

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：37401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550167

研究課題名(和文)規則性高分子膜の創製と機能化

研究課題名(英文)Development and functionalization of polymer film possessing periodic structure

研究代表者

田丸 俊一(TAMARU, Shun-ichi)

崇城大学・工学部・准教授

研究者番号：10454951

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：ポルフィリン誘導体とピオローゲン誘導体をモノマーとした界面重合反応の結果、モノマー形状が反映されままマイクロメートルサイズまで成長した、正方形あるいは長方形の高分子膜の形成が確認された。この膜は100nm程度の膜厚を持つ二次元高分子膜の積層体であることが示された。ピオローゲン誘導体からビフェニル誘導体へと変更したところ、数nmから十数nm程度の膜厚を持ちながらcmスケールに至るほどの面積を持つ二次元高分子の創製に成功した。

研究成果の概要(英文)：The interfacial Huisgen condensation between a hydrophilic viologen derivative and a hydrophobic porphyrin derivative gave a unique polymer film possessing well-defined square shape. The film was composed of the stacked thin films and had 100 nm thickness. Same reaction between a hydrophilic biphenyl derivative and a hydrophobic porphyrin derivative gave a thin film having large area. The thickness of the thin film found to be less than 20 nm.

研究分野：分子集積化学

キーワード：超分子化学 高分子膜 階層構造 多糖 刺激応答

1. 研究開始当初の背景

機能性分子をナノサイズレベルの明確な規則に従って共有結的に配置した「規則性高分子膜」は、その構造的特異性に基づいて様々な機能を発現し得る、極めて興味深い研究対象である。例えば、電子移動部とホール移動部が規則的に配列された高分子膜では、電子の移動方向が規格化され、高い導電性や異方的な電子移動が達成される。これを利用して高効率な光捕集系などの機能が発現すると期待される。また、二次元的な規則性高分子をプラットフォームとして、その上に機能性分子を配置することが出来れば、丁度基盤に整然と基石を並べていくかのように、標的分子を高秩序的に配列させることができる。しかしながら、二次元高分子創成に関する研究は広く行われているにもかかわらず、高い規則性を持つ二次元高分子膜に関する研究は発展途上であり、特に「単分子膜」的な二次元高分子膜創成の成功例は、グラフェンを除いて未だ報告されていない。このため、規則性二次元高分子の応用研究はその重要さに比べて十分な成果が得られているとは必ずしも言えないのが現状であった。

2. 研究の目的

新しい電子材料の設計指針を確立することを目標に、油水界面で特異的に進行する共重合反応を利用して、1) π 電子系モノマーによる規則性高分子膜の創成法の確立と、2) 得られる規則性高分子膜の構造的特性と機能との相関の解明を行う。これらの研究を通じて、最終的には単分子膜厚の規則性二次元高分子膜の創製とその機能化を目指す。ポルフィリンは豊富な π 電子を有し、多彩な電気化学的・光化学的特徴を持つため、広く研究されている。そこで、本研究では規則性高分子膜創成のターゲットとしてポルフィリン分子を採用した。

一方、当グループではすでにイオン性の β -1,3-グルカン類を活用することで、高分子から成る規則的薄膜の超分子化学的戦略によって調製することに成功している。そこで、本研究でも、新たに両性カードランを合成し、その自己組織能を検証した。さらに、これらを活用して新たな刺激応答材料の開発を進めた。

3. 研究の方法

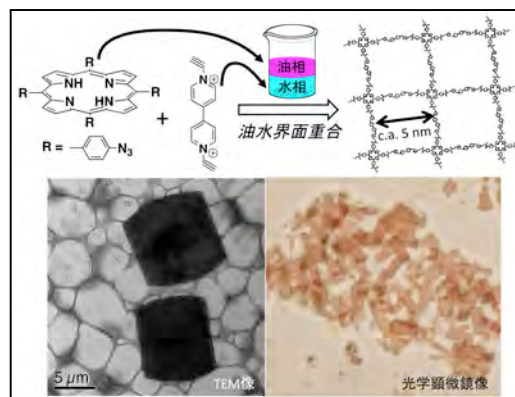
末端アルキル基を有する C2 対称型水溶性モノマーと、末端アジド基を有する C4 体操型油性ポルフィリン誘導体をそれぞれモノマーとして合成し、界面 Huisgen 環化重合反応による製膜を行った。溶媒の種類、モノマーや触媒、還元剤の濃度・混合比率、反応温度・時間について詳細に検討し、規則性二次元高分子膜創成のための条件の最適化を行った。膜形成過程は各種分光学的手法や共焦点レーザー顕微鏡などを

