

α -シクロデキストリン/MoS₂ の格子整合モデルと 包接錯体構造の解析

三宅晃司・相磯良明・小宮山真*・原田 明**・蒲池幹治**・重川秀実

筑波大学物質工学系

〒305 つくば市天王台 1-1-1

* 東京大学工学部

〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

** 大阪大学理学部

〒560 豊中市待兼山町 1-1

(1994 年 3 月 7 日受付, 1994 年 8 月 25 日掲載決定)

Structure of Cyclodextrin Inclusion Complexes Studied by Using the Lattice Matching Model of α -Cyclodextrin Commensurate with Molybdenum Disulfide

Koji MIYAKE, Yoshiaki AISO, Makoto KOMIYAMA*, Akira HARADA**,
Mikiharu KAMACHI** and Hidemi SHIGEKAWA

Institute of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba 305

* Department of Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, University of Tokyo
Bunkyo-ku, Tokyo 113** Department of Macromolecular Science, Faculty of Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560

(Received March 7, 1994 : Accepted August 25, 1994)

Structure of α -cyclodextrin (α -CyD) inclusion complex with polyethylene glycol (PEG) was studied by scanning tunneling microscopy, which was in good agreement with the previously proposed structural model of molecular necklace. Conformations of α -CyDs threaded on PEG were determined on the basis of lattice matching between an α -CyD and the MoS₂ substrate.

1. はじめに

シクロデキストリン (CyD) はグルコースを構成要素とする環状の構造をもち (Fig. 1), 空洞内にさまざまな物質を取り込んで包接化合物を形成する。簡単な化学修飾により多機能を賦与できることや、選択的合成触媒としての高い可能性、核酸の特定部位を選択的に切断する人工制限酵素としての働きなどが見出され幅広い分野で研究が進められている^{1,2)}。グルコースの単位数により、 α (6), β (7), γ (8)と表わされるが、最近、 α -CyD がポリエチレングリコール (PEG) を選択的に取り込み、CyD が串刺し状になった分子ネックレス (Fig. 2) が合成され注目されている³⁾。分子ネックレスの CyD 間を架橋して PEG を取り去ると、径が ~ 0.4 nm の空

洞を連ねた最小のチューブ構造が形成され⁴⁾、イオンチャンネルをはじめさまざまな応用が期待されている。しかし、これらの機能を制御し理解的な構造を得るためには、原子/分子レベルでの理解と制御が必要不可欠となる。

走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、原子レベルの分解能で固体表面の原子・電子構造を解析することが可能だけでなく、原子レベルで個々の原子を操作する可能性をも秘めており⁵⁾、さまざまな材料を対象として研究が進められている。最近では、有機材料の解析に用いる試みもかなり進んでいるが、有機材料の場合、結晶以外では STM 観察のための基板の選択が重要な課題となる。実際、CyD の場合も状況は同様で、CyD を基板に固定するために用いた物質が像となり、CyD 自身は観察さ

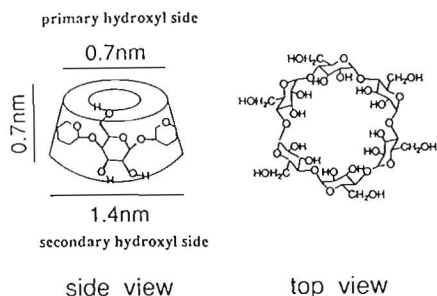
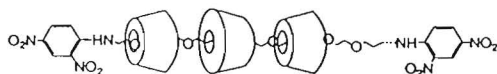
Fig. 1 Structure of α -cyclodextrin.

Fig. 2 Structure of molecular necklace.

