

目的別テーマ：有機ナノファイバーの形成と応用

15年度研究テーマ

15-1-4 : 自己集合能を持つ Ru(II) 錯体とビオロゲンを含むナノファイバーの創製

ABSTRACT

We have synthesized new Ru(II) complexes and viologen derivatives and studied the self-assembling and gelation properties in various organic solvents. These compounds possess a L-lysine derivative as a self-organizing segment. Viologen 1 and 2 formed gels in aromatic solvents (benzene, toluene, nitrobenzene, chlorobenzene), while they precipitated in alcohols. In DMF, DMSO, and chloroform, both viologens have a high solubility and give an isotropic solution. TEM images of samples prepared from these solvents demonstrated that the viologens formed nanometer-scaled assemblies in aromatic solvents and alcohols, but not in chloroform. In toluene, 1 and 2 had a nanofiber with ca. 250 – 700 nm width and nanoribbon with ca. 300 – 400 nm width, formed by entangling of fine fibers (ca. 30 – 100 nm width) or ribbons (ca. 70 – 200 nm width). It is noteworthy that the viologens created different nanostructures; a fibrous structure for 1 and a ribbon structure for 2.

On the other hand, Ru2 has a gelation ability for some aromatic solvents, but Ru1 gave isotropic solutions for these solvents. The minimum gelation concentration of Ru2 is 2 mg/ml for benzene and 4 mg/ml for toluene. The TEM images of Ru1 and Ru2 prepared from toluene showed that Ru1 and Ru2 formed a nanofiber structure. Ru2 created the network by entanglement of fine fibers, and such a hierarchical network structure is responsible for the gelation behavior of Ru2. In contrast, Ru1 forms a helical structure.

研究目的

有機溶媒中でナノメートルサイズの繊維状会合体に自己集合する L-リシン誘導体を含む光活性な Ru(II) 錯体および電気化学的活性なビオロゲンの開発とその光・電気特性の同定を目的とする。

一年間の研究内容と成果

我々は、L-リシン誘導体が有機溶媒中でナノファイバーへ自己集合する特性に着目して、光活性なビピリジン型 Ru(II) 錯体のナノファイバー形成および電気化学的活性なビオロゲンのナノファイバー形成について検討した。その結果、ナノメートルサイズの超分子構造へ自己集合する化合物を見出した。

自己集合型 Ru(II) 錯体

今回、Fig. 1 に示すようなトリスビピリジン型 Ru(II) 錯体を合成した。これらの化合物は、市販の N^ε-ラウロイル-L-リシンを出発物質として合成した。これらの Ru(II) 錯体は芳香族溶媒（ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ニトロベンゼンなど）中で数十ナノメートルの直径の繊維状会合体を形成した。特に Ru2 は非常に密な 3 次元網目構造を形成し、これらの溶媒をゲル化することがわかった。一方で Ru1 はらせん状の繊維状会合体を形成したがゲル化はしなかった。

そこで、[Ru(II)]=1.1x10⁻⁵M、[MV²⁺]=5.0x10⁻⁵M、[TEOA]=0.1M を含むメタノール-トルエン混合溶媒へアルゴン雰囲気下で可視光 (>440nm) を 3 秒間照射すると、605nm および 398nm の吸収バンドが現れメチルビオロゲンラジカル(MV^{•+})が生成した。そして、

