

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：16301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2017

課題番号：26620068

研究課題名(和文) パーフルオロ鎖の自発的らせんに着目したゲルの階層的構造相変化の解明

研究課題名(英文) Elucidation of the hierarchical structural changes of a gel with a focus on the spontaneous helical winding of a perfluoroalkyl chain

研究代表者

佐藤 久子 (Sato, Hisako)

愛媛大学・理工学研究科(理学系)・教授

研究者番号：20500359

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、分子キラリティがどのように組織化されて超分子キラリティの発現に至るかを明らかにすることを目的とした。パーフルオロ基を有するキラル低分子量ゲル化剤のフィブリール形成をとりあげ、振動円二色性分光法(VCD)を適用した。パーフルオロ基のらせんに着目し、メゾスコピックのキラル構造形成に果たす役割を、階層的観点から明らかにした。ゲル化速度と熱力学的安定性に対するキラリティ効果を検討し、ゲル化に伴ってVCDシグナルが増大することを見出した。さらに、2次元界面において、フィブリールの前駆体と思われる会合体を観察し、ゲル形成機構を2次元膜形成に関連付けるという萌芽的研究を行った。

研究成果の概要(英文)：The VCD spectroscopy was applied to reveal the kinetic and thermodynamic aspects of gelation by a chiral low molecular gelator with perfluoroalkyl groups. An attention was paid to the helical nature of a perfluoroalkyl chain on the formation of gel fibrils. It was noted that VCD signals were remarkably enhanced during the gelation process. The three-dimensional gelation was compared with the formation of a two-dimensional Langmuir-Blodgett (LB) film. Some thicker rods with helical grooves were observed in the LB films, which were regarded as a precursor of gel fibrils.

研究分野：機能物性化学

キーワード：振動円二色性分光法 低分子量ゲル化剤 超分子キラリティ パーフルオロ基 らせん フィブリール

## 1. 研究開始当初の背景

キラル分光法の一つである振動円二色性 (VCD) 法では、赤外領域の円二色性を検出する。その特徴として、各基準振動についての多量の情報が得られる、ほとんどすべての物質に適用できる、電子的に基底状態のみによる統一的な理論が提出されていること等がある。しかし現在においても、応用例は紫外領域の円偏光測定 (ECD) に比較して格段に少ない。その主な理由は、VCDシグナルの強度が非常に小さいことである ( $\Delta \epsilon$  で通常  $10^{-2}$  の程度であり、ECDの100分の1程度)。この弱点を克服するために種々の装置的工夫がなされてきたが、未だ十分とは言えない。大多数の応用は、キラル化合物の溶液中におけるコンフォーメーション解析や結晶化が困難な分子の溶液中の絶対配置の決定など他の方法を補完するような例である。

我々はキラルな低分子量ゲル化剤によるゲル化機構の研究の過程で、ゲル化にともなう VCD シグナルが顕著に (数十倍の程度) 増大することを見出した。3 次元的規則構造を持たないゲルにおいて、正負の符号を有する円二色性のような性質は、分子本来のキラリティに起因する部分以外は、ランダム構造の中で平均化され、減衰してしまうのが自然と考えられる。それにも拘わらず、シグナルが増大するのは、ゲル化剤分子がある一定のキラル構造のもとに連結されていることを反映した結果であり、これを利用すれば非晶質ゲル中の分子連結に関する知見が得られるのではないかと着想した。以上の背景のもとに、VCD法をゲル、キラル結晶、液晶、多核金属錯体、固体などの超分子系へ適用して来た (例えば総説として [H. Sato, et al., Int. J. of Mol. Sci., 14, 964-978 \(2013\)](#)).

## 2. 研究の目的

本研究では、分子キラリティがどのように組織化されて超分子キラリティの発現に至るかを階層的視点 (形成までの時間的・空間的発展を各段階に分けて解析する) から明ら

かにする。そのために、パーフルオロアルキル基をもつ一連のゲル化剤分子を合成する。パーフルオロ部分は、フッ素原子間の立体障害から自発的にらせんを巻くことが知られている。そこで、ゲル化によってこの部分が明確なシグナルを与えることを手がかりに、どのような段階を経て、分子かららせんという巨大構造物に至るかを解明する。キラル分光法として他にはないいくつかの特徴を持つVCD法の新たな応用を拓く。

