

博士論文

Studies on Novel Nanoscopic Assemblies
that Respond to Environmental Stimuli

(環境応答性を有する新規ナノスケール集合体の研究)

渋谷 宜己

【1】 緒言

我々の身の周りに数多く存在する有機材料は、最小単位としての分子の集合体である。材料の機能の開拓や改変には、1分子自体の構造を最適化することはもちろん大事であるが、それ以上に分子のナノスケールでの集合構造を制御することが必須である。なぜなら、同じ分子構造であっても集合構造がわずかに異なるだけでその機能や性質が大きく変わるからである。例えば、医薬品製造においては、同一有機分子が構成するにもかかわらず、異なる結晶構造を持つことで人体への適合性が大きく違ってくる場合があることが知られている。一方、わずかな集合構造の違いから大きな機能変化がもたらされることを利用して、外的刺激によって集合体に人為的な摂動を与えることができれば、分子集合体の機能を用途に応じて巧みにスイッチさせることができると考えられる。このような性質を有する分子集合体は、様々な集合構造とそれらが示す機能の相関研究という点で基礎化学的に重要であると同時に、実用化に値するスマートマテリアルの開発という点でも注目を集めている。本論文では、外部環境に応じて物性を変化しうる小分子及び高分子の集合体に関して、それぞれ結晶相・液晶相・溶液における研究が述べられている。

本論文ではまず、分子ピンセット型モチーフを有する小分子を結晶性、または液晶性の環境応答性材料として展開する（【2】、【3】）。また、ポリマーブラシをアームとする星型ポリマーの溶液中での自己集合挙動を、疎溶媒効果という観点から述べる（【4】）。

【2】 ピレンをブレードとした分子ピンセットの結晶相間転移と、それに伴う結晶のジャンプ^[1]

近年Naumovらの精力的な研究に先導され、外部刺激にตอบสนองしてジャンプを伴った結晶相間転移をする材料（salient結晶）が注目を集めている^[1]。このような現象は、外部刺激によって蓄えられる結晶格子内部の歪みが、ある一定の閾値を超えた段階で瞬間的に放出されることによって引き起こされ、一般的にジャンプの前後で結晶構造の大きな変化は見られない。本章で著者は、ピレンをブレードとした分子ピンセット**1**（Figure 1）が、温度にตอบสนองしてジャンプする結晶であることを発見した。

本研究で用いた分子ピンセット**1**は長い間溶液中におけるホストゲスト化学のホスト分子として用いられてきた^[2]。本研究においても当初、アクセプター分子との溶液中での電荷移動相互作用を調べる予定であった。その研究過程において、クロロホルム溶液のエバポレーションによって得られた分子ピンセ

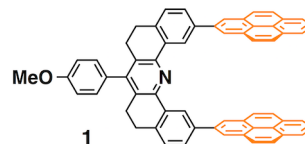


Fig. 1 Chemical structure of pyrene tweezers **1**.

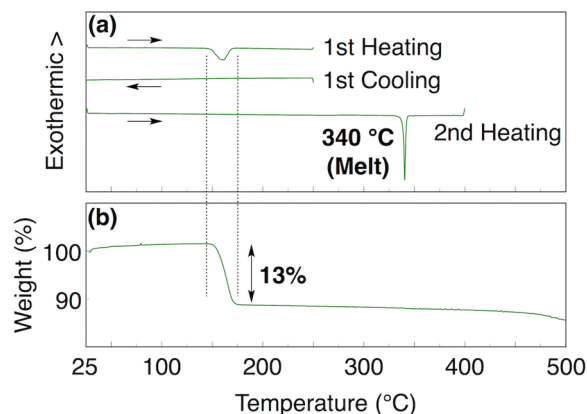


Fig. 2 DSC traces (a) and a TGA trace (b) at a scan rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ of powdery crystals of **1**^[1].

