

## 論文の内容の要旨

### Columnar Liquid Crystals based on Carboxylic Acid–Amine Salts and Their Conversion into Solid-State Selective Hosts

(カルボン酸–アミン塩に基づくカラムナー液晶の合成および分子認識材料としての応用)

氏名 天野 清香

#### 【研究目的】

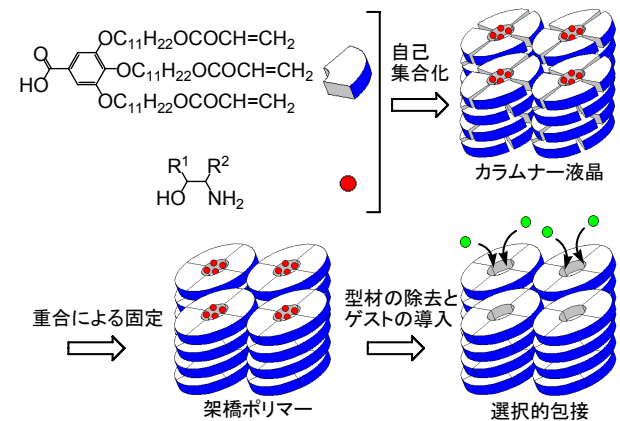
分子サイズの空孔を有する構造体は、その内部空間を反応場や認識場として利用することが可能である。中でも、有機化合物を利用した空孔材料の一形態として、カラム状のナノ構造体が挙げられるが、実際に機能性材料として応用した例はまだ限られている。

そこで本研究では、Scheme 1 に示したように、

- ① 重合官能基を有するカルボン酸とキラルなアミンの塩がカラム状の液晶相を形成し、アミンのキラリティーによってカラム全体に超分子キラリティーが誘起される。
- ② 液晶状態でカルボン酸を重合（三次元架橋）し、架橋ポリマー中に液晶のカラム状構造を固定する。
- ③ カラム状構造体の内部から、テンプレートとして用いたアミンを除いてゲストを包接させる。この時、カラムの内部にはテンプレートの情報が記憶されており、特定のゲストを選択的に取り込む。

という3ステップからなる手法を用いて、テンプレートの情報を刷り込んだナノ空孔ポリマーの合成および分子認識材料としての性能評価を行なった。またこの研究過程で、このカラム状構造体はゲスト分子の有無により構造を変化させる刺激応答性材料であることを見出した。さらに、カラムナー液晶に適したカルボン酸の構造を明らかにし、カルボン酸・アミン分子の構造と相構造の相関について研究を行なった。

Scheme 1

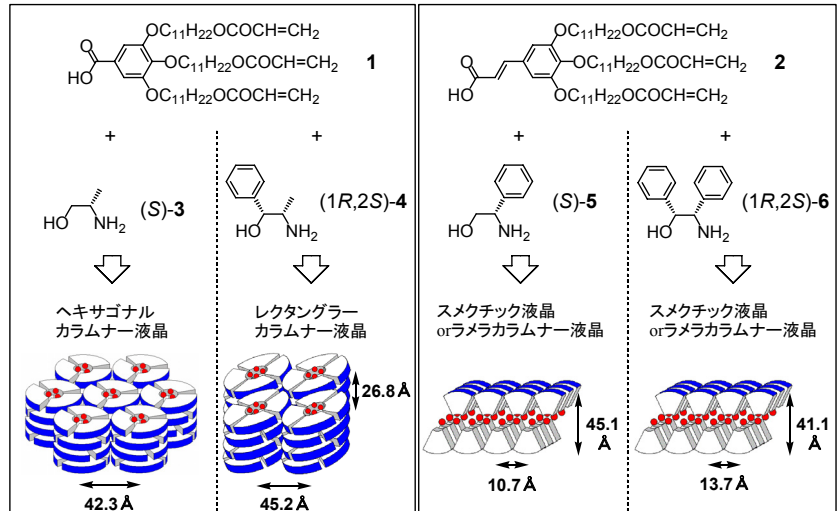


#### 【研究結果】

##### ① カルボン酸とアミノアルコールの塩の重合によるカラム状構造体の合成

上記のスキームにおいては、まずカラム状構造体の前駆体となるカラムナー液晶を合成する必要がある。そこで、重合官能基を有するカルボン酸 **1** と各種キラルアミノアルコールとの塩を調製し、偏光顕微鏡観察 (POM)・示差走査熱量計

