

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月15日現在

機関番号：36102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22750113

研究課題名（和文） 内部空間を有する三次元分子を基盤とした分子集合体の精密設計と機能開拓

研究課題名（英文） Molecular design of functional hollow three-dimensional molecules bearing internal spaces

研究代表者

富永 昌英 (TOMINAGA MASAHIDE)

徳島文理大学・香川薬学部・准教授

研究者番号：60361507

研究成果の概要（和文）：

内部空間を有する三次元分子を基盤とした分子集合体を構築し、従来の一次元ロッド、二次元ディスク型分子・高分子からの分子集合体にはない特異な構造や機能・物性を開拓することを目的とした。多種多様なサイズ、形状の三次元分子ライブラリーを構築し、長鎖アルキル鎖を有するアミド基およびカルボキシル基などを導入した。各種電子顕微鏡、動的光散乱測定により、非極性溶媒中では水素結合によりファイバー状の一次元集合体が形成された。極性溶媒中では、溶媒効果により単一分子膜からなるベシクル構造が生成することが示唆された。このベシクルに疎水性分子を共存させると、疎水性分子がベシクル中の三次元分子の内部空間に包接されていることが、各種スペクトル測定から示唆された。またゲスト包接において、ゲスト分子のサイズ依存性が示された。

研究成果の概要（英文）：

A Nanometer-sized adamantane-based cage with a three-dimensional rigid framework has been designed and synthesized by the Hay acetylene coupling reaction, in which two rigid 1,3,5-triethynyladamantane units were connected with phenyldiacetylenic bridge parts. The structure of the molecular cage was determined by NMR, MS and single-crystal X-ray analysis. Decorated molecular cages bearing six functional groups self-assemble into a monolayered spherical vesicle in polar solvents due to hydrophobic interactions or fibrous structures in apolar solvents via hydrogen bonds.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2010年度 | 1,700,000 | 510,000 | 2,210,000 |
| 2011年度 | 1,400,000 | 420,000 | 1,820,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,100,000 | 930,000 | 4,030,000 |

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：超分子化学、自己組織化高分子、ナノ材料、分子認識

1. 研究開始当初の背景

ナノメートルサイズの物質を基盤とした「分子ナノテクノロジー」は、高度な機能を創出する革新的な科学技術として注目を集めている。フィブリルやベシクルなどの数十ナノ

から数マイクロオーダーの分子集合体は、その特徴的な構造と機能と関連してマテリアル・ライフサイエンスの分野で興味もたれている。既報の分子集合体の構成成分は、両親媒性のロッド・パネル状の有機化合物や環

状分子がほとんどであり、内部空間をもつ三次元分子に適用された例は限られている。これまでに、アダマンタンを基本骨格とした機能性材料の開発、環状分子の構築およびゲスト包接を報告した。最近では 2 nm の内部空孔をもつ両親媒性環状化合物を設計し、溶媒や環骨格のサイズに依存して、フィブリルやベシクル構造に自己組織化することを見出した。さらに、ナノサイズの空孔を有する水素結合性三脚型分子を合成し、非極性溶媒中でゲル化しファイバーを、極性溶媒中ではベシクルを形成することが分かった。ベシクルは直径 100 nm 前後のナノ組織体であることが走査型電子顕微鏡測定(SEM)により明らかになった。

2. 研究の目的

本研究は、形状やサイズの異なる精密設計された三次元中空分子群を高効率で合成し、アルキル鎖などの多様な側鎖を導入する。これを基盤として、水素結合や疎水性相互作用を活用して自己組織化させることにより、フィブリルやベシクルなどの分子集合体の構築と構造制御を目的とする。ロッド、パネル型分子、環状化合物からの分子集合体にはない特異な構造や機能・物性を開拓する。また、集合体の三次元分子の内部空間へのゲスト分子の認識・カプセル化を通じて、分子集合体の構造変化やダイナミクス、キラル誘起・増幅、包接ゲスト間の光・電子エネルギー移動、液晶・ゲルの物性の改変に取り組み、機能性材料の開発へと展開する。

