

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810072

研究課題名(和文) 超分子光造形による4Dマテリアルの創製

研究課題名(英文) Supramolecular Photolithography for the development of 4D Materials

研究代表者

西藪 隆平(Nishiyabu, Ryuhei)

首都大学東京・都市環境科学研究科・助教

研究者番号：00432865

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本実験では、溶液に集光レーザーを照射したときに、その焦点で光と物質との相互作用にもとづいて溶質分子が集合することを実証し、遠隔操作で溶液中の任意の位置に分子集合体を出現させることのできるボトムアップアプローチにもとづく新しい材料製造方法を提案した。
疎水性のペリレン色素骨格に水溶液中での分子集合を導くための親水性オリゴエーテル鎖を導入した分子を合成した。1056nmの波長をもつネオジム・ヤグレーザーを集光し、当該色素の水溶液に照射したところ、分子集合体と予想される構造体の形成が確認され、当該手法が遠隔操作すなわち溶液中の任意の時空間で分子集合体を製造できる手法となりうるということがわかった。

研究成果の概要(英文)：A new bottom-up approach allowing the construction of materials in solution by remote control has been developed using a focused laser beam to induce formation of molecular assemblies at the focal point.
An amphiphilic perylene dye was synthesized by introducing hydrophilic oligo ether chains into the perylene moiety. Irradiation of a focused Nd-YAG laser beam with 1056 nm to an aqueous solution of the synthesized dye led to formation of an architecture at the focal point, indicating the presented method could be applicable to a method for the construction of materials in solution by remote control.

研究分野：超分子化学

キーワード：超分子化学 自己組織化

1. 研究開始当初の背景

分子の自己組織化を制御しながら材料を組み上げていく分子組織化技術は、省エネルギーで低環境負荷な材料製造法を提供するだけでなく、分子レベルで機能特性が制御された材料を導く。

超分子化学は、分子間相互作用を制御することで所望の分子集合体の形成を導く学理であり、ボトムアップ型の材料製造技術の開発に有用な方法論を数多く提案する。しかしながら、医療材料や太陽電池、触媒材料の高度化に対する要求の高まりは、従来の材料を凌駕する機能の発現を導くための分子組織化技術の開発を期待する。

分子組織化技術の高度化に資する取り組みとして、リソグラフィ等のトップダウンプロセスとの統合にもとづくナノメートルスケールの機能システムの構築が進められており、分子レベルからナノメートルレベルに至る階層的な構造制御にもとづいた材料の高機能化が検討されている。また、非平衡熱力学系が生み出す散逸過程の超分子系への適用が、創発的な機能特性を導く分子組織化技術として検討されている。これらの多くは、分子組織体の「かたち」を制御することで所望の材料機能を導こうとする取り組みである。しかしながら、究極の機能材料である生命体では、必要なときに必要な場所で分子組織体が構築され、その機能が発現されることで、複雑な生命活動が維持されている。このことは、分子組織化を時空間制御する技術の開発が革新的な機能材料を導くことを示唆している。

2. 研究の目的

本研究では材料としての分子集合体を遠隔操作で製造できる新しい手法の開発を試みた。すなわち、溶質分子を含む溶液に集光レーザーを照射したときに、光と溶質との相互作用にもとづいて溶質分子がその焦点で集合することを実証することで、任意の時空間で分子組織化を制御できる超分子組織体「4Dマテリアル」の構築をおこなう。

3. 研究の方法

(1) 溶質分子の合成：集光したレーザーを溶液に照射することで、その焦点において分子集合体の形成を導くことができる溶質分子に要求される性質として、会合特性が挙げられた。さらに、本実験では波長 1056 nm のネオジム・ヤグレーザーが使用され、当該波長に吸収を持たない水が溶媒として用いられることが想定された。すなわち、水中で会合特性を示す化合物が標的分子となった。具体的には、分子間での π - π 相互作用にもとづく分子会合が期待されるペリレン色素骨格が採用された。水中で分子集合体の形成を導くため、親水性のオリゴエーテル鎖をペリレン骨格に導入することで両親媒性の付与がおこなわれた (図 1)。