用いて追跡した。得られた膜の形状を TEM や STM などの高分解能の顕微鏡により観察することで、膜の規則性や膜厚を評価した。膜の組成は各種分光学的手法に加えて、元素分析、および XPS などを活用して評価した。

また、モノマー分子の対称性の効果を評価するために、対称性を持つ水溶性モノマーを合成し、上記と同様の手法による高分子膜生成とその構造的特性の評価を行った。

4. 研究成果

C4 対称フリーベースポルフィリン型モノマーとピオローゲン型モノマー間で、Huisgen 環化反応を利用した油水界面共重合を行ったところ、そのモノマー形状が反映され μm サイズまで成長した、世界的にも類を見ない正方形あるいは長方形の高分子膜の形成に成功した。XPS、元素分析、EDX 測定によりこの膜の組成を確認した結果、両モノマーがほぼ理想的に反応していることが明らかとなった。

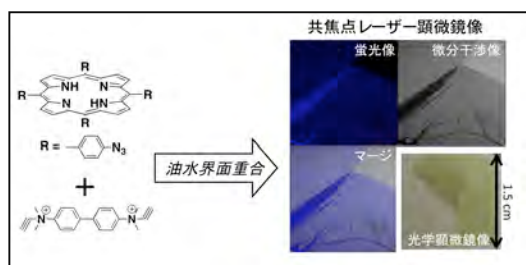


透過型電子顕微鏡及び走査型電子顕微鏡測定から、この膜は 100 nm 程度の厚みを持ち、薄膜が積層していることが示された。透過型電子顕微鏡観察では、明確な電子線回折像を与えたことから、モノマーであるフリーベースポルフィリンはこの膜内で規則的に配置されていることが示唆された。さらに、高分解能透過型電子顕微鏡観察像から、 π - π スタッキングの面間隔に相当する約 0.35 nm 間隔での繰り返しラインパターンが得られた。以上の結果から、本実験により得られた高分子膜は、当初の予定通り、平面方向に高い規則性を持つ二次元高分子膜であることが確認された。この膜に対する紫外可視吸収スペクトルからフリーベースポルフィリン-ピオローゲン間の CT 錯体の形成が示唆された。このことから、モノマー形状を反映した明確な形状を持つ高分子膜が形成されたのは、重合反応による膜の拡大と CT 錯体形成による膜の積層が協同的に進行した結果であると考えられる。

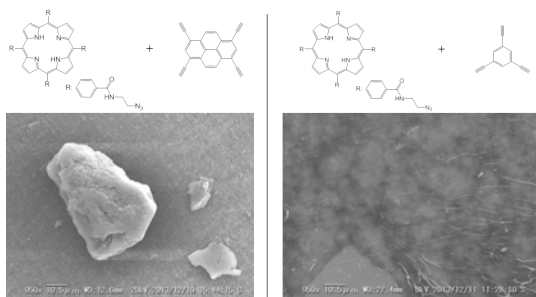
以上の作業仮説に対する確認実験としてピオローゲンとの CT 錯体形成能を有しないポルフィリン亜鉛錯体を調整し、上記と同様

に製膜実験を行った。その結果、フリーベースポルフィリン・ピオローゲン系で得られたような規則構造は得られず、不定形で微小な薄膜状構造体が得られるのみであった。以上の結果より、規則性高分子膜積層体形成におけるCT錯体形成の重要性が確認された。