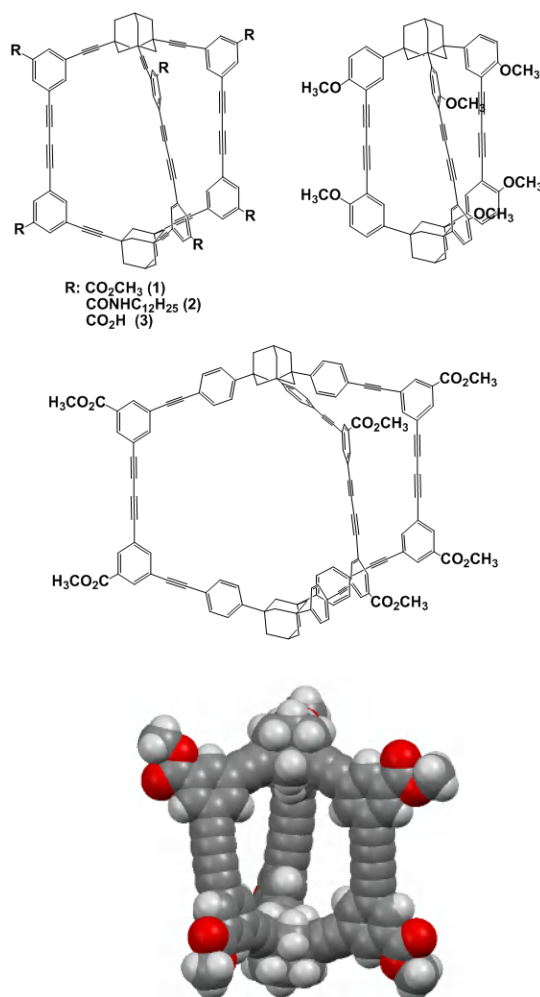
3. 研究の方法

22年度は「三次元中空分子の分子設計と自己組織化」、23年度は「分子集合体の機能開拓」を中心に研究を計画した。22年度はこれまでに培ってきた合成手法と反応を組み合わせ、側鎖を導入することにより多様な三次元分子を合成し、結晶構造を明らかにした。また、各種溶媒中での自己組織化をUV・DLSでスクリーニングし、SEM・TEM測定によりナノ構造体の次元性や形態を系統的に調査した。ゲル化や液晶の発現もあわせて行った。23年度は、分子集合体へのゲスト包接を通して、構造変化やダイナミクス、キラル誘起・増幅、ゲル・液晶の物性の改変を上記の各種装置を用いて調べた。

4. 研究成果

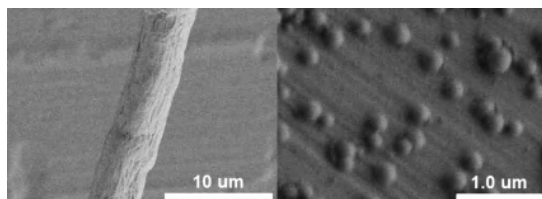
(1) 三次元中空分子の分子設計と自己組織化：多種多様な形状とサイズを有する三次元化合物の骨格部分を新規に合成し、X線結晶構造解析により構造を明らかにした。①かご型分子を基本骨格としたサイズの異なる三次元分子②形状の異なるシリンダー分子③

三脚型分子を基本骨格としたボウル型分子
上記の三次元分子骨格上に複数の①ポリエチレングリコール鎖、②アルキル鎖、③フッ素鎖④アミノ酸、などの側鎖官能基を導入した。以上の三次元化合物ライブラリーを用いて、水素結合や疎水性相互作用を駆動力として分子集合体形成についてスクリーニングを行った。その結果、長鎖アルキル鎖を有するアミド基を導入したかご型分子(2)は、非極性溶媒中ではファイバー状の一次元分子集合体が水素結合、 $\pi - \pi$ 相互作用を駆動力として生成することが分かった。一方、メタノールのような極性溶媒中で溶媒効果により、中空の球状分子集合体が自己集合することが、各種電子顕微鏡、動的光散乱、スペクトル測定により明らかになった。すなわち、外的環境(溶媒)により異なった分子集合体をつくりわけることに成功した。

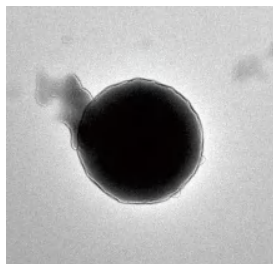


Side view of the crystal structure of a molecular cage 1

(2) 分子集合体の機能開拓：集合体の構成単位である三次元化合物のナノ空間を利用した特異な分子認識、巨大分子のカプセル化

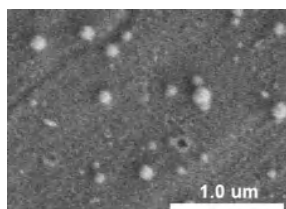


SEM images obtained from *n*-hexane (left) and EtOH (right) of a molecular cage (2) attached with amide moieties and peripheral lipophilic dodecyl chains.



