

水中で自己集合化するナノキューブの熱力学的、 速度論的および包接特性

東大院総合

Yiyang Zhan, 小島達央, 高橋 聡, ○平岡秀一

Thermodynamic, kinetic, and encapsulation properties of self-assembled nanocubes in water

Yiyang Zhan, Tatsuo Kojima, Satoshi Takahashi, ○Shuichi Hiraoka
Department of Basic Science, The University of Tokyo

【Abstract】 2-nm-sized cube-shaped molecular self-assemblies, i.e. nanocubes, have been developed. Nanocubes are assembled from gear-shaped amphiphiles (GSAs) in water with the aide of van der Waals and cation- π interactions and the hydrophobic effect. Though the driving forces used in the formation of the nanocubes are weak intermolecular interactions, one of the nanocubes, **1₆**, showed extremely high thermal stability; the decomposition temperature of the nanocube is 130 °C. As the components (GSAs) of the nanocubes are connected by nondirectional, weak interactions mentioned above, nanocube **1₆** can expand or contract its size upon binding of hydrophobic and anionic guest molecules by responding to their size, shape, and charged state. It was also found that thermally more stable nanocubes are kinetically more stable. Finally, a temperature-controlled cycle of transition between ordered (a mixture of homoleptic nanocubes) and disordered (a statistical mixture of nanocubes composed of two kinds of GSAs) states was realized using two kinds of nanocubes with different thermal stabilities.

【序】

分子自己集合体は可逆な化学結合（主に分子間相互作用）を用いて形成される秩序構造である。これまで人工系において、水素結合や配位結合など、方向性が明確な化学結合が分子自己集合に利用されてきた。一方、生命系では、van der Waals (vdW)力などの方向性に乏しく結合力も弱い分子間相互作用が巧みに利用されている。本研究では、vdW力と疎水効果を最大限に利用するための分子デザイン原理となる「分子ほぞ」を開発し、これによって形成される人工系の一義自己集合体である立方体型自己集合体「ナノキューブ」の熱安定性と速度論的な安定性、ゲスト分子の包接挙動に伴う高い induced-fit 特性を議論するとともに、分子の噛み合いを簡便に評価するための新手法(Surface Analysis with Varying Probe Radii: SAVPR)も紹介する。

【分子デザイン】

van der Waals (vdW)力による安定化は距離の6乗に反比例し、分子が近接しない限り大きな集合体の安定化に働かない。また、疎水効果は集合化に伴う脱水和表面積に比例する。これらを踏まえると、vdW力と疎水効果を最大限に利用するためには、広い脱水和面積をもち、構成要素が密に噛み合うような相補的分子表面をデザインすれ

ば良い。これは、木材に凹凸の切り込み（ほぞ）を入れ、これらを噛み合わせ、釘や糊を一切使わずに家具を作る伝統工芸である指物に似ている。今回、この分子レベルの「ほぞ」はヘキサフェニルベンゼン (HPB) の周囲に親水および疎水基を導入した歯車状両親媒性分子 (Gear-Shaped Amphiphile: GSA) である (Fig. 1a) [1]。GSA は 3 種類の置換基が HPB に導入された C_{2v} 対称性をもつ分子で、これまでその選択的な合成法がなかったが、我々の開発したハロゲンダンスを鍵反応とする手法[2][3]により可能となった。さらに、最近 C_{2v} 対称の GSA を安価な原料からグラム単位で大量合成する手法も開発した[4]。本発表では、ナノキューブの特性に焦点を絞り議論する[5]。

【結果・考察】

GSA **1** (Fig. 1a) を水に溶解すると定量的に箱型六量体であるナノキューブ(**1₆**)を形成し、その分解温度 (半分のナノキューブが単量体へ解離する温度: T_d) は $130\text{ }^\circ\text{C}$ と水の沸点を遥かに超えた[1]。ナノキューブの安定性は導入する置換基により大きく変化し、vdW 力やカチオン- π 相互作用の寄与が大きいことが示唆された。事実、**1** のフェニル基のパラ位にメトキシ基を導入すると、 T_d は $142\text{ }^\circ\text{C}$ まで上昇した[6]。