Scheme 2



(DSC)・X線粉末回折(XRD)により相転移挙動を調べた。その結果、**1** と(**S**)-**3** の塩 (**1**・(**S**)-**3**) はカラムナールクタングレー相を、**1** と(**1R,2S**)-**4** の塩 (**1**・(**1R,2S**)-**4**) はカラムナールヘキサゴナル相を示した (Scheme2)。一方、カルボン酸としてケイ皮酸誘導体 **2** を用いた場合、(**S**)-**5** との塩 (**2**・(**S**)-**5**) および(**1R,2S**)-**6** との塩 (**2**・(**1R,2S**)-**6**) はラメラカラムナール相を示した。

そこで、これらの液晶について規則構造の固定化を試みた。**1**・(**1R,2S**)-**4**、**1**・(**S**)-**3** および **2**・(**S**)-**5** について真空封入下で $\gamma$ 線を照射したところ、いずれも溶媒に不溶の固体となった。IRスペクトルでは、アクリロイル基由来のピークが減少し、このことから重合が進行したことを確認した。またXRDでは、重合前後で同じ位置に反射が確認されたことから、重合後も規則構造が保持されていることが分かった (Figure1)。

以上の結果から、いずれの液晶中においても規則構造を保ったまま三次元架橋が進行し、定量的にナノ構造ポリマーが得られることが分かった。

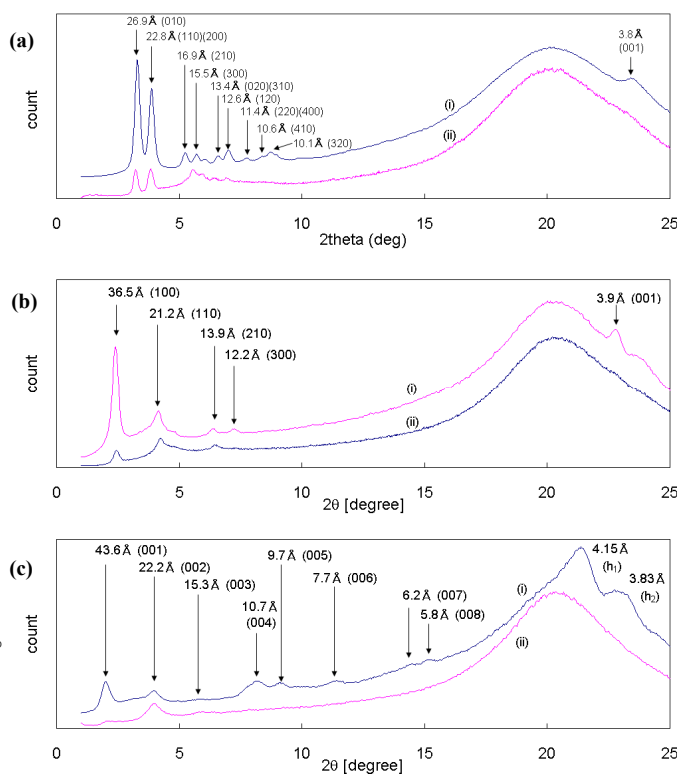
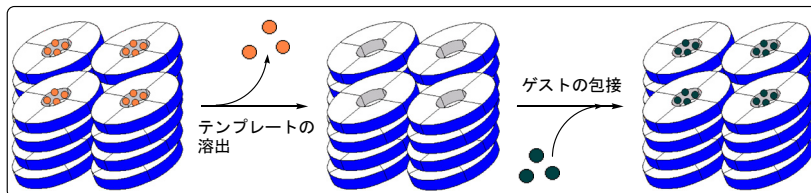