ピオローゲン型モノマーをビフェニル型モノマーに変更することで、10nm程度の膜厚に対して数 cm^2 に至る面積を持つ、極薄の高分子膜の創製に成功した。透過型電子顕微鏡観察では、電子線回折像が得られなかった。これは膜自体は規則構造を有するものの、ポルフィリンとビフェニル間には特別な相互作用形成が無いため、膜の積層に積規則性が発現しなかったためと推測される。製膜後、この膜を酢酸亜鉛水溶液に浸漬したところ、ポルフィリン残基を定量的に亜鉛錯体化する事に成功した。すなわち、ポルフィリン-ビフェニル型規則性二次元高分子膜は、製膜後の化学修飾が可能であることが確認された。

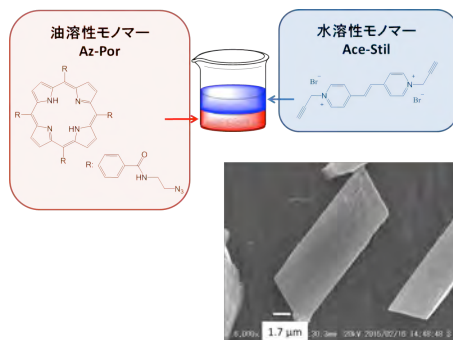


次に、モノマー分子同士の対称性が高分子膜形成に与える効果を確認するために、ポルフィリン型モノマーに対するモノマーとしては不的確な対称性を有するピレン型、およびベンゼン型モノマーを合成し、これまでと同様に界面重合反応による製膜を試みた。その結果、いずれのモノマーを使用した実験においても、不定形凝集体様の沈殿物が形成するのみであった。このことから、本実験において製膜を成功させるためにはモノマー同士の対称性が論理的に適正である事が重要であることが証明された。



ピオローゲン型モノマーの類縁体として、新たにスチルバズール型モノマーを合成し、フリーベースポルフィリン型モノマーとの界面重合反応を行うことで、モノマー分子のCT錯体形成能と分子の対称性が規則性構造体の形成に及ぼす影響について検討した。フ

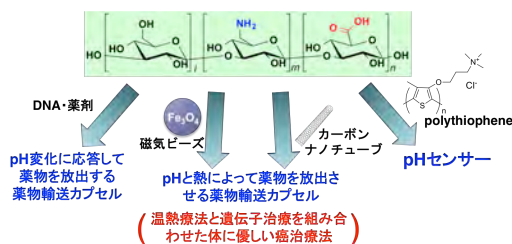
リーベースポルフィリン・スチルバズール型構造体に対するSEM観察より、フリーベースポルフィリン・ピオローゲン型構造体に類似した、厚みのある数 μm サイズの構造体の形成が確認された。しかし、フリーベースポルフィリン・ピオローゲン型構造体の頂点の角度がほぼ 90° であるのに対して、フリーベースポルフィリン・スチルバズール型構造体の頂点は 120° および 60° であり、平行四辺形をしていた。このような構造体の形状の違いから、水溶性モノマーであるピオローゲンとスチルバズールの間に見られる構造のわずかな違いは、分子の集積様式に大きな影響を及ぼし、結果として形成する構造体の形状を変えたものと考えられる。一方、フリーベースポルフィリン・スチルバズール型構造体とフリーベースポルフィリンモノマーのクロロホルム溶液の紫外可視吸収スペクトルを比較したところ、ポルフィリンに特徴的な吸収帯であるSoret帯がブロード化しており、さらにQ帯の長波長シフトが確認された。このようなスペクトル変化はフリーベースポルフィリン・ピオローゲン型構造体と類似しており、フリーベースポルフィリン・スチルバズール型構造体中でも、ポルフィリンとスチルバズール部位間でのCT錯体の形成が示唆された。つまり、最終的に明確な規則構造を持つ分子集積体が形成する上で、CT錯体形成の重要性が示された。共焦点レーザー顕微鏡を用いた観察では、フリーベースポルフィリン・スチルバズール型構造体の蛍光スペクトルがフリーベースポルフィリン・ピオローゲン型構造体と同様にポルフィリン由来の蛍光を示すことが確認された。



