

メートルオーダーの長さを有する ジクマロール超分子ファイバーの開発

(島根大学) ○王傲寒

緒言

ナノ・マイクロファイバーは高い超比表面積効果により優れた分子認識性や吸着特性をもち、幅広い応用が期待される材料である。低分子がボトムアップ方式で自己組織化した超分子ファイバーは、精密な分子設計が可能であるため、容易に機能を付与することが期待される。しかし従来の研究においては、超分子ファイバーが三次元的に絡まり合いゲルを形成するため、ファイバーを一本ずつ取り出すことが困難であった。本研究では、ジクマロール誘導体からメートルオーダーの長さを有する超分子マイクロファイバーの作製に成功した。このファイバーは直径が数十マイクロメートルであり、アスペクト比が1万以上に達した。さらに、適切な作製条件下では、直線的に伸張した状態で、一本ずつ単離できることがわかった。このようにして得られた高い異方性を有する繊維状集合体は非共有結合のみで保たれ、従来の高分子繊維と異なる。本研究では、超分子ファイバーの形成メカニズムを分子レベルから解明することを目的とした。

実験

Figure 1(a)に示すジクマロール低分子誘導体を合成し、高純度のサンプルを得た。粉末状のサンプルを有機溶媒に溶かし、適切な作製条件下において超分子ゲル前駆体を形成した(Figure 1(b))。この超分子ゲルから超分子マイクロファイバーを作製した。

結果と考察

上記超分子ゲルから1メートル以上あるジクマロール超分子ファイバーの大量作製に成功した(Figure 1c)。得られた超分子ファイバーは透明性、蛍光性、自己修復性をもつことがわかった。

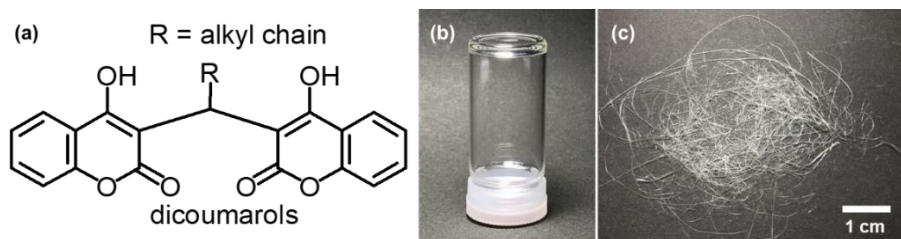


Figure 1. (a) ジクマロール低分子誘導体の化学構造、(b)超分子ゲル前駆体、(c)大量作製に成功したジクマロール超分子ファイバー

このように得られた超分子ファイバーの形成メカニズムを調べるため、以下の分子設計指針に基づき多種多様なジクマロール誘導体を合成し、超分子ファイバーを作製した。その結果、C3-C'3 メチレン結合にある置換基 R の種類がファイバー形成に影響を及ぼすことを突き止めた。R が剛直な芳香族環の場合はファイバーが形成されなかった。R がアルキル鎖の場合は、炭素数がある一定以上の数の時にファイバーが形成された。これはアルキル鎖によるファンデルワールス力が超分子ファイバーの形成に影響を及ぼすことを意味する。また、クマリン環4位にある水酸基が分子間/内水素結合をもたらし、ファイバー形成に必要不可欠であることが明らかとなった。ベンゼン環が欠けた(3,3'-decylidene-bis(4-hydroxy-6-methyl-2-pyrone))の二量体はファイバー形成したものの、ジクマロール誘導体よりも柔らかいものが得られた。つまり、ベンゼン環の π - π スタッキングがファイバー形成に寄与することが示唆された。

以上のことより、ジクマロール超分子ファイバーの形成には、アルキル鎖によるファンデルワールス力、水酸基による分子間/内水素結合、ベンゼン環による π - π スタッキングが必要不可欠であることが明らかとなった。