

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350051

研究課題名(和文) 分子カプセルを利用した3次元規則性超分子構造体の作成と機能開発

研究課題名(英文) Preparation of supramolecular assembly with regular structure obtained by encapsulation of cyclic molecules and development of its functionality

研究代表者

山岸 忠明 (YAMAGISHI, TADA-AKI)

金沢大学・物質化学系・教授

研究者番号：90220251

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,100,000円、(間接経費) 4,530,000円

研究成果の概要(和文)：両親媒性環状化合物を合成し、凝集状態に及ぼす分子構造の影響と環状化合物を用いた分子カプセルの形成および分子カプセルの3次元配列制御について検討した。両親媒性カリックスアレーンの場合、アルキル鎖長によって凝集状態が変化することおよび分子カプセルの形成には最適のアルキル鎖長があることを解明した。さらに、液晶性シクロデキストリン(LCCD)を合成し、液晶性を利用して分子カプセルを規則的に配列させる方法を検討した。LCCDがスメクチック液晶構造をとり、環状骨格を層状に規則的に配列させることが可能となった。これは、分子カプセルの規則的な3次元配列を可能とする分子集積技術へと応用される。

研究成果の概要(英文)：Amphiphilic calix[4]resorcinarenes (ampCR) were prepared from resorcinol and aldehydes with alkyl chain under acidic conditions. AmpCR will be a desirable building block of molecular capsules. The ampCR with decyl side chains showed sol-gel transition in diethylene glycol (DEG) by heating and/or cooling solution. The aggregation behavior of ampCR depended on the length of side chain. It was found that the effective encapsulation of ampCR needed a suitable length of alkyl chains. Liquid crystalline cyclodextrins (LCCDs) were prepared by introducing mesogen groups to CDs. LCCD formed a smectic type of thermotropic mesophases with layered regular assembly and orientation. The self-assembly of capsules obtained from LCCDs will be controlled by liquid crystalline structure, depending on the size of CD. The liquid crystalline capsules will achieve regular orientation of molecule involved in the capsule and develop new functional properties such as a quantum effect.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：分子カプセル 環状化合物 集積化 規則構造 機能開発

1. 研究開始当初の背景

フェノール系環状オリゴマーであるカリックスアレンは、特異的な構造と官能基の導入が容易であることからホスト-ゲスト相互作用に基づく機能性材料の構成要素分子として注目されている。申請者らは、環状化合物を凝集させることによる新規機能化を試みている。申請者のグループでは、これまでにカリックスアレンを構成単位とした有機分子および金属イオン同時捕捉分離材料の合成を行ってきた。また研究分担者(生越)は、シクロデキストリン(CD)により共役高分子やカーボンナノチューブを被覆した、環状化合物の超分子の創製を行ってきた。さらに、新規環状化合物 Pillararene を合成し、その機能開発を行っている。これらの研究は、分子間相互作用によって複合体の凝集状態を制御するものであり、本研究課題の基礎となっている。環状化合物を直接連結させ分子認識を行う研究は、申請者のグループ以外にも、アメリカの Swager らによって行われている。また、CD を高分子の側鎖に導入し分子認識を行う研究は、ドイツの Ritter ら、国内では原田らによって精力的に行われている。また、分子カプセルに関しては、藤田らの精力的な研究がある。しかしながら、分子認識を環状化合物の凝集状態を使って行うこと、および、分子カプセルを凝集状態の核として利用し、分子カプセル自身を凝集させるという研究は皆無であり、先駆的な研究であると確信する。このように、これまでの環状化合物による分子認識などの分子間相互作用に関する研究とは、概念が異なる画期的な研究であるといえる。

今回、環状化合物内に水酸基と長鎖アルキル基を有する両親媒性レゾルシンアレン(ampCR)を合成し、親水性と疎水性のバランスを制御することによってカリックスアレン骨格の凝集状態を変化させ分子カプセル形成の検討を行った。さらに、CD にメソゲン骨格を導入した液晶性 CD (LCCD) を新規な環状化合物として合成し、液晶性を基に分子カプセルそのものを配列させる方法について検討した。分子カプセルの応用として、シリコン微粒子の合成を試みた。