## 3. 研究の方法

**第1段階**として、パーフルオロ鎖を有するシクロヘキシルアミンから誘導された一連のゲル化剤を合成 (図1) し、それらの各種有機溶媒 (特に実用的観点から含フッ素溶媒) に対するゲル化能を調べる。**第2段階**として、X線単結晶解析を行ったゲル化剤に対

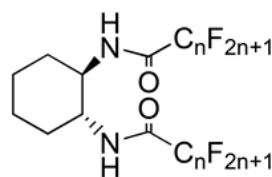


図1 パーフルオロ基を有するキラルゲル化剤の例:  $RR\text{-CF}_n$  ( $\text{CF}_7$  ( $n=6$ ))

して VCD スペクトルを測定し、VCD 法による構造解析の有用性を検討する。**第3段階**として、温度、時間、溶媒の広い範囲にわたってゲル化に伴う各段階での VCD シグナルの増大を確認する。各相 (均一相、ゲル) に対応した特性ピーク (C-O 伸縮、パーフルオロ鎖部分の伸縮振動、N-H 変角振動) のシグナル強度、符号の変化に着目する。VCD スペクトル解析から、ゲル形成の各段階におけるゲル化剤分子の連結モデルを提出する。特に着目するのは、パーフルオロ鎖の自発的らせん構造とフィブリールのらせん構造の関係である。得られたモデルと各種顕微鏡 (偏光顕微鏡、原子

間力顕微鏡など)による観察結果と比較対照し、階層的变化の機構を明らかにする。

#### 4. 研究成果

##### (1) 単結晶 X線解析からのゲル構造の予測

図1のパーフルオロ基の長さの異なるゲル化剤を合成した。フッ素系溶媒の中でも、パーフルオロベンゼンに対し高いゲル化能を示し、ラセミ体がキラル体よりもゲル化能が高く、珍しいゲル化剤であることがわかった(光学分割が必要ないことから実用的価値を有する)。また、キラル体においては偶奇効果があるのに対して、ラセミ体では偶奇効果は見られなかった。パーフルオロ鎖が短い場合(図1: CF<sub>4</sub> (n=3))のラセミ、キラル体のX線結晶構造解析に成功し、両者の分子配列が異なることを見出した(図2)。キラル体ではシクロヘキサン環が逆平行に配列していることがわかった。カルボニル酸素とアミンの水素の水素結合により、配列が決まってきたことがわかった。水素結合はゲル状態で確認されたVCDの結果と一致した。F-F間も272.3pmとファンデルワールス半径の和よりも小さく、左右の分子だけでなく、上下の分子のフッ素原子とも相互作用していることがわかった。これに対してラセミ体の場合には、一方のパーフルオロアルキル基が同一平面上にない折れ曲がった構造をとっていることを明らかになった。上下のパッキングでは、SS体とRR体のカルボニル酸素とアミンの水素の水素結合により、head-to-tail型にスタックし、繰り返し構造をとっていることがわかった。また、パーフルオロ基が入れ子の関係になっており、末端効果が現れにくいことがわかった。この結果から、キラル体では末端効果が大きくフィブリール構造に影響を与えるが、ラセミ体ではRRとSSが対になっており、末端効果がないことがわかり、偶奇効果を説明できた。

##### (2) パーフルオロアルキル基をもつゲルの形成過程へのVCDの応用

VCD法を適用してパーフルオロ基の不斉構造の解析をおこなった。ここではキラル体が良いゲル化能を示すCF<sub>7</sub> (n=6)に着目した。このゲルでは、アセトニトリルとフッ化ベンゼンから作られるゲルにおいて、C=O伸縮振動のVCDの符号が反転することを見出した(図3)。SEM観察からマクロなゲル状態が分子レベルのVCDの符号にも影響を与えていると推定した。そこでRR-CF<sub>7</sub>ゲル化剤から2つの溶媒を混合したゲルを作成した。偏光顕微鏡観察から、時間とともにゲルの形状がかわってゆくことを見出した。さらに、混合溶媒において、ゲル形成に伴うVCDスペクトルの経時変化を追跡することに成功した。図4に示すように時間経過とともにVCDシグナルの符号の反転現象を見出した。VCDのC=Oの符号の向きからの判定により、最初はフッ化ベンゼン溶媒中と同じ符号のゲルから、最終的にアセトニトリルと同じ符号のゲルへと変化した。ゲルの構造を予測するために、実測のVCDスペクトルを理論計算と比較した。この結果から、RR-CF<sub>7</sub>のつくるゲルの安定状態ではパーフルオロ基は右巻きらせんを巻いていると決定できた。過渡的状态では分子内水素結合をつくりその後、安定