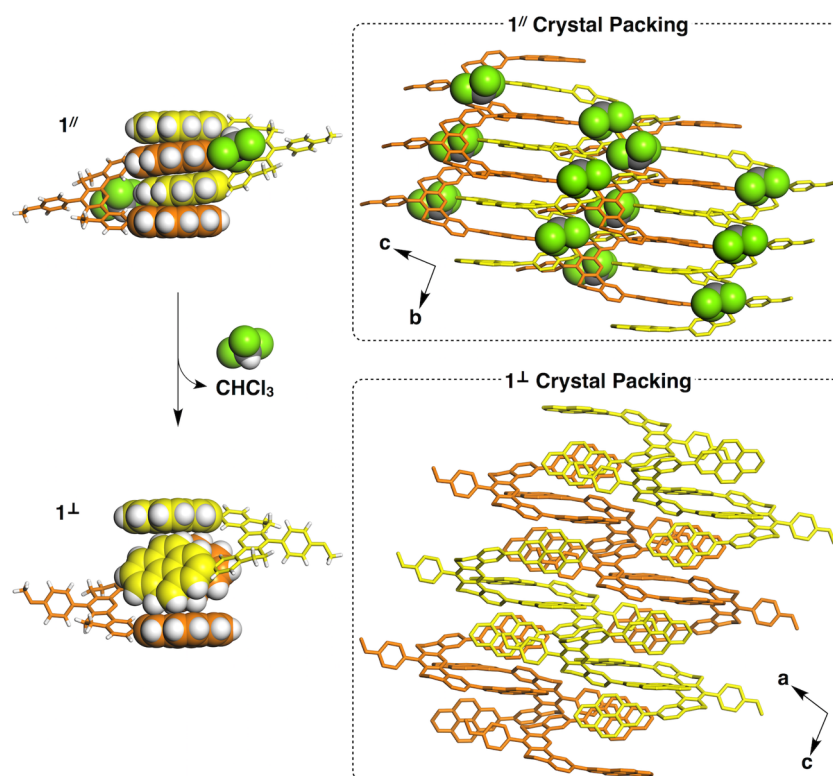


Fig. 3 Crystal-to-crystal transition between $1''$ and 1^\perp involving the removal of CHCl_3 molecules as inclusion solvent. The crystal packings were drawn by the combination of space-filling and capped-stick models.

ットの微結晶 ($1''$) を加熱すると、 160°C 付近で突然激しく飛び跳ねることを発見した。この微結晶に対して示差走査熱量測定 (DSC) を行うと、確かに昇温過程 160°C で吸熱ピークが見られた (Figure 2a)。さらに熱重量測定 (TGA) を行うと、 160°C 前後で 13% の重量損失が観察された (Figure 2b)。このようなジャンプの前後で微結晶の蛍光挙動を調べたところ、顕著な発光色変化が見られた。ジャンプ前の微結晶は 456 nm をピークトップとするブロードな蛍光スペクトルであったのに対し、ジャンプ後は 425 nm をピークトップとする比較的シャープなスペクトルへと変化した。

ジャンプ前の結晶の単結晶 ($1''$) は、クロロホルム溶液をゆっくりとエバポレーションすることで得られた。単結晶 X 線構造解析の結果、分子ピンセット 2 分子が互いに噛み合っており、ピレンブレードが π スタッキングによって 4 枚積み重なっていることが明らかとなった (Figure 3)。単結晶を加熱すると微結晶と同様にジャンプし、粉末 X 線回折測定から全く異なる結晶構造へと変化していることが確認されたが、ジャンプの際に単結晶性が失われてしまうため、ジャンプ後の構造解析は行えなかった。しかし幸運にもジャンプ後の結晶構造を有する結晶は、トルエンからの再結晶により得られた (1^\perp)。本結晶構造は溶媒分子を含んでおらず、ジャンプ前の結晶構造で見られたピレンブレードの 4 枚積層のうち内側の 2 枚が回転し、外側の 2 枚のピレンと $\text{CH}-\pi$ 相互作用をしている構造を取っていた (Figure 3)。このことから、TGA で見られた 13% の重量損失はクロロホルムが抜けたことを示している。

これらジャンプ前後の結晶構造を比較すると、クロロホルムの放出がスタックしたピレンの回転を引き起こしたという、非常に興味深い可能性が考えられる。また、これまでに報告がなされた thermosalient 結晶のうち、このような大きな構造変化が溶媒分子の放出を伴って起こった例はなく、本分子ピンセットは非常に特異な結果を与えたと言える。

【3】 U字型骨格を有する液晶分子とゲスト分子の複合によるカラム状集積^[2]

複数の分子が協同的に異方性を持ってカラム状に集積した液晶相は、単一成分では実現し得ない機能を発現できる可能性があり、注目を集めている⁽³⁾。このようなカラムナー構造を均一にかつ成分間で相分離することなく形成するためには、一般的に(1)複数の分子間に水素結合をはじめとした特異的な相互作用があること、もしくは(2)複数の分子間に形の相補性があること、が要請される。これらの要請を満たさない場合は、複数分子間で相分離が起きるか、もしくは液晶相形成が阻害されてしまう。本章で著者は、これらの要請を満たさないにもかかわらず、ゲストと混合することで均一なカラムナー相を形成する系を発見した。

