

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19750110

研究課題名（和文） 分子認識に基づく機能性超分子複合体の創成

研究課題名（英文） Construction of Functional Supramolecular Hybrids Using Macrocyclic Host Molecules

研究代表者

生越 友樹（OGOSHI TOMOKI）

金沢大学・物質化学系・助教

研究者番号：00447682

研究成果の概要：環状ホスト分子であるシクロデキストリン（CD）を用いて単層カーボンナノチューブ（SWNT）の可溶化を行った。CDのみ、もしくはゲスト分子のみでは、SWNTを溶解させることができなかったが、CD-ゲスト包接錯体を用いた場合、SWNTを可溶化できることが分かった。また、ククルビツリル、水溶性カリックスアレーン、ピレン基を導入したCD誘導体を利用し、SWNTの周りに環状ホスト分子を導入した超分子複合体を得ることに成功した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	0	2,100,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	390,000	3,790,000

研究分野：超分子化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：SWNT, CD, カリックスアレーン,

ククルビツリル, ホストーゲスト包接錯体, ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

有機高分子や無機物、金属などの材料をナノレベルで構造制御することは、それぞれが従来有する性質に加え、新たな機能を有する新材料の創成を可能にしている。ナノレベルでの構造制御を達成する1つの有力な方法として、水素結合や π - π 電子相互作用などの非共有結合性の相互作用を組み合わせ、分子や原子を組み上げていく、超分子科学的なアプローチがある。その中でも、シクロデキストリン（CD）、カリックスアレーン、ク

クルビツリルなどの環状ホスト分子は、様々なゲスト分子を取り込むことができ、かつナノサイズの分子であることから、超分子集合体を構築するビルディングブロックとしての応用が期待されている。一方、単層カーボンナノチューブは、構造が明確なナノスケールの超微細管であり、すべてが炭素原子で構成されていることから、ユニークな幾何学的・電気的特性や優れた機械的強度を示す新材料として注目を集めている。しかしながら、SWNTを取り扱う際の最大の問題点は、SWNT間で強固なバンドル構造を形成しているた

め、水にも有機溶媒にも溶けないことである。そのため、これまで SWNT の可溶化を目的として、様々な官能基を共有結合や非共有結合を用いて導入する研究が精力的に行われてきた。

2. 研究の目的

本研究では環状ホスト分子と、SWNT と組み合わせることで、従来にない超分子複合体の構築を目的とする。これまでに、SWNT の可溶化や機能化を目指した研究は、イタリアの Prato ら (Acc. Chem. Res. 2005, 38, 871-878) や、アメリカの Haddon ら (J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 14893-14900) によって精力的に行われているが、ホスト-ゲスト化学を SWNT の化学に応用した研究は皆無であり、先駆的な研究であると確信する。さらに、ホスト分子に取り込まれる部位を2つ有する、ゲストダイマー等のゲスト分子を用いることにより、SWNT を組み込んだ超分子ポリマーの構築を行う。用いるゲスト分子の構造により、1次元的な直鎖状の SWNT 超分子ポリマーから、3次元的なネットワーク構造を形成する SWNT 超分子ポリマーが得られると考えられ、その結果、形成される超分子の高次構造に由来する新たな機能発現が期待できる。

3. 研究の方法

可溶化剤としてピレン修飾β-CD (Py-β-CD) を用い、可溶化を行った。またβ-CD とアダマンタンカルボン酸ナトリウム (AdCNa) からなる包接錯体を利用し、可溶化を行った。これら可溶化剤が溶解した水溶液に、SWNT を加え、超音波処理を行うことにより、SWNT の可溶化を行った。超音波処理後、不溶の SWNT は遠心分離により取り除き、SWNT 分散液を得た。

また、スルホン酸基を有する水溶性カリックスアレーン[4量体 (CX4)、6量体 (CX6)、8量体 (CX8)]、ククルビツリル[5量体 (CB5) 及び7量体 (CB7)] を可溶化剤として利用した。これら可溶化剤の水溶液に、SWNT を加え、超音波処理を行うことで、SWNT の可溶化を行った。超音波処理後、不溶の SWNT は遠心分離により取り除き、SWNT 分散液を得た。

4. 研究成果

Py-β-CD と SWNT を混合した後に超音波処理することで、SWNT が CD に覆われた CD/SWNT Hybrids の合成に成功した。β-CD/SWNT Hybrids にゲスト分子を側鎖に導入したゲストポリマーを混合すると、SWNT ヒドロゲルを形成した (Scheme 1)。SWNT 表面のβ-CD にポリマー側鎖のゲスト分子が取り込まれ架橋点となり、3次元的なネットワーク構造を形