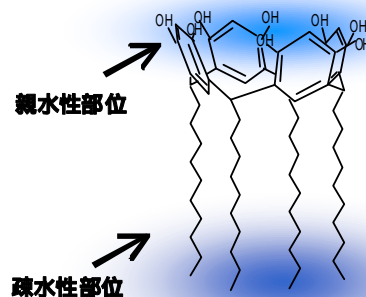
2. 研究の目的

生体は、精密な分子・ナノレベルの超分子構造を形成し、生命活動に不可欠なエネルギーや情報の保存・伝播など、極めて高度な機能を発現している。このような機能を示す超分子は、分子間相互作用により多数の分子から構成されている。さらに、より高機能で精巧な超分子の形成には、形とサイズの分子認識能と水素結合や配位結合など多種多用の分子間相互作用が多点的にしかも同時に働く必要がある。このような特徴を有する分子は線状体よりも環状体が望ましい。

フェノール系環状オリゴマー、カリックスアレンは、シクロデキストリンやクラウン

エーテルにつぐ環状化合物としてホスト-ゲスト相互作用に関する研究が行われている。我々のグループでは、カリックスアレンをポリマー化して環状骨格部分を凝集させ、その機能性を評価する研究を行っている。これまでの結果、カリックスアレンをポリマー化することでゲル化を伴いながら環状骨格部分の凝集が起こり、特異な立体的空間を構築することを確認した。

したがって、環状化合物を意図的に凝集させることで、単量体では成しえない新たな機能の発現が期待される。そこで本研究では、カリックスアレンおよびシクロデキストリンを基本骨格として、これを凝集させ、さらに規則的に配列させることで機能的な材料を作成することを目的とした。



両親媒性環状化合物 ampCR

3. 研究の方法

(1) 新規な環状化合物の合成

環状化合物として、親水性部として水酸基を、疎水性部として長鎖のアルキル基を選択し、両親媒性環状化合物 ampCR を合成することとした。さらに、新規な環状化合物としてシクロデキストリン(CD)にメソゲンを結合させ、液晶性 CD (LCCD) を合成した。

(2) 環状化合物の自己組織体の合成

ampCR を組織化し分子カプセルを形成させる方法として、アルコール性の有機溶媒中に ampCR を溶解させ少量の水を添加することにより相分離状態を作り出し、自己組織化させることを検討した。LCCD の場合、液晶を形成させることで自己組織化させることを検討した。

(3) 分子カプセルの応用

凝集しやすい ampCR を分子フラスコとして使用し、還元反応による粒径の制御したシリコン微粒子の合成を検討した。

ampCR の構造確認には ^1H NMR 測定を行い、自己組織化は偏光顕微鏡および動的

光散乱測定 (DLS) を用いて検討した。さらに、ampCR の会合状態を詳細に評価するため、原子間顕微鏡 (AFM) を用いてモルホロジーを詳細に観察することで会合状態を詳細に把握した。

4. 研究成果

(1) 環状化合物の合成と凝集状態の観察

レゾルシノールと炭素数の異なる脂肪族アルデヒドを用いて、5 種類の ampCR を合成した。得られた ampCR を Diethylene glycol (DEG) に加熱・溶解させ、曇り点挙動および Sol-Gel 転移挙動から凝集状態を観察した。曇り点挙動は UV-vis 分光光度計にて、また、Sol-Gel 転移挙動は示差走査熱量計 (DSC) 測定および目視、あるいは偏光顕微鏡を用いて観測した。

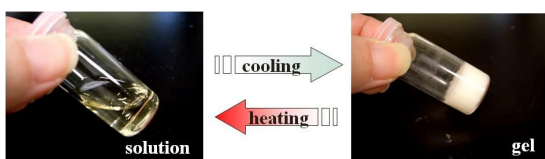


Fig.1. Sol-gel transition of ampCR in DEG.

ampCR のアルキル鎖を適度に調節することで、Fig.1.に見られるような Sol-Gel 転移挙動を観測した。特に、アルキル鎖の鎖長を炭素数 10 程度とすることで、極めて安定なゲルを形成することがわかった。

ampCR のアルキル鎖長と Sol-Gel 転移温度の関係を Fig.2.に示す。アルキル鎖長によって Sol-Gel 転移温度が変化し、アルキル鎖に応じて ampCR の凝集状態が異なることが明らかとなった。同様に、アルキル鎖に応じて DEG 中の凝集体のサイズが異なることも明らかとなった。おそらく、ampCR がミセルのようにミクロ相分離した凝集体を形成し、凝集体が溶媒分子と相互作用することでさらに繊維状に凝集することによってゲルを形成すると考えられた。