TEM images obtained from EtOH of a molecular cage (2) attached with amide moieties and peripheral lipophilic dodecyl chains.

を検討した。カルボキシル基を導入したかご型分子では、水溶液中で同様にベシクルへと自己集合することが分かった。紫外可視光吸収スペクトル測定の結果、ピークが長波長側にシフトしていることから、かご型分子が二次元上に π - π 、疎水性相互作用により配列していることが示唆された。このベシクルにアントラセンのような疎水性分子を共存させると、アントラセン分子がベシクル中の三次元分子の内部空間に包接されていることが、紫外可視光吸収スペクトル測定から示唆された。一方、ペリレンのようなより大きな分子は包接されないことが分かった。すなわち、水溶液中で球状集合体の三次元分子の内部空間へのゲスト包接において、ゲスト分子のサイズ依存性が示された。



SEM images obtained from an aqueous solution of a molecular cage bearing carboxyl groups (3)

現在、三次元分子を基盤とした分子集合体の構築と機能発現を目指している研究例は国内外ともに限られている。今後は、共有結合性三次元分子だけではなく、水素結合性、配位結合性三次元化合物ライブラリーへの拡張を目指す。また、このライブラリーを活用して、集合体の三次元分子の内部空間へのガス、 π 系分子、薬物、クラスター、ナノ粒子

の吸着・貯蔵・カプセル化、それに伴う分子集合体のダイナミクス、キラル誘起・増幅、包接分子間の光・電子エネルギー移動、触媒作用、液晶・ゲルの物性変化に取り組み、三次元分子を基盤とした新しい機能性マテリアルの創出に取り組む予定である。

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3件)

- ① Masahide Tominaga, Hyuma Masu and Isao Azumaya "Hydrogen-Bonding Networks of Adamantane-Based Bisphenol Molecules: the Preparation of Molecular Crystals with Channels" *Cryst. Growth Des.*, 11, 542–546 (2011), DOI: 10.1021/cg101427k.
- ② Masahide Tominaga, Isao Azumaya "Fibrous Architectures and Organogels of Tris(phenylethynylphenyl)adamantane Molecules with Amino Acid Moieties: Their Solvato-controlled Helicity Induction" *Chirality*, 23, E59–E64 (2011), DOI: 10.1002/chir.20964.
- ③ Masahide Tominaga, Hyuma Masu, Isao Azumaya "Pseudopolymorphism of an adamantane-based bisphenol containing water molecules: a role of clathrate hydrates in hydrogen-bonded networks" *CrystEngComm*, 13, 5299–5302 (2011), DOI: 10.1039/C1CE05253E.

[学会発表] (計7件)

- ① 富永昌英, 榎飛雄真, 東屋功, 小原一朗, 山口健太郎, 「*N*-ヘテロ環を有する二置換アダマンタンの金属錯体の構造制御」日本化学会第92春季年会、2012年3月26日、横浜
- ② 富永昌英, 東屋功, 小原一朗, 山口健太郎, 「*N*-ヘテロ環を有する四脚アダマンタンによる高分子包接有機結晶」日本化学会第92春季年会、2012年3月25日、横浜
- ③ 富永昌英 「チャンネル型有機ネットワークを基盤とした高分子ナノコンポジットの創製」大学連携研究設備ネットワーク研究成果報告会：第1回有機構造体の自己集合とその多面的観測、2012年1月27日、東京
- ④ 富永昌英, 「有機ネットワークを基盤とした単結晶高分子ナノコンポジットの創製」バイオナノシステムズ研究会・第4回研究会「システムバイオロジーとナノエンジニアリングが拓くボトムアップの未来」、2011年8月6日、神戸
- ⑤ 富永昌英 「三次元分子を基盤とした自己

組織化ソフトマテリアルの創製」理研シンポジウム：統合バイオナノシステム研究がもたらすイノベーション基盤の新展開、2010年8月7日、埼玉

- ⑥ 富永昌英、東屋功「Supramolecular Helical Structures Self-assembled from C_{3v} -symmetric tris(phenylethynylphenyl)adamantane molecules with amino acid moieties」Molecular Chirality 2010、2010年7月14日、札幌
- ⑦ 富永昌英、東屋功「アダマンタンを有する環状分子の構築と自己組織化」第59回高分子学会年次大会、2010年5月27日、横浜

〔その他〕

ホームページ

<http://kp.bunri-u.ac.jp/poc/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

富永 昌英 (TOMINAGA MASAhide)

徳島文理大学・香川薬学部・准教授

研究者番号：60361507

(2)研究分担者

なし

(3)研究連携者

なし