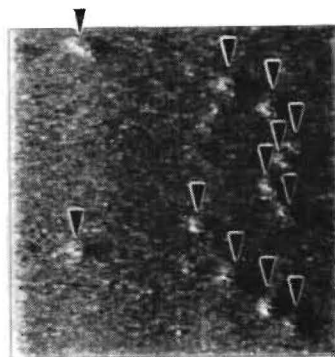
れないといった例も報告されている⁶⁾。

われわれは、グラファイト (HOPG) と MoS₂ を基板として用いると、(1) HOPG 上では、CyD 単体の安定した観察は困難であるが、CyD の濃度が十分な場合、結晶とは異なる新しい 2 次元的な構造が形成される⁷⁾、(2) MoS₂ 上では、単体の CyD が安定して観察され、3 次元的な乱れた構造が形成される、という結果を得た。これは、HOPG 上では基板との相互作用は弱く、CyD 間の相互作用が主となるのに比べ、後者では、CyD と基板との相互作用が強いとして理解される。もし、吸着分子と基板の間の格子整合性が上記相互作用の強さの主要因であれば、CyD は Fig. 1 に示すように非対称な台形状の構造をもつから、STM を用いて CyD と基板との位置関係を観察することにより、CyD 間の相対的な向き、すなわち CyD を構成要素とする材料の分子構造を決定する可能性が開けることになる。

上記観点から、分子ネックレスの STM 観察を行うとともに、CyD と MoS₂ 基板の格子整合性を検討し、CyD 包接錯体の分子構造の解析を試みた。

2. 分子ネックレスの STM 観察

得られた像が作製した包接錯体であることを確認する目的で、長さおよび充填度の異なる 3 種類の試料を作成した。充填度は、PEG に結合している CyD の割合で (単体の EG の長さは ~ 0.3 nm)、PEG 鎖の長さを調整することにより調整される。得られた試料は、PEG 鎖の長さ、および充填度がそれぞれ、(約 23.1 nm, 1/2)、(10.5 nm, 1) および (1.5 nm, 1) の 3 種類で、NaOH 溶液に溶かし、劈開した MoS₂ 基板上に滴下し自然乾燥させ、STM 測定を行った。溶液は個々の錯体が分離して観察されるよう、濃度を調整した。測定はすべて高さ

Fig. 3 STM image of a molecular necklace (23.1 nm length, half filled) on MoS₂ ($V_t = 200$ mV, $I_t = 1.0$ nA, 30 nm $\times$ 30 nm).

一定モードで大気中で行い、探針として Pt/Ir を用いた。

Fig. 3 は、PEG 鎖の長さが 23.1 nm、 α -CyD の充填度が 1/2 の STM 像である (トンネル電流は 1 nA)。 α -CyD の大きさに対応する像が連なったネックレス状の構造が見られる。得られた CyD 像の間隔から見積られる充填度は約 1/2 であり、予想された値とよい対応を示している。分子ネックレス中では、CyD は連結されて存在するとされてきたが、今回の結果では、図に見られるように、CyD は一様に分布して観察された。これまで、NMR 測定において、CyD の影響を受ける PEG の部分が、充填度から予想されるよりも多く観察されるとして問題となってきたが、STM 像により得られた構造は、NMR の結果をよく説明する。

Fig. 4 は、PEG 鎖の長さが 10.5 nm、 α -CyD の充填度が 1 の STM 像である。充填度 1/2 の場合と比べ像の安定性が悪くなるが、長さが約 10 nm の直線状に並んだ CyD の塊が見える。予想どおり、 α -CyD 間に隙間がなく、密に並んで充填度が 1 である事実とよく対応する。さらに、Fig. 5 は、PEG 鎖の長さが 1.5 nm の包接錯体の STM 像である。これは CyD が 2 あるいは 3 個連なった構造とされているが、実際、それぞれの長さに対応した像が得られている。

以上、いずれも、作製した試料の長さ、充填度によく対応した構造が観察され、PEG と CyD の包接錯体が、PEG が α -CyD の空洞を貫くことにより CyD を固定化した分子ネックレス構造であるとするモデルとよく一致する結果が得られた。

