

反応性部位を直角に配置したポルフィリンの超分子重合

(京都府大院¹・産総研²)○乃村 翔太¹・神崎 千沙子¹・米田 浩士¹・
吉川 佳広²・沼田 宗典¹

Supramolecular Polymerizations of Porphyrins Having Right-angled Reactive Groups
(¹Graduate School of Life and Environmental Sciences, Kyoto Prefectural University,
²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) ○Shota Nomura,¹
Chisako Kanzaki,¹ Hiroshi Yoneda,¹ Yoshihiro Kikkawa,² Munenori Numata¹

It is well known that the electrostatic interactions between two diagonal sulfonic acids and the central pyrrole of TPPS porphyrins give one-dimensional supramolecular structure. On the other hand, self-assembly behavior of a TPPS porphyrin having two right-angled sulfonic acids has not been investigated yet. In this study, we have synthesized new TPPS derivatives with right-angled reactive sites and investigated their self-assembly behaviors in water/methanol.

With varying the proton concentration, solvent composition, and steric hindrance of the introduced side chains, not only one-dimensional polymerization but also two-dimensional assembly have been achieved from a single TPPS porphyrin derivative.

Keywords : Supramolecular structures; Kinetic control; Supramolecular polymerization; Microflow; Non-equilibrium

Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin (TPPS) は酸性条件下において、中央ピロールのプロトン化をトリガーとした一次元超分子会合を引き起こすことがよく知られている。TPPS の 4 つのスルホン酸のうち対角に位置する 2 つのスルホン酸と中央ピロールとの静電的な相互作用がこの一次元会合には必須となる。一方、2 つのスルホン酸を直角に配置した TPPS 誘導体の超分子構造の形成は達成されていない。本研究では TPPS ポルフィリンの隣り合う 2 つのスルホン酸基を非イオン性のトリエチレングリコール (TEG) 鎖に置き換えた新規 TPPS 誘導体を合成した (Fig. 1a)。側鎖の立体障害の影響を系統的に検討するために、TEG 鎖の数が異なるポルフィリンを種々合成した。これら直角に配置された 2 つのスルホン酸基を持つ新規 TPPS 誘導体の会合挙動を水/メタノール混合溶媒中で検討した。溶液のプロトン濃度 (pH)、溶媒組成、立体障害の影響を精査した結果、数種類のナノファイバー構造とシート状構造の作り分けに成功した (Fig. 1b)。本発表では、これらの結果について報告を行う。

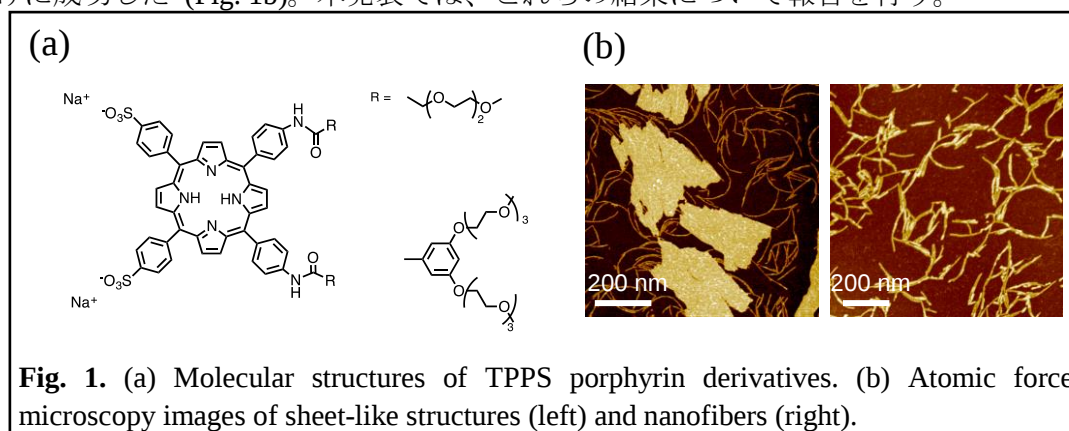


Fig. 1. (a) Molecular structures of TPPS porphyrin derivatives. (b) Atomic force microscopy images of sheet-like structures (left) and nanofibers (right).