

タイトル	2つのコレステリル基とグリシンを有する液晶性オイルゲル化剤の合成と性質
著者	久保, 勘二; 辻, 和輝; 森, 章; KUBO, Kanji; TSUJI, Kazuki; MORI, Akira
引用	北海学園大学学園論集(162): 61-71
発行日	2014-12-25

2つのコレステリル基とグリシンを有する 液晶性オイルゲル化剤の合成と性質

久保 勘 二*
辻 和 輝**
森 章***

Synthesis and Properties of Liquid Crystalline Organogelators Having Two Cholesteryl Groups and Glycines

Kanji KUBO*
Kazuki TSUJI**
Akira MORI***

Abstract—New liquid crystalline organogelators having two cholesteryl groups and glycines were prepared. The cholesteryl derivatives had a monotropic or enantiotropic smectic A phase and gelled organic solvents such as *n*-decane, *n*-hexadecane, cyclohexane, 1-butanol, 1-hexanol, 1-decanol, ethyl acetate, benzene, toluene, xylene, pyridine, DMF, DMSO, and salad oil.

1. はじめに

現在、液晶、ゲル及び超分子などに代表されるように分子をナノオーダーで集積・制御できる

*北海道大学工学部生命工学科

Department of Life Science and Technology, Faculty of Engineering, Hokkai-Gakuen University

**九州大学大学院総合理工学府

Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

***九州大学先端物質化学研究所

Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

ナノテクノロジーの研究分野が重要視されている¹⁻⁶⁾。液晶やゲルは共に固体でもなく液体でもない中間の状態であるが、前者は流動性と異方性を有する状態であり、後者は分子(ゲル化剤)が架橋により三次元の網状構造をとり、その中に流体を含む物質の一つの状態である。液晶は主にディスプレイなどの表示材料に利用されているが、ゲルは、食品(寒天、ゼリー)、工業製品(ゴム、写真フィルム、高吸収性樹脂、クロマトグラフィー)、生体内(目の角膜・硝子体)、医療材料(ソフトコンタクトレンズ、人工硝子体)など我々の身の回りでいろいろ利用されている。最近では水以外の液体(有機液体)をゲル化することのできるゲル化剤(オイルゲル化剤)が開発されており、流出原油や家庭内廃油などの廃油処理剤、液晶材料、配向膜(フィルム)、繊維、化粧品原料、増粘剤として利用されている。これまでに LiqCryst データベース⁷⁾に登録されている液晶分子の数は11万にも及ぶのに対して、オイルゲル化剤は数千と少ない。これまでに経験的に得られた液晶分子の基本構造は、細長い棒状あるいは平板状であり、比較的剛直なコアと呼ばれる部分と柔軟性のある末端置換基から構成されている⁸⁾。これに対して、オイルゲル化剤としてはソルビトール誘導体⁹⁾、12-ヒドロキシステアリン酸¹⁰⁾、アミノ酸誘導体¹¹⁻¹³⁾、コレステロール誘導体¹⁴⁻²²⁾、尿素誘導体^{23,24)}、コール酸誘導体²⁵⁾、フッ化アルカン誘導体^{26,27)}、アントラセン誘導体²⁸⁾、フェノール系環オリゴマー²⁹⁾、ジアルキルリン酸アルミニウム³⁰⁾、トリフェニルアミン誘導体³¹⁾、ビタミンH誘導体³²⁾、ブチロラクトン誘導体³³⁾、4級アンモニウム塩³⁴⁾などがあり、これらは主に水素結合、疎水性相互作用、配位結合、 π - π スタッキングなどの弱い二次的な相互作用により架橋し、網状のゲル構造を形成することが知られている。

近年、液晶性とオイルゲル化能をあわせ持つ化合物が見出されている。筆者らは、このような化合物を「液晶性オイルゲル化剤(オイルゲル化液晶)」^{1-3,18,19,21,22,52)}と呼称し、様々な液晶性オイルゲル化剤の開発をおこなっている。これまでに、オクタアルコキシ α -ジケトナート銅錯体³⁵⁾、オクタ(ドデシル)テトラピラジノポルフィラジン³⁶⁾、3,4,5-トリアルコキシベンゾイルアミン誘導体^{9,37-48)}、3,4,5-トリアルコキシベンジル誘導体⁴⁹⁻⁵²⁾、2,3,6,7,10,11-ヘキサアルコキシトリフェニレン誘導体^{10,53-55)}、ジベンゾフェナジン誘導体^{56,57)}、ヒドラジン誘導体⁵⁸⁻⁶⁰⁾、4-シアノフェニル4-*n*-アルコキシベンゾエート¹⁹⁾、4-シアノ-4'-アルコキシビフェニル¹⁹⁾、4,4'-ジアルカノイルオキシビフェニル¹⁹⁾、アゾキシベンゼン誘導体¹⁹⁾、クマリン誘導体^{61,62)}、コレステリルアルカノエート誘導体^{19,63-65)}、コレステリルアルコキシベンゾエート¹⁸⁾、コレステリル4-(アルカノイルアミノ)ベンゾエート²¹⁾、コレステリル4-(4'-アルコキシベンゾイルアミノ)ベンゾエート²²⁾などの液晶性オイルゲル化剤が報告されている。本論文では、優れた液晶性オイルゲル化剤を開発することを目的として、2つのコレステリル基と2つのグリシンを組み合わせたツイン型化合物(**ChGly_n**)を合成し、その液晶性並びにゲル化能を評価した。