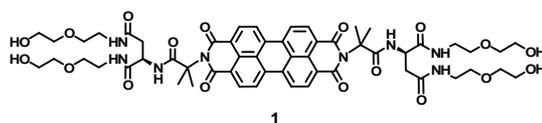


図 1 集光レーザーで分子会合できる分子の構造。

(2) 超分子光造形実験：両親媒性ペリレン色素の水溶液を調製し、ネオジム・ヤグレーザーを搭載した光ピンセット装置で集光レーザーを照射し、搭載の顕微鏡システムでレーザーの焦点を観察することで分子集合体の形成を検証した。

4. 研究成果

(1) 溶質分子の合成

目的の両親媒性ペリレン誘導体 1 が図 2 の合成スキームに従っておこなわれた。

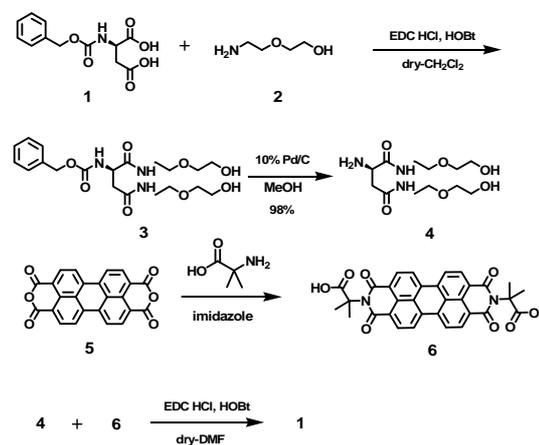


図 2. 化合物 1 の合成経路。

化合物 3 の合成

窒素雰囲気下、*N*-Carbobenzyloxy-L-aspartic Acid (1.1 g, 4.0 mmol), EDCI·HCl (1.6 g, 8.4 mmol), HOBT (1.1 g, 8.4 mmol) の dry-CH₂Cl₂ (30 mL) 溶液を氷水浴で 1 h 攪拌した。冷やした攪拌溶液に 2-(2-aminoethoxy)ethanol (0.88 g, 8.4 mmol) の dry-CH₂Cl₂ (30 mL) 溶液をシリンジでゆっくり滴下した。反応液を室温に戻し 16 h 攪拌した。反応終了後、溶媒を濃縮し、透明の粘性液体を得た (4.9 g)。その液体から目的物をカラムクロマトグラフィー (順相シリカ、クロロホルム：メタノール = 20 : 1 → 10 : 1) によって分離した。目的物を含むフラクションを減圧留去、真空乾燥し、透明の粘性液体として化合物 3 を得た (収量：1.4 g, 収率：79%)。

化合物 4 の合成

化合物 3 (1.4 g, 3.15 mmol) のメタノール (20 mL) 溶液を窒素雰囲気下にした後、10% Pd/C (0.34 g) を加え、壁面をメタノール (5 mL) で洗い流した。混合液を水素置換した後、24 h 攪拌した。Pd/C はセライト濾過によって取り除き、メタノールで十分に洗浄した。分取した濾液を濃縮し、黄色粘性液体を得た。得られた固体にジエチルエーテルを加えて

洗浄することで化合物 4 を得た(収量:0.95 g, 収率:98%)。

化合物 6 の合成

窒素雰囲気下, 化合物 5 (0.79 g, 2.0 mmol), 2-methylalanine (0.45 g, 4.4 mmol), imidazole (10 g) を 100 mL 二口ナスフラスコに加えて, 16 h, 140 °C で攪拌した。その後, 90 °C に冷やし, 水 (10 mL) 加え, 徐々に室温に戻した。反応せずに残った原料を濾過により取り除いた。暗紫色の濾液に 2N HCl aq. (84 mL) を少しずつ加え, pH を 2 に調整し, 得られた沈殿物を吸引濾過によって集めた。濾液が中性になるまで, 残渣を水で洗浄し, 得られた暗紫色固体を真空乾燥することで化合物 6 を得た (収量:1.1 g, 収率:95%)。