【2】で用いた分子ピンセット型モチーフは、上記の通り宿主分子として溶液中での宿主ゲスト化学で用いられてきた。著者は当初このモチーフを液晶相で宿主分子として働く分子として展開すべく、ベンジルエーテル型デンドロンが付与された液晶性分子ピンセットを合成した。示差走査熱量測定、偏光顕微鏡観察、および X 線回折測定により、本液晶性分子ピンセットはヘキサゴナルカラムナー (Col_h) 液晶相を形成することが明らかとなった。ピレンはカラムナー液晶のデザインに用いられる代表的なコアであるため、本分子ピンセットが示した Col_h 相もピレンの π スタッキングによって形成されていると考えられた。すなわち、【2】で得られた結晶構造のように分子ピンセットの二量化によってカラムナー構造において集積するディスク 1 枚が成り立っていると思われた。しかしこのような分子ピンセットの二量化によってできるディスクの直径は約 93 Å と、カラム間距離の実験値 42.5 Å と比べて非常に大きくなっており、モデルとして不適切であった。

そこで、本液晶性分子ピンセットのカラムナー構造を理解するために、U字型の基本骨格はそのままピレンの数が1枚、0枚であるコントロール分子を合成した。これらコントロール分子の液晶相構造に注目してみると、ピレンが2枚の時と同様に、ピレンが1枚の場合は広い温度範囲で安定な Col_h 相を示した。一方ピレンが0枚の場合は、 Col_h 相が存在せず代わりに空間群 $Ia\bar{3}d$ の双連続キュービック (Cub_b) 相を取ることがわかった。興味深いことに、ピレンを分子内に持たないコントロール分子が示す Cub_b 相は、ゲストとしてピレンを1等量ないしは2等量混ぜることで Col_h 相へと変化した。

ピレンを分子内に1枚持つコントロール分子、およびピレンを分子内に持たないコントロール分子とピレン (ゲスト) との混合物が示す Col_h 相のカラム間距離を比較すると、ピレンを2枚有する液晶性分子ピンセットのそれ (42.5 Å) と、すべて近い値であった。以上から、ピレンは直接的にカラムナー構造におけるコアのスタッキングに関わっていないことが示唆された。こ

のようなピレンの挙動は、U字型骨格の集積軸の外にピレンが張り出しているような、カラムナー構造のモデルを立てることで説明できる。ピレンがゲストとして加えられた場合でも、同様に集積軸の外にピレンは収納されると考えられる。このような特異なカラムナー構造のおかげで、液晶相におけるピレン同士のスタッキングが避けられ、ピレンを2枚有する液晶性分子ピンセットでも、ピレンを分子内に1枚持つコントロール分子でも、ピレンのモノマー発光に由来する青色発光を示した。

Cub_{b_i}相を示すコントロール分子は、0.5等量のピレンをゲストとして混ぜると、ほとんどの温度領域でCub_{b_i}相のままであり、Col_h相はわずか10 °Cの温度範囲でしか示さなかった。これはCub_{b_i}相をCol_h相へと変化させるには最低1等量のピレンが必要であることを示唆している。この結果は、ピレンを分子内に持たないコントロール分子がCub_{b_i}相を示すのに対して、ピレンを分子内に1枚持つコントロール分子がCol_h相を示すという液晶挙動と一致している。また、興味深いことに、Cub_{b_i}相を示すコントロール分子は4等量までのピレンをゲストとして取り入れ、相分離することなくCol_h相を形成することが明らかとなった。

本研究では液晶分子としてこれまでにない骨格を持つ分子によるゲスト取り込み能と、そのゲストによる集合構造制御を見出した。今後の発展として、刺激応答性を有するゲストを取り込むことができれば、外部刺激によるゲスト分子の構造変化で液晶構造全体の集合構造を制御できる可能性が期待できる。

【4】Brush-First法を用いたMiktobrush-arm 星型ポリマーの合成と溶媒に応答したモルフォロジー変化^[3]