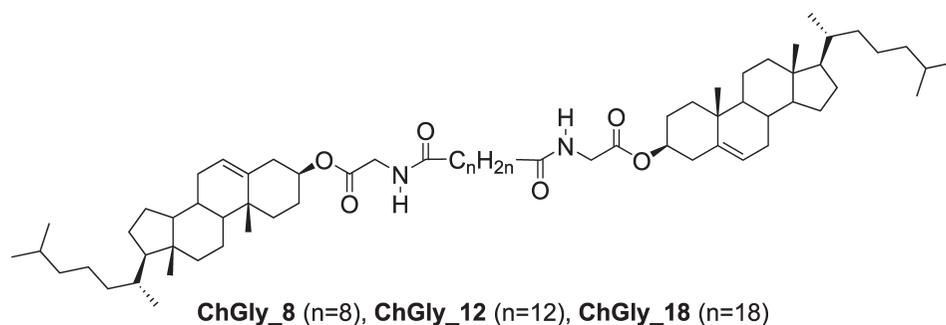


Fig. 1. Chemical structures of ChGly_n.

2. 実 験

2.1. 試薬・溶媒および装置

溶媒や試薬は市販品をそのまま使用した。カラムクロマトグラフィーはワコーゲル C-300 及びシリカゲル 60N (球状, 中性) を使用した。NMR スペクトル測定は日本電子 Lambda-400, 270 装置を用い, ¹H-NMR は 400 MHz もしくは 270 MHz で測定した。化学シフト値はテトラメチルシラン (TMS) を内部標準として用い, δ 単位で示した。IR スペクトルは日本分光工業株式会社製 IR-700 型分光光度計で測定した。元素分析は, 九州大学理学府中央元素分析所にて測定した。

2.2. 1,n-ビス (カルボニルグリシンメチエステル) アルカンの合成

テトラデカンニ酸 1.01 g (3.91 mmol), グリシンメチルエステル塩酸塩 0.995 g (7.96 mmol) 1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)-カルボジイミド塩酸塩 (EDC·HCl) 1.51 g (7.90 mmol) 並びに 4-ジメチルアミノピリジン (DMAP) 0.994 g (8.13 mmol) にテトラヒドロフラン THF (15 cm³) を加え, 室温で攪拌した。反応終了後, 反応液を減圧条件下留去し, 残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム) により単離した。さらに再結晶 (ヘキサン, クロロホルム) により精製し, **1_12** 0.909 g (58%) を得た。**1_18** (60%) も同様の方法で得た。

1_12: ¹H NMR (270.05MHz, CDCl₃) δ=1.09–1.37 (16H, m), 1.65 (4H, quint, *J*=6.6Hz), 2.24 (4H, t, *J*=6.6Hz), 3.77 (6H, s), 4.05 (4H, d, *J*=5.3Hz) and 5.96 (2H, bs).

1_18: ¹H NMR (270.05MHz, CDCl₃) δ=1.25–1.29 (28H, m), 1.64 (4H, quint, *J*=6.9Hz), 2.24 (4H, t, *J*=6.9Hz), 3.77 (6H, s), 4.05 (4H, d, *J*=5.3Hz) and 5.95 (2H, bs).

2.3. 1,n-ビス (カルボニルグリシン) アルカン (2) の合成

1,n-ビス (カルボニルグリシンメチルエステル) オクタデカン 0.907 g (1.87 mmol) のメタノール (20 cm³) 及び THF 溶液 (15 cm³) 中に, 水酸化カリウム水溶液 (20 cm³) を加え 3 時間加熱還流した。反応終了後, 反応液を減圧条件下, 溶媒を留去し, 2M 塩酸 (12 cm³) を滴下し,

析出してきた結晶 **2_12** (1.42 g, 3.82 mmol, 71%) を得た。**2_8** (88%), **2_12** (57%) も同様の方法で得た。

2_12: $^1\text{H NMR}$ (270.05MHz, DMSO) $\delta=1.23$ (16H, m), 1.64 (4H, br), 2.08 (4H, t, $J=7.3\text{Hz}$), 3.54 (4H, d, $J=5.6\text{Hz}$) and 7.72 (2H, br).

