

2020年4月9日

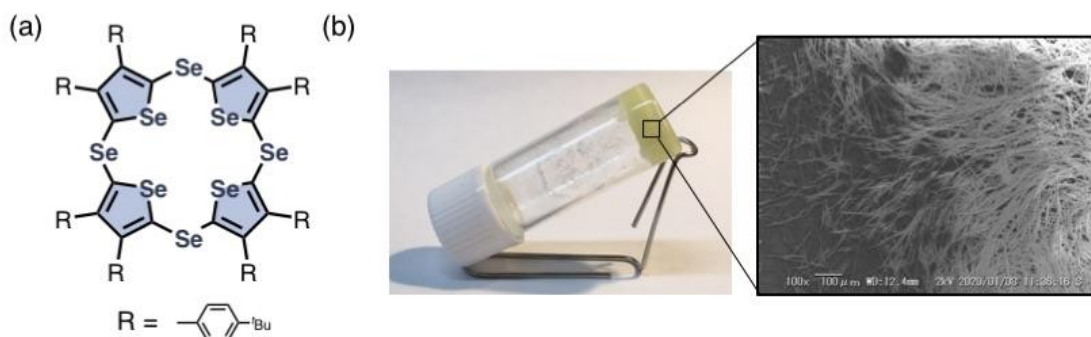
非水素結合性ゲルの開発とゲル生成機構の解明に成功

～導電性ゲル，再生医療材料への応用に期待～

成果の概要

北里大学大学院・理学研究科の長谷川真士講師，芳賀汐理（理学部化学科4年/研究当時），真崎康博教授，東京都立大学大学院理学研究科の西長亨准教授は，電気伝導や高屈折率材料に応用可能なセレンofen^{【注1】}を環状に結合させたセレンacalix[4]セレンofen^{【注2】}の効率的な合成法を開発し，その分子の自己集合によるゲルを開発しました。

一般に低分子の有機化合物からなるゲルは水素結合^{【注3】}という弱い分子間の結合を利用することで線状の構造を構築します。本研究では，環状の構造をもつセレンacalix[4]セレンofenという分子を設計し，重原子であるセレン Se^{【注4】}の分子間相互作用を利用した従前にはない新しい機構で生成するゲルを開発しました。水素結合に依らない分子設計を開発したことで，電気伝導や光伝導など，新しい医療用電極やアクチュエーターを目指した機能性ゲルの開発の加速が期待できます。



【図】 (a)セレンacalix[4]セレンofenの分子構造、(b)ゲルの様子と電子顕微鏡写真

掲載論文

本研究はアメリカ化学会の *Organic Letters* 電子版 (DOI: 10.1021/acs.orglett.0c00839) に掲載され，カバーに採用されました (タイトル: *Selenacalix[4]selenophene: Synthesis, Structure, and Gel Formation of Cyclic Selenoether of Selenophene*, 責任著者: 長谷川真士)。

本研究は文部科学省科学研究費助成事業 (JP16K17871, JP18K05092) および北里環境科学センター助成研究の研究支援によって実施されました。

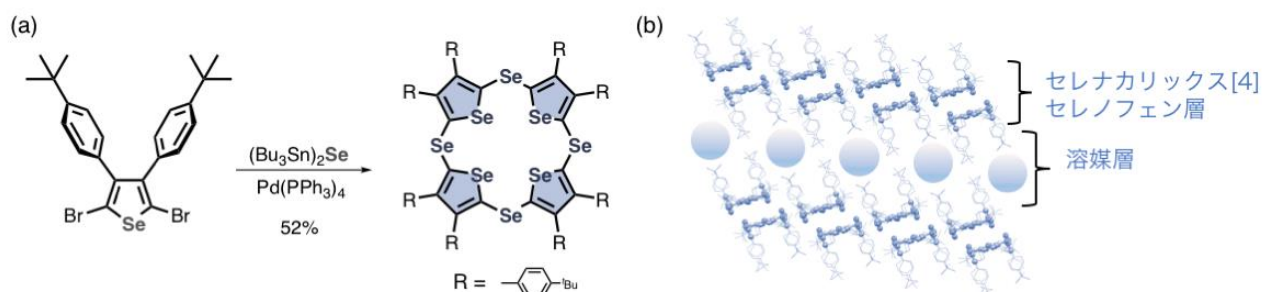
背景

ゲルは、一般の生活用品から医療用の機能材料まで、幅広く使用されています。低分子の有機化合物からなるゲルは、分子同士が複数の弱い結合によって繋がることで高い秩序構造が形成され、隙間に水や有機溶媒などの流動性の高い化学物質を包接することで形成されます。ゲルを構成するために利用できる弱い結合として、DNA やタンパク質などにも見られる「水素結合」を利用することがほとんどです。従って、分子設計にはゲルを形成するための水素結合ユニットを必ず組み込む必要があります。一方で効率的な電気伝導や光伝導などの機能を発現するには、機能性ユニットの密接な連結が必須ですが、「機能性ユニット」+「水素結合ユニット」という従来の分子設計では限界があるのが現状です。