化合物 1 の合成

窒素雰囲気下, 化合物 6 (99 mg, 0.18 mmol), EDC·HCl (98 mg, 0.51 mmol), HOBt (74 mg, 0.55 mmol) の dry-DMF (55 mL) 溶液を 1 h, 0 °C で攪拌した。その懸濁溶液に化合物 4 (152 mg, 0.49 mmol) の dry-DMF (15 mL) 溶液を滴下により加えて, 室温で 17 h 攪拌した。反応溶媒を減圧留去により除き, 得られた混合物をメタノール-ジエチルエーテルで 2 度再沈殿し, 暗紫色固体を得た。目的物をカラムクロマトグラフィー(順相シリカ, クロロホルム:メタノール=100:20)によって分離した。フラクションを濃縮し, 得られた暗紫色固体をメタノールで洗浄することで化合物 1 を得た (収量:117.2 mg, 収率:58%)。

(2) 超分子光造形実験

合成された両親媒性ペリレン誘導体 1 の水溶液を調製し, ネオジム・ヤグレーザーを搭載した光ピンセット装置で集光レーザーを照射し, 搭載の顕微鏡システムでレーザーの焦点を観察した。その結果, レーザーの照射に伴って, その焦点付近にマイクロメートルサイズの構造体が出現し(図 3), レーザーが化合物 1 の会合を誘起したことが予想された。以上の結果から, 任意の時空間で分子組織化を制御できる超分子組織体「4D マテリアル」の構築の達成が示唆され, この結果にもとづいた集光レーザーを用いた遠隔操作で材料を製造できる新しい材料製造法の開発が期待される。

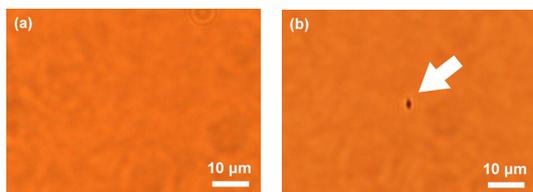


図 3. 合成された両親媒性ペリレン誘導体 (1) の構造と集光レーザー照射前 (a) と照射後 (b) における水溶液の光学顕微鏡写真。図中の矢印はレーザーの焦点位置を示している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 11 件)

Quantitative analysis of the modeled ATP hydrolysis in water by a colorimetric sensor array, Tsuyoshi Minami, Fereshteh Emamia, Ryuhei Nishiyabu, Yuji Kubo and Pavel Anzenbacher, Jr., *Chem. Commun.*, 2016, accepted. DOI: 10.1039/C6CC02923J (査読有)

2,3-Naphtho-fused BODIPYs as near-infrared absorbing dyes, Sho Yamazawa, Mika Nakashima, Yukie Suda, Ryuhei Nishiyabu, and Yuji Kubo, *J. Org. Chem.*, 2016, 81, 1310-1315. DOI: 10.1021/acs.joc.5b02720 (査読有)

Multi-thiophene-substituted NIR boron-dibenzopyrromethene dyes: synthesis and their spectral properties, Yukie Suda, Ryuhei Nishiyabu and Yuji Kubo, *Tetrahedron*, 2015, 71, 4174-4182. DOI: 10.1016/j.tet.2015.04.094 (査読有)

Hierarchical supramolecules and organization using boronic acids building blocks, Yuji Kubo, Ryuhei Nishiyabu and Tony D. James, *Chem. Commun.*, 2015, 51, 2015-2020. DOI: 10.1039/C4CC07712A (査読有)