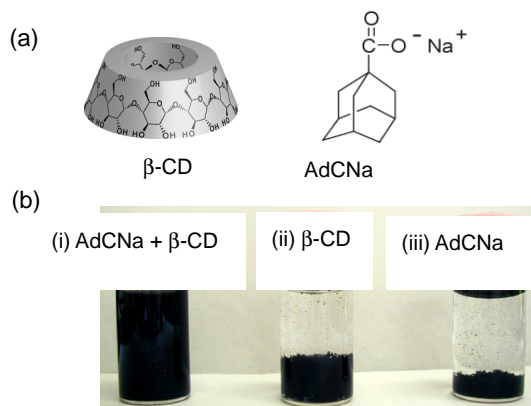
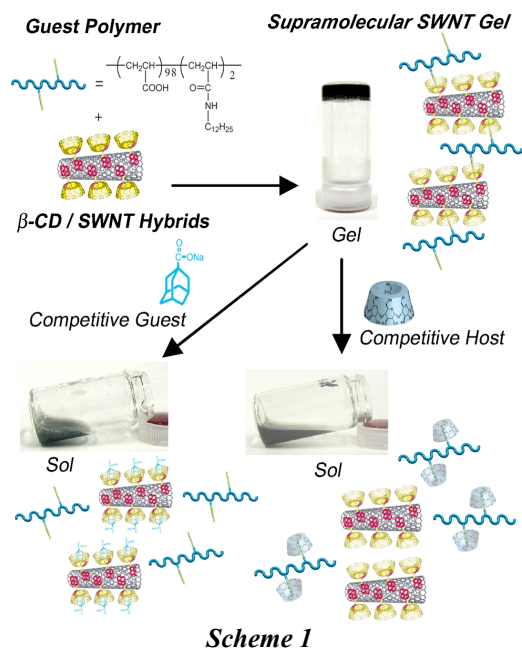


Figure 1. (a) β -CD (host) and AdCNa (guest) for solubilization of SWNTs. (b) Photographs of aqueous solutions (5 mL) containing SWNTs (1 mg) after sonication with (i) β -CD (3.52 mM) and AdCNa (3.52 mM), (ii) β -CD (3.52 mM) and (iii) AdCNa (3.52 mM).

成されたためである。一方、競争ゲスト・ホスト分子をゲル中に加えると、架橋点である包接錯体が解離し、ゲルはゾルへと転移した。

次にβ-CD と AdCNa からなる包接錯体 (Figure 1a) を用いて SWNT の可溶化を試みたところ、SWNT は均一に分散した (Figure 1b-i)。一方β-CD のみ (Figure 1b-ii)、AdCNa のみ (Figure 1b-iii) を用いた場合には、SWNT は全く可溶化されなかった。また、ホスト分子としてβ-CD の代わりにα-CD を用い、AdCNa を用いたときも、SWNT は全く可溶化されなかった。これらにより、β-CD と AdCNa からなるホスト-ゲスト包接錯体により、SWNT を可溶化できることが分かった。得られた SWNT の分散液の pH を中性 (pH = 7) から酸性 (pH = 3) に変化させたところ、SWNT が凝集し沈殿が

生成した。SWNT 分散液の安定性は、pH に大きく影響を受けることが分かった。これらのことから、 β -CD と包接錯体を形成している AdCNa の疎水基部分が SWNT 表面上を覆い、SWNT は AdCNa のカルボキシレートアニオン基の親水部により、水中に分散していると考えられる。

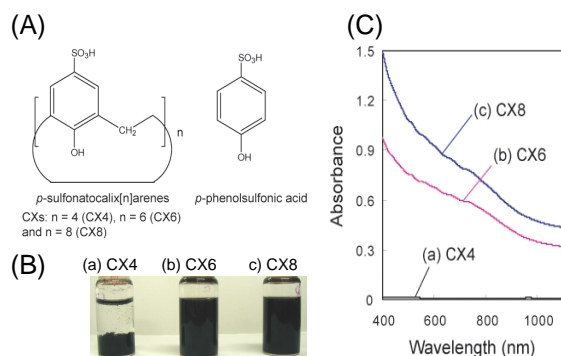


Figure 2. (A) Chemical structure of *p*-sulfonatocalix[n]arenes [CXs: $n = 4$ (CX4), $n = 6$ (CX6) and $n = 8$ (CX8)]. (B) Photos of aqueous solutions of SWNTs with (a) CX4, (b) CX6 and (c) CX8. (C) UV-Vis spectra of the aqueous supernatants (5 mL) containing SWNTs (1 mg) after sonication with (a) CX4, (b) CX6 and (c) CX8 (0.0269 mmol).