2_18: $^1\text{H NMR}$ (270.05MHz, DMSO) $\delta=1.23$ (28H, m), 1.47 (4H, br), 2.10 (4H, t, $J=7.3\text{Hz}$), 3.70 (4H, d, $J=5.9\text{Hz}$) and 8.08 (2H, bs). IR(KBr) ν : 1651, 1652, 2851, 2925, 3319 cm^{-1} .

2.4. 1,n-ビス(カルボニルグリシンコレステリルエステル) アルカン (**ChGly_n**) の合成

1,n-ビス(カルボニルグリシン) アルカン 0.619 g (1.36 mmol), コレステロール 0.619 g (1.36 mmol), EDC \cdot HCl 0.619 g (1.36 mmol) 並びに DMAP 0.619 g (1.36 mmol) に THF (15 cm^3) を加え、室温で攪拌した。反応終了後、反応液を減圧条件下留去して残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム)により単離した。さらに再結晶(ヘキサン, クロロホルム)により精製し、1,n-ビス(カルボニルジグリシンコレステリルエステル)オクタデカン(**ChGly_18**) 0.467 g (29%) を得た。**ChGly_8** (6%) と **ChGly_12** (11%) も同様の方法で得た。

ChGly_8: colorless crystals, $^1\text{H NMR}$ (270.05MHz, CDCl_3) $\delta=0.68$ (6H, s), 0.86 (6H, d, $J=6.6\text{Hz}$), 0.87 (6H, d, $J=6.6\text{Hz}$), 0.91 (6H, d, $J=6.6\text{Hz}$), 1.02 (6H, s), 0.85-2.05 (64H, m), 2.23 (4H, t, $J=7.6\text{Hz}$), 2.33 (4H, d, $J=7.6\text{Hz}$), 4.01 (4H, d, $J=4.9\text{Hz}$), 4.68 (2H, m), 5.38 (2H, d, $J=3.9\text{Hz}$) and 5.96 (2H, t, $J=4.9\text{Hz}$). Found: C, 77.35; H, 10.76; N, 2.60%. Calcd for $\text{C}_{68}\text{H}_{112}\text{N}_2\text{O}_6$: C, 77.52; H, 10.71; N, 2.66%.

ChGly_18 (%): colorless crystals, $^1\text{H NMR}$ (270.05MHz, CDCl_3) $\delta=0.68$ (6H, s), 0.86 (6H, d, $J=6.6\text{Hz}$), 0.87 (6H, d, $J=6.6\text{Hz}$), 0.91 (6H, d, $J=6.6\text{Hz}$), 1.02 (6H, s), 0.85-1.99 (84H, m), 2.23 (4H, t, $J=7.6\text{Hz}$), 2.33 (4H, d, $J=7.6\text{Hz}$), 4.01 (4H, d, $J=4.9\text{Hz}$), 4.68 (2H, m), 5.38 (2H, d, $J=3.9\text{Hz}$) and 6.01 (2H, t, $J=4.9\text{Hz}$). Found: C, 78.18; H, 11.06; N, 2.32%. Calcd for $\text{C}_{78}\text{H}_{132}\text{N}_2\text{O}_6$: C, 78.47; H, 11.14; N, 2.35%.

2.5. 液晶性の評価

1,n-ビス(カルボニルジグリシンコレステリルエステル) アルカン (**ChGly_n**) の液晶相の組織観察にはオリンパス(株)偏光顕微鏡 BHSP BH-2 ならびに Linkam ホットステージ TH-600RMS を用いた。また、相転移温度の測定及び熱分析には、セイコー電子工業(株)熱分析システム SSC-5000 series TA-station 及びセイコー電子工業(株)示差走査熱量計 EXSTAR-6000 で測定した。

2.6. ゲル化能の評価

1,n-ビス(カルボニルジグリシンコレステリルエステル) アルカン (**ChGly_n**) のゲル化能は試験管倒立法を用いて評価した。1,n-ビス(カルボニルジグリシンコレステリルエステル) アルカン

2つのコレステリル基とグリシンを有する液晶性オイルゲル化剤の合成と性質 (久保勘二, 辻 和輝, 森 章)

(ChGly_n) 100 mg をスクリーキャップ付きバイアルに入れ, 有機液体 (ヘキサン, デカン, ヘキサデカン, シクロヘキサン, メタノール, エタノール, 1-ブタノール, 1-ヘキサノール, 1-デカノール, 酢酸エチル, アセトニトリル, テトラヒドロフラン, ベンゼン, トルエン, キシレン, ピリジン, DMF, DMSO, サラダ油) 1.0 cm³ を加え, スクリーキャップを閉めた。バイアルを 120°C まで加熱後, 25°C で 1 時間静置した。静置後, バイアルを逆さにして流動性が喪失したものをゲルとした。