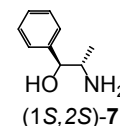
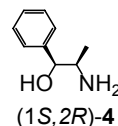
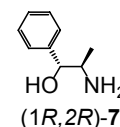
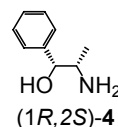
Figure 1 (a) **1**・(**1R,2S**)-**4** (b) **1**・(**S**)-**3** (c) **2**・(**S**)-**5** の (i)重合前 (ii)重合後の XRD スペクトル

## ② ゲスト分子の放出・取り込みに伴うカラム状構造体の構造変化

上記の方法で得たポリマーからアミンを取り除くことで、ナノ空孔を生成できると考えた。そこで、**1**・(**1R,2S**)-**4** 由来のポリマー (poly-**1**・(**1R,2S**)-**4**) に塩酸(H<sub>2</sub>O:



MeOH = 1 : 1)を加えて超音波を照射したところ、元の量の 7 割程度の (**1R,2S**)-**4** が溶液中に溶出した。溶出後のポリマーの XRD を測定したところ、規則構造を示す反射は消失していた (Figure2,(b)(ii))。続いて、テンプレートをとり除いた後のポリマーに(**1R,2S**)-**4** の溶液を加えたところ、ポリマー中に (**1R,2S**)-**4** が取り込まれ、XRD には再び反射が現れた。この結果から、poly-**1**・(**1R,2S**)-**4** はゲストの除去によって規則構造を失い、再導入によって規則構造が再生するというスイッチング挙動を示すことが判明した。



また、再導入するゲストとして (**1S,2R**)-**4**、(**1R,2R**)-**7**、(**1S,2S**)-**7** を用いたところ、いずれの場合も (**1R,2S**)-**4** を用いた場合に比べて XRD の反射強度が低下したことから、ポリマー中ではゲストの立体が認識され、規則構造の再生に影響していることが分かった。

次に、poly-**1**・(**S**)-**3** および poly-**2**・(**S**)-**5** についても、ゲスト放出・再包接に伴う規則構造の変化を調べた。その結果、poly-**2**・(**S**)-**5** (ラメラ構造) では、テンプレートの溶出に伴って規則的構造は消失し、再導入

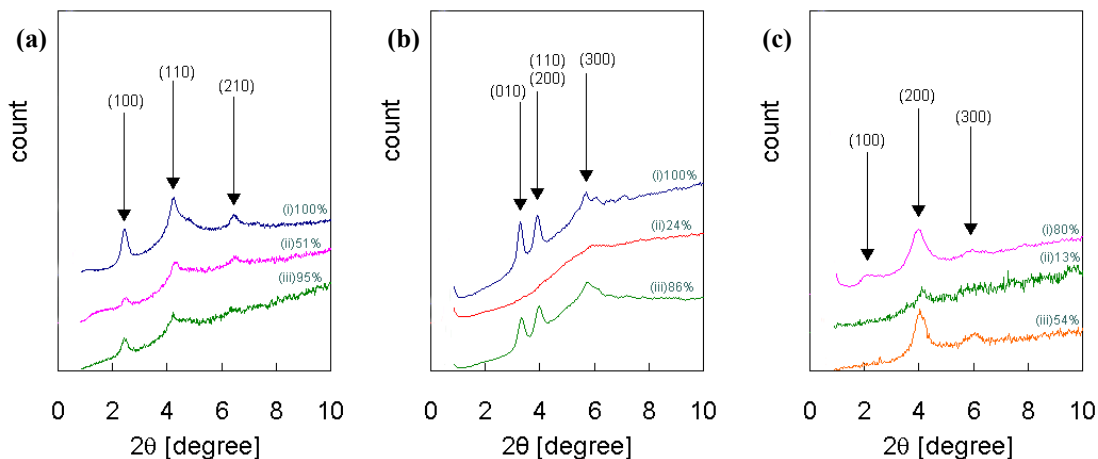
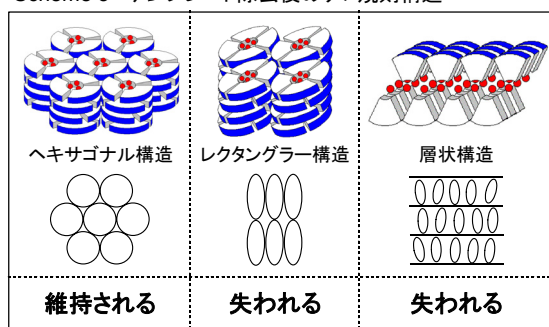


