

## NEWS RELEASE



報道関係者 各位

< 配信枚数 4 枚 >

### 水の中でイオンが配列する！？ 水和と疎水効果の協奏による荷電 $\pi$ 電子系の集合化

立命館大学生命科学部の前田大光教授と同大学大学院生命科学研究科博士課程後期課程の丸山優斗さんらの研究チームは、物質・材料研究機構、理化学研究所と共同で、親水性基を導入した  $\pi$  電子系<sup>※1</sup> イオンペア<sup>※2</sup> を合成し、水共存下において規則配列構造からなるイオンペア集合体を形成し、集合化形態を濃度・温度変化により制御可能であることを解明しました。本研究成果は、2024 年 9 月 25 日（現地時間）に、ドイツ化学会誌「Angewandte Chemie International Edition」に掲載されました。

#### 本件のポイント

- 両親媒性<sup>※3</sup>  $\pi$  電子系イオンペアの  $i\pi-i\pi$  相互作用<sup>※4</sup> を駆動力としたサーモトロピック液晶<sup>※5</sup> の形成
- 濃度・温度により集合化形態の制御が可能なりオトロピック液晶<sup>※6</sup> の発現
- 規則配列構造の磁場による巨視的配向制御
- 静電力と分散力の相乗効果による電荷積層型集合体<sup>※7</sup> の直接観察に成功

#### < 研究成果の概要 >

溶媒と  $\pi$  電子系の相互作用を調節することで、多様な集合体の構築や物性の発現が期待されます。 $\pi$  電子系の集合化形態の制御は、半導体特性や強誘電性などの機能性マテリアル開発において重要です。研究チームは、両親媒性  $\pi$  電子系の電荷積層型集合化（サーモトロピック液晶形成）をバルク状態で実現し、さらに水共存下においてりオトロピック液晶材料を創製しました。濃度・温度に依存した集合化形態の制御が可能であり、磁場による巨視的配向制御を実現しました。さらに、静電力と分散力の相乗効果による電荷積層型集合体の直接観察に成功し、 $i\pi-i\pi$  相互作用と疎水効果<sup>※8</sup> を利用した荷電  $\pi$  電子系の規則配列による集合体創製や材料開発が期待されます。

#### < 研究の背景 >

親水性基を側鎖に導入した両親媒性  $\pi$  電子系は、水溶液中で  $\pi-\pi$  相互作用および疎水効果によって自己集合し、カラム状の超分子集合体を形成することができ、場合によっては、りオトロピック液晶性を示します（図 1a）。親水性側鎖に電荷を付与した場合、イオン性基およびその対イオンは、水との親和性を高める役割を果たします。また側鎖のイオン性基間にはたらく静電引力を利用した積層化も可能です。ここで新たなりオトロピック液晶の形成戦略として、 $\pi$  電子系に電荷を有する荷電  $\pi$  電子系に注目し、その間にはたらく  $i\pi-i\pi$  相互作用の利用に焦点を当てました（図 1b）。しかし、これまで適切な両親媒性  $\pi$  電子系イオンペアが合成されていなかったため、 $\pi$  電子系カチオンと  $\pi$  電子系アニオンからなるイオンペアの水共存下における自己集合化は達成されていない状況でした。