3. 結果と考察

3.1. 1,n-ビス (カルボニルジグリシンコレステリルエステル) アルカン (ChGly_n) の合成

1,n-ビス (カルボニルジグリシンコレステリルエステル) アルカン (ChGly_n) の合成スキームを Scheme 1 に示す。

アルカン二酸類とメチルグリシン塩酸塩を, EDC 塩酸塩を用いて縮合し, 1,n-ビス (カルボニルグリシンメチエステル) アルカン (**1**) を得た。1,n-ビス (カルボニルグリシンメチエステル) アルカン (**1**) の加水分解により 1,n-ビス (カルボニルグリシン) アルカン (**2**) を得た後, EDC 塩酸塩存在下でコレステロールと縮合し, 1,n-ビス (カルボニルジグリシンコレステリルエステル) アルカ (ChGly_n) を得た。ChGly₈ の構造は, ¹H-NMR スペクトルにおいて, コレステロール骨格の C₃ 位のプロトンシグナル δ=3.88 (1H, m) が消失し, 低磁場側 δ=4.83 (1H, m) に新たなシグナルが現れること, 元素分析において炭素, 水素, 窒素の予想含有率との誤差が 0.3%

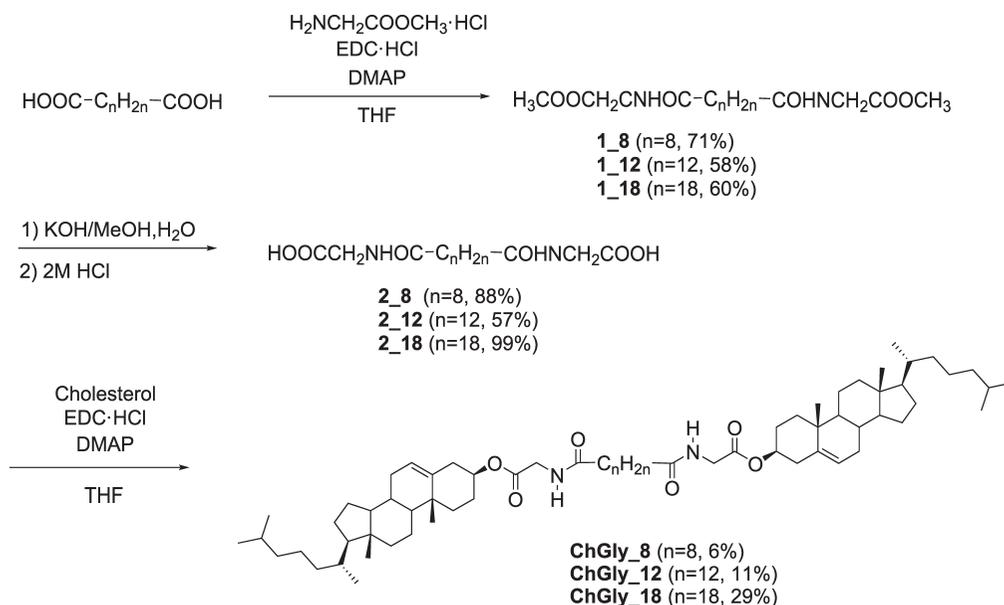


Fig. 2. Synthesis of ChGly_n.

以内であったことから、その構造を決定した。**ChGly_12** 並びに **ChGly_18** の構造も、同様の方法でその構造を決定した。

3.2. 1,n-ビス(カルボニルジグリシンコレステリルエステル) アルカン (**ChGly_n**) の液晶性の評価

液晶相を同定するうえで、最も基本的で重要な方法は偏光顕微鏡による組織観察である。組織は、ミクロ、マクロな液晶の構造を反映しているため、偏光顕微鏡観察の結果から、液晶の配向、構造、光学的性質に関して様々な情報を得ることができる。1,n-ビス(カルボニルジグリシンコレステリルエステル) アルカン (**ChGly_n**) の液晶性を偏光顕微鏡観察並びに熱分析(DSC)を用いて評価した。**ChGly_8** はエナンチオトロピックにスメクティック A (SmA) 相を発現した。**ChGly_8** の各液晶相における光学組織図を Fig. 3 に示す。偏光顕微鏡観察の結果により、SmA 相は降温過程においてバトネから成長するフォーカルコニック組織並びにホメオトロピック配向による暗視野が観察されたことから決定した。Table 1 に 1,n-ビス(カルボニルジグリシンコレステリルエステル) アルカン (**ChGly_n**) の相転移挙動を示した。