Figure 2 (a)  $1\cdot(S)-3$  (b)  $1\cdot(1R,2S)-4$  (c)  $2\cdot(S)-5$  の、(i) 重合後 (ii) テンプレート除去後 (iii) ゲスト導入後の XRD スペクトル。最初にポリマー内に含まれていたテンプレートの量(45  $\mu\text{mol}$ )に対する割合で表示されている。

Scheme 3 テンプレート除去後のナノ規則構造

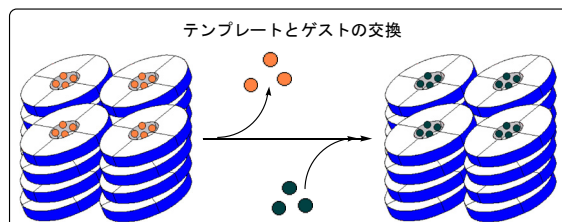


によって再び回復した (Figure 2, (c))。一方で、**poly-1•(S)-3** (ヘキサゴナル構造) の場合は (S)-3 の除去・再導入の一連の操作の間、規則構造は維持されていた (Figure 2, (a))。

以上の結果から、このナノ構造ポリマーは、そのナノ規則構造に応じてゲスト応答性を示すことが分かった。(Scheme 3)

### ③ テンプレート分子とゲスト分子の交換によるゲスト包接と分子認識

上記の実験から、ナノ構造ポリマー規則構造を維持したままのほうが、分子認識には望ましいと考え、固液平衡によるテンプレートとゲスト分子との交換反応を用いてゲストの包接を試みた。



#### • 各種活性体アミノアルコールとの交換

**poly-1•(1R,2S)-4** 中の (1R,2S)-4 をゲストのアミノアルコールと交換することで、ゲスト分子に対する選択性を調べた。**poly-1•(1R,2S)-4** に対し、2 当量のゲストの溶液を加え、室温で 4 日間静置した後に、溶液中の (1R,2S)-4 およびゲストの量を HPLC を用いて定量した。

その結果、2 位の置換基が比較的高い場合 ((S)-5, (S)-11) には包接量が低下した。このことから、テンプレート (1R,2S)-4 の形状に相補的な空間がカラム内部に形成されており、(1R,2S)-4 よりも 2 位の置換基がかさ高いゲストは立体障害により包接が抑制されたものと考えられる。









#### • 各種ラセミ体アミノアルコールとの交換

**poly-1•(1R,2S)-4** のキラリティーに対する認識能を検討した (Table 2)。**poly-1•(1R,2S)-4** に対し、0.1 当量の各種ラセミ体アミノアルコールの溶液を加え、ゲストの半量程度が交換するまで静置した。