Thermo-responsive white-light emission based on tetraphenylethylene- and rhodamine B-containing boronate nanoparticles, Ayumi Ozawa, Ai Shimizu, Ryuhei Nishiyabu and Yuji Kubo, *Chem. Commun.*, 2015, 51, 118-121. DOI: 10.1039/C4CC07405J (査読有)

Synthesis of a boronated boron-dibenzopyrromethene dye enabling the visual detection of H₂O₂ vapor, Asaki Matsumoto, Ryuhei Nishiyabu and Yuji Kubo, *RSC Adv.*, 2014, 4, 37973-37978. DOI: 10.1039/C4RA06061J (査読有)

A boronate hydrogel film containing organized two-component dyes as a multicolor fluorescent sensor for heavy metal ions in water, Ryuhei Nishiyabu, Shiho Ushikubo, Yuka Kamiya and Yuji Kubo, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 15846-15852. DOI: 10.1039/C4TA03268C (査読有)

Intramolecular indicator displacement assay for anions: supramolecular sensor for glyphosate, Tsuyoshi Minami, Yuanli Liu, Ali Akdeniz, Petr Koutnik, Nina A. Esipenko, Ryuhei Nishiyabu, Yuji Kubo, and Pavel Anzenbacher, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 11396-11401. DOI: 10.1021/ja504535q (査読有)

Boronate microparticle-supported nano-palladium and nano-gold catalysts for chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde in environmentally preferable solvent, Seika Fujiwara, Naoto

Takanashi, Ryuhei Nishiyabu, and Yuji Kubo, *Green Chem.*, 2014, 16, 3230-3236. DOI: 10.1039/C4GC00383G (査読有)

Nanospherical aggregation of isothiuronium-terminated amphiphilic polythiophene: Preparation and vapor-phase detection of volatile organic compounds, Shunsuke Ozawa, Ryuhei Nishiyabu, and Yuji Kubo, *J. Nanosci. Nanotech.*, 2014, 14, 6624-6631. DOI: 10.1166/jnn.2014.9343 (査読有)

Boron-dibenzopyrromethene-based organic dyes for application in dye-sensitized solar cells, Yuji Kubo, Daichi Eguchi, Asaki Matsumoto, Ryuhei Nishiyabu, Hidenori Yakushiji, Koichiro Shigaki, and Masayoshi Kaneko, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 5204-5211. DOI: 10.1039/C3TA15340A (査読有)

[学会発表](計25件)

2,3-ナフト縮合型 BODIPY の合成と性質, 中島美香・山澤 翔・西藪隆平・久保由治, 3D4-48, 日本化学会第 96 春季年会(2016), 同志社大学, 京田辺キャンパス, 京都, 京田辺市多々羅都谷, 2016 年 3 月 26 日

色素グラフト型ポロネートゲルにおけるフォトン・アップコンバージョン特性, 松本寛人・薩埵雄介・西藪隆平・久保由治, 2B8-35, 日本化学会第 96 春季年会(2016), 同志社大学, 京田辺キャンパス, 京都, 京田辺市多々羅都谷, 2016 年 3 月 25 日

薩た雄介・松本寛人・西藪隆平・Tony D. James・久保由治, 2,3,1-ベンゾジアザポリン型アニオンセンサーの合成, 1F4-13, 日本化学会第 96 春季年会(2016), 同志社大学, 京田辺キャンパス, 京都, 京田辺市多々羅都谷, 2016 年 3 月 24 日

AIE 特性を持つポロネートナノ粒子の調製と白色発光型ナノサーモメーターへの応用, 小澤歩未・西藪隆平・久保由治, O-05, 第 42 回有機典型元素化学討論会, 名古屋大学, 東山キャンパス, 愛知, 名古屋市千種区不老町, 2015 年 12 月 3 日

重原子を有する近赤外線吸収色素の合成, 山澤 翔・西藪隆平・久保由治, 2P040, 第 26 回基礎有機化学討論会, 愛媛大学・松山大学, 愛媛, 松山市道後樋又, 2015 年 9 月 25 日

