

平成23年 5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～2010

課題番号：21850013

研究課題名（和文） 環状ジスルフィドの自己組織化による分子鎖末端を持たない単分子膜の形成

研究課題名（英文） Formation of a chain-end-free surface on a self-assembled monolayer of a cyclic disulfide

研究代表者

山本 拓矢 (YAMAMOTO TAKUYA)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：30525986

研究成果の概要（和文）：

炭素数 10 および 20 の直鎖状ジチオールをワング樹脂に固定化した後、環化・脱離反応を行い、生成物の SEC 測定を行ったところ、炭素数 10 および 20 の出発物質のいずれから、環状ジスルフィドが生成することが認められた。さらに詳細な解析を行ったところ、炭素数 20 のジチオールからは、主に単量体、二量体、三量体が量体数に応じて収量が減少しながら生成したのに対し、炭素数 10 のものからは単量体を除く二量体以上の生成が確認された。

研究成果の概要（英文）：

Cyclic alkanedisulfides were synthesized from linear alkanedithiols consisting of 10 and 20 carbon atoms using a bromo-Wang resin. The size of the macrocycles was determined by SEC measurements. While an alkanedithiol consisting of 20 carbon atoms mainly produced monomeric, dimeric, and trimeric macrocycles with a decreasing yield as the increasing size of the macrocycle, that of 10 carbon atoms resulted in the formation of only dimeric and higher macrocycles.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能物質化学

キーワード：表面・界面物性、自己組織化、超薄膜、構造・機能材料、トポロジー

1. 研究開始当初の背景

金-チオールの相互作用を利用した自己組織化は、精密かつ高密度に配列した単分子膜を簡便に形成することができ、官能基許容性も高いことから電子工学材料から生態材料まで機能性材料作製法としての様々なアプリケーションが存在する。例えば、金表面

に対しアルカンチオールを用いれば疎水性表面が、ペルフルオロアルキル部位を持つチオールの自己組織化なら超撥水性・撥油性や耐摩耗性、耐薬品性、低摩擦特性、非粘着性などの高機能性の表面が簡単に得られる。しかし、その化学的安定性はプラスチックやフッ素樹脂などの高分子材料には及ばない。こ

これは、末端官能基（ここでは $-\text{CH}_3$ および $-\text{CF}_3$ ）が内部官能基（ $-\text{CH}_2-$ および $-\text{CF}_2-$ ）に比べて活性化されやすいためである。つまり、金-チオールSAMでは、末端官能基がヘッドグループとしてSAM表面を形成しているのに対し、高分子材料では内部官能基の割合が非常に高く、末端官能基はほとんど存在しない。単分子膜という特性を活かし、超薄膜でありながら高分子材料の安定性を持つ表面の構築を目指すには、末端官能基の存在による安定性問題の解決が必要である。

そこで、本研究の目的は、環状分子でSAMを形成することによって、内部官能基で表面を覆い、高分子材料と同等以上の化学的安定性を持つ超薄膜の構築を目指すことである。これは斬新なアイデアをシンプルな手法で実践するものであり、前例のない提案である。

2. 研究の目的

環状高分子は、主鎖末端が存在しないため、同一の組成・分子量であっても「かたち」の違いから直鎖状高分子とは物性が異なることが知られており、新規材料開発の観点から様々な研究が行われている。しかし、実際のところ、トポロジーの違いによる物性差（流体力学的半径比 ($R_{h, \text{cyclic}}/R_{h, \text{linear}}$) はおよそ 0.9、固有粘度比 ($[\eta]_{\text{cyclic}}/[\eta]_{\text{linear}}$) はおよそ 0.7) は現れるものの、溶液状態のままではこの違いを材料分野の応用として展開するのは難しい。そこで、環状および直鎖状分子を基板上に並べることにより、それぞれ「分子鎖末端が全く存在しない表面」、「分子鎖末端のみで構成された表面」を構築するという、二つのトポロジーの違いを最も顕著に反映させる手法を考案した。これが、これまでの研究を基にした本課題の着想であり、トポロジー化学を表面科学へ展開することで新たな研究領域の創成を試みる。

