

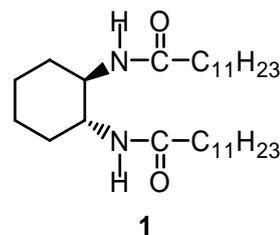
静水圧下における低分子ゲル化剤の分子集合体形成

(山口東理大・基礎工) ○ 藪内 一博、新垣 琴乃、井口 眞

【序】 有機伝導体をはじめとした分子結晶が示す構造や物性においては、非常に弱い分子間相互作用が重要な役割を果たす。このため、分子結晶の構造や物性には圧力やずれ応力などの外部からの機械的作用による効果が顕著に現れることが知られており、我々はこれまで、圧力やずれ応力が分子結晶の物性に与える影響について研究してきた^[1,2]。

本研究では、分子結晶と同様に分子間相互作用を利用する自己組織化材料に注目した。自己組織化材料としては、溶媒中で繊維状分子集合体を形成する低分子ゲル化剤を用い、圧力が働く空間における分子集合体形成について調べることで、静水圧下における自己組織化過程の観察手法を確立することを目指した。

【実験】 静水圧の発生にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた。サファイヤアンビルと銅製ガスケット ($\phi 0.7$ mm, $d = 0.3$ mm) を用い、圧力媒体はエタノールとした。試料としては、シクロヘキサンジアミド誘導体 **1** など既知の低分子ゲル化剤^[3]を用い、加熱溶解させた試料のエタノール溶液を直接ガスケットに導入し、静水圧下における分子集合体の形成過程の顕微鏡観察を行った。圧力の見積もりは、ルビー蛍光法により行った。試料の加熱は半田ごてを用い、ガスケットを加熱することにより行った。また、圧力の効果を視覚的に捉えることを目的として、メカノクロミック部位を有する自己組織性分子の開発も試みた。



【結果と考察】

(1) 加圧による分子集合体形成とモルフォロジー

ゲル化剤 **1** は常圧、有機溶媒中で加熱溶解させ冷却することにより、繊維状分子集合体のネットワークを形成することが報告されている。まず、DAC に **1** のエタノール溶液 (10 g/L) を室温で封入した。この濃度の溶液は、常圧では固体の析出が起こりにくいが、加圧により速やかに固体が析出することを確認した。この固体は分子集合体形成に由来すると考えられる。また、加圧の速度により、得られる固体のモルフォロジーに違いが見られた。緩やかに加圧した場合、Fig. 1a に示すように、樹状に固体が成長したが、急速に加圧した場合、Fig. 1b のように粒状の固体が析出した。これらの固体は、加圧状態から常圧に戻すことで再び溶解した。固体の析出が始まる圧力をルビー蛍光法により見積もったところ、緩やかに加圧した場合も急速に加圧した場合も 0.2~0.3 GPa 程度であり、大きな違いは見られなかった。通常、低分子ゲル化剤の分子集合体は温度変化による溶解度の差を利用して形成させる場合がほとんどであるが、圧力変化によっても分子集合体形成を誘起できたと考えている。

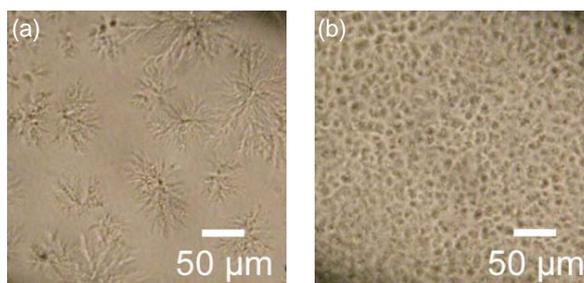


Fig. 1 Micrographs of self-aggregates of **1** formed by slow (a) and fast (b) pressurization.