光誘起水分解反応のための光増感剤/触媒ハイブリッド, ムリヤーナ ヤン・西藪隆平・久保由治・石井和之・スピッチャレオーネ, 2C04, 第 26 回基礎有機化学討論会, 愛媛大学・松山大学, 愛媛, 松山市道後樋又, 2015 年 9 月 25 日

マルチチエニル基置換ジベンゾ-BODIPY 系近赤外線吸収色素の合成と性質, 須田優紀江・浅羽拓郎・西藪隆平・久保由治, 1P010, 第 26 回基礎有機化学討論会, 愛

媛大学・松山大学, 愛媛, 松山市道後樋又, 2015 年 9 月 24 日

アップコンバージョン特性を有するポロネートゲルの調製, 松本寛人・神谷夕夏・西藪隆平・嶋田哲也・高木慎介・久保由治, B-03, 第 13 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 東北大学, 川内北キャンパス, 宮城, 仙台市青葉区川内, 2015 年 6 月 6 日

ポロネートゲル中におけるアップコンバージョン特性の評価, 松本寛人・神谷夕夏・善積貴也・西藪隆平・久保由治, 4C1-06, 日本化学会第 95 春季年会(2015), 日本大学船橋キャンパス, 千葉, 船橋市習志野台, 2015 年 3 月 29 日

ルテニウム担持型ポロネートナノ粒子を触媒利用したレブリン酸の水素化反応, 柿崎大樹・藤原成香・西藪隆平・久保由治・古後真紀子・萬ヶ谷康弘, 4D3-08, 日本化学会第 95 春季年会(2015), 日本大学船橋キャンパス, 千葉, 船橋市習志野台, 2015 年 3 月 29 日

自己組織化ポロネートヒドロゲルの疎水化とその色素吸着特性, 西藪隆平・小川雄大・久保由治, 3C1-49, 日本化学会第 95 春季年会(2015), 日本大学船橋キャンパス, 千葉, 船橋市習志野台, 2015 年 3 月 28 日

近赤外光吸収特性を有するポロンジナフトピロメテン系色素の合成, 山澤翔・浅羽拓郎・須田優紀江・西藪隆平・久保由治, 3D3-02, 日本化学会第 95 春季年会(2015), 日本大学船橋キャンパス, 千葉, 船橋市習志野台, 2015 年 03 月 28 日

自己集合性アントラセンイミド誘導体の合成とその性質, 飯塚俊介・齋藤智紀・西藪隆平・久保由治, 3C1-51, 日本化学会第 95 春季年会(2015), 日本大学船橋キャンパス, 千葉, 船橋市習志野台, 2015 年 3 月 28 日

アニオン応答型アセンイミド集合体の構築, 齋藤智紀・飯塚俊介・西藪隆平・久保由治, 3D3-34, 日本化学会第 95 春季年会(2015), 日本大学船橋キャンパス, 千葉, 船橋市習志野台, 2015 年 3 月 28 日

光学活性酒石酸から誘導される AIE ポロネートエステル会合体の性質, 中本昇吾・小澤歩未・藤原成香・西藪隆平・久保由治, 3D3-35, 日本化学会第 95 春季年会(2015), 日本大学船橋キャンパス, 千葉, 船橋市習志野台, 2015 年 3 月 28 日

熱応答性を示す白色発光型ポロネートエステル粒子の調製, 小澤歩未・清水 藍・西藪隆平・久保由治, 3C1-43, 日本化学会第 95 春季年会(2015), 日本大学船橋キャンパス, 千葉, 船橋市習志野台, 2015 年 3 月 28 日

