

鈴木正浩・英 謙二・白井汪芳

信州大学大学院工学系研究科・信州大学繊維学部

1. 緒言

非共有結合(水素結合、分子間力、イオン結合、配位結合など)による分子配列、自己組織化、構造制御、分子認識を利用した新規材料開発は、ナノメートルサイズでの構造制御ができるため非常に興味を持たれている。今回は、有機溶媒中で自己集合しナノファイバーを形成するL-リシン誘導体に着目し、L-リシン誘導体を含む Ru(II) 錯体ならびにピオロゲン合成とそれらの自己組織化機構について検討した。

2. 実験

今回用いた Ru(II) 錯体及びピオロゲン誘導体は既報に従って合成した。Ru(II) 錯体の分光学的性質は UV-Vis 吸収スペクトル、蛍光スペクトル、レーザーフラッシュホトリシスによって行った。有機溶媒に対するゲル化能は既報に従って行った。また、自己組織化は、FTIR スペクトル、TEM 観測によって行った。

3. 結果と考察

まずこれらの化合物の有機溶媒に対するゲル化能について検討した。Ru1 はほとんどすべての有機溶媒に対してゲル化能を示さなかった。一方で、Ru2 や[V1]²⁺はベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ニトロベンゼンなどの芳香族のような芳香族溶媒に対してゲル化能を持つことがわかった。これらの化合物のトルエン溶液から調製したサンプルの TEM 写真から、Ru2 や[V1]²⁺はナノメートルサイズの繊維状会合体が密に絡まりあって網目構造を形成している様子が観測された。従って、芳香族溶媒のゲル化は、網目の空間に溶媒分子を取り込むことによって引き起こされる。一方、ゲル化能を持たない Ru1 もまたナノメートルサイズの繊維状会合体を形成し、興味あることにそれらのナノファイバーはらせん状であった。しかしながら、網目構造の空間部分が他の化合物に比べ多いので、ゲル化能を持たないと考えられる。

ナノファイバーへの自己組織化の要因を検討するために FTIR を測定した。これらの化合物が自己集合しないクロロホルム中において、3440

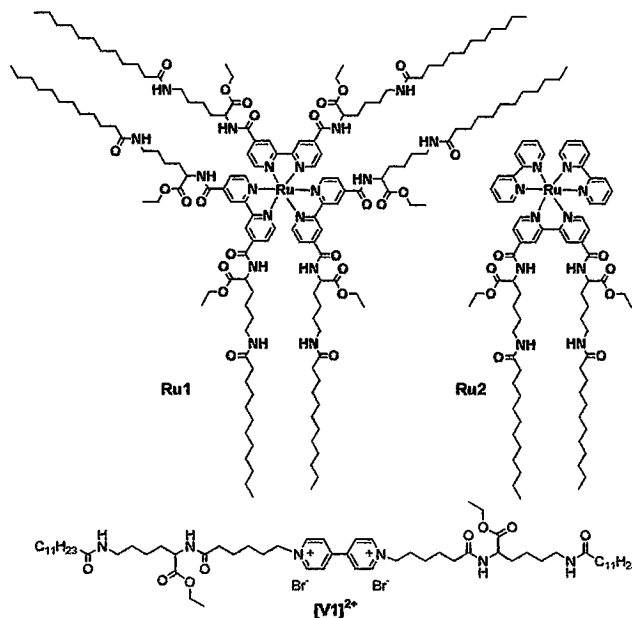


Table 1 Photochemical and photophysical properties of a series of Ru(II) complexes.

	$\lambda_{\max, \text{abs}} (\epsilon)^a$	$\lambda_{\max, \text{em}}^b$	$\tau/\mu\text{s}^c$
Ru1	466 (22,000)	655	1.42
Ru2	468 (17,000)	622	0.98
Ru(bpy) ₃	452 (14,500)	611	0.85

^aAbsorption maxima (nm) and molecular extinction coefficient (ϵ). ^bLuminescence maxima (nm). ^cExcited state lifetimes at luminescence maxima obtained by laser flash photolysis.

cm^{-1} (アミド A) および 1665 cm^{-1} (アミド I) に非水素結合のアミド基に対応する吸収バンドが観測された。一方、トルエン中ではアミド A の吸収バンドが 3320 cm^{-1} に観測され、アミド基が水素結合をしていることを示した。したがってこれらの化合物は、水素結合をドライビングフォースとしてナノファイバーへ自己組織化することがわかった。

表 1 はメタノール-トルエン (1:1) 溶媒中におけるナノ繊維 Ru(II) 錯体の分光学的特性をまとめた。比較のため溶媒中でまったく相互作用ない Ru(bpy)₃²⁺ 錯体のデータも示した。リシン残基の数の増加とともに発光極大波長はレッドシフトし、発光寿命も大きくなった。このような励起寿命の伸びは、光誘起反応に対して非常に有利であり、多くの光反応への応用が期待される。