

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

革新的分子デザインにより、新奇物性を発現するマテリアルを創製する

新奇の物性や集合化能を発現する
イオン応答性 π 共役系分子を合成しました。

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を創製し、その集合化・組織化により、新たな物性を発現する機能性マテリアルを作り出すことを目標としています。

生体内のイオンチャンネル構造を参考にしてデザインした機能性色素分子を合成し、特定のイオンに対する認識能をもたせることができれば、イオンレセプターとして、また蛍光などを利用したセンサーとしての利用が可能です。さらにイオンレセプターを適切な置換基で修飾し、分子集合化が実現できれば、外部刺激応答性を発現するソフトマテリアル(液晶や超分子ゲルなど)への展開も期待されます。

私たちが一貫して着目しているのが、ベンゼンなどでよく知られる π 共役系分子です。平面状構造をもつ π 共役系分子は、特徴的な電子的・光学的特性を示し、さらに積層しやすいという性質があり、適切な分子設計によって、新たな物性を分子に付与する可能性を秘めています。

π 共役系を構成する分子部品の中でも、イオン種との相互作用能を有するピロール環に注目し、それを複数個組み込んだ π 共役系分子の合成に取り組みました。一連の π 共役系分子が金属イオンなどのカチオン(正電荷種)やアニオン(負電荷種)と相互作用することによって、イオン架橋型ポリマーやイオン駆動型らせん構造など、特異な集合体構造の形成を実現しています。

たとえば、独自に開発したアニオン応答性 π 共役系分子は可視光領域に吸収を示し、その精巧に配置された相互作用部位に起因して、非常に高いアニオン認識(会合)能を有することを見出しました。このアニオンレセプターは平面性を有することから、積層型集合体を形成して電子・光機能性を有する結晶や液晶、超分子ゲルなどを与え、さらに外部刺激(アニオン)によって集合化挙動や物性を自在に制御することも明らかにしました。

平面状アニオンを「合成」する課題を解決。
イオンマテリアルの形成原理を明らかにしつつあります。

電子が不足もしくは過剰に存在する状態であるイオンを規則配置させることにより、特異な電子物性の発現が期待できます。食塩のような無機イオンからなる塩(イオンペア)とは対照的に、有機イオンによる次元制御された組織構造の構築は非常にチャレンジングな課題でした。集合体構造の形成には平面状ユニットを積層させることが有効と考えられますが、平面状カチオンと比べて不安定性などの要因のため、平面状アニオンの合成例はほとんどなく、機能性マテリアルへの展開には大きな問題がありました。そこで、私たちの開発したレセプター-アニオン会合体を「擬似的な平面状アニオン」と捉え、適切な平面状カチオンとの共存によって、正と負の電荷をもつディスク状ユニットが交互に積層したカラム状構造、すなわち「電荷積層型集合体」の形成に成功しました。この電荷積層型集合体

は相反するイオン種間での静電引力を利用しており、結晶や液晶、超分子ゲルなどの多様な形態で得ることが可能です。

将来のデバイス作成を念頭におき、高効率の電気伝導性を実現するには、同一のイオン種から構成される積層構造を構築することが有効であると予想されます。しかしそれには静電的な反発(斥力)が生じるため、きわめて困難な課題です。私たちは、構成ユニットの分子構造を精密にデザインすることにより、静電斥力を克服する他の引力を有機イオン種間に作用させることを検討しました。

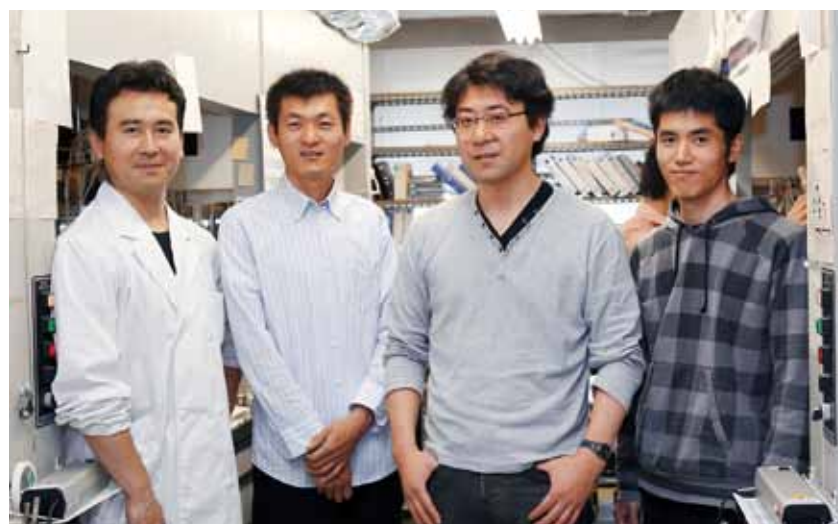
実際に、アニオンレセプター周辺に適切な置換基を導入することによって、平面状アニオンの構造にわずかな歪みを与え、その結果、同一のイオン種による積層構造、すなわち「電荷種分離配置型集合体」が寄与したマテリアル(液晶)の創製に成功しました。ソフトマテリアルの集合体構造の解析には、大型放射光施設Spring-8を利用しています。さらに、一連のイオンマテリアルの電気伝導性を評価し、正孔および電子に対して高効率の輸送能を発現することも明らかにしました。