(2) 分子集合体形成における圧力と温度の効果

加熱装置を用いて静水圧下で形成した固体のモルフォロジーの温度依存性を観察したところ、Fig. 2 に示すように、加圧下での加熱により、樹状 (Fig. 2a)、粒状 (Fig. 2b) いずれの固体も溶解した。

また、加熱をやめ、室温に戻すと再び固体の析出が見られた。しかし、冷却により得られた固体は樹状のものが多く、粒状固体を溶解させたものからは樹状と粒状の混合物が得られた。常圧で温度変化を利用して分子集合体を形成させる場合も粒状の固体のみを得ることは難しく、圧力と温度が分子集合体形成に与える効果が異なると考えられる。Fig. 3

は、ゲル化剤分子の分子集合体形成に伴う固体形成過程を模式的に示したものである。圧力変化は温度変化と異なり、その変化が高速かつ均一に伝播する。このため、急激な圧力変化により速やかに過飽和状態に達し、Fig. 3 に示すうち核形成過程が促進され、1次元鎖の伸長が抑制されているのではないかと考えている。

以上の結果より、圧力変化の利用が分子集合体の新しい構築手法として、常圧とは異なる形態や機能を有する自己組織化材料の開発に結びつくことを期待している。なお、発表では、圧力の効果を視覚的に捉えることを目的とした、メカノクロミック分子であるジフェニルグリオキシム錯体 **2** やトリフェニルイミダゾール二量体 **3** を基本骨格とした自己組織性分子の開発についても併せて報告する予定である。

【参考文献】

- [1] M. Inokuchi, Y. Fujii, and M. Kinoshita, *Synth. Met.*, **133-134**, 425 (2003).
 [2] M. Inokuchi, A. Nagaoka, M. Yamamoto, I. Shirotani, J. Hayashi, K. Yakushi, H. Kawamura, and H. Inokuchi, *Synth. Met.*, **152**, 421 (2005); M. Inokuchi, D. Kawamura, Y. Sakka, K. Yabuuchi, K. Yakushi, I. Shirotani, J. Hayashi, H. Kawamura, and H. Inokuchi, *J. Low Temp. Phys.*, in press; K. Yabuuchi, D. Kawamura, M. Inokuchi, I. Shirotani, J. Hayashi, K. Yakushi, H. Kawamura, and H. Inokuchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **455**, 79 (2006).
 [3] K. Hanabusa, M. Yamada, M. Kimura, and H. Shirai, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 1949 (1996).

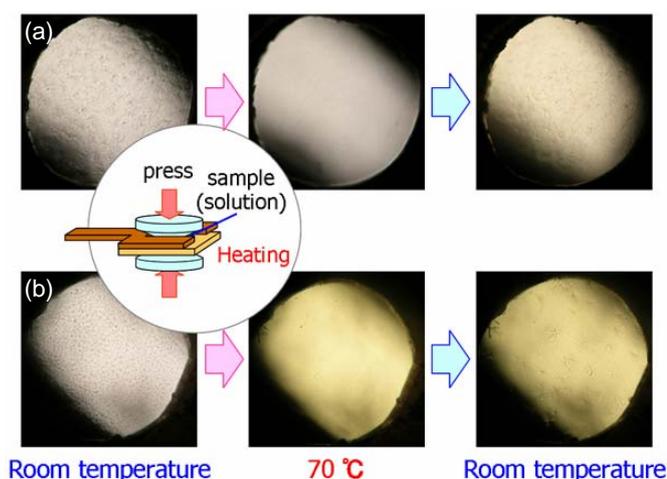


Fig. 2 Temperature dependence of morphologies of self-aggregates of **1** under pressure; dendritic aggregates (a) and granular aggregates (b).

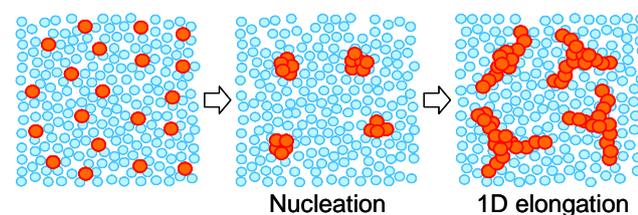


Fig. 3 Schematic illustration of a mechanism of 1D assembly of gelator molecules.