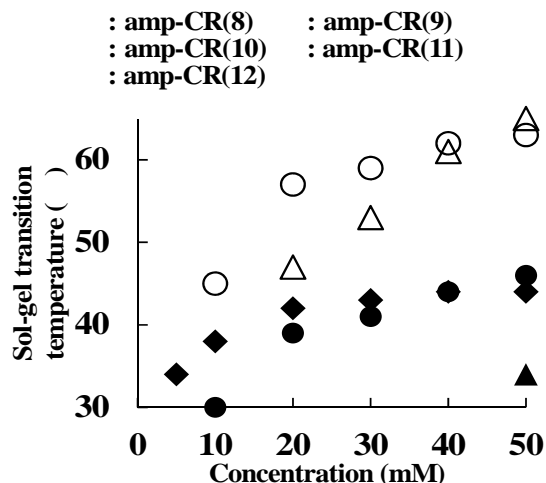


Fig. 2. Sol-Gel transition temperature as a function of concentration for amp-CR in DEG.

ゲル化した試料の AFM 観察結果より、ファイバー状の凝集体が観察され、層状の凝集体がさらに集合して、ファイバー状の凝集体を形成していることを確認した。(Fig.3 参照)

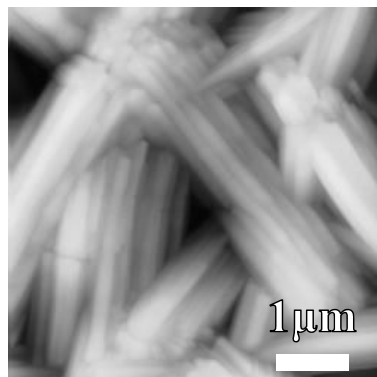


Fig. 3. AFM images of ampCR(10) obtained from DEG solution.

(2) 規則的配列をもつ自己組織体の合成

液晶は剛直な分子が自発的に規則的な配列をとることで形成される。この液晶の性質を環状化合物がつくる分子カプセルに付与することができれば、分子カプセルを規則的に配列させることが可能となる。そこで、両親媒性環状化合物として液晶性シクロデキスロリン (LCCD) を用いて、分子構造と液晶性の関係および液晶構造の固定化を検討した。

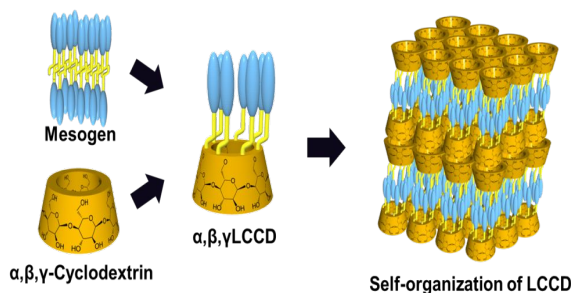


Fig.4. Structure image of LCCDs.

CD の 6 位水酸基をトリフェニルホスフィンとヨウ素を用いて選択的にヨード化し、メソゲンである 6-(4-cyanobiphenyl-4'-yloxy)hexanoic acid のカルボキシル基をセシウム化したものと反応させることで、すべての 6 位水酸基にメソゲンを導入した LCCD を α -CD、 β -CD、 γ -CD について合成した。

温度を変化させながら POM で試料を観察したところ、 α LCCD と γ LCCD は結晶化しておりサーモトロピック液晶性を示さなかった。一方、 β LCCD は降温過程で

スメクチック A 相に特有の光学組織であるバトネ組織が観察された。さらに、PXRD 測定を行なったところ、 β LCCD はスメクチック液晶を形成していることを確認した。

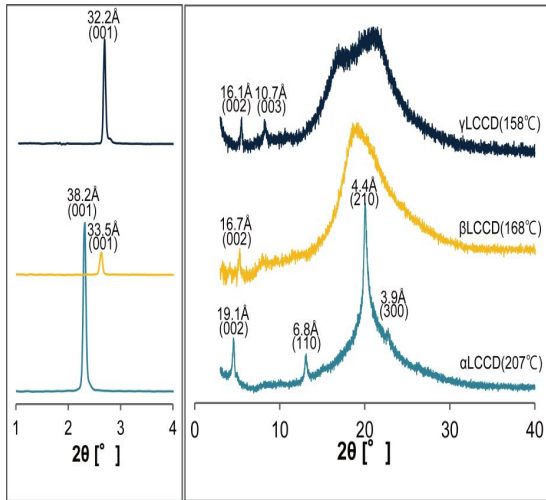


Fig. 5. SAXS(left) and WAXD(right) patterns of LCCDs in molten states.