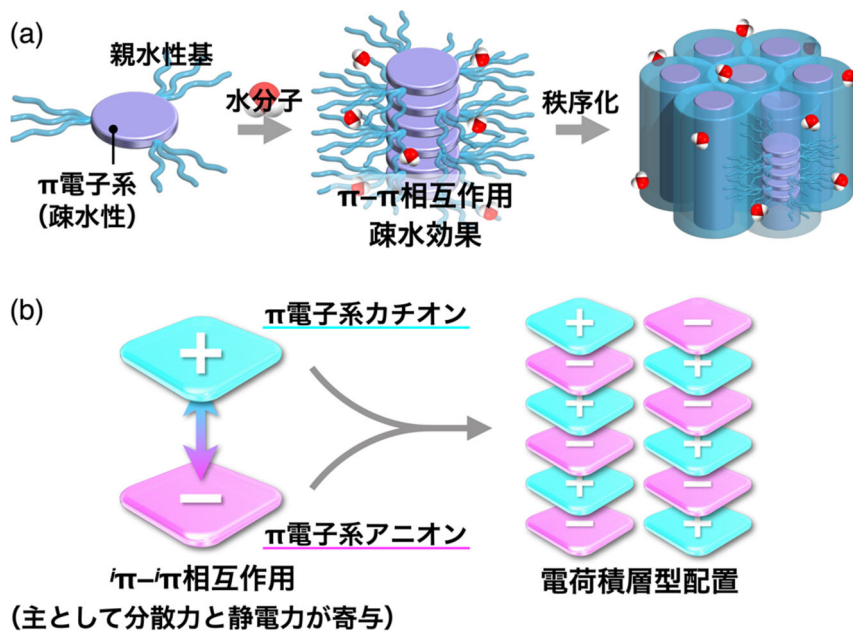


図 1 (a) 両親水性  $\pi$  電子系の自己集合化; (b) 荷電  $\pi$  電子系の集合化形態

### < 研究の内容 >

水共存下での  $i\pi-i\pi$  相互作用を利用した自己集合化を目的として、親水性基であるトリエチレングリコール (TEG) 鎖を側鎖に導入したポルフィリン  $\text{Au}^{\text{III}}$  錯体 ( $\pi$  電子系カチオン) を合成しました (図 2a)。 $\pi$  電子系アニオンとのイオンペアは、偏光顕微鏡観察<sup>※9</sup> および示差走査熱量測定<sup>※10</sup>、放射光 X 線回折測定<sup>※11</sup> から  $i\pi-i\pi$  相互作用を駆動力として電荷積層型カラムが配列したサーモトロピック液晶を形成することを見出しました。さらに、水の添加量の増加にともない側鎖の水和によりカラム間の秩序性が低下し、リोटロピック液晶の発現が示唆されました (図 2b)。このとき積層形態は電荷積層型配置を維持しており、荷電  $\pi$  電子系の電荷は水和には利用されず、疎水効果を利用して効果的に積層に利用されることを解明しました。また、幅広い濃度において、60–70 °C 以上で親水性側鎖からの脱水に起因した凝集により組織構造を形成することが確認されました。

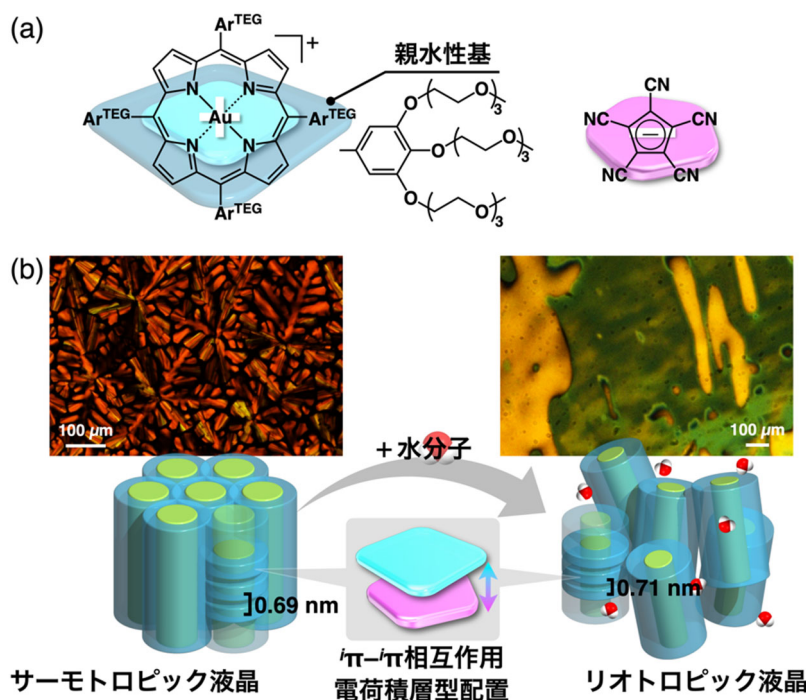


図 2 (a) 両親水性  $\pi$  電子系イオンペア; (b) 水和による集合化形態の制御

形成したリोटロピック液晶の希釈水溶液を磁場印加中で乾固させることで、巨視的配向の制御を実現しました(図 3a)。さらに、希釈水溶液を乾燥して作成した試料の透過電子顕微鏡観察<sup>※12</sup>により、3.7–4.0 nm 幅の孤立した電荷積層型集合体の 1 本鎖が観察されました(図 3b)。この結果から、静電力と分散力の相乗的な利用が、リोटロピック液晶の構成要素である電荷積層型超分子ポリマーの形成に不可欠であることが示唆されました。