カードラン (CUR) の側鎖にアミノ基とカルボキシル基を任意の比率で導入した、新しい両性イオン型半人工多糖(AC)を有機合成的に開発した。ACは等電点を有し、その値は導入したアミノ基とカルボキシル基の比率によって任意に設定可能であった。このACは、等電点付近で本来の三重らせん構造を形成し、等電点以外のpH条件では一本鎖構造に解離する刺激応答性を示した。さらに、ACはアニオン性のDNAやカチオン性ペプチドといった薬物モデル分子と複合体を形成し、その複合/解離をpHによって制御可能であった。

ACのSREMとしての有用性の評価として、磁気ビーズの機能拡張を検討した。あらかじめACのDNA複合体を磁気ビーズに静

電的に複合化したところ、pH 変化と交流磁界照射に伴う磁気ビーズの発熱の双方に対する AND ゲート型の DNA 放出を達成した。同様な戦略は AC/DNA/カーボンナノチューブについても達成可能であり、この系では pH 変化と近赤外光照射に応答する AND ゲート型の DNA 放出を実現した。交流磁界も近赤外光も生態透過性に優れていることから、この AND ゲート型薬物輸送系は実用化に向けて重要な知見を与えるものである。さらに、蛍光性のポリチオフェンと AC を複合化することで、pH 変化に鋭敏に応答して発光色が変化する pH センサーが構築できた。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

- Supramolecular Assembly of Achiral Alkynylplatinum(II) Complexes and Carboxylic β -1,3-Glucan into Different Helical Handedness Stabilized by Pt...Pt and/or *p-p* Interactions, Chung, Clive Yik-Sham; Tamaru, Shun-ichi; Shinkai, Seiji; Yam, Vivian Wing-Wah, *Chemistry - A European Journal*, **2015**, *21*, 5447-5458. DOI:10.1002/chem.201405035 査読有
- Giant amino acids designed on the polysaccharide scaffold and their protein-like structural interconversion, Tamaru, Shun-ichi; Tokunaga, Daisuke; Hori, Kaori; Matsuda, Sayaka; Shinkai, Seiji, *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2014**, *12*, 815-822. DOI:10.1039/C3OB41845F 査読有
- Creation of Circularly Polarized Luminescence from an Achiral Polyfluorene Derivative through Complexation with Helix-Forming Polysaccharides: Importance of the meta-Linkage Chain for Helix Formation, Shiraki, Tomohiro; Tsuchiya, Youichi; Noguchi, Takao; Tamaru, Shun-ichi; Suzuki, Nozomu; Taguchi, Makoto; Fujiki, Michiya; Shinkai, Seiji, *Chemistry - An Asian Journal*, **2014**, *9*, 218-222. DOI:10.1002/asia.201301216 査読有
- Creation of Chiral Thixotropic Gels through a Crown-Ammonium

Interaction and their Application to a Memory-Erasing Recycle System, Sobczuk, Adam A.; Tsuchiya, Youichi; Shiraki, Tomohiro; Tamaru, Shun-ichi; Shinkai, Seiji, *Chemistry - A European Journal*, **2012**, *18*, 2832-2838,

DOI:10.1002/chem.201103249 査読有

〔学会発表〕(計25件)