すべての LCCD について DMSO とクロロホルムの濃厚溶液中でのリオトロピック液晶形成能を調べたところ、試料濃度が 30 wt% 以上でリオトロピック液晶を形成した。DMSO 濃厚溶液中における XRD 測定の結果から (Fig.6 参照)、 α LCCD は小角域にラメラ構造に対応するピークが観測され、スメクチック A 相を形成していることがわかった。一方、 β LCCD と γ LCCD では小角域にピークは見られず、 $2\theta = 20^\circ$ 付近のブロードなピークよりネマチック相を形成していることが明らかとなった。

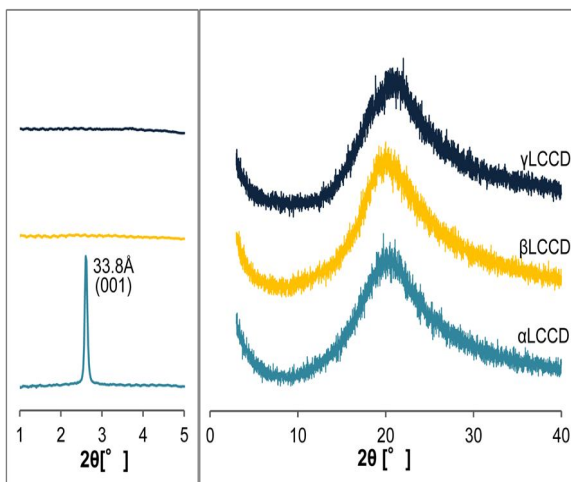


Fig.6. SAXS(left) and WAXD(right) patterns of LCCDs in DMSO concentrated solution.

以上より、CD の環サイズの違いにより LCCD は異なる液晶挙動をとり、環状骨格の孔径が大きくなるにつれてメソゲン部分の配向性が低下する傾向にあることが明らか

となった。

このように液晶性を利用することで、環状化合物を規則的に配列させることが可能であり、分子カプセルを高度に配列させる方法として有用であることが示された。

さらに、鋳型を用いることで分子カプセルを配列させることを試みた。鋳型として、液晶性セルロース誘導体とガラスを複合させた材料を作成した。ヒドロキシプロピルセルロース (HPC) の THF 溶液にテトラメトキシシラン (TMOS)、塩酸、水を加え、室温で 1 時間攪拌させた。この溶液をテフロン板にキャストし、室温で徐々に溶媒を蒸発させ、さらに、 80°C で 12 時間減圧乾燥を行うことでフィルム状の複合材料を得た。得られたフィルムの円二色性スペクトルを Fig.7 に示した。フィルム内にセルロース誘導体を作るコレステリック液晶構造が保持されていることを確認した。次の段階として、このフィルムに ampCR を特異的に吸着させ、分子カプセルの配列制御を行う予定である。

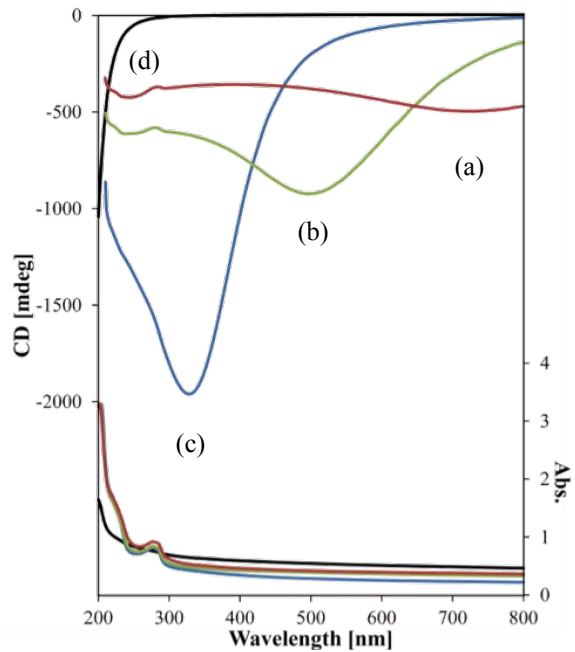


Fig. 7. CD spectra of CSHN films (a) HPC/TMOS = 50/50 (wt / wt), (b) 55/45 (wt / wt), (c) 60/40 (wt / wt) and (d) HPC film.