3. 研究の方法

本研究計画を開始するに当たって、予備実験としてSi/Ti基板に蒸着した金薄膜上に12員環の環状アルカンジスルフィドおよび対応する分子鎖長を持つ直鎖状アルカンジスルフィド ($\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{S}-\text{S}-\text{C}_5\text{H}_{11}$) の薄膜を形成し、接触角測定を行ったところ、環と鎖で顕著な違いが現れることをすでに明らかにした。本研究はこの予備結果を基に遂行する。

まず、マイカ基板の上にアトミックフラットな金蒸着膜を作成し、上述の環状および直鎖状アルカンジスルフィドの薄膜を構築し、それらの構造・特性評価をX線回折、AFM、IR、Ellipsometry、固体NMR、XPS、接触角測定、化学物質の接触による耐性試験、およびジスルフィド分子の脱着耐性試験を行う。また、分子鎖長の違う環状・直鎖状のアルカンジスルフィドを合成し、それらのSAMについて同

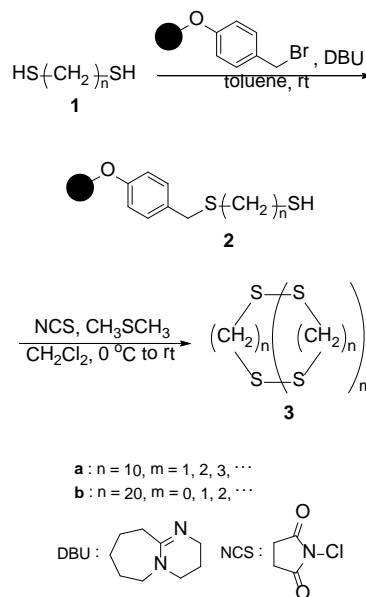
様の測定を行うことで、鎖長の影響を調査する。

さらに、ペルフルオロアルカン部位を持つ環状および直鎖状ジスルフィドを合成し、同様の測定に加えて、フッ素樹脂との特性比較のため撥水性・撥油性、耐摩耗性、耐薬品性、低摩擦特性、非粘着性の試験を行い、最終目標である分子鎖末端を持たないフッ素SAMの性能評価を行う。

4. 研究成果

環状ジスルフィドの合成は次の手順で行った。トルエン中において、ジチオールとプロモワング樹脂を1,8-ジアザビシクロ-[5,4,0]-ウンデカ-7-エンを用いて縮合した。続いて、その樹脂に対し塩化メチレン中、 0°C でN-クロロスクシンイミドとジメチルスルフィドの錯体を作用させ環化・脱離反応を行った（スキーム1）。生成物の ^1H NMRを測定したところ、硫黄隣接メチレンのプロトンが低磁場側にシフトしたことから環状アルカンジスルフィドの生成を確認した。SEC測定を行ったところ、炭素数10および20のいずれの出発物質からも、高分子量体の生成が見られた。さらに詳細な解析を行ったところ、炭素数20のものからは、主に単量体、二量体、三量体が量体数に応じて収量が減少しながら生成したのに対し、炭素数10のものからは単量体を除く二量体以上のみの生成が確認された（図1）。これらの結果から、本反応系による大環状ジスルフィドの合成では、環ひずみと多量体形成によるエントロピー損失が拮抗していることが示唆された。

次に、金薄膜を蒸着形成したSi/Ti基盤を



スキーム 1 プロモワング樹脂を用いた環状ジスルフィドの合成

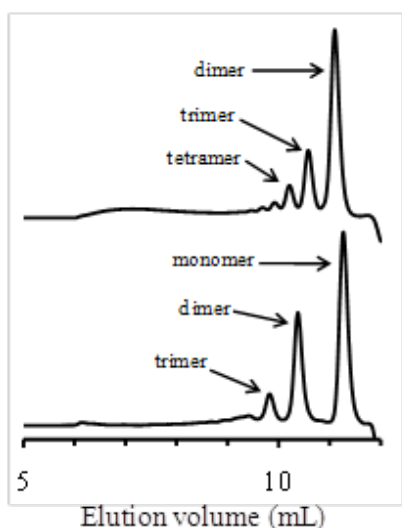


図1 (上) 炭素数10および(下) 炭素数20のアルカンジチオールを原料とした環化反応混合物のSECプロファイル

得られた環状ジスルフィドのエタノール溶液(1 mM)に12時間60℃で浸し、環状ジスルフィドの薄膜を得た。対照実験として、対応する直鎖状ジスルフィドのエタノール溶液を調製し、同条件下で薄膜を作成した。これらの接触角測定を行ったところ、興味深いことに、直鎖状ジスルフィドの薄膜と環状構造を持つジスルフィドのものでは、表面の疎水性に顕著な違いが表れた。これは環と直鎖という分子形状の違いのみで、膜表面の物性が大きく変化したことを示唆している。