1,n-ビス(カルボニルジグリシンコレステリルエステル) アルカン (**ChGly_n**) において、**ChGly_8** 及び **ChGly_18** はエナンチオトロピックに SmA 相を発現し、**ChGly_12** はモノトロピックに SmA 相を発現した。これに対して、*N*-ヘプタノイルグリシンコレステリルエステル(3)

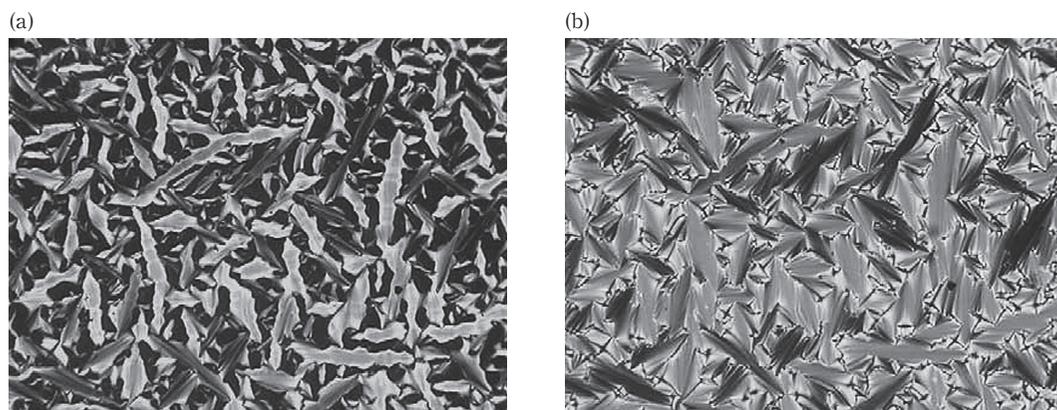


Fig. 3. Optical textures of (a) bâtonnets (168°C) and (b) focal-conic fan (158°C) in SmA phase of **ChGly_8**

Table 1. Transition temperatures of **ChGly_n**

Compounds	Transition Temp. / °C
ChGly_8	Cr•148.7•SmA•168.4•Iso
ChGly_12	Cr•153.0•(SmA•150.9•)Iso
ChGly_18	Cr•144.0•SmA•156.8•Iso

Cr: Crystals, SmA: Smectic A phase, Iso: Isotropic liquid

2つのコレステリル基とグリシンを有する液晶性オイルゲル化剤の合成と性質 (久保勲二, 辻 和輝, 森 章)

は非液晶 (Cr•116.4•Iso) であることから, ツイン型構造が液晶の発現に関与していることがわかった。また, ChGly_n の融点並びに透明点はアルキル鎖が長くなるにつれて低下した。

3.3. 1,n-ビス (カルボニルジグリシンコレステリルエステル) アルカン (ChGly_n) のゲル化能の評価

ゲルは高分子, 低分子, 粒子系の架橋による三次元網状構造に流体を含む物質の一つの状態であり, 常に, 三次元網目構造と固化した媒体から構成されている。つまり, ゲルはゾルが流動性を失って固化したものである。そのゲル化点を評価する方法として, 試験管倒立法, 落球法, U字管法, 粘弾性法などが報告されている。その中で最も簡便な方法である試験管倒立法を用いて, 1,n-ビス (カルボニルジグリシンコレステリルエステル) アルカン (ChGly_n) の各種有機液体に対するゲル化能を評価した。

ChGly_n の各種有機液体 (ヘキサン, デカン, ヘキサデカン, シクロヘキサン, メタノール, エタノール, 1-ブタノール, 1-ヘキサノール, 1-デカノール, 酢酸エチル, アセトニトリル, テトラヒドロフラン, ベンゼン, トルエン, キシレン, ピリジン, DMF, DMSO, サラダ油) に対するゲル化の有無を試験管倒立法により評価した。試料に有機液体を加え, 加熱・放冷し, 有機液体の流動性を喪失したものがゲル化能を有すると判断した。1,n-ビス (カルボニルジグリシンコレステリルエステル) アルカン (ChGly_n) の各種有機液体に対するゲル化の有無を Table 2 に示した。

Table 2. Gelation abilities and critical gelation concentration (CGC, g•L⁻¹) of ChGly_n