ナノキューブの安定化に及ぼす vdW 力を評価するために、分子の噛み合いを半定量的に解析する手法 (SAVPR) を開発した[7]。SAVPR では、分子集合体の構造についてプローブ球の大きさを変化させてコンピューターにより接触面積を求めることで、接触面積の面間距離分布を求めることができる。熱安定性の異なるナノキューブに対して SAVPR を行なった結果、高い安定性を示すナノキューブは 1 \AA 以下の接触面積の割合が高く、GSA 同士が密に噛み合っていることが明らかとなった。

1₆ には 74 \AA^3 (プロパン) から 535 \AA^3 (*n*-テトラコサン($C_{24}H_{50}$)) まで多様な疎水分子が包接され、ゲスト分子の大きさに応答して拡張した。一方、アニオン性の分子を包接すると、ナノキューブが縮み、高い induced-fit 特性を示した (Fig. 1a)[8]。

熱安定性の高いナノキューブは速度論的にも安定で、構成要素の交換は解離した単量体を介して起こることが明らかとなった[9]。二種類の熱安定性の異なるナノキューブ(**1₆** と **2₆**) を混合すると、統計的な混合物へ平衡が到達するが、これを $100\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱した後に冷却すると、ホモトピックなナノキューブが優先し、秩序化した状態と無秩序な状態間を温度変化のみで相互変換できることが明らかとなった (Fig. 1b)[9]。

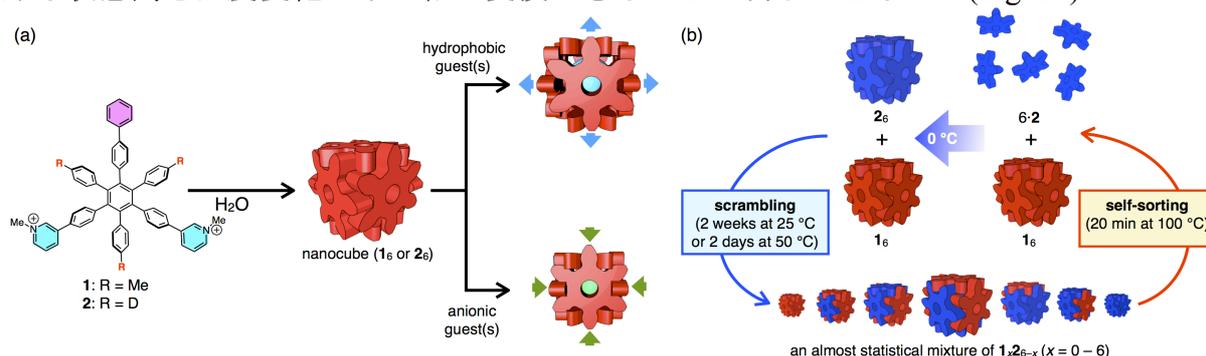


Fig. 1. (a) Chemical structures of gear-shaped amphiphiles, **1** and **2**, schematic illustration of a nanocube, and induced-fit property of the nanocube. (b) A temperature-controlled cycle of transition between ordered and disordered states formed from two kinds of GSAs, **1** and **2**.

【参考文献】

- [1] Y.-Y. Zhan, *et al. Commun. Chem.* **1**, 14 (2018). [2] T. Kojima, *et al. Org. Lett.* **16**, 1024–1027 (2014). [3] T. Kojima, *et al. Chem. Commun.* **50**, 10420–10422 (2014). [4] J. Liao, *et al.* submitted. [5] S. Hiraoka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **91**, 657–978 (2018), [6] Y.-Y. Zhan, *et al. Chem. Eur. J.* **24**, 9130–9135 (2018). [7] N. Tanaka, *et al. Chem. Commun.* **54**, 3335–3338 (2018). [8] Y.-Y. Zhan, *et al.* submitted. [9] Y.-Y. Zhan *et al.* submitted.