マルチチエニル基導入型ポロンジベンゾピロメテン系色素の合成と性質, 須田優紀江・西藪隆平・久保由治, O-116, 第 41

回有機典型元素化学討論会，宇部市文化
会館文化ホール，山口，宇部市文化会館
文化ホール，2014年11月27日

Chemically Tailorable Boronate Platforms for
Developing Multi-Color Emissive
Chemosensors in Water, Ryuhei Nishiyabu ·
Yuji Kubo, O-35, 4th International
Conference on Molecular Sensors and
Molecular Logic Gates (MSMLG2014), East
China University of Science and Technology,
Xuhui, Shanghai (China), November 11th,
2014

ボロン酸エステルポリマーの階層的自己
組織化を利用した白色発光ケモセンサー，
西藪隆平・杉野康行・久保由治，2S07，
第63回高分子討論会，長崎大学文教キャン
パス，長崎，長崎市文教町，2014年9
月25日

ポリビニルアルコールをマトリックスに
するポロネートヒドロゲルの調製とマル
チカラー発光ケモセンサーへの展開，西
藪隆平・牛久保志穂・神谷夕夏・久保由
治，1W07，第63回高分子討論会，長崎
大学文教キャンパス，長崎，長崎市文教
町，2014年9月24日

21 過酸化水素を可視化検出できるボロンジ
ベンゾピロメテン系色素の合成，松本亜
早希・西藪隆平・久保由治，2P163，第25
回基礎有機化学討論会，東北大学川内北
キャンパス，宮城，仙台市青葉区川内，
2014年9月8日

22 テトラフェニルエテンを有するボロン酸
エステル体の合成と発光性自己集合挙動，
小澤歩未・清水 藍・西藪隆平・久保由治，
2A01，第25回基礎有機化学討論会，東北
大学川内北キャンパス，宮城，仙台市青
葉区川内，2014年9月8日

23 Pd 担持型ボロン酸エステル型自己集合粒
子の調製とグリーン触媒機能，藤原成
香・西藪隆平・久保由治，1P016，第25
回基礎有機化学討論会，東北大学川内北
キャンパス，宮城，仙台市青葉区川内，
2014年9月7日

24 水分散性ポロネートマイクロ粒子の表面
機能化，藤原成香・杉野康行・西藪隆平・
久保由治，A-15，第12回ホスト・ゲスト
化学シンポジウム，東京工業大学大岡山
キャンパス，東京，目黒区大岡山，2014
年6月1日

25 AIE 型ポロネートナノ粒子の調製とその
性質，小澤歩未・杉野康行・西藪隆平・
久保由治，1P-12，第12回ホスト・ゲスト
化学シンポジウム，東京工業大学大岡
山キャンパス，東京，目黒区大岡山，2014
年5月31日

〔図書〕(計1件)

Boronate microparticles: preparation,
characterisation, and functionalization, Y.
Kubo, R. Nishiyabu, Boron; Sensing,

Synthesis and Supramolecular Self-Assembly,
Monograph in Supramolecular Chemistry, M.
Li, J. S. Fossey, T. D. James (Eds), The Royal
Society of Chemistry, Cambridge, 2016, p.p.
361-388.

〔産業財産権〕

出願状況(計2件)

名称：新規な有機化合物およびその利用
発明者：久保由治・西藪隆平・井内俊文・山
本達也・池田征明・薬師寺秀典
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2015-046310
出願年月日：2015年3月9日
国内外の別：国内

名称：ボロン酸エステル型高分子を担体とす
る触媒及びそれを用いた -バレロラクトン
等の製造
発明者：久保由治・西藪隆平・萬ヶ谷康弘
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2015-041342
出願年月日：2015年3月3日
国内外の別：国内

取得状況(計1件)

名称：高分子ゲル、その製造方法、水浄化処
理剤及び水浄化処理方法
発明者：久保由治・西藪隆平
権利者：同上
種類：特許
番号：特許第 5489921 号(P5489921)
取得年月日：2014年5月14日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.comp.tmu.ac.jp/kubolab/kubolabtop.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西藪 隆平 (Nishiyabu, Ryuhei)

首都大学東京・都市環境科学研究科・助教

研究者番号：00432865