	ChGly ₈	ChGly ₁₂	ChGly ₁₈
Hexane	Cr	Cr	Cr
<i>n</i> -Decane	Gel (13)	Gel (13)	Gel (15)
<i>n</i> -Hexadecane	Gel (50)	Gel (14)	Gel (18)
Cyclohexane	Gel (37)	Cr	Cr
Methanol	Cr	Cr	Cr
Ethanol	Cr	Cr	Cr
1-Butanol	Gel (31)	Cr	Gel (23)
1-Hexanol	Gel (30)	Gel (23)	Gel (12)
1-Decanol	Gel (34)	Gel (16)	Gel (10)
Ethyl acetate	Cr	Cr	Gel (55)
Acetonitrile	Insol	Cr	Cr
Tetrahydrofuran	Sol	Sol	Sol
Benzene	Cr	Gel	Cr
Toluene	Gel (27)	Gel (25)	Gel (45)
Xylenes	Gel (13)	Gel (22)	Gel (13)
Pyridine	Sol	Sol	Gel (68)
DMF	Cr	Cr	Gel (9)
DMSO	Cr	Cr	Cr
Salad oil	Gel	Gel	Gel

Cr: Crystallization, Sol: Solution, Insol: Insoluble, Gel: Gelation

Table 3. IR Spectral Data of Amide Group in **ChGly_18**

State	Wavenumber /cm ⁻¹
	N-H, C=O
Solid	3318, 1651
Liquid (in CHCl ₃)	3433, 1664
Gel (in <i>n</i> -decane)	3322, 1647
Gel (in 1-decanol)	1648

ChGly_8 及び **ChGly_18** は *n*-デカン, *n*-ヘキサデカン, シクロヘキサン, 1-ブタノール, 1-ヘキサノール, 1-デカノール, 酢酸エチルベンゼン, トルエン, キシレン, ピリジン, DMF, DMSO, サラダ油など広範囲の有機溶媒に対してゲル化能を示した。さらに, 各種有機溶媒に対する最小ゲル化濃度 (g/L⁻¹) の結果から, **ChGly_8** 及び **ChGly_12** はデカンに対して優れたゲル化能を示し, **ChGly_18** はデカノール, デカン並びに DMF などに対して優れたゲル化能を有することを見出した。**ChGly_18** の比較化合物として, *N*-ヘプタノイルグリシンコレステリルエステル (**3**) のゲル化実験の結果 (Hexane: Cr, *n*-Decane: Gel (CGC: 96 g•L⁻¹), *n*-Hexadecane: Gel (92), Methanol: Cr, Ethanol: Gel (83), 1-Decanol: Sol, Ethyl acetate: Cr, Acetonitrile: Cr, THF: Sol) と比較したところ, **ChGly_18** は *n*-デカン, *n*-ヘキサデカン, 1-デカノール, 酢酸エチルに対してゲル化能を示すのに対して, *N*-ヘプタノイルグリシンコレステリルエステル (**3**) はデカン, ヘキサデカン, エタノールにゲル化能を示し, さらに, **ChGly_18** の最小ゲル化濃度は **3** よりも小さいことから, ツイン型構造がゲル化能の向上に大きく関与していることがわかった。

3.4. **ChGly_18** の IR スペクトルを用いたゲルの評価

ゲル状態におけるアミド基の水素結合の寄与を調べるため, **ChGly_18** の溶液(クロロホルム), 固体, ゲル状態での IR スペクトルを測定した。その結果を以下の Table 3 に示した。

IR スペクトル測定の結果から, **ChGly_18** の *n*-デカノールゲル, 1-デカノールゲル並びに固体状態の N-H 伸縮振動と C=O 伸縮振動は, 液体状態よりも低波数側にシフトしていることから, **ChGly_18** の固体状態とゲル状態における分子集積には分子間水素結合が強く関与していることがわかった。

以上, 2つのコレステリル基と2つのグリシンを組み合わせさせたツイン型化合物 (**ChGly_n**) はスメクティックA相を発現し, ヘキサン, *n*-デカン, *n*-ヘキサデカンなどの炭化水素やメタノール, エタノール, 1-デカノールなどのアルコールに対してゲル化能を有していた。これに対して, *N*-ヘプタノイルグリシンコレステリルエステル (**3**) は, 非液晶であり, ゲル化能も **ChGly_n** よりも劣ることから, **ChGly_n** のツイン型構造は液晶相の安定性やゲル化能の向上に大きく関与していることを見出した。これらのことから, 2つのコレステリル基と2つのグリシンを組み合わせさせた水素結合性ツイン型化合物 (**ChGly_n**) は, 新たな液晶性オイルゲル化剤として利用できる