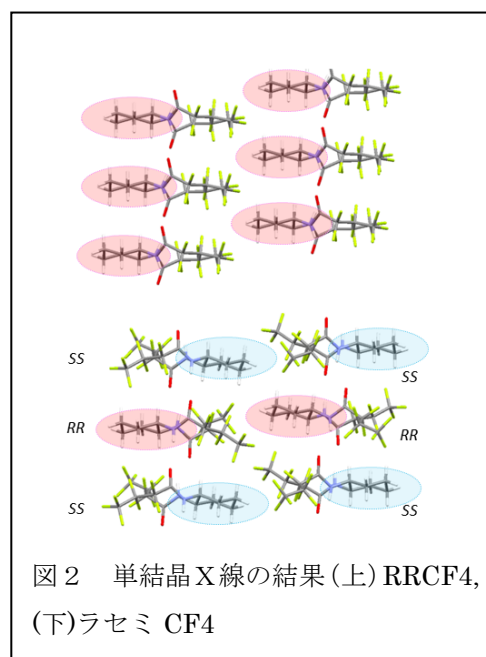


図2 単結晶 X線の結果(上) RRCF<sub>4</sub>, (下)ラセミ CF<sub>4</sub>

構造へと変化してゆくと推定した。*RR*体においては、パーフルオロアルキル基のらせんの向きは右巻きであり、*N-H*と*C-O*がシクロヘキシル基の面に対して反対方向を向いて、ゲル化剤分子は右まわりのらせんを巻いて会合していることを推定した。繊維状ゲルの構造として、ゲル化剤分子が2本鎖の分子間水素結合の連結した集合構造を推定した。またフッ化ベンゼンからなるゲルではテープ状フィブリルを形成しており、このゲルでは分子内水素結合と分子間水素結合とによる1本鎖でつながっている構造を予測した。

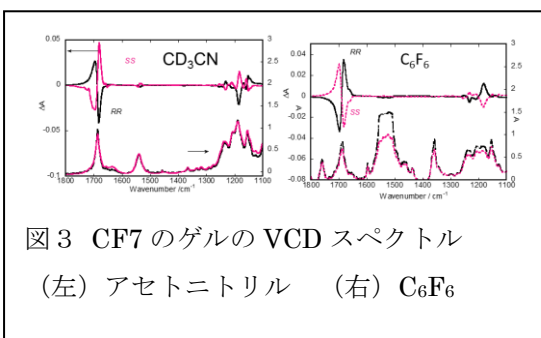


図3 CF7のゲルのVCDスペクトル  
(左) アセトニトリル (右) C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>

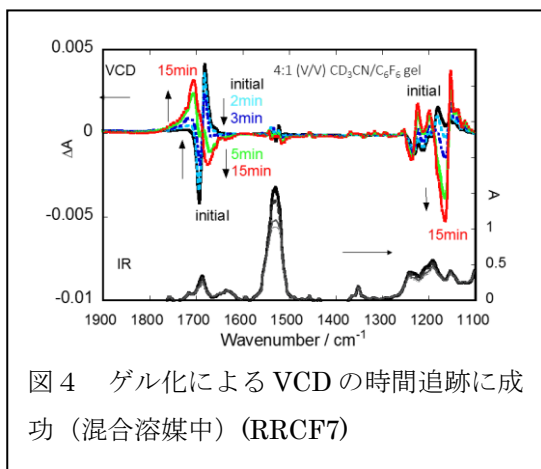


図4 ゲル化によるVCDの時間追跡に成功 (混合溶媒中) (RRCF7)

次にパーフルオロ基をもつジアミノシクロヘキサン系低分子量ゲル化剤 (CF7) とアルキル基 (CH7) をもつ2成分系のキラルゲルに対してVCD法を適用した。2種のゲル化剤を用いることによるゲル化速度と熱力学的安定性への影響を検討した。特に、ゲル化剤のキラリティの影響 (立体化学的効果) に着目した。VCD法の特徴として、2種のゲル化剤分子の特性吸収であるC=O伸縮振動ピークを別々に観測・追跡できるという点があ

