

機関番号：13301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20550185

研究課題名（和文） 分子カプセルを利用した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 sustained by encapsulation of calixarenes 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

研究成果の概要（和文）：両親媒性の環状化合物を合成し、その凝集状態に及ぼす分子構造の影響とその化合物を用いた分子カプセルの形成について検討した。その結果、分子中のアルキル鎖の長さを変えることで親水性と疎水性のバランスが変化し凝集状態が変化すること、および、分子カプセル形成には最適のアルキル鎖の長さがあることを解明した。さらに、液晶状態を利用して分子カプセルを規則的に配列させる方法について検討した結果、液晶分子と汎用の高分子を溶液中で混合した後溶媒を除去することで液晶構造を固定化することが可能となり、分子カプセルに液晶性をもたせることで分子カプセルの規則的な配列を制御できることを見出した。

研究成果の概要（英文）：Amphiphilic calix[4]resorcinarene (*ampCR*) was prepared from resorcinol and aldehydes with alkyl chain under acidic conditions. *AmpCR* will be building blocks of some designer molecular capsules. The assembly and encapsulation of *ampCR* were investigated. The *ampCR* with decyl side chains showed sol-gel transition in diethylene glycol (DEG) by elevating and cooling the solution. The aggregation behavior of *ampCR* depended on the length of side chain. By the way, liquid crystalline molecules form regular assembly and orientation. The self-assembly of capsules obtained from *ampCR* will be controlled by liquid crystalline interactions, if the capsules are rigid and have rod-like shape. The liquid crystalline properties of capsules will be investigated to achieve regular orientation of capsules obtained from *ampCR* in the next step.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| 2008 年度 | 2,500,000 | 750,000 | 3,250,000 |
| 2009 年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 2010 年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,900,000 | 1,170,000 | 5,070,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：環状化合物、凝集状態制御、ゾルーゲル転移、水素結合、ネットワーク構造

1. 研究開始当初の背景

フェノールの環状オリゴマーであるカリックスアレーンは、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-ゲスト相互作用を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。最近申請

者らは、これら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ー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 π 共役高分子やカーボンナノチューブを被覆した、環状分子の超分子の創製を行ってきた。これらは、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。環状分子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、分子認識を環状分子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、これまでの環状分子による分子認識の研究とは、一線を画す画期的な研究であるといえる。今回、環状分子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ーン (*ampCR*) の合成を行い、親水性と疎水性をバランスさせることによってカリックスアレーン骨格の凝集状態を変化させることを中心に検討した。

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。

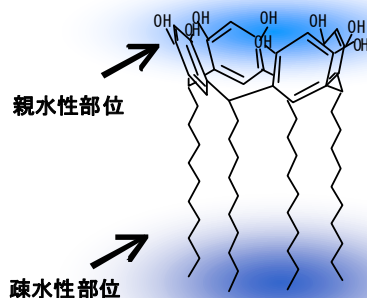
フェノールの環状オリゴマー、カリックスアレーンは、シクロデキストリンやクラウンエーテルにつぐ環状分子としてホスト-ゲストに関する研究が行われている。最近、我々のグループでは、カリックスアレーンをポリマー化して環状骨格部分を凝集させ、その機能性を評価する研究に着手した。これまでの結果、カリックスアレーンをポリマー化することでゲル化を伴いながら環状骨格部分の凝集が起こり、特異

な立体的空間を構築することを確認した。

したがって、環状分子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、カリックスアレー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。

3. 研究の方法

(1) 新規な環状分子の合成



両親媒性環状分子 *ampCR*

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、両親媒性環状分子 *ampCR* を合成することとした。これまでの研究により、これらは、レゾルシノールと長鎖アルデヒドから合成できることを確認している。

(2) 環状分子の自己組織体の合成

ampCR を組織化する方法として、アルコールやアセトンなど水溶性の有機溶媒中に *ampCR* を溶解させながら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。

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、蒸気圧浸透圧計 (VPO) を使い、分子量を測定することで会合状態を詳細に把握した。

4. 研究成果

(1) 環状分子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酸アルデヒドを用いて、6 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。

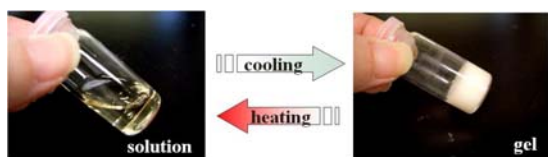


Fig.1. Sol-gel transition of *ampCR* in DEG.