また、比較的安定した像が得られたことから、MoS₂ 上では予想どおり、 α -CyD と基板との相互作用が強い

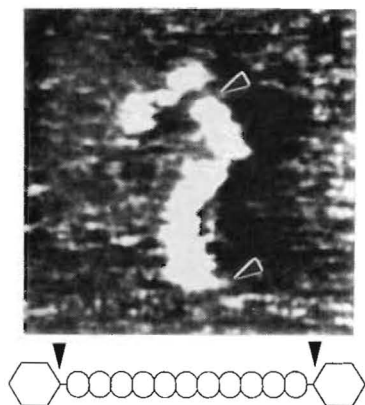


Fig. 4 STM image of a molecular necklace (10.5 nm length, fully filled) on MoS₂ ($V_t=200$ mV, $I_t=0.9$ nA, 18 nm $\times$ 18 nm).

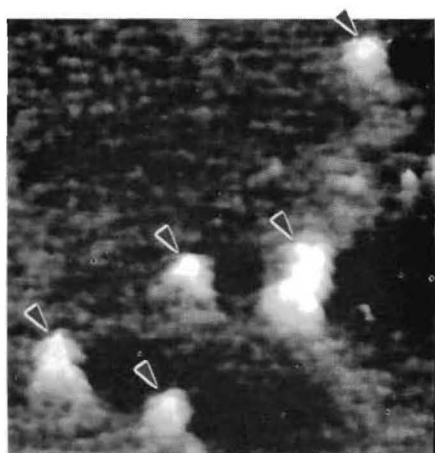


Fig. 5 STM image of molecular necklaces (1.5 nm length, fully filled) on MoS₂ ($V_t=300$ mV, $I_t=2.0$ nA, 13 nm $\times$ 13 nm).

ものと考えられる。そこで、1章で述べたように、吸着分子と基板の間の格子整合性が上記相互作用の強さの主要因であると考え、 α -CyD と MoS₂ 基板との整合性について検討を行った。

3. α -CyD と MoS₂ 基板の格子整合

Fig. 6 は (a) グラファイトおよび (b) MoS₂ 表面の原子構造と、 α -CyD との整合の様子を模式的に描いたものである。 α -CyD は、一級、および二級水酸基で区別される台形状の構造をもつ (Fig. 1)。グラファイト表面では、多くの等価な安定位置が存在するため、移動が容易で、安定な像が観察されないと考えられる。一方、

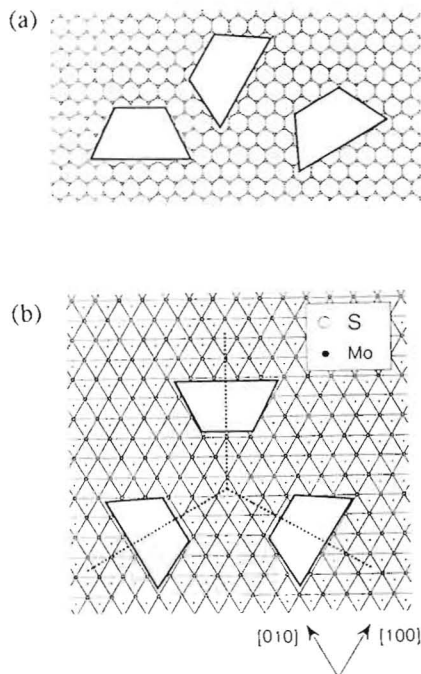


Fig. 6 Lattice matching of α -CyD to (a) HOPG and (b) MoS₂ surfaces.

MoS₂ 上では、MoS₂ 表面の S 原子列との間に Fig. 6 (b) に示すような高い整合性が存在する。また、基板の S 原子と CyD の OH 基に存在する電荷の間に強い相互作用 (反発力) が現れるものと期待され、両者の間の高い整合性とあわせて、MoS₂ 上での CyD の安定性を構造を生み出すものと考えられる。基板の MoS₂ は 3 回対称の結晶構造をもつので、CyD の安定なサイトも 3 回対称となる。