また、水溶性カリックスアレーン (Figure 2A) を用いて SWNT の可溶化を試みた。CX4 を用いた場合、SWNT は全く溶解しなかったが、CX6、CX8 を用いると SWNT が可溶化した (Figure 2B)。UV 測定を行ったところ、CX6、CX8 を用いた場合、SWNT 特有の van Hove 遷移が 500 nm–800 nm に観測され (Figure 2C)、SWNT が均一に分散していることが分かった。また、SWNT の溶解量は $CX8 > CX6 >> CX4$ (不溶) の順であった。CX8 を用いて得られた SWNT の分散液に、塩を添加していったところ、SWNT が凝集し沈殿が生成した。これは塩析によると考えられ、SWNT は水溶性カリックスアレーンのスルホン酸部分により凝集が抑えられていることが分かった。

ククルビツリル (Figure 3A) を用いた SWNT の可溶化を試みた。SWNT は、CB7 と共に超音波処理を行うと溶解したが、CB5 では溶解しなかった (Figure 3B)。UV 測定を行ったところ、CB7 を用いた場合、SWNT 特有の van Hove 遷移が 500 nm–800 nm に観測され (Figure 3C)、SWNT が均一に分散していることが分かった。よって、ククルビツリルの環の大きさによって、SWNT の溶解性が異なってくるものと考えられる。また、CB7/SWNT 上澄み溶液にゲストとしてアダマンタンアミンを加えると、SWNT の沈殿が見られた。これは、ゲスト分子と CB7 のホスト-ゲスト相互作用の方が、SWNT と CB7 間の相互作用より大きいと想定される。酸処理した SWNT については、CB7 を用

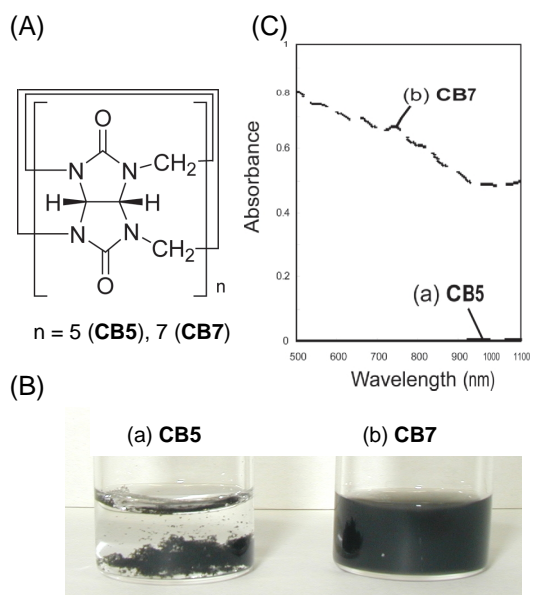


Figure 3. (A) Chemical structure of cucurbiturils. (B) Photos of Hipco SWNTs in aqueous media with (a) CB5 and (b) CB7 after sonication. (C) UV-Vis spectra of aqueous supernatants (5 mL) containing Hipco SWNTs (1 mg) with (a) CB5 (solid line) and (b) CB7 (dash line) after sonication.

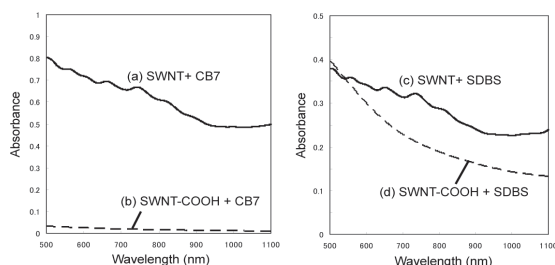


Figure 4. UV-Vis spectra of the supernatants of (a) pristine Hipco SWNTs with CB7 (solid line), (b) SWNT-COOH with CB7 (dash line), (c) pristine Hipco SWNTs with SDBS (solid line) and (d) SWNT-COOH with SDBS (dash line).

いると欠陥のない SWNT は溶解したが (Figure 4a)、SWNT-COOH は溶解しなかった (Figure 4b)。一方、一般的な可溶化剤である SDBS は、SWNT、SWNT-COOH の両方を溶解させた (Figure 4c, 4d)。このような溶解性の違いから、CB7 は欠陥ナノチューブの分離に応用できるのではないかと考えられる。

以上、ピレン修飾 β -CD、CD-ゲスト包接錯体、水溶性カリックスアレーン及び、ククルビツリルを用いることで、SWNT の可溶化に成功した。CD-ゲスト包接錯体や水溶性カリックスアレーンを用いた場合では、ホスト分子の空洞に様々なゲスト分子を取り込むこと

ができるため、機能性ゲスト分子を添加するだけで、SWNT の機能化を行うことができる。また、ククルビツリルを用いた場合には、欠損の無い SWNT を選択的に溶解させることができることから、SWNT の精製への応用が期待される。アガロースゲルを用いることで、半導体 SWNT と導体 SWNT を分離することが出来るという報告例 (Nano Lett. 2009, ASAP) があることから、今後は、アガロースと同様の構造である CD を用いた SWNT の可溶化が、SWNT の直径や半導体・導体の分離に応用が可能であるかどうかを明らかにしていきたい。