(3)分子カプセルの応用

amp-CR(10)共存下で合成したシリコン微粒子について、シリコンの存在を TEM 測定から評価した。シリコン微粒子の粒径と粒径分布を DLS 測定から評価した。 n -ヘキサンを溶媒に使用した結果を Fig.8 に示す。amp-CR(10)が存在しない系で合成したシリコン微粒子より amp-CR(10)共存下で合成したシリコン微粒子の方が粒径

が小さく、さらに粒径分布が狭いことから amp-CR(10)の分子カプセルによって粒径が制御されたことを確認した。

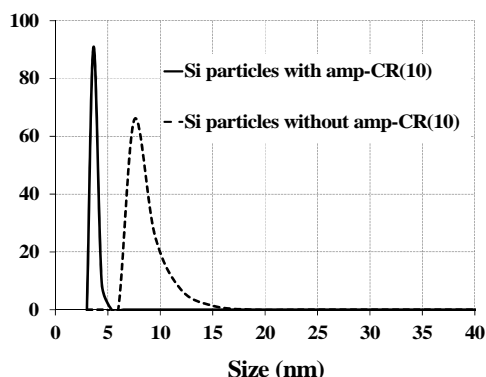


Fig.8. DLS analysis of silicon particles in *n*-hexane.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計3件)

塚崎裕希, 生越友樹, 山岸忠明, セルロース誘導体を用いたキラル特性をもつネットワークポリマーの合成, ネットワークポリマー, **34**, 72-76 (2013) 査読有

[<http://www.networkpolymer.jp/>]

山岸忠明, 液晶性を利用したセルロース誘導体の高次構造制御, Cellulose Communications, **19**, 180-183 (2012) 査読有 [<http://cellulose-society.jp/>]

加藤千博, 高山雄貴, 生越友樹, 山岸忠明, ビニル基を導入したフェノール誘導体の合成とポリマー化, ネットワークポリマー, **33**, 56-63 (2012) 査読有

[<http://www.networkpolymer.jp/>]

〔学会発表〕(計9件)

山岸忠明, 塚崎裕希, 生越友樹, キラル特性をもつ有機無機ハイブリッド材料の合成, 第63回高分子学会年次大会, 2014年5月30日[確定], 名古屋国際会議場(名古屋市)

塚崎裕希, 生越友樹, 山岸忠明, キラル特性をもつ有機無機ハイブリッド材料の合成, 日本化学会第94春季年会, 2014年3月28日, 名古屋大学(名古屋市)

塚崎裕希, 生越友樹, 山岸忠明, キラル特性をもつ有機無機ハイブリッド材料の合成, 平成25年度高分子学会北陸支部研究発表会, 2013年11月16日, 長岡技術科学大学(長岡市)

和田昌大, 生越友樹, 山岸忠明, シクロデキストリン誘導体の液晶挙動, 日本化学会第93春季年会, 2013年3月22日, 立命館大学(草津市)

塚崎裕希, 生越友樹, 山岸忠明, キラル特性をもつ有機無機ハイブリッド材料の合成,

日本化学会第93春季年会, 2013年3月22日, 立命館大学(草津市)

Y.Tsukasaki, T.Ogoshi, T.Yamagishi, Preparation of Cellulose Hybrid Film with Cholesteric Mesophase Structure, The 3rd International Cellulose Conference, 2012: ICC2012, 2012年10月10日, Chateraise Gateaux Kingdom Sapporo (Sapporo)

平松信希, 生越友樹, 山岸忠明, 環状骨格を連ねた相補的水素結合を有するポリマーの合成, 第61回高分子討論会, 2012年9月19日, 名古屋工業大学(名古屋市)

福村一成, 塚崎裕希, 生越友樹, 山岸忠明, 液晶性セルロース誘導体の高次構造制御, セルロース学会第19回年次大会, 2012年7月12日, 名古屋大学(名古屋市)

山本康晃, 佐藤達彦, 生越友樹, 山岸忠明, 両親媒性フェノール環状オリゴマーのゲル化挙動, 第61回ネットワークポリマー講演討論会, 2011年10月12日, 関西大学(大阪市)

〔その他〕

ホームページ等

<http://kohka.ch.t.kanazawa-u.ac.jp/lab3/lab3.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山岸 忠明 (YAMAGISHI TADA-AKI)

金沢大学・物質化学系・教授

研究者番号: 90220251

(2) 研究分担者

生越 友樹 (OGOSHI TOMOKI)

金沢大学・物質化学系・准教授

研究者番号: 00447682

高田 晃彦 (TAKADA AKIHIKO)

九州大学・先端化学研究所・助教

研究者番号: 20254427