る。その結果、擬似キラル対においては、アセトニトリル中でCF7のゲル化速度が遅く、このC=O伸縮のVCD強度が時間に伴い増大する、一方、CH7のシグナルは時間変化なく同じ大きさを保つことを観測した。SEMの時間変化から、先にCH7がゲル化をし、その後にCF7がゲルになる様子を観測することができた (図5)。これに対して、擬似ラセミ対の場合には、速やかに均一なゲル化が進むことを観測した。このことはそれぞれのゲル化剤が単独に存在する場合は両者ともゲル化能は示さず結晶化が起こってしまうことと対比される。

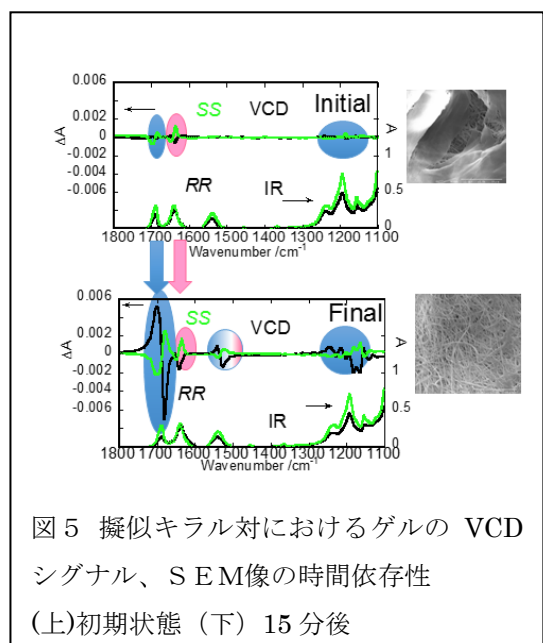


図5 擬似キラル対におけるゲルのVCDシグナル、SEM像の時間依存性  
(上)初期状態 (下) 15分後

### (3) ゲル化剤の2次元界面での挙動

階層的にゲル化過程を追跡するために、ゲ

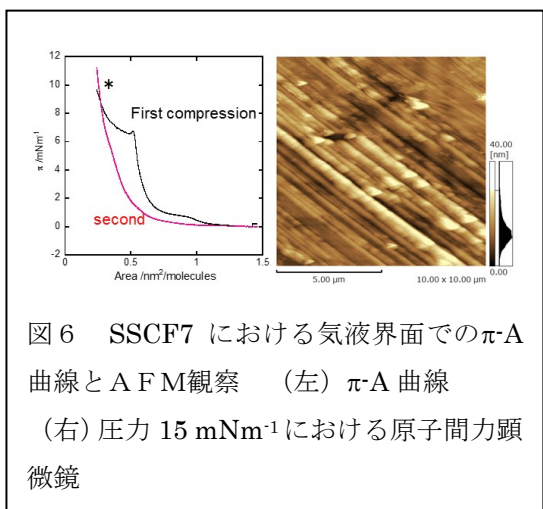


図6 SDCF7における気液界面でのπ-A曲線とAFM観察 (左) π-A曲線  
(右) 圧力 15 mNm<sup>-1</sup>における原子間力顕微鏡

ル化剤が 2 次元的に制限された条件下でどのような会合を示すかについて調べ、3 次元的なゲルと比較することをめざした。そのために、CF7 の LB 膜を製造し、表面分子面積の関係を調べた。気液界面において、 $\pi$ -A 曲線はキラル CF7 においては、一度圧縮後に広げた場合には異なる曲線となり、不可逆性を示した (図 6)。膜の表面構造を AFM によって観察した。キラル CF7 においては、AFM 観測から、2 次元上でも、ヘリカル構造のロッドを観測した。このように 2 次元膜に観察から、階層的なゲル化過程を明らかにした。また、2 次元膜においてもキラルとラセミ体の場合に凝集形態が大きく異なることがわかった。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 39 件)