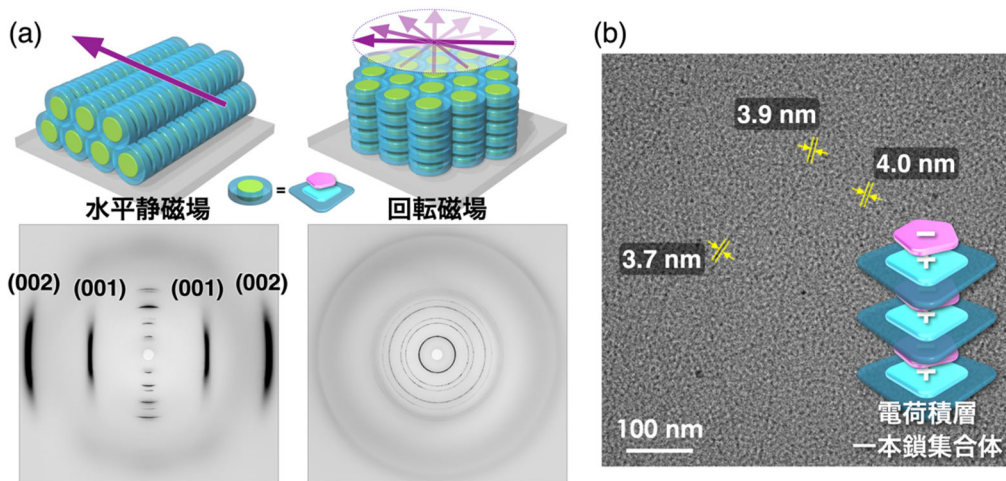


図 3 (a) 磁場によるイオンペア集合体の配向制御; (b) 透過電子顕微鏡により観察された 1 本鎖集合体

### <社会的な意義>

本研究では、 $i\pi-i\pi$  相互作用を基盤とした水和と疎水効果の相乗的利用により、荷電  $\pi$  電子系が電荷積層型に規則配列した多様な集合体構造の構築に有用であるという重要な分子設計指針を提示しました。水共存下におけるイオンペア集合体の創製および制御は端緒についたばかりであり、本研究で提示した分子設計・集合化戦略を応用することで、有機溶媒中や無溶媒条件では形成が困難な荷電  $\pi$  電子系の規則配列構造からなる荷電  $\pi$  電子系が有する電子機能性を最大限に引き出すことができる、環境調和型機能性材料の創製への展開につながることを期待されます。

### <論文情報>

論文名 : Ion-Pairing Chromonic Liquid Crystals via Alternately Stacked Assembly of Amphiphilic Charged  $\pi$ -Electronic Systems  
 著者 : Yuto Maruyama, Koji Harano, Hayato Kanai, Yasuhiro Ishida, Hiroki Tanaka, Shinya Sugiura, Hiromitsu Maeda  
 発表雑誌 : Angewandte Chemie International Edition  
 掲載日 : 2024 年 9 月 25 日 (水) (現地時間)  
 DOI : 10.1002/anie.202415135  
 URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202415135>

### <用語説明>

1.  $\pi$  電子系: 二重結合などを有する分子。光の吸収や電子の授受など構造に応じて多様な性質を示す。
2. イオンペア: カチオンとアニオンの電荷を互いに補償した形でペアを形成すること。ここではカチオンとアニオンの組み合わせを意味する。
3. 両親媒性: 1 つの分子が親水性(親水的な部分)と疎水性(疎水的な部分)の 2 つの異なる性質をもつ特性のこと。
4.  $i\pi-i\pi$  相互作用: 主として分散力と静電力が寄与する荷電  $\pi$  電子系間にはたらく相互作用。

5. サーモトロピック液晶:物質が温度変化で形成する液晶。
6. リオトロピック液晶:溶媒共存下で形成される多成分系液晶。
7. 電荷積層型集合体: $\pi$ 電子系イオンペアにおいて静電引力により異種電荷種が交互に並んだ配置をとっている集合体。
8. 疎水効果:水溶液中で、疎水性部分が水と接触するのを避けるために、分子集合体を形成しようとする効果。
9. 偏光顕微鏡観察:物質に直接偏光を入射した際の偏光状態の変化を明暗や色彩として観察し、分子の配向を評価する手法。
10. 示差走査熱量測定:温度変化にともなう物質の吸熱・発熱を検知し、相転移現象を評価する測定。
11. X線回折測定:結晶や液晶などの組織構造中の分子配列をX線が回折するパターンから解析する測定。
12. 透過電子顕微鏡観察:電子線を試料に透過させ、その内部構造を高い分解能で観察する手法。

以上

---

●本件に関するお問い合わせ先

(研究内容について)

立命館大学 生命科学部 教授 前田 大光

TEL. 077-561-5969

Email. maedahir@ph.ritsumei.ac.jp

(報道について)

立命館大学広報課 担当:勝屋

TEL. 075-813-8300

Email. r-koho@st.ritsumei.ac.jp