研究成果

電気伝導や高屈折率材料に応用可能なセレノフェンを環状に連結させた「セレナカリックス[4]セレノフェン」を新しく開発し、新しい機構によるゲルの発現に成功しました。当グループでこれまでに開発した合成手法を改良することで、効率的に合成することを見出しました(下図(a))。一般に環状構造を持つ分子の合成は、多段階の合成経路を経て閉環する手法が取られますが、今回設計した分子は C-Se-C 結合の形状特性を活かし、一段階で大量に合成が可能となります。

今回の成果は、この効率的な合成方法の開発に立脚しています。また、単結晶 X 線結晶構造解析から、この分子はセレン Se 原子が秩序化の鍵を握っていることがわかりました。具体的には、分子間で Se 原子同士、または Se 原子とセレノフェンの π 電子が引力的に相互作用し長い鎖のような規則正しい配列をとります。この秩序構造を応用し、トルエン中でのゲル化を達成しました。セレナカリックス[4]セレノフェンの規則正しい配列により生まれた空間的な隙間に溶媒分子を取り込むことでゲルが発現します(下図(b))。これは一般的に見られる水素結合によって形成されたゲルとは全く異なる機構であり、この成果が今回評価されました。



【図】 (a)セレナカリックス[4]セレノフェンの高効率合成、(b)Se原子の分子間相互作用による秩序化 (ゲルのメカニズム)

今後の展望と波及効果

本研究では、セレンフェンを環状に繋いだ分子を開発し、水素結合に依らないゲルの生成とその生成メカニズムの解明に成功しました。本研究で得られた知見は、機能性ゲルの分子設計に新しい潮流を生み出し、これまでにない機能性ゲルの開発が加速されるものと思われます。例えば、電気伝導や光伝導などの機能性 π 共役系分子の特徴を活かした新しい医療用電極やアクチュエーターを目指した機能性ゲルの開発が進められます。

用語解説

【注1】セレンフェン (Selenophene)

化学式 C_4H_4Se 、分子量 131 の化合物で、炭素原子とセレン原子（注4）が5角形状に繋がった分子構造を持つ(下図)。セレンフェンを組み込んだ有機分子は、電子材料や高屈折率を持つ光学材料への応用が報告されている。

【注2】セレナカリックス[4]セレンフェン (Selenacalix[4]selenophene)

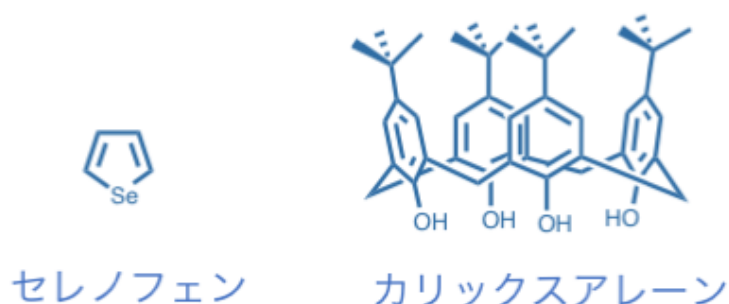
今回、著者らが新しく開発した分子の名称。数字の[4]はユニットの数を表す。類似の構造にカリックスアレーン(calixarene, 下図)があり、超分子化学の分野で利用されている。

【注3】水素結合 (Hydrogen-bond)

電子豊富なドナー原子上の孤立電子対(酸素 O, 窒素 N, フッ素 F など)と、水素 (H) 原子で作る分子間結合相互作用。有機化合物を構成する共有結合よりずっと弱い。DNA の形成やタンパク質の基本構造を規定する重要な相互作用である。

【注4】セレン (selenium)

原子番号 34 の元素。元素記号は Se。酸素 O, イオウ S に代表されるカルコゲン元素の一つで、生命維持に必要な必須元素の一つ。わが国の生産量は世界一であり、数少ない輸出資源となっている。含有する電子数が多く原子半径が大きいため、固体中の電気伝導や高屈折率に有利となる。



研究者の情報

北里大学大学院・理学研究科 講師 長谷川（はせがわ）真士（まさし）

研究テーマ： π 電子を有した機能性分子の合成研究

専 門：構造有機化学，有機合成化学

北里大学大学院・理学研究科 教授 真崎（まざき）康博（やすひろ）

研究テーマ： π 共役系有機分子を用いたクロミック材料の開発

専 門：構造有機化学，有機合成化学

東京都立大学大学院・理学研究科 准教授 西長（にしなが）亨（とおる）

研究テーマ：有機機能材料を指向した新規 π 共役系の設計・合成および物性評価

専 門：物理有機化学，構造有機化学，有機機能材料化学

問い合わせ先

(研究に関すること)

北里大学大学院理学研究科

長谷川真士

〒252-0373 神奈川県相模原市南区北里 1-15-1

Tel : 042-778-8158

e-mail : masasi.h@kitasato-u.ac.jp

(報道に関すること)

学校法人北里研究所 総務部広報課

〒108-8641 東京都港区白金 5-9-1

Tel : 03-5791-6422

e-mail : kohoh@kitasato-u.ac.jp

東京都立大学法人 東京都立大学管理部企画広報課広報係

〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1

TEL : 042-677-1806

e-mail : info@jmj.tmu.ac.jp