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* がミセルのようにマイ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。

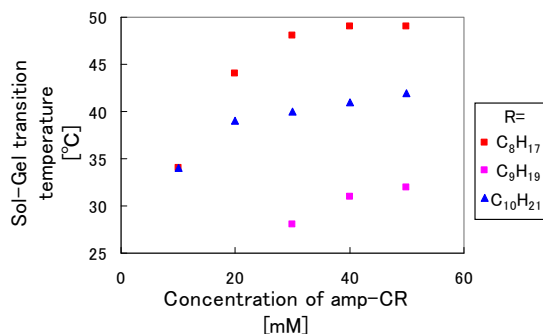


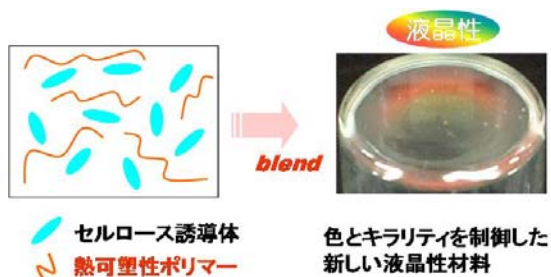
Fig.2. Plots of Sol-Gel transition temperature of *ampCR*/DEG.

(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分子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、両親媒性分子としてセルロース誘導体を用いて、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。

セルロース誘導体として、Hydroxy-

propyl cellulose (HPC) およびそのアセチル誘導体 (APC) を用いた。液晶構造の固定化は、セルロース誘導体と熱可塑性ポリマーをブレンドすることで行った (下図参照)。



今回は、セルロース誘導体として APC を、熱可塑性ポリマーとしてポリ酢酸ビニルを用いることで、相溶性をもつ新しい液晶性材料を調製することができた。

今後は、分子カプセルに液晶性を付与することを試み、これと高分子をブレンドすることで分子カプセルを規則的に配列させた材料の調製を検討する。

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 2 件)

- ① P.Wang, T.Ogoshi, T.Yamagishi, and Y.Nakamoto, Preparation of High-molecular-weight Phenolic Resins by means of a Phase-separation Reaction System, *Chemistry Letters*, 39(2010), 422-423, 査読有
- ② 山岸忠明, 石崎昭彦, 生越友樹, 中本義章, 高田晃彦, 液晶性セルロース誘導体の凝集状態制御について, *高分子論文集*, 67(2010), 705-708, 査読有

[学会発表] (計 10 件)

- ① 佐藤達彦, 生越友樹, 山岸忠明, 環状化合物の凝集状態に及ぼす影響について, 平成22年度日本化学会北陸地区研究発表講演会, 2010年10月15日, 富山大学 (富山市)
- ② 本相憲仁, 生越友樹, 中本義章, 山岸忠明, 勝田盛三朗, 高田晃彦, 液晶性セルロース誘導体を基体とした分離材料の開発について, セルロース学会第17回年次大会, 2010年7月16日, 徳島文理大学 (徳島市)
- ③ 平尾未希, 生越友樹, 山岸忠明, 中本義章, 環状フェノール化合物のポリ

マー化,第58回高分子討論会,2009年9月17日,熊本大学(熊本市)

- ④ 山岸忠明,林陽平,生越友樹,中本義章,液晶性シクロデキストリンの合成と機能,第26回シクロデキストリンシンポジウム,2009年9月10日,栃木県総合文化センター(宇都宮市)
- ⑤ 平尾未希,生越友樹,山岸忠明,中本義章,フェノール系環状化合物のポリマー化,第2回精密ネットワークポリマー若手交流会,2009年3月5日,大阪府工業試験場(大阪市)
- ⑥ 佐藤亮子,生越友樹,山岸忠明,中本義章,フェノール系環状化合物の凝集状態制御,第57回高分子学会北陸支部研究発表会,2008年11月15日,福井大学(福井市)

[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・先導化学研究所・助教
研究者番号: 20254427

(3) 連携研究者

中本 義章 (NAKAMOTO YOSHIAKI)
金沢大学・物質化学系・教授
研究者番号: 20019772
(H20: 研究分担者)