

R-GIROの活動報告

Project Theme 元素資源を基礎とした機能性ソフトマテリアルの創製

有機合成を駆使して機能性ソフトマテリアル創製をめざす

化学刺激応答性 π 共役系分子を合成しました。

有機合成によって、炭素原子を軸にさまざまな元素を用いて機能性物質を人工的に作りだし、元素資源の価値を高めることが可能です。私たちのプロジェクトでは、有機合成を駆使して既存にない骨格を持つ分子や集合体を構築し、新たな物性を発現する機能性材料を創り出すことを目標としています。なかでも、有機材料は無機材料に比べて高い柔軟性を有する点を利用し、有機低分子を基盤とし、多様な用途に活用できる可能性を秘めたソフトマテリアル(注1)(超分子ゲルや液晶など)の創製に焦点を当て、研究を進めています。

これまで私たちは、新規骨格を有する π 共役系分子に注目してきました。一般に π 共役系分子は平面状構造であるため、ユニークな電子的・光学的物性を示し、さらに積層しやすいという性質も持っています。そのため適切な分子設計・合成によって、既存システムを凌駕する物性や機能性の付与が可能な高いポテンシャルを有しています。

私たちは、クロロフィルやヘムなどの生体色素分子の構成ユニットであるピロール環が、種々のイオンと相互作用する特徴に着目し、複数のピロール環から構成される非環状型 π 共役系分子の合成に成功しました。この π 共役系分子に、金属イオンやアニオン(陰イオン)など「接着剤」の役割を果たすイオン種と相互作用させることで、イオン架橋型ポリマーや、イオン駆動型らせん構造など、さまざまな集合体構造の形成を実現しました。鍵となる分

子素の一つとして、2個のピロール環を含ホウ素複素環で架橋した非環状型 π 共役系分子(アニオンレセプター)を合成し、効果的にアニオンと会合する(認識する)能力を有することを見出しました。すなわち、アニオン会合によって集積体の構成ユニットとなりうるレセプター-アニオン平面状集合体が形成され、さらに電子・光物性の自在な制御が可能であることが示されました。またアニオンレセプターの平面性=積層しやすいという性質を利用し、周辺に適切な置換基を配置することで超分子ゲルの形成に成功しました。高分子からなる通常のゲルとは異なり、超分子ゲルは、分子間での相互作用によって形成されるファイバー状組織体が溶媒を取り込んで凝固状態を形成するものです。われわれの創製した超分子ゲルはアニオンレセプターから形成されているため、アニオンを添加するとそれに応答し、ゲルから無秩序な溶液状態に転移することも明らかにしました。このとき、アニオンに付随する「対カチオン」の形状が転移現象に大きな影響を与えることに気づきました。

電荷積層型集合体の創製に成功しました。

無機塩と対照的に、有機電荷種(イオン)から構成される塩(有機塩)は、たとえばイオン液体は次元性を有さず、反応溶媒などに汎用されています。一方、イオン性液晶は分子配列の次元異性を有していますが、これまでの報告例では、カチオン(陽イオン)またはアニオンの一方のみを配列構造の構成ユニットとして利用しており、その対イオンの位置を規則的に配置す

ることは不可能でした。

私たちのグループでは有機電荷種の形状に注目し、レセプター-アニオン平面状集合体を基盤とした規則配列構造の形成に焦点を当てました。アニオンレセプターからなる超分子ゲルがアニオン会合によって溶液(単分散状態)へと変化する事実をふまえ、このときに用いるアニオンの対イオンとして、立体型カチオン(テトラアルキルアンモニウム)の代わりに平面状カチオンを導入することによって、安定な交互配列構造が形成できるのではないかと考えました。すなわち、プラスとマイナスの電荷を持つ2種類の平らなディスクを交互に重ね、ナノスケールのカラム構造の構築をめざしたのです。

この研究の背景には、過剰電子に起因する高い反応性のため、平面状アニオン種を得るのは容易ではない、という事実にあります。私たちの創製したレセプター-アニオン平面状集合体は、そういった問題を解決する素材として非常に適していました。実際に対となる平面状カチオンを適切に選択することによって、立体的構造要因および静電的要因を基盤として、平面状電荷種(カチオン・アニオン)が交互に配列した構造を形成することに成功しました。私たちはこの交互配列構造を「電荷積層型集合体」として、新たな組織構造形成の有効な戦略、また既存にない概念として捉え、提唱しています。