- らせん性半人工分岐多糖の開発と自己組織化挙動 本崎弥夜美、田丸俊一、新海征治 第64回高分子学会年次大会, 2015年5月27~29日, 札幌コンベンションセンター(北海道、札幌市)
- 規則性構造を持つ高分子薄膜の創成の試み 石田拓己、田丸俊一、新海征治 第64回高分子学会年次大会, 2015年5月27~29日, 札幌コンベンションセンター(北海道、札幌市)
- Development and function of the stimuli-responsive helical polysaccharide derivatives, Shun-ichi Tamaru, Seiji Shinaki, 64th SPSJ annual meeting, May 27th ~ 29th, 2015, Sapporo Convention Center (Hokkai-do, Sapporo)
- 側鎖修飾型らせん性多糖の開発と動的機能発現 田丸俊一 高分子学会九州支部フォーラム 2015年3月13日 崇城大学(熊本県、熊本市)
- 刺激応答ユニットを導入したカードラン誘導体の開発 田丸俊一、堀華織、新海征治 第63回高分子討論 2014年9月24日~26日, 長崎大学(長崎県、長崎市)
- Giant Amino Acids Designed on the Polysaccharide Scaffold and Their Protein-like Structural Conversion Shun-ichi Tamaru, The 4th SOJO-UTP Joint Seminar on Nano and Bio Research, 2014 8/21 UTP (Perak, Malaysia)
- Study on preparation of highly ordered 2D polymer film by using liquid/liquid interfacial condensation Takumi Ishida, Shun-ichi Tamaru, Seiji Shinkai, The 4th SOJO-UTP Joint Seminar on Nano and Bio Research, 2014 8/21 UTP (Perak, Malaysia)
- イオン液体界面を利用した自己組織化片山理沙, 石田拓己, 新海征治, 田丸俊一 日本化学会第94春季年会, 2014年3月27~30日, 名古屋大学東山キャンパス(愛知県、名古屋市)
- 側鎖修飾カードランの自己組織化挙動 堀華織, 石田拓己, 田丸俊一, 新海征治 日本化学会第94春季年会, 2014年3月

- 27～30 日,名古屋大学東山キャンパス
(愛知県、名古屋市)
10. Self-assembling properties of semi-artificial curdlan derivatives, Kaori Hori, Shun-ichi Tamaru, Seiji Shinkai The 26th International Symposium on Chemical Engineering, 2013, 12/6-8 BEXCO (Busan, Korea)
 11. Giant amino acids designed on the polysaccharide scaffold and their protein-like structural interconversion, Shun-ichi Tamaru, Seiji Shinkai, New Trends of Nano- or Bio-materials Design in Supramolecular Chemistry, 2013, 9/21-22 Kyushu University (Fukuoka, Fukuoka)
 12. らせん性多糖の側鎖修飾による機能化 田丸俊一、新海征治 日本化学会第 93 春期年会 2013 年 3 月 22 日～25 日, 立命館大学 (滋賀県、草津市)
 13. 水/イオン液体界面を利用した自己組織化 片山理沙、田丸俊一、新海征治 日本化学会第 93 春期年会 2013 年 3 月 22 日～25 日, 立命館大学 (滋賀県、草津市)
 14. 側鎖修飾カードランの自己組織化挙動 堀華織、田丸俊一、新海征治 日本化学会第 93 春期年会 2013 年 3 月 22 日～25 日, 立命館大学 (滋賀県、草津市)
 15. 自己組織化に基づく階層性超構造の構築 田丸俊一、新海征治 第 61 回高分子討論会 2012 年 9 月 19 日～21 日、名古屋工業大学 (愛知県、名古屋市)
 16. Self-assembly strategies for the construction of a hierarchical superstructure, Shun-ichi Tamaru, The 2nd SOJO-UTP Joint Seminar on NANO & BIO RESEARCH, 2012, 8/29, UTP, (Perak, Malaysia)
 17. Development of nano materials containing ionic liquid, Risa Katayama, Shun-ichi Tamaru, Seiji Shinkai, The 2nd SOJO-UTP Joint Seminar on NANO & BIO RESEARCH, 2012 8/29, UTP (Perak, Malaysia)
 18. 側鎖修飾カードランの自己組織化挙動 堀華織、田丸俊一、新海征治、第 49 回化学関連支部合同九州大会 2012 年 6 月 30 日, 北九州国際会議場 (福岡県、北九州市)
 19. 界面重合反応を利用した機能性二次元高分子膜の研究開発 平尾みなみ、田丸俊一、新海征治 第 49 回化学関連支部合同九州大会、2012 年 6 月 30 日, 北九州国際会議場 (福岡県、北九州市)

[その他]

崇城大学研究室ホームページ
<http://www.nano.sojou-u.ac.jp/laboratory/tamaru/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田丸 俊一 (TAMARU Shun-ichi)
崇城大学・工学部・准教授
研究者番号：10454951