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7件)

- ① Sugai, N.; Heguri, H.; Ohta, K.; Meng, Q.; Yamamoto, T.; *Tezuka, Y. Effective Click Construction of *Bridged*- and *Spiro*-Multicyclic Polymer Topologies with Tailored Cyclic Prepolymers (*kyklo*-Telechelics), *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14790-14802. 査読有り
- ② Honda, S.; *Yamamoto, T.; *Tezuka, Y. Topology-Directed Control on Thermal Stability: Micelles Formed from Linear and Cyclized Amphiphilic Block Copolymers, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10251-10253. 査読有り
- ③ Ishikawa, K.; Yamamoto, T.; Harada, H.; *Tezuka, Y. Synthesis and Topological Conversion of an 8-shaped Poly(THF) Having

a Metathesis-Cleavable Unit at the Focal Position, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7062-7067. 査読有り

④ *山本拓矢, *手塚育志 見える! リングポリマー分子の「かたち」と「うごき」, *化学* **2010**, *65*, 70-71. 査読無し

[学会発表] (計10件)

① 多田 幸海, 山本 拓矢, 手塚 育志, 川本 正, 森 健彦, 固相合成法を利用した大環状アルカンジスルフィドの合成, 日本化学会 第91春季年会, 2011年3月15日, 神奈川大学

② Satoshi Honda, Takuya Yamamoto, Yasuyuki Tezuka, CONSTRUCTION OF ARCHAEL LIPID MIMETIC POLYMERIC MICELLE BY CYCLIC AMPHIPHILIC BLOCK COPOLYMER, TokyoTech - EPFL Workshop on Materials, 2011年3月15日, EPFL, Switzerland

③ 山本拓矢, 本多智, 手塚育志, 環状両親媒性ブロック共重合体の自己組織化による機能性ミセルの創製, 第11回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム, 2011年3月10日, 東京工業大学

④ 多田 幸海, 山本 拓矢, 手塚 育志, 川本 正, 森 健彦, 大環状アルカンジスルフィドのケミカルライブラリーの構築, 関東高分子若手研究会2010年度論文発表会, 2011年3月5日, 東京工業大学

⑤ Takuya Yamamoto, Naoto Sugai, Hiroyuki Heguri, YASUYUKI TEZUKA, Synthesis of multicyclic polymers, PACIFICHEM 2010, 2010年12月18日, Honolulu, HI, USA

⑥ Satoshi Honda, Takuya Yamamoto, Yasuyuki Tezuka, Improvement on the thermostability of a polymer micelle via topology effects, PACIFICHEM 2010, 2010年12月18日, Honolulu, HI, USA

[図書] (計3件)

① Yamamoto, T.; *Tezuka, Y. Cyclic and Multicyclic Topological Polymers, In Complex Macromolecular Architectures: Synthesis, Characterization, and Self-Assembly; Hadjichristidis, N., Hiraos, A., Tezuka, Y., Du Prez, F., Eds.; Wiley: Weinheim, 2011; 3-20.

[産業財産権]

○出願状況 (計3件)

① 名称: 疎水性物質内包型粒子、及び医薬

用組成物

発明者：本多智、山本拓矢、手塚育志

権利者：東京工業大学

種類：特願

番号：2010-151653

出願年月日：2010年7月2日

国内外の別：国内

② 名称：サーモクロミック樹脂組成物、及びサーモクロミック樹脂組成物の曇点の調整方法、並びに調光装置

発明者：本多智、山本拓矢、手塚育志

権利者：東京工業大学

種類：特願

番号：2010-145198

出願年月日：2010年6月25日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.op.titech.ac.jp/lab/tezuka/ytsite/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 拓矢 (YAMAMOTO TAKUYA)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：30525986