その結果、**rac-7** を除くすべてのゲストで、各不斉点について (1R,2S)-4 と同じ立体のアミノアルコールが









優先的に取り込まれた。特に、1位に芳香環を有するゲスト(*rac-7*, *rac-9*, *rac-14*, *rac-15*)の ee が比較的高かった。

Table 1

entry	ゲスト	包接されたゲスト <sup>a</sup>
1	 (R)-8	33%
2	 (R)-9	39%
3	 (S)-3	31%
4	 (S)-10	33%
5	 (S)-11	22%
6	 (S)-5	10%
7	 12	32%
8	 (1R,2S)-13	32%

a: 最初にポリマー内に含まれている(1R,2S)-4の量を基準とした割合。

Table 2

entry	ゲスト	包接量 <sup>a</sup>	上澄み中のゲスト			包接されたゲスト <sup>b</sup>		
			ee	C1	C2	ee	C1	C2
1	 <i>rac-8</i>	66%	1.6%	S	-	0.8%	R	-
2	 <i>rac-9</i>	64%	24%	S	-	14%	R	-
3	 <i>rac-14</i>	57%	13%	S	-	6.8%	R	-
4	 <i>rac-3</i>	60%	2.2%	-	R	1.4%	-	S
5	 <i>rac-10</i>	59%	1.6%	-	R	1.2%	-	S
6	 <i>rac-5</i>	37%	0.6%	-	R	1%	-	S
7 <sup>c</sup>	 <i>rac-7</i>	52%	6.2%	S	S	5.8%	R	R
8	 <i>rac-15</i>	23%	8.6%	S	R	29%	R	S

a: 最初にポリマー内に含まれている(1R,2S)-4の量を基準とした割合。

b: 上澄み中のゲストの量とeeから算出した

c: HPLCでの分離条件の都合上、(1S,2R)-4を型材とするポリマーを使用

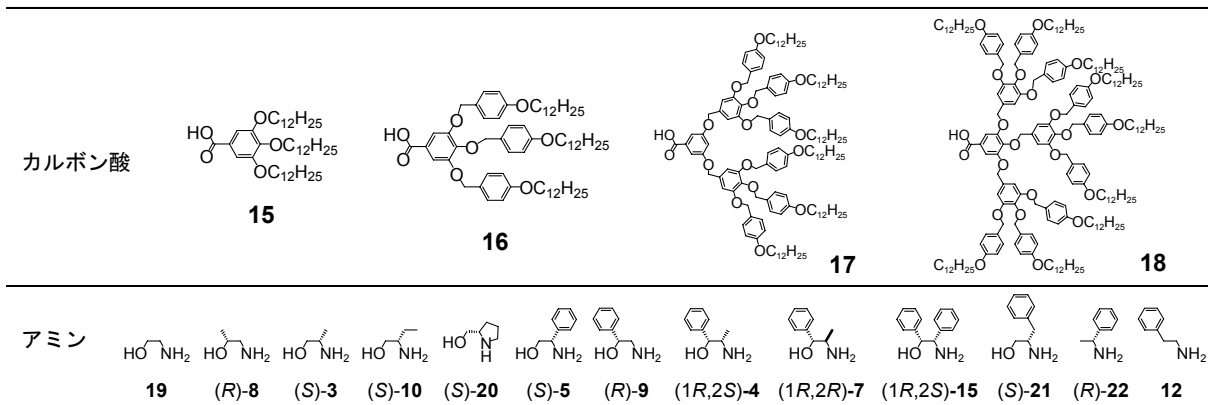
この結果は、ポリマー中にテンプレートと相補的な空孔があることと考えることによって説明できる。特に、ポリマー中のカルボキシル基と結合するアミノ基、嵩高い芳香環が空孔の形状を特徴付けており、ゲストの立体を認識する主要因となっていると考えられる。

以上の結果から、**poly-1·(1R,2S)-4** は、テンプレートとゲストを溶液中で交換することにより、サイズ・官能基位置・立体選択的なゲスト包接を行うことが分かった。