2つのコレステリル基とグリシンを有する液晶性オイルゲル化剤の合成と性質 (久保勘二, 辻 和輝, 森 章) であろう。

謝辞

本研究は文部科学省 科学技術振興調整費若手任期付研究員支援ならびに北海学園学術研究助成によりおこなわれた。

4. 参考文献

- 1) 久保勘二: *化学*, **59**, 56 (2004).
- 2) 久保勘二: *オレオサイエンス*, **9**, 561-569 (2009).
- 3) 久保勘二: *ゲルの安定化と機能性付与・次世代への応用開発*, pp.179-184, 技術情報協会 (2013).
- 4) P. Terech and R. G. Weiss: *Chem. Rev.*, **97**, 3133 (1997).
- 5) S. S. Babu, V. K. Praveen and A. Ajayaghosh: *Chem. Rev.*, **114**, 1973 (2014).
- 6) K. Hanabusa and H. Shirai: *表面*, **36**, 291 (1998).
- 7) V. Vill, *LiqCryst 5.2 Database of Liquid Crystalline Compounds*, Fujitsu Kyushu System Engineering (FQS), Fukuoka, 2013.
- 8) K. Kubo, A. Mori, *材料有機化学*, ed. by M. Iyoda, 朝倉書店, Japan, pp.71-110 (2002).
- 9) 山本俣一: *工業化学雑誌*, **46**, 779 (1943).
- 10) Tachibana, T. Mori, K. Hori: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1714 (1980).
- 11) 本間正男: *現代化学*, 54 (1987).
- 12) E. J. Vries and R. M. Kellogg: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 238.
- 13) F. M. Menger, Y. Yamasaki, K. K. Catlin, T. Nishimi: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 585 (1995).
- 14) P. Terech and R. H. Wade: *J. Colloid Interface Sci.*, **125**, 542 (1988).
- 15) Y. Lin, B. Kachar and R. G. Weiss: *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5542 (1989).
- 16) R. Mukkamala and R. G. Weiss: *Langmuir*, **12**, 1474 (1996).
- 17) K. Murata, M. Aoki, T. Suzuki, T. Harada, H. Kawabata, T. Komori, F. Ohseto and K. Ueda, S. Shinkai: *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6664 (1994).
- 18) K. Kubo, K. Tsuji, A. Mori and S. Ujiie: *J. Oleo Sci.*, **53**, 467 (2004).
- 19) K. Kubo, H. Takahashi and H. Takechi: *J. Oleo Sci.*, **55**, 545-549 (2006).
- 20) 久保勘二, 辻 和輝, 森 章: *北海学園大学工学部研究報告*, **41**, 9 (2013).
- 21) K. Kubo, K. Tsuji, A. Mori and S. Ujiie: *J. Oleo Sci.*, **63**, 401 (2014).
- 22) K. Kubo, K. Tsuji, A. Mori and S. Ujiie: *Chem. Lett.*, **43**, 568 (2014).
- 23) J. van Esch, S. De Feyter, R. M. Kellogg, F. De Schryver and B. L. Feringa: *Chem. Eur. J.*, **3**, 1238 (1997).
- 24) K. Kubo and A. Mori: *Chem. Lett.*, **34**, 1250 (2005).
- 25) 菱川幸雄, 佐田和己, 宮田幹二: *高分子学会予稿集*, **46**, 2323 (1997).
- 26) R. J. Twieg, T. P. Russell, R. Siemens and J. F. Rabolt: *Macromolecules*, **18**, 1361 (1985).
- 27) H. Sawada, Y. Nakamura, S. Katayama and T. Kawase: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2839 (1997).
- 28) T. Brotin, R. Utermohlen, F. Fages, H. Bouas-Laurent and J. Desvergne: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 416.
- 29) M. Aoki, K. Nakashima, H. Kawabata, S. Tsutsui and S. Shinkai: *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*,