CyD が安定なサイトに配列した際、隣り合う二つの CyD が取りうる相対的向きの関係は、Fig. 7 に示すように、二つの CyD が一級および二級水酸基同士で結合する A タイプと、異なる水酸基間で結合し同じ向きを向く B タイプの 2 通りの構造が存在する。二つの α -CyD 間の間隔 L は、 $[110]$ 方向に並ぶ S 原子列の間隔 d (~ 0.27 nm) を用いて $L=n \cdot d$ と表わせる。また、 $[1\bar{1}0]$ 方向への CyD のずれ L' は、 $[1\bar{1}0]$ 方向に沿った S 原子の間隔を a (~ 0.32 nm) とすると、 $L'=(m/2) \cdot a$ と表わされる。そこで、CyD と MoS₂ 基板の格子整合を考慮して、 (n, m) の組合せと隣り合う CyD の相対的な向きの関係を検討する。

まず、同一軸上に CyD が並ぶ場合 ($m=0$) を考える。 n が偶数の場合には、隣り合う CyD は異なった方向を (Fig. 7 の A タイプ)、また、 n が奇数の場合には、両者は同じ方向を向くことになる (Fig. 7 中の B タイプ)。

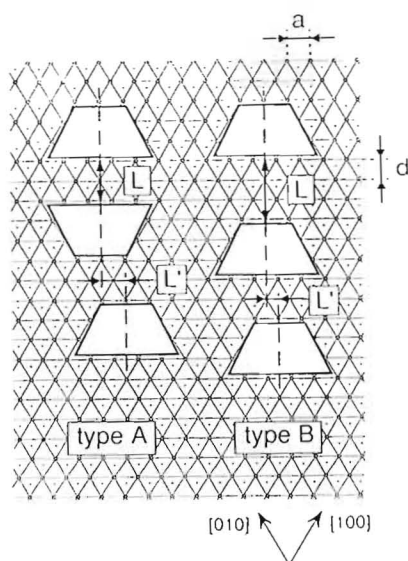


Fig. 7 Lattice matching between α -CyD and MoS_2 surface.

つぎに $[1\bar{1}0]$ 方向へのずれを取り入れる。CyD が台形の構造をもつため、 $[1\bar{1}0]$ 方向に $a/2$ 平行移動すると、CyD の向きが 180° 変化する。したがって、 n = 偶数のとき、 m が偶数の場合には二つの CyD は異なった方向を向き、 m が奇数のときには同方向に配列する。また、 n = 奇数のときは、それぞれ逆の配列を取る。

以上をまとめると、隣り合う二つの CyD の相対的な向きは、 $(n, m) = (2N, 2N)$ 、または $(2N+1, 2N+1)$ では A タイプ、 $(n, m) = (2N, 2N+1)$ 、または $(2N+1, 2N)$ では B タイプとなる (N は 0 または正の整数)。

本モデルを用いて、 α -シクロデキストリン包接錯体である分子ネックレス³⁾の構造解析を試みた。

4. 分子ネックレスの構造解析

Fig. 8 (a) は分子ネックレス (Fig. 2) の STM 像の一例である (探針へのバイアス電圧 $V_t = 240$ mV, 設定電流 $I_s = 0.9$ nA の高さ一定モードで測定)。STM 像から得られた $a-b$ 軸および $c-d$ 軸上に並ぶ CyD の間隔 L の実測値は、ともに ~ 0.8 nm ($L \sim 3 \cdot d$) で、軸に垂直な方向のずれ $L' = 0$ とすると、 $(n, m) = (3, 0)$ となり、2章のモデルによると、これらは B タイプの構造に対応する。また、内側の二つの CyD の関係に注目すると、 $a-b$ 軸と $c-d$ 軸のずれは ~ 0.77 nm で、 $L' = (5/2) \cdot a$ 。また、 $[110]$ 方向に沿った CyD の間隔は ~ 0.3 nm ($L = 1 \cdot d$)。したがって、 $(n, m) = (1, 5)$ より、これらは A タイプの構造であることになる。以上の結果から、Fig. 8 の STM 像中の CyD の間の相対的な向きを