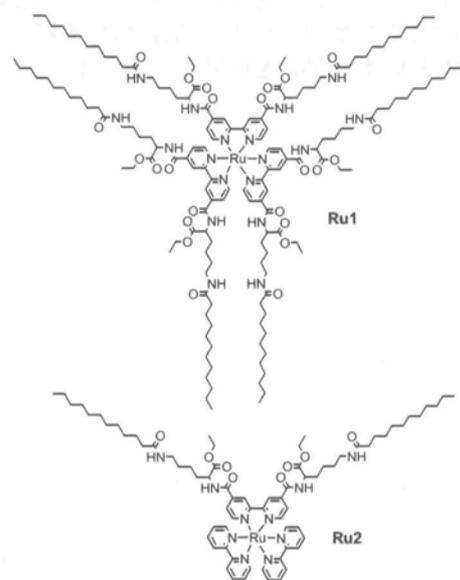


Fig.1 Chemical structures of Ru(II) complexes with L-Lysine derivative

さらに光照射を続けると、光照射とともに 605nm の吸収は減少し、新たに 378nm の吸収バンドが増加した。光照射 2 分後の吸収スペクトルは 2 電子還元したメチルビオロゲン(MV⁰)のスペクトルと類似していることから、MV⁰ が生成したことがわかった。光照射 3 秒後に反応セルを暗所に置くと MV⁰ の生成は起こらないことから、MV¹⁺ の不均化反応や TEOA と MV¹⁺ の暗反応は起こっていないものと考えられる。これらのスペクトルから、Ru(II) ナノファイバー系は始めに速い MV¹⁺ の生成それからゆっくりとした MV⁰ への還元といった 2 段階で進行することがわかった。

結論として、今回合成した L-リシン誘導体を持つ Ru 錯体は有機溶媒中でナノメートルサイズの繊維状集合体を形成し、特に Ru2 は密な 3 次元網目構造を形成することによっていくつかの芳香族溶媒をゲル化した。また、これらの Ru 錯体は非常に優れた光増感剤として作用し、2 電子還元型のビオロゲンを光生成できることがわかった。

自己集合型ビオロゲン

今回、Fig. 2 に示したような 2 種のビオロゲン誘導体を合成した。

これらのビオロゲンは芳香族溶媒に対してゲル化能を示し、アルコール類に対して析出した。また、クロロホルムや DMF

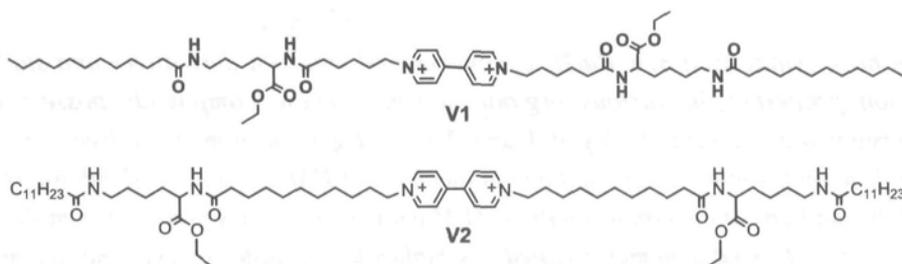


Fig.2 Chemical structures of viologen derivatives

などの極性溶媒に対して高い溶解度を示した。このことは、ビオロゲン間の相互作用が極性溶媒中で非常に小さく、アルコール中で比較的強いことを示している。これらの溶液から調整したサンプルの TEM 写真は、芳香族溶媒中でナノメートルサイズの超分子構造が絡み合った 3 次元網目構造を、アルコール中で数十ナノメートルの小さい繊維状集合体を形成することを示した。一方、極性溶媒中では超分子構造は確認できなかった。興味あることに、トルエン溶液中で V1 はナノファイバー構造、V2 はナノリボン構造を形成した。これは、L-リシンとビピリジン間のアルキルスパーサー長に依存する。換言すると、アルキルスパーサー長を変化させることによってナノメートルサイズの超分子構造がある程度制御できる。

次に、Ru(bpy)₃²⁺ を光増感剤として、ビオロゲンの光還元反応について、メタノールトルエン混合溶媒中で検討した。その結果、これらのビオロゲンは多くの陽電荷を持ったナノ構造を有しているにもかかわらず、MV²⁺ とほとんど同等な反応効率を示した。レーザーフラッシュフォトリシスによって求められた素反応速度定数から、超分子集合体における光還元反応では、逆反応が抑制され、Ru(III) の TEOA による再還元反応が促進されていることがわかった。

展望

今回、L-リシン誘導体を使って、自己集合特性を持つ光活性な Ru(II) 錯体と電気化学的活性なビオロゲンを合成できた。また、自己集合特性を持つ他の化合物を使って、さらなる発展研究が可能である。また、Ru(II) 錯体とビオロゲンを同時に含む光レドックスナノファイバーの調整も可能であろう。