- (1) Stereochemical Effects on Dynamics in Two-component Systems of Gelators with Perfluoroalkyl and Alkyl Chains as Revealed by Vibrational Circular Dichroism, Hisako Sato\*, Tomoko Yajima and Akihiko Yamagishi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20, 3210-3215 (2018), DOI: 10.1039/C7CP06264H (査読有).
  - (2) Two-dimensional Arrays of Molecular Rods as a Precursor of Gel Fibrils, Akihiko Yamagishi, Kenji Tamura, Tomoko Yajima and Hisako Sato\*, *Chem. Lett.*, 46, 1679-1682 (2017), <https://doi.org/10.1246/cl.170774> (査読有).
  - (3) Construction of Chiral Polar Crystals from Achiral Molecules by Stacking Control of Hydrogen-bonded Layers Using Type II Halogen Bonds, Toshiyuki Sasaki, Yoko Ida, Ichiro Hisaki, Seiji Tsuzuki, Norimitsu Tohna, Gerard Coquerel, Hisako Sato and Mikiji Miyata, *Crystal Growth & Design*, 16, 1626-1635 (2016), DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01724 (査読有).
  - (4) Helical Inversion of Gel Fibrils by Elongation of Perfluoroalkyl Chains as Studied by Vibrational Circular Dichroism. Hisako Sato\*, Tomoko Yajima and Akihiko Yamagishi, *Chirality*, 28, 361-364 (2016), DOI:10.1002/chir.22592 (査読有).
  - (5) Perfluorinated Gelators for Solidifying Fluorous Solvents: Effects of Chain Length and Molecular Chirality, Tomoko Yajima\*, Erika Tabuchi, Emiko Nogami, Akihiko Yamagishi and Hisako Sato\*, *RSC Advances*, 5, 80542-80547 (2015), DOI: 10.1039/C5RA12656H (査読有).
  - (6) Chiroptical Studies on Supramolecular Chirality of Molecular Aggregates, Hisako Sato\*, Tomoko Yajima and Akihiko Yamagishi, *Chirality*, 27, 659-666 (2015), DOI:10.1002/chir.22482 (査読有).
  - (7) An Intermediate State in Gelation as Revealed by Vibrational Circular Dichroism Spectroscopy, Hisako Sato\*, Tomoko Yajima and Akihiko Yamagishi, *RSC Advances*, 4, 25867-25870 (2014), DOI: 10.1039/C4RA02526A (査読有).
- 〔学会発表〕 (計 137 件)
- (1) 日本化学会第 98 春季年会(2018) 2018 年 3 月 20-23 日 日本大学理工学部船橋キャンパス (千葉) 振動円二色性分光法による固体表面における不斉識別機構の解明  
佐藤久子・瀧本和誉・山岸皓彦
  - (2) 日本化学会第 98 春季年会(2018) 2018 年 3 月 20-23 日 日本大学理工学部船橋キャンパス (千葉) ペルフルオロアルキル鎖とフェニル基を有する低分子ゲル化剤の合成と物性評価 叶野花菜子・佐藤久子・山岸皓彦・矢島知子
  - (3) 日本化学会第 98 春季年会(2018) 2018 年 3 月 20-23 日 日本大学理工学部船橋キャンパス (千葉) パーフルオロ基をもつゲル化剤の 2 次元膜挙動 山岸皓彦・矢島知子・田村堅志・佐藤久子
  - (4) 第 66 回高分子討論会 2017 年 9 月 20-22 日 愛媛大学 城北キャンパス (松山) フェニル基を有する含フッ素化合物の合成と超分子ゲルの形成 叶野花菜子・佐藤久子・山岸皓彦・矢島知子
  - (5) 第 20 回液晶化学研究会シンポジウム 東京大学山上会館 会期 2016 年 7 月 4-5 日, パーフルオロアルキル基とアルキル基を有する低分子キラルゲル化剤 近藤瑛里・矢島知子・山岸皓彦・佐藤久子
  - (6) 日本化学会 第 97 回春季年会 慶応義塾大学日吉キャンパス 2017 年 3 月 16-19 日, パーフルオロ基をもつゲル化剤の単分子膜の性質 山岸皓彦・矢島知子・田村堅志・佐藤久子
  - (7) 招待講演: フルオラス科学研究会第 9 回シンポジウム 2016 年 10 月 7 日 (名古屋大学) フルオラスキラルゲル化剤の合成と物性: ペルフルオロアルキル基による配列制御 矢島知子