分子に非対称性を導入し、円偏光発光の発現と
イオン認識による制御を実現しました。

私たちの開発したアニオン応答性 π 共役系分子の特徴の一つとして、量子収率の高い蛍光を示す点が挙げられます。蛍光とは化学種が光を吸収して励起状態になった後、基底(安定)状態に戻る際に、エネルギーを光とし

て放出したものです。最近、左右の「巻き」を有する円偏光発光(CPL)は、3Dディスプレイや光暗号通信など、高度な光情報技術への応用が期待されており、これは非対称性(キラリティ)を有する分子、すなわち「左」または「右」をもつキラルな発光性分子から得ることができます。現段階では、効果的にCPLを発生させ、環境に反応してその強度を変換させる分子システムの早急な開発が望まれています。私たちはアニオン応答性 π 共役系分子にキラルなユニットを連結させることで、外部刺激(アニオン会合)によってCPLを劇的に増大させる分子の開発に成功しました。この成果は“Nature Asia Materials”に注目研究としてハイライトされるなど、高い注目を集めました。さらに、左巻きおよび右巻きが等量存在するらせん状のアニオン会合体に対し、キラルな対カチオンを共存させることによって、溶液中で静電引力によるイオンペアを形成し、らせんの左右の巻きを一方に偏らせる現象を見出しました。レセプター-アニオン会合体によるこのようなキラリティ誘起の報告例はこれまでありません。加えて一方の巻きが優先したらせん構造からは、非常に高いCPLを発現することを明らかにしました。

以上のように、適切な分子デザインと有機合成、さらに超分子的手法を用いて、これまでにない電子・光物性の発現に成功しています。その成果に基づき、2012年度には「科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞」や「ChemComm Emerging Investigator Lectureship 2012」などを受賞しました。今後もさらに新奇物性を示す機能性マテリアルの開発に挑戦していく予定です。

[写真 右中]
薬学部 准教授前田 大光 プロジェクトリーダー[写真 左]
立命館グローバル・イノベーション研究機構 研究員

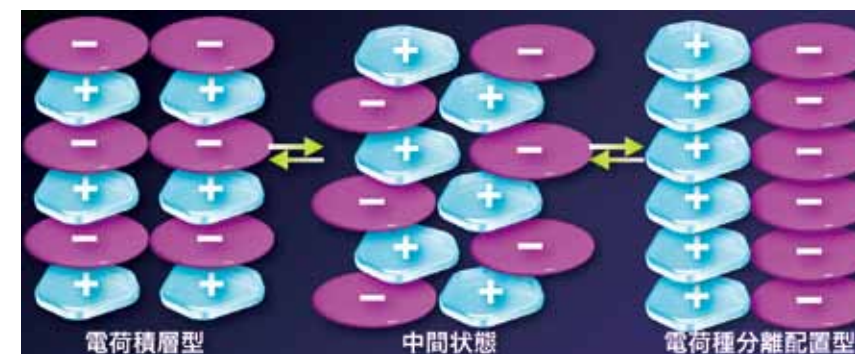
関谷 亮

[写真 左中]
立命館グローバル・イノベーション研究機構 ポストドクトラルフェロー

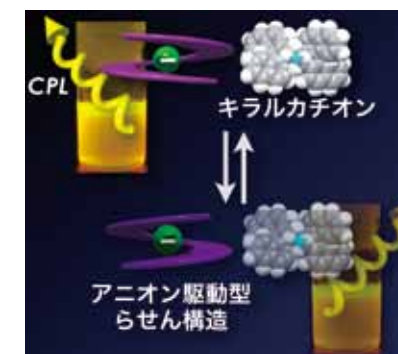
董 彬

[写真 右]
立命館グローバル・イノベーション研究機構 ポストドクトラルフェロー

大井 航



イオンマテリアルにおける多様な集合体形態の概念図



らせん状レセプター-アニオン会合体のイオンペア形成によるキラリティ誘起とCPL発光

- 参考文献 / 1 Anion Modules: Building Blocks of Supramolecular Assemblies by Combination with π -Conjugated Anion Receptors, J. Am. Chem. Soc. 133, 8896 (2011).
- 2 Chemical-Stimuli-Controllable Circularly Polarized Luminescence from Anion-Responsive π -Conjugated Molecules, J. Am. Chem. Soc. 133, 9266 (2011).
- 3 Ion Materials Comprising Planar Charged Species, Chem. Eur. J. 18, 7016 (2012).
- 4 Asymmetric Induction in the Preparation of Helical Receptor-Anion Complexes: Ion-Pair Formation with Chiral Cations, Angew. Chem., Int. Ed. 51, in press (DOI: 10.1002/anie.201202196) (2012).
- 連絡先 / 立命館大学びわこ・くさつキャンパス 前田研究室 電話: 077-561-5969 <http://www.ritsumei.ac.jp/pharmacy/maeda/>