P-18

物質・材料

塩橋を用いてキラル脂溶性部位を導入したポルフィリン誘導体の加熱誘起超分子重合

■ はじめに

分子間相互作用を介してモノマーが直線上に自己集積(超分子重合)することで生じる一次元超分子ポリマーは、刺激応答性や自己修復性を有するため新たな材料として注目されている。容易に熱力学的な最安定構造に至るため簡便に形成できる一方で、熱に弱く、加熱により解重合してしまうと従来考えられてきたが、近年では準安定状態を利用したシード重合や、加熱誘起重合など[1][2]の様々な重合形態が新たに見出されている。

また、光学活性モノマーを用いることで、一方向巻きに片寄ったラセン構造体が得られるが、従来のモノマー設計ではキラル構造体を共有結合で導入しているものがほとんどである。そのため、イオン結合の強い結合力と水素結合の高い指向性を併せ持つ塩橋構造を用いることでキラル構造をより簡便かつ効果的にポリマー上に転写できるのではないかと考えた。

本研究では、アミジニウムとカルボキシラート間の塩橋形成を介してポルフィリン上にキラル部位を導入したキラルモノマーの疎水性溶媒中における自己集合挙動を調査した(**Figure 1**)。

■ 活動内容

1. 実験

光学活性なアミジニウム誘導体塩(*S*)-**AM**のCH_2Cl_2溶液(2 mM)2 mLと、ポルフィリン誘導体塩**CP**の水溶液(0.5 mM)2 mLを混合し、有機相を濃縮することで対応するモノマーユニット**M**を得た。**M**をメチルシクロヘキサン(MCH)-$CHCl_3$混合溶媒(9/1, v/v)に溶解し、吸収スペクトル、円二色性(CD)、動的光散乱(DLS)測定や、原子間力顕微鏡(AFM)での観察を行った。

2. 結果と考察

ポルフィリン化合物のCDスペクトルは、ポルフィリン間のキラルな積層配列に由来したコットン効果を400 nm付近のSoret帯に示すことが知られている。**M**は25 ℃で明確なコットン効果を示さなかったため、より低温で(0 ℃)で測定したが同様のスペクトルを示すのみであった(**Figure 2**)。一方で、60 ℃まで昇温する過程でキラルな集合体形成に由来する吸収スペクトルのブロード化と強いコットン効果が観測された。また、DLS測定では温度の上昇とともに粒子径が増大する様子が観測され、AFMの観察結果では加熱による球状から線状集合体への変化を示した(**Figure 3**)。これらより、加熱誘起超分子重合の可能性が示された。

■ 参考文献

[1] S. Ogi, *et al.*, *Nat. Chem.* **2014**, 6, 188.
[2] K. V. Rao, *et al.*, *Nat. Chem.* **2017**, 9, 1133.

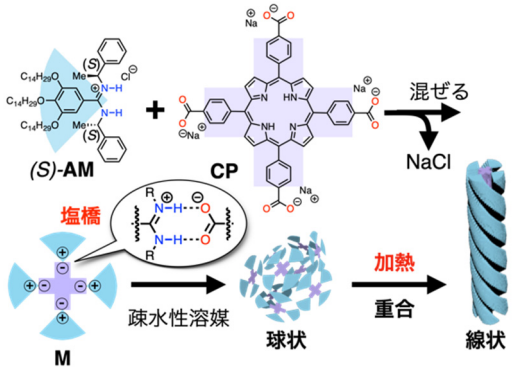

Figure 1. Supramolecular polymerization of monomer **M** constructed from (*S*)-**AM** and **CP**.

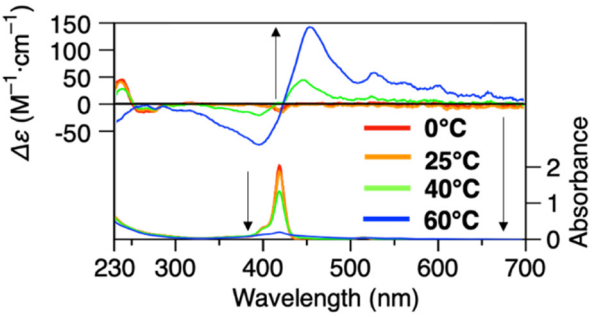

Figure 2. CD and absorption spectra of **M** in MCH-$CHCl_3$ (9/1, v/v) at various temperatures. [**CP**] = 50 μM

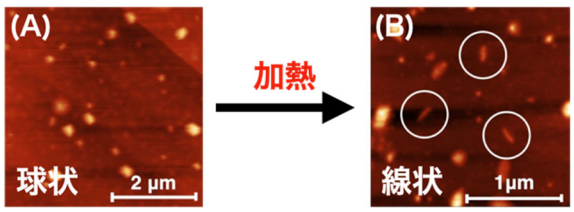

Figure 3. AFM height images of **M** prepared by spin casting a dilute MCH - $CHCl_3$ (9/1, v/v) solution (50 μM) at 25 ℃ (A) and 40 ℃ (B) on HOPG.

代表発表者　**篠田　芽生樹(しのだ　めいき)**
所　　属　**金沢大学大学院　自然科学研究科**
物質化学専攻
問合せ先　**〒920-1192　石川県金沢市角間町**
金沢大学自然科学研究棟　1C627
TEL:076-234-4783　FAX:076-234-4783
E-mail : s1back@stu.kanazawa-u.ac.jp

■キーワード: (1)塩橋構造
(2)超分子ポリマー
(3)ラセン構造

■共同研究者: 廣瀬　大祐(金沢大学自然科学研究科)
前田　勝浩(金沢大学自然科学研究科)
(金沢大学・WPI-NanoLSI)