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 10 件)

- ①Ogoshi, T.; Hiramitsu, S.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. Columnar Stacks of Star- and Tadpole-Shaped Polyoxazolines Having Triphenylene Moiety and Their Applications for Synthesis of Wire-Assembled Gold Nanoparticles, *Macromolecules* 2009, in press. (査読有)
- ②Ogoshi, T.; Saito, T.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. Solubilization of Single-Walled Carbon Nanotubes by Entanglements between Them and Hyperbranched Phenolic Polymer, *Carbon* 2009, 47, 117-123. (査読有)
- ③Ogoshi, T.; Onodera, T.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. Green Polymerization of Phenol in Ionic Liquids, *Macromolecules* 2008, 41, 8533-8536. (査読有)
- ④Ogoshi, T.; Ikeya, M.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y.; Harada, A. Enhancement of Water-Solubility of Single-Walled Carbon Nanotubes by Formation of Host-Guest Complexes of Cyclodextrins with Various Guest Molecules, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 13079-13083. (査読有)
- ⑤Ogoshi, T.; Umeda, K.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. Synthesis of Phenolic Polymer-Coated Gold Nanoparticles, *Polym. J.* 2008, 40, 942-943. (査読有)
- ⑥Ogoshi, T.; Kanai, S.; Fujinami, S.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. para-Bridged Symmetrical Pillar[5]arenes: Their Lewis Acid-Catalyzed Synthesis and Host-Guest Property, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 5022-5023. (査読有)
- ⑦Ogoshi, T.; Inagaki, A.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. Defection-Selective Solubilization and Chemically-Responsive Solubility Switching of Single-Walled

Carbon Nanotubes with Cucurbit[7]uril, *Chem. Commun.* 2008, 2245-2247. (査読有)

⑧Ogoshi, T.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. Supramolecular Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs) Network Polymer Made by Hybrids of SWCNTs and Water Soluble Calix[8]arenes, *Chem. Commun.* 2007, 4776-4778. (査読有)

⑨Ogoshi, T.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y.; Harada, A. Water Soluble Single-Walled Carbon Nanotubes Using Inclusion Complex of Cyclodextrin with an Adamantane Derivative, *Chem. Lett.* 2007, 36, 1026-1027. (査読有)

⑩Ogoshi, T.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. Chemically-Responsive Sol-Gel Transition of Supramolecular Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNTs) Hydrogel Made by Hybrids of SWNTs and Cyclodextrins (CDs), *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 4878-4879. (査読有)

[学会発表] (計 5 件)

①生越 友樹、環状ホスト分子を利用した単層カーボンナノチューブ超分子材料の創成、第 89 会春季日本化学会年会 (若い世代の特別講演会) 2009 年 3 月 28 日 (千葉・船橋市)

②Ogoshi, T.; Kanai, S.; Fujinami, S.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. Synthesis and Host-Guest Property of para-Bridged "Pillar[5]arene", LXII Yamada Conference 2008 2008 年 9 月 3 日 (兵庫・淡路島)

③Ogoshi, T.; Ikeya, M.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y.; Harada, A. Enhancement of Water-Solubility of Single-Walled Carbon Nanotubes by Formation of Host-Guest Complexes of Cyclodextrins with Various Guest Molecules, 14th International Cyclodextrins Symposium 2008 年 5 月 10 日 (京都・京都市)

④生越 友樹、ホスト分子被覆 π 共役高分子・超分子の創成、平成 19 年度北陸地区高分子若手研究会 (若手招待講演) 2007 年 11 月 16 日 (富山・富山市)

⑤Ogoshi, T.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y.; Harada, A. Chemistry-Responsive Sol-Gel Transition of Supramolecular Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNTs) Hydrogel Made by Hybrids of SWNTs-Cyclodextrins Hybrids, 2nd International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry 2007 年 6 月 26 日 (イタリア・Salice Terme)

[図書] (計 2 件)

①生越 友樹、山岸 忠明、中本 義章、原田 明、
環状ホスト分子を利用したカーボンナノチューブ超分子材料の創成、カーボンナノチューブの表面処理・分散処理技術（分担執筆）、2009, 掲載確定（査読無）

②生越 友樹、山岸 忠明、中本 義章、原田 明、
環状ホスト分子を利用したカーボンナノチューブの可溶化と応用、有機分散系の分散・凝集技術（分担執筆）、2008, 193-201.（査読無）

〔その他〕

ホームページアドレス

<http://kohka.ch.t.kanazawa-u.ac.jp/lab3/lab3.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

生越 友樹（OGOSHI TOMOKI）

金沢大学・物質化学系・助教

研究者番号：00447682