- (8) Invited: 6<sup>th</sup> Korea-Japan-China Joint Seminar on Fluorine Chemistry 2016 年 9 月 8-9 日 (韓国 (Changwon) Photoinduced perfluoroalkylation of acenens, Tomoko Yajima)
- (9) MCASIA2016 (2016/4/20-22), Osaka An Evidence for Effects of Elongation of Perfluoroalky Chains on Gelation by Means of Vibrational Circular Dichroism H. Sato, T. Yajima, A. Yamagishi
- (10) 日本化学会第 96 春季年会 (2016 年 3 月, 京田辺)  
短鎖パーフルオロアルキル鎖およびアルキル鎖を有する低分子量ゲル化剤の合成とその物性 近藤瑛里, 佐藤久子, 山岸皓彦, 矢島知子
- (11) 日本化学会第 96 春季年会 (2016 年 3 月, 京田辺)  
振動円二色性分光法を用いたパーフルオロ基をもつゲル構造の研究 佐藤久子, 矢島知子, 山岸皓彦
- (12) モレキュラーキラリティ 2015 (2015 年 6 月, 東京)  
ゲル化におけるアルキル基とパーフルオロ基の協同効果: 振動円二色性分光法の応用 佐藤久子, 佐々木美香, 矢島知子, 山岸皓彦
- (13) 第 38 回フッ素化学討論会 (2015 年 9 月, 東京)  
短鎖のパーフルオロアルキル鎖とアルキル鎖を有するキラルゲル化剤の合成と物性 近藤瑛里, 佐藤久子, 山岸皓彦, 矢島知子
- (14) 第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015 (2015 年 10 月, 東京)  
パーフルオロアルキル鎖を有する低分子量キラルゲル化剤の合成とその物性 近藤瑛里, 佐藤久子, 山岸皓彦, 矢島知子
- (15) 第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015 (2015 年 10 月, 東京)  
エチレンパーフルオロアルキル基を有するキラルゲル化剤の合成とその物性 田淵恵里香, 矢島知子, 佐藤久子, 山岸皓彦
- (16) CD2015 (2015 年 9 月, 札幌. 15th International Conference on Chiroptical Spectroscopy)  
VCD Application for Perfluorinated Gel Formation Mechanism. H. Sato, M. Sasaki, E. Tabuchi, E. Nogami, T. Yajima, A. Yamagishi
- (17) 第 95 回日本化学会春季年会 日大船橋 2015/3/26-29  
振動円二色性分光法を用いたゲル形成過程の解析 佐藤久子, 矢島知子, 山岸皓彦
- (18) 第 95 回日本化学会春季年会 日大船橋 2015/3/26-29  
エチレンパーフルオロアルキル基を有する含フッ素キラルゲル化剤の合成とその物性 田淵恵里香, 佐藤久子, 矢島知子, 山岸皓彦
- (19) 第 95 回日本化学会春季年会 日大船橋 2015/3/26-29  
キラル体およびラセミ体の含フッ素ゲル化剤のゲル化能と分子配列 野上栄美子, 矢島知子, 佐藤久子, 山岸皓彦
- (20) フッ素化学セミナー 大阪 2014/10/29  
招待講演 パーフルオロ鎖の自発的らせんに着目したゲル形成過程の解明の試み: 振動円二色性分光法の応用 佐藤久子
- (21) Symposium on Molecular Chirality 2014 MC2014 仙台国際センター 2014/6/6-7  
振動円二色性分光法のパーフルオロアルキル基ゲルへの応用 佐藤久子, 野上栄美子, 矢島知子, 山岸皓彦
- [図書] (計 2 件)
- (1) 低分子ゲルの開発と応用、シーエムシー出版 (2016 年 5 月)  
第 5 章 振動円二色性分光法によるゲル形成過程の解析、pp45-51  
佐藤久子, 矢島知子
- [産業財産権]
- 出願状況 (計 3 件)  
○取得状況 (計 2 件)
- [その他]
- ホームページ等
- (1) ホームページ等  
愛媛大学教育研究者要覧  
<http://yoran.office.ehime-u.ac.jp/profile/ja.fb2f237dd556c9a760392a0d922b9077.html>  
<http://chem.sci.ehime-u.ac.jp/~comchem1/>
6. 研究組織
- (1) 研究代表者  
佐藤 久子 (SATO Hisako)  
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号: 20500359
- (2) 研究分担者  
矢島 知子 (YAJIMA Tomoko)  
お茶の水女子大学・基幹研究院・准教授  
研究者番号: 10302994