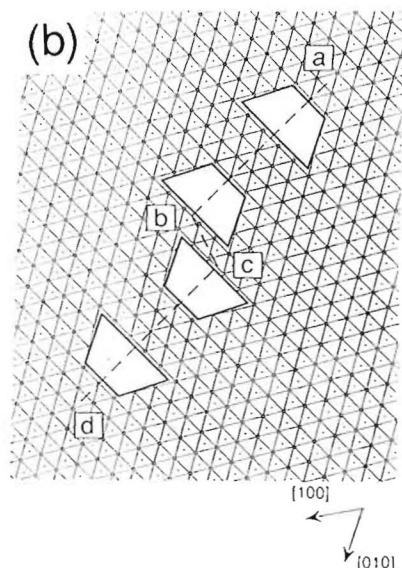
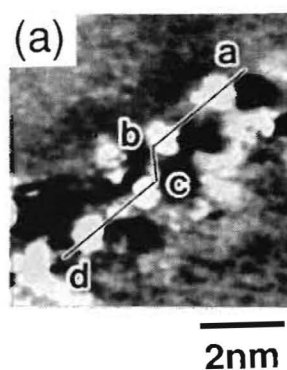


Fig. 8 (a) STM image of a molecular necklace on MoS_2 and (b) its schematic structure determined by the lattice matching model.

Fig. 7 の二つのタイプを用いて表わすと、B-A-B の構造をもつことになる。

STM 像に対応させて、上記解析結果をもとに分子ネックレスと MoS_2 基板を重ねて模式的に示したものが Fig. 8 (b) である。Fig. 8 (b) では、STM 像中の $a-b$ および $c-d$ 軸の方向を $[110]$ 方向に合わせてある。STM 像では台形の構造が明らかでないため、ここでは便宜上四つの CyD のうち d 側の端にある CyD の図中左端 (d 側) の辺を一級水酸基のように基板に合せて描いてある。

5. ま と め

α -CyD と MoS_2 基板との格子整合性を利用し、分子ネックレスの STM 観察に成功するとともに、隣り合う二つの CyD の間隔から、両者の相対的な配列構造を定

めることを試みた。STMにより得られた像は、モデルとよく対応し、分子ネックレスの構造解析に有力な手段を与えることが示された。同結果をもとに、分子チューブなどの解析も進めている⁹⁾。また、基板上への分子配列の問題も興味深く⁹⁾、現在、包接錯体の制御の観点からも検討を行っている。

謝辞 本研究は、文部省科学研究費および、カシオ、倉田、池谷、御器谷、泉の各財団の助成を得て行われました。心より感謝いたします。

文 献

- 1) 小宮山真, 平井英史: 有機合成化学 **44**, 49 (1986).
- 2) 小宮山真: 有機合成化学 **49**, 762 (1991).
- 3) A. Harada, J. Li and M. Kamachi: *Nature* **356**, 325 (1992).
- 4) A. Harada, J. Li and M. Kamachi: *Nature* **364**, 516 (1993).
- 5) M. Aono, A. Kobayashi, F. Gray, H. Uchida and D. Huang: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 1470 (1993).
- 6) M. J. Miles, T. McMaster, H. J. Carr, A. S. Tatham, P. R. Shewry, J. M. Field, P. S. Belton, D. Jeenes, B. Hanley, M. Whittam, P. Cairns, V. J. Morris and N. Lambert: *J. Vac. Sci. Technol.* **A 8**, 698 (1990).
- 7) H. Shigekawa, T. Morozumi, M. Komiyama, M. Yoshimura, A. Kawazu and Y. Saito: *J. Vac. Sci. Technol.* **B 9**, 1189 (1991).
- 8) K. Miyake, Y. Aiso, M. Komiyama, A. Harada, M. Kamachi and H. Shigekawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 3720 (1994).
- 9) S. Cincotti and J. P. Rabe: *Appl. Phys. Lett.* **62**, 3531 (1993).