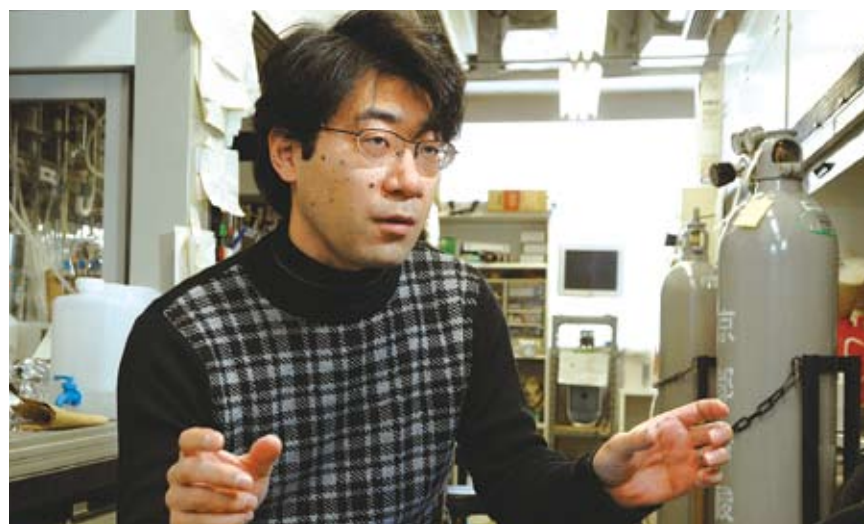
新たな機能を持つソフトマテリアル創製を目指します。

電荷積層型集合体の形成は、結晶状態だけでなく、超分子ゲルや液晶

などのソフトマテリアルにおいても観測されました。超分子ゲルでは、サブマイクロメートルスケールの径を有するファイバー状組織体が絡み合って溶媒を取り込んでいることが、走査型電子顕微鏡や原子間力顕微鏡によって明らかとなりました。また、乾燥状態のゲルを一度融解・冷却することによって液晶状態へと転移できることを見出しました。大型放射光施設SPring-8におけるX線回折を用いた構造解析によって、ゲルおよび液晶において、3または4個の電荷積層型集合体が1つの円盤状ユニットを構成し、それらが六方状カラム構造を形成することを明らかにしました。とくに放射光X線を利用して7.3-7.4 Åに対応するカラム積層方向の反射が観測されたことは、電荷積層型集合体形成を強く示唆しました。

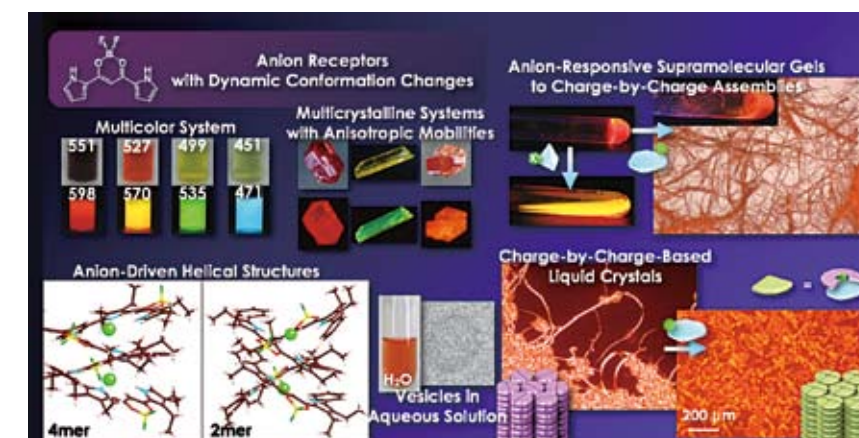
電荷積層型集合体からなる液晶において、冷却過程を調整することにより、基板に対するカラム構造の垂直配向を偏光顕微鏡によって観測しました。また、予備的知見ですが、電場に応答して液晶のカラム構造が垂直配向する可能性が示されるなど、電荷種の交互積層構造に起因する特徴が観測されています。

有機合成を駆使して得られるレセプター骨格だけでなく、アニオンやカチオンを選択することによって、多様な組み合わせの電荷積層型集合体を得ることが可能です。さらに、電荷種間に作用する引力だけでなく、斥力も利用した集合体形成を念頭におき、これまでにない電子・光物性を発現する新たなソフトマテリアル形成に挑戦し、社会還元の一助になればと考えています。



前田大光 准教授

Hiromitsu Maeda



ピロール環を基盤としたアニオン応答性 π 共役系分子からの展開(溶液・固体における電子・光物性変調、アニオン駆動型らせん構造、両親媒性分子による溶媒駆動型集合体形成、アニオン応答性超分子ゲルおよびサーモトロピック液晶から電荷積層型集合体の創製)

(注1) ソフトマテリアル … 高分子・ゲル・ゴム・エラストマー・コロイド・ミセル・液晶・生体高分子(たんぱく質、糖質、DNA)、粘土などの柔らかい材料の総称

- 参考文献 / 1 "Acyclic Oligopyrrolic Anion Receptors" in Anion Complexation in Supramolecular Chemistry, Topics in Heterocyclic Chemistry (P. A. Gale, W. Dehaen, Eds.), Springer-Verlag: Berlin, 24, 103-144 (2010). 2 "Oriented Salts: Dimension-Controlled Charge-by-Charge Assemblies from Planar Receptor-Anion Complexes" Angew. Chem., Int. Ed., in press (DOI: 10.1002/anie.201006356; Selected as a "Hot Paper"). 3 "From Helix to Macrocyclic: Anion-Driven Conformation Control of π -Conjugated Acyclic Oligopyrroles" Chem. Eur. J., in press (DOI: 10.1002/chem.201002748).
- 連絡先 / 立命館大学 ひわこ・くさつキャンパス (BKC) 前田研究室 電話:(外線) 077-561-5969 HP: <http://www.ritsumeai.ac.jp/pharmacy/maeda/>