

4D10

ピロン環を有する植物系バイオマス由来分子を用いた新規錯体の開発
(¹法政大院理工学研究科、²法政大マイクロ・ナノテクノロジー研究センター、³森林総研)

○緒方 啓典^{1,2}、大塚 祐一郎³、中村 雅哉³

Development of new complexes using lignin biomass with pyrone rings

(Grad. Sch. Sci. and Engin., Hosei Univ.¹, Research Center for Micro-Nano Technology, Hosei Univ.²,
Forestry and Forest Research Institute³)

○Hironori Ogata^{1,2}, Yuichiro Otsuka³, Masaya Nakamura³

【序】

樹木の細胞壁成分の約15~30%を占めるリグニンは、地球上で最も多量に存在する芳香族系バイオマスであるが、分子構造が非常に複雑で分解され難く、一部が香料等として利用されているのみで多くが有効活用されていないのが現状である。リグニンを付加価値の高い機能性材料に変換することで有効活用することができれば、石油の高度利用技術に代替できるバイオマス利用技術として循環型社会の形成に大きく貢献するものと期待される。2006年にパルプ廃液中から単離されたグラム陰性細菌である *S. paucimobilis* SYK-6 株を用いてリグニンの中間代謝物である 2-pyrone-4,6-dicarboxylic acid (PDC) を生産する技術が片山等により開発された¹。PDC は、ピロン環に2つのカルボキシ基が付いた非対称な分子構造を持つ化合物であるが、分極性が高い3つのカルボニル基、擬芳香族構造を持つことから、機能性有機材料としての応用が期待されており、これまで PDC を基本骨格としたポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル等の合成等が報告されている。

我々は、PDC の持つ電子受容性に着目し、様々なイオン、有機分子との錯体形成の可能性を検討するとともに錯体合成を行っている。本研究では、種々の電子供与性分子との間に電荷移動錯体(塩)についての構造および物性の特徴について報告する。

【実験】

電子供与性分子として TTF(Tetrathiafulvalene)、TMTTF(Tetramethyltetrathiafulvalene)、TMTSF(Tetramethyltetraselenafulvalene)、BEDT-TTF(Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)を用いて電解法および拡散法により結晶作製を行った。得られた結晶について、SEM による結晶形態観察、X線結晶構造解析、電気伝導度測定等、電子物性測定、ESR 分光法による磁気物性測定を行った。

【結果および考察】

Table.1 に Gaussian09 を用いた分子軌道法計算(DFT 法/B3LYP-6-311G(d))により求めた PDC および各電子供与性分子の HOMO 及び LUMO のエネルギー値を示す。これらの結果から、PDC および各電子供与性分子との間に電荷移動錯体を形成する可能性を示している。

	PDC	TTF	TMTTF	TMTSF	BEDT-TTF
HOMO/eV	-7.36	-4.70	-4.46	-4.60	-4.97
LUMO/eV	-3.26	-1.05	-0.97	-1.61	-1.22

Table 1. PDC および各電子供与性分子の HOMO および LUMO エネルギー値

Figure 1 に得られた結晶の典型的な SEM 像を示す。いずれの結晶においても、使用する混合溶媒の種類および作製条件を変えることによって直径数 μm の繊維状結晶および針状結晶もしくは板状結晶が得られること、さらに、ある種類の錯体結晶においては使用する溶媒の濃度を変えることにより繊維状結晶の平均直径分布を制御することが可能であることが分かった。

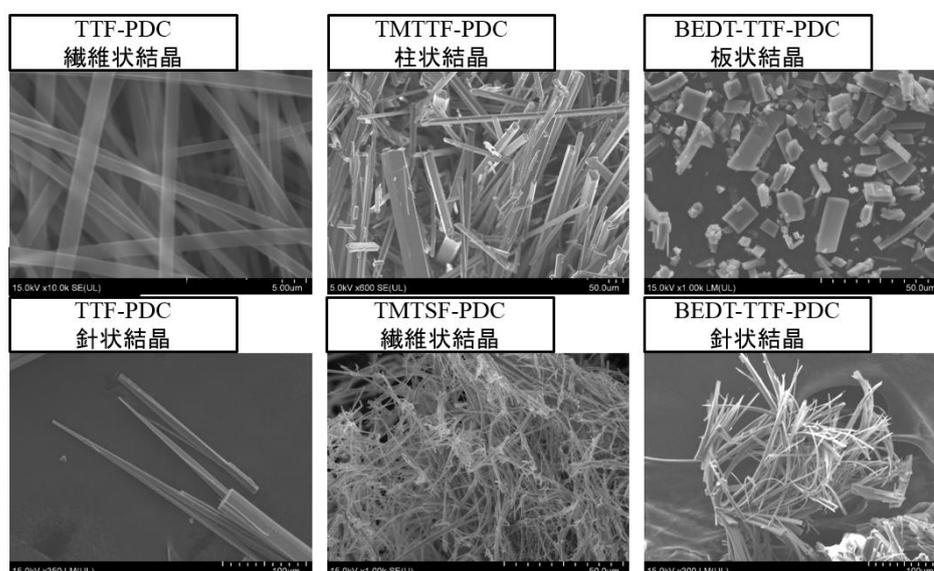


Figure 1. 各種電荷移動錯体結晶の SEM 像

Figure 2 に TTF(PDC)₂ 針状結晶の結晶構造を示す。TTF 分子は a 軸方向に π - π スタッキングによる一次元的なカラムを形成し、その間を埋める様に水素結合ネットワークを形成していることが分かる。PDC は脱プロトン化により多彩な水素結合ネットワークを構築することが可能であり、同錯体の結晶構造を特徴づける要因となることが分かった。

本講演では、一連の PDC 錯体結晶の構造および物性の特徴について報告する。

References:

1. Y. Otsuka, M. Nakamura, S. Ohara, Y. Katayama, K. Shigehara, E. Masai, M. Fukuda, J. Environmental Biotechnology, Vol.6, No.2, 93-103, 2006.

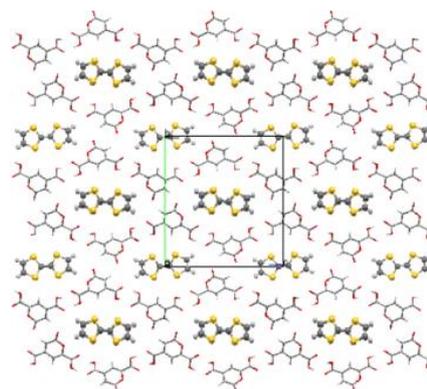


Figure 2. TTF-PDC の結晶構造 (a 軸投影図)