星型ポリマーと称される高分子のうち、中心から異なる2種以上のアームポリマーが伸びていたり、同種のアームポリマーであっても分子量の異なるものが伸びていたりするものは、Miktoarm 星型ポリマーと呼ばれる。Miktoarm 星型ポリマーは、四方に分岐したブロックコポリマーによる球形の構造から、直線状のブロックコポリマーとは異なる性質を示すことから注目を集めている。しかし、Miktoarm 星型ポリマーの簡便な合成法の開拓は、未だに課題となっている。本研究では、Brush-First法を用いた簡便な Miktobrush-arm 星型ポリマーの合成を試みた。Brush-First法は Johnson らによって2012年に開発された、星型ポリマーを簡便に合成する手法である⁽⁴⁾。本手法では開環メタセシス重合によってリビング末端を持つポリマーブラシを合成したのち、それらを架橋することで星型ポリマーを得る。従って本手法で得られる星型ポリマーは一般的なそれとは異なり、各アームポリマーがポリマーブラシから成っている。これまで本手法を用いた星型ポリマーの合成は、1種類のポリマーブラシを含むもののみであったが、著者は本研究でポリエチレングリコール (PEG) とポリスチレン (PS) の2種類のポリマーブラシを様々な比で架橋した。

様々な混合比で合成した Miktobrush-arm 星型ポリマーを含む溶液に関してサイズ排除クロマトグラフィーを行ったところ、どのような割合であっても、クロマトグラムは1ピークであ

り、半値幅の狭いものが得られた。このことから、大きさの揃った Miktobrush-arm 星型ポリマーの存在が期待された。続いて合成した星型ポリマーのキャラクタリゼーションを透過型電子顕微鏡 (TEM) で行った。当初、PEG と PS の電子密度の違いから、星型ポリマーの TEM 像においてナノ相分離構造に由来する明確なコントラストが得られることを期待していた。しかし、星型ポリマーの THF 溶液から TEM グリッド上にドロップキャストして得た試料からは、混合比に応じた特徴は得られなかった。より明確なナノ相分離構造を実現するため、透析により星型ポリマー溶液の溶媒を水に置換した。水は PS に対して貧溶媒であるため、水中において PS 部分は接触面積を減らすために収縮する。これにより、混合比に応じた様々なモルフォロジーが期待できる。水中の星型ポリマーを TEM により観察した結果、PS の割合が少ない場合は、よく分散した 20 nm 前後の小さな粒子が見られたのに対し、PS の割合が多い場合は、小さな粒子は見られず、100 nm 前後の大きな粒子のみが観察された。すなわち、PS の含有量に応じて、星型ポリマーが 1 分子で存在できるか会合せざるを得ないかが決まっている。実際、動的な光散乱を様々な混合比で合成した Miktobrush-arm 星型ポリマーの水溶液に対して行くと、PS の割合が多くなるにつれて、粒子の大きさが大きくなる傾向が見られた。これらの結果は、様々な割合で PEG と PS のポリマーブラシを含んだ Miktobrush-arm 星型ポリマーが合成できていることを示している。

【5】 結言

本研究では、分子ピンセットや星型ポリマーを利用して、熱や溶媒環境に応答する分子集合体の研究を、結晶相 (【2】)・液晶相 (【3】)・溶液 (【4】) において展開した。【2】では、ピレンを有する分子ピンセットの溶媒分子放出を伴う結晶相間転移によって、結晶がジャンプする現象を発見した。【3】では、分子ピンセット型モチーフにおける U 字型骨格を有するこれまでにない液晶分子が、ゲストを取り込めることを明らかとし、そのゲストにより液晶構造全体の集合構造を制御することに成功した。さらに【4】では、Brush-First 法を用いた Miktobrush-arm 星型ポリマーの合成に成功し、合成した星型ポリマーが溶媒環境に依存してモルフォロジー変化を起こすことを示した。

【6】 参考文献

- (1) P. Naumov *et al.* *CrystEngComm* **2014**, *16*, 1850.
- (2) S. C. Zimmerman *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7894.
- (3) T. Kato *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 38.
- (4) J. A. Johnson *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16337.

【7】 投稿論文

[1] Y. Shibuya *et al.* Jumping Crystals of Pyrene Tweezers: Crystal-to-Crystal Transition Involving π/π -to-CH/ π Assembly Mode Switching.

Chem. Asian J. DOI: 10.1002/asia.201700083.

[2] Y. Shibuya *et al.* Liquid Crystals with a U-Shaped Mesogenic Core: Anomalous Guest Incorporation Capability. *To be submitted.*

[3] Y. Shibuya *et al.* Mikto"brush-arm" Star Polymers: Synthesis via Brush-First Method and Study on their Morphologies in Solution. *To be submitted.*