogsteen)。加えて、AT-C12の単結晶構造では逆Hoogsteen型の水素結合、およびNH₂の2つの水素原子が水素結合形成に関与するネットワーク構造が観測されている。そして、冷結晶化構造と単結晶構造が一致していることが、赤外吸収スペクトルおよびPXRDによって証明されたため、上記のような冷結晶化挙動の解明に成功した。

AU-C12においても概ね同様の赤外吸収スペクトル変化が観測されたため、相補的な水素結合が関与する同様の冷結晶化挙動が生じていることが判明した。冷結晶化挙動において、3400 cm⁻¹付近のピーク強度が徐々に変化する点がAT-C12とは異なっていた。これはAU-C12における結晶多形の影響であると考えられる。

(4)今後の展望

温度制御赤外分光を実施することにより、複数の相補的な水素結合構造による系の不均一化で過冷却が生じ、冷結晶化において均一な結晶への相転移が起こることが判明した。温度制御赤外分光は汎用的な計測手法であるため、その他の冷結晶化蓄熱分子の熱挙動解析にも応用可能であり、今後の蓄熱材料の開発において有益な計測手法であると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Honda Akinori, Ueno Nachi, Fujiwara Koki, Masuhara Hirofumi, Miyamura Kazuo	4. 巻 12
2. 論文標題 Cold crystallization and photo-induced thermal behavior of alkyl-derivatized diarylethene molecules	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 21926 ~ 21931
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2RA03898F	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

1. 著者名 Honda Akinori, Hibi Yukie, Matsumoto Kazuma, Kawai Masato, Miyamura Kazuo	4. 巻 12
2. 論文標題 Alkyl substituent-dependent systematic change in cold crystallization of azo molecules	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 7229 ~ 7236
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2RA00942K	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

1. 著者名 Honda Akinori, Nozawa Ryo, Miyamura Kazuo	4. 巻 14
2. 論文標題 Molecular aggregation by hydrogen bonding in cold-crystallization behavior of mixed nucleobases analyzed by temperature-controlled infrared spectroscopy	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 3776 ~ 3781
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3RA08293H	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Akinori Honda, Hayato Yasumoto, Kazuo Miyamura
2. 発表標題 ODD-EVEN EFFECT IN THERMAL BEHAVIOR OF NICKEL SALEN COMPLEX WITH PHENYLALKYL CHAIN
3. 学会等名 44th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 本田 暁紀、能澤 涼、宮村 一夫
2. 発表標題 核酸塩基の示す冷結晶化の熱分析および赤外分光分析
3. 学会等名 日本分析化学会第71年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 本田暁紀、宮村一夫
2. 発表標題 蓄熱性低分子の冷結晶化に関する研究
3. 学会等名 第5回熱分析討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 本田 暁紀、藤原 功基、上野 那智、増原 寛文、宮村 一夫
2. 発表標題 ジアリールエテン骨格を有する蓄熱性低分子の冷結晶化と光物性の解析
3. 学会等名 日本分析化学会第70年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 本田 暁紀、上野 那智、藤原 功基、増原 寛文、宮村 一夫
2. 発表標題 蓄熱性色素分子の冷結晶化における熱挙動と光物性の解析
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 能澤 涼、本田 暁紀、宮村 一夫
2. 発表標題 核酸塩基であるアデニンとウラシルのアルキル誘導体の熱特性解析
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 本田 暁紀
2. 発表標題 蓄熱性低分子の示す冷結晶化の熱分析および結晶構造解析
3. 学会等名 日本分析化学会 熱分析研究懇談会+高分子分析研究懇談会(417回)合同例会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 本田 暁紀、能澤 涼、宮村 一夫、張 浩徹
2. 発表標題 アルキル置換した核酸塩基における冷結晶化の赤外分光分析
3. 学会等名 日本分析化学会第72年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (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
---------	---------