

A2-02 水圏機能材料創製のための機能分子の精密合成

辻 勇人 (神奈川県)

本講演では、独自に開発した疎水性の発光機能分子である BTz を用いて、水-THF-疎水性溶質三元系における溶質凝集挙動の観測と溶媒の役割についての知見を得たのでそれらについて報告する¹⁾。テトラヒドロフラン (THF) は水と任意の割合で混和する両親媒性有機溶媒の1つである。このような両親媒性溶媒と水との混合溶媒中において、界面活性剤を用いなくとも、疎水性の溶質分子が安定なメゾスコピック構造体を形成して分散することが知られており、材料科学から生命科学に亘る広い分野において興味もたれている。一方で、水-THF 中で形成される構造体については様々なモデルが提唱されており、また、溶質由来の構造体形成に対する両親媒性溶媒の役割についても未だ十分に解明されていない。

これらを解明するために、今回、水-THF 中で BTz が形成する構造体を各種計測によって観測し、溶媒混合比の変化に伴う構造体の変化を観測した。種々の比率の D₂O-THF または D₂O-THF-d₈ 混合溶媒に BTz を分散させた溶液の中性子小角散乱 (SANS) 測定を行い、Guiner 近似を用いた解析を行ったところ、いずれの溶媒系においても構造体の存在が観測され、水の混合比の増加に伴いその粒径が減少する傾向があることを観測した。水含有量 $f_w = 50$ v/v% では D₂O-THF 中の粒径は D₂O-THF-d₈ 中に比べて 1.5 倍程度大きい。また、広角 X 線散乱 (WAXS) 測定から、水含有量の増加に伴い溶質分子間の距離が減少することを示唆するデータが得られた。

これらの SANS と WAXS 測定ならびに蛍光顕微鏡観察、動的光散乱測定および蛍光スペクトル測定の結果を総合すると、図1のような水-THF 混合比に依存した構造体モデルと、両親媒性溶媒である THF の役割が考えられる。すなわち、(1)水の混合比が少ない THF-rich 領域 ($f_w < 30$ v/v%) では疎水性溶質が分子分散しており、(2)中間領域 ($f_w = 30-70$ v/v%程度) では、THF-rich な液滴が形成され、この液滴中に BTz が凝集する。水の混合比が少ない領域では BTz は疎に集合した”loose”な凝集体を形成し、混合比の増加にしたがってこの凝集体における BTz から THF が脱溶媒和し、(3)水-rich 領域では BTz が密に集合した”tight”な凝集体を形成するに至る。ここで、両親媒性溶媒である THF は、中間領域において THF-rich な液滴の形成によって疎水性溶質の凝集体の形成を促進するとともに、水と疎水性溶質を「つなぐ」役割を果たしているものと考えている。

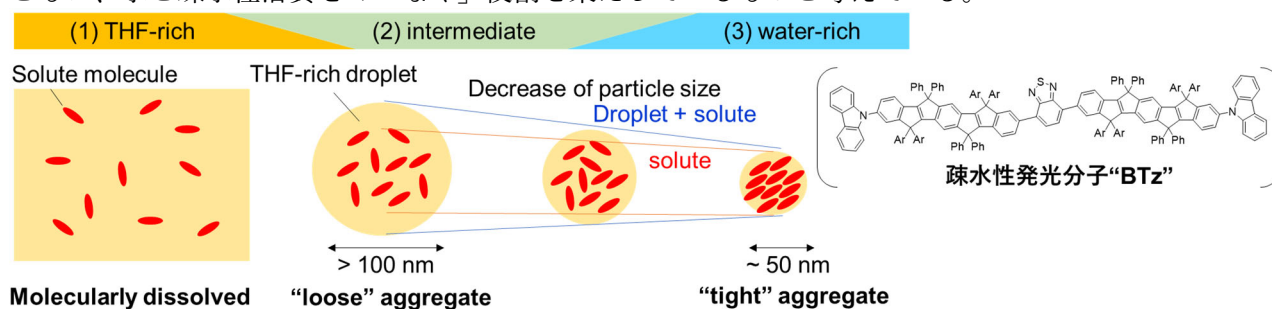


図1 水-THF-BTz系においてBTzが示す凝集挙動の模式図

1) H. Tsuji, M. Nakahata, M. Hishida, H. Seto, R. Motokawa, Y. Egawa, *Manuscript in preparation*.

PROFILE

辻 勇人 (神奈川県大学理学部 教授)

①東京大学大学院理学系研究科准教授、JST さきがけ「新物質科学と元素戦略」領域研究員 (兼任) 等を経て 2016 年より現職、②合成化学、有機元素科学、機能性物質科学、③日本化学会学術賞 (2021 年)、有機合成化学協会企業冠賞 (2021 年)、文部科学大臣表彰若手研究者賞 (2011 年) 等、④ *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 396; **2019**, *52*, 2939. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, *95*, 657. ⑤ E-mail: tsujiha@kanagawa-u.ac.jp