#### ④ カルボン酸・アミン両ユニットの構造と液晶構造の関係

これまで用いてきたカルボン酸 **1** および **2** の塩はカラムナー液晶を示す確率が低いことから、最終的にはより多くのカラム状構造体を得ることを目的として、カルボン酸分子およびアミン分子の構造が液晶相に与える影響を明らかにすることにした。カルボン酸 (**15-18**) を合成し、アミノアルコールとの塩について相転移挙動を調べた (Scheme 4)。

その結果、カルボン酸分子の dendritic 構造が大きくなるにつれて、塩の液晶性は向上し、また液晶相はスメクチック相からカラムナー相、キュービック相へと変化した。これは、カルボン酸のサイズとアミン分子のサイズのバランスによって酸塩基対の head-tail 比が決まり、この比に応じて最適な充填構造を取っているためと考えられる。また、特に比較的小さいカルボン酸との塩では、アミノアルコールの置換基のサイズおよび位置が液晶相に与える影響が大きかった。これらの結果から考えて、**17** が最もカラムナー液晶発現に適した dendritic 構造であると結論した。



Scheme 4

	カルボン酸のみ	脂肪族アミンとの塩	芳香族アミンとの塩	アミンの置換基が液晶構造に与える影響
15	液晶相は示さない	スメクチック相	アミンの構造に依存	大 ↑ ↓ 小
16	カラムナー相	カラムナー相	層状構造	
17	キュービク相	カラムナー相	カラムナー相	
18	キュービク相	キュービク相	キュービク相	

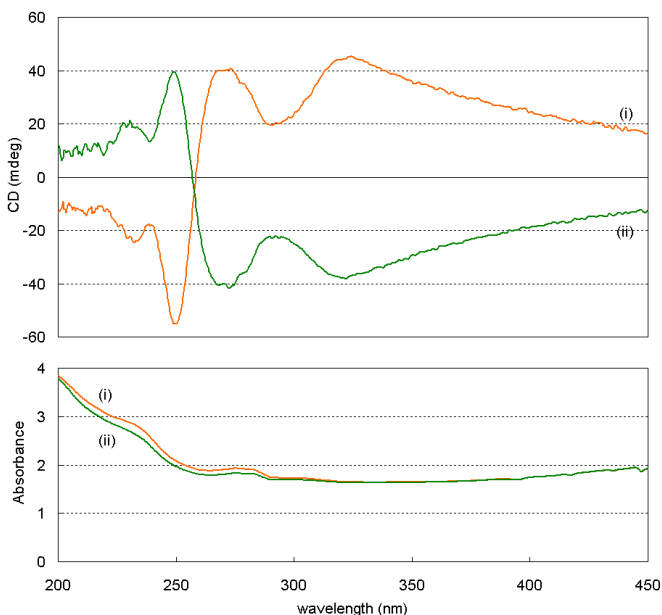


Figure 3 90°C, first heating における (i)17•(1R,2R)-7 and (ii)17•(1S,2S)-7 の CD スペクトル

さらに、17 と(1R,2R)-7 および(1S,2S)-7 との塩について液晶状態での CD スペクトル測定を行なったところ、first heating, レクタングラー相(C2/m)で CD 吸収が観測され、液晶中に超分子らせん構造が存在することが判明した。

以上の結果から、カルボン酸とアミンの構造が液晶相に与える影響を明らかにし、各液晶相を選択的に得る方法を確立した。また、カラムナー液晶中に超分子らせん構造が存在することが分かった。

### 【結論】

カルボン酸・アミンの酸塩基相互作用によって自己集合化したカラムナー液晶相を in-situ で重合することにより、ナノサイズの規則的構造を有

する空孔ポリマーの合成を行なった。この空孔ポリマーは①固体ホストとしてゲスト分子を選択的に包接する②ポリマー中の規則的構造がゲスト分子の有無により変化し応答することを示すことができた。さらに、カルボン酸・アミン分子の構造と相構造の相関について研究を行ない、カラムナー液晶を得るために適したカルボン酸を見出した。