- 2, 347 (1993).
- 30) J. Fukasawa and H. Tsutsumi: *J. Colloid Interface Sci.*, **143**, 69 (1991).
- 31) Y. Yasuda, Y. Takebe, M. Fukumoto, H. Inada and Y. Shirota: *Adv. Mater.*, **8**, 740 (1996).
- 32) G. T. Crisp, J. Gore, *Synthetic Commun.*: **27**, 2203 (1997).
- 33) C. S. Snijder, J. C. Jong, A. Meetsma, F. Bolhuis and B. L. Feringa: *Chem. Eur. J.*, **1**, 594 (1995).
- 34) L. Lu and R. G. Weiss: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 2029.
- 35) K. Ohta, T. Watanabe, T. Fujimoto and I. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1611.
- 36) K. Ohta, M. Moriya, M. Ikejima, H. Hasebe, N. Kobayashi and I. Yamamoto: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 1199 (1997).
- 37) U. Beginn, S. Sheiko and M. Möller: *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1008 (2000).
- 38) M. Hashimoto, S. Ujiie and A. Mori: *Adv. Mater.*, **15**, 797 (2003).
- 39) F. Camerel, G. Ulrich and R. Ziessel: *Org. Lett.*, **6**, 4171 (2004).
- 40) B. Bai, H. Wang, H. Xin, F. Zhang, B. Long, X. Zhang, S. Qu and M. Li: *New J. Chem.*, **31**, 401 (2007).
- 41) H. Yang, T. Yi, Z. Zhou, Y. Zhou, J. Wu, M. Xu, F. Li and C. Huang: *Langmuir*, **23**, 8224 (2007).
- 42) F. Camerel, R. Ziessel, B. Donnio, C. Bourgogne, D. Guillon, M. Schmutz, C. Iacovita and J.-P. Bucher: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 2659 (2007).
- 43) X. Dou, W. Pisula, J. Wu, G. J. Bodwell and K. Müllen: *Chem. Eur. J.*, **14**, 240 (2008).
- 44) C. V. Yelamagad, G. Shanker, R. V. R. Rao, D. S. S. Rao, S. K. Prasad and V. V. S. Babu: *Chem. Eur. J.*, **14**, 10462 (2008).
- 45) G. G. Nair, S. K. Prasad, V. Jayalakshmi, G. Shanker and C. V. Yelamagad: *J. Phys. Chem. B*, **113**, 6647 (2009).
- 46) Y.-T. Shen, C.-H. Li, K.-C. Chang, S.-Y. Chin, H.-A. Lin, Y.-M. Liu, C.-Y. Hung, H.-F. Hsu and S.-S. Sun: *Langmuir*, **25**, 8714 (2009).
- 47) J.-H. Wan, L.-Y. Mao, Y.-B. Li, Z.-F. Li, H.-Y. Qiu, C. Wang and G.-Q. Lai: *Soft Matter*, **6**, 3195 (2010).
- 48) M. Luo, X. Zhou, Z. Chi, S. Liu, Y. Zhang and J. Xu: *Dyes Pigm.*, **101**, 74 (2014).
- 49) A. Pérez, J. L. Serrano, T. Sierra, A. Ballesteros, D. de Saá and J. Barluenga: *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 8110 (2011).
- 50) M. Yoshio, R. Konishi, T. Sakamoto and T. Kato: *New J. Chem.*, **37**, 143 (2013).
- 51) M. Hashimoto, S. Ujiie and A. Mori: *Adv. Mater.*, **15**, 797 (2003).
- 52) K. Kubo, A. Mori, S. Ujiie and C. Tschierske: *J. Oleo Sci.*, **53**, 575 (2004).
- 53) A. Kotlewski, B. Norder, W. F. Jager, S. J. Picken and E. Mendes: *Soft Matter*, **5**, 4905 (2009).
- 54) M. Kaller, C. Deck, A. Meister, G. Hause, A. Baro and S. Laschat: *Chem. Eur. J.*, **16**, 6326 (2010).
- 55) V. Bhalla, H. Singh, M. Kumar and S. K. Prasad: *Langmuir*, **27**, 15275 (2011).
- 56) M.-C. Tzeng, S.-C. Liao, T.-H. Chang, S.-C. Yang, M.-W. Weng, H.-C. Yang, M. Y. Chiang, Z. Kai, J. Wu and C. W. Ong: *J. Mater. Chem.*, **21**, 1704 (2011).
- 57) J. Szydłowska, P. Krzyczkowska, M. Salamończyk, E. Górecka, D. Pocięcha, B. Maranowski and A. Krówczyński: *J. Mater. Chem. C*, **1**, 6883 (2013).
- 58) H. Xin, H. Wang, B. Bai, D. Pang and M. Li: *J. Mol. Liq.*, **139**, 143 (2008).
- 59) P. Zhang, H. Wang, H. Liu and M. Li: *Langmuir*, **26**, 10183 (2010).
- 60) H. Xin, X. Zhou, C. Zhao, H. Wang and M. Li: *J. Mol. Liq.*, **160**, 17 (2011).
- 61) F. Zhang, Y. Morita, K. Kawabe, T. Tasaka, H. Okamoto, S. Takenaka and H. Kita: *Chem. Lett.*, **34**, 1156 (2005).

- 62) Y. Morita, K. Kawabe, F. Zhang, H. Okamoto, S. Takenaka and H. Kita: *Chem. Lett.*, **34**, 1650 (2005).
- 63) V. A. Mallia and N. Tamaoki: *Chem. Soc. Rev.*, **33**, 76 (2004).
- 64) T. Michinobu, K. Hiraki, N. Fujii, K. Shikinaka, Y. Katayama, E. Masai, M. Nakamura, Y. Otsuka, S. Ohara and K. Shigehara: *Chem. Lett.*, **39**, 400 (2010).
- 65) T. Michinobu, K. Hiraki, N. Fujii, K. Shikinaka, Y. Katayama, E. Masai, M. Nakamura, Y. Otsuka, S. Ohara and K. Shigehara: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **84**, 667 (2011).