

超分子ナノクラスターのキラル科学

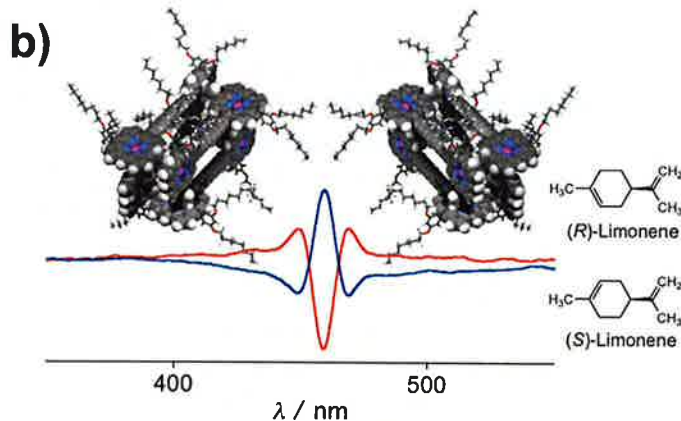
津田 明彦

神戸大学大学院理学研究科化学専攻

キラル（不斉）分子は、右手と左手のように互いに鏡像の関係にある一対の鏡像異性体からなる。生体内では、ほとんどのアミノ酸がD/L体の鏡像異性体のうちL体として存在する。糖質も、天然では多くがD体として存在する。このように、自然界におけるキラル化合物のほとんどは、一方の鏡像異性体への偏り（ホモキラリティー）を持つ。したがって、光学活性物質は、医薬、食品、農薬などへの応用をはじめとして、我々の生命活動と密接な関わりを持っている。このような背景から、不斉合成を基軸とする光学活性物質の合成が盛んに行われてきた。一方、最近では、分子間相互作用による分子や分子集合体の動的キラリティー制御による様々な新概念が生み出され、超分子キラル科学として大きな関心を集めている。これまでのキラル化学のほとんどは、分子スケールあるいはポリマースケールの化学において発展を遂げてきた。しかしながら、それらの境界領域にあるナノスケールの物質を用いたキラル化学は、これまでほぼ未開拓な研究分野となっていた。このような背景から我々は、「超分子ナノクラスターのキラル科学」を研究テーマに掲げ、デザインされた色素分子の自己集合化によって形成される分子ナノアーキテクチャの開発とそのキラル科学への展開を企てた。溶液中において超分子集合体は、集合と解離のダイナミクスを持ち、その構造や性質は、さまざまな物理的および化学的刺激に応答して動的に変化する。ナノスケール化合物による分子認識は、分子スケールのそれとは異なって、主として分子や金属イオンなどのクラスターを認識対象とする。さらに、超分子ナノクラスターのサイズがポリマー



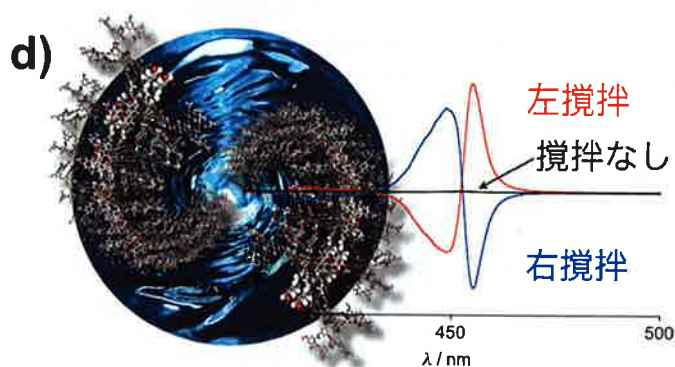
Angew. Chem. Int. Ed. **2008**, 47, 5153



Angew. Chem. Int. Ed. **2007**, 46, 2031



Angew. Chem. Int. Ed. **2008**, 47, 2070



Angew. Chem. Int. Ed. **2007**, 46, 8198
("VIP" and "Hot paper")

(Highlighted in "Nature Materials", "Angew. Chem. Int. Ed.", "Chemistry & Industry Magazine", "Nanotechweb", and "化学「解説」")

化などによって大きくなると、溶媒分子との流体力学的相互作用などマクロな力の影響も無視できなくなる。したがって、得られる現象に対する理解には、分子レベルだけでなくマクロな視点からのアプローチが必用となる。複数個の色素分子が規則的に整列・配向して形成する超分子ナノクラスターは、動的な構造変化を生じるとユニットの π 共役構造や励起子相互作用が変化する。その結果、電子のおよび光学的性質に大きな変化が生じ、それらは分光学的性質の変化としてアウトプットされる。このような色素分子集合体の特異的な性質をプローブとすることによって、我々は、炭化水素溶媒のキラリティーや攪拌によって生じる渦のマクロなキラリティーの分光学的視覚化に成功した。さらに分子集合体の動的ふるまいを利用し、巨大環状ポリオキシメタレートと π 共役ポリマーから、擬ポリロタキサン構造を持つ無機・有機ハイブリッドナノファイバーの構築に成功した。

[1] ポルフィリンボックスによる炭化水素の分子認識

アルキニレンで架橋されたポルフィリン二量体は、ユニット間に大きな回転自由度を持つ。通常、そのような回転異性体のコンフォメーションを任意の角度で固定化することは難しいが、meso 位に 4-ピリジル基を有する亜鉛ポルフィリン二量体は、亜鉛と窒素の配位結合によって自己集合化し、そのコンフォメーションが主として平面型と直交型（キラル）に固定化された箱形集合体を与える。そしてその比は、溶媒に依存して大きく変化し、ソルバトクロミズムや光学活性を与えることがわかった（図 a,b）。通常のソルバトクロミズムは極性の大きく異なる溶媒で見られるが、ここでは誘電率がほぼ等しい炭化水素溶媒でそのような現象が見られた。さらに興味深いことに、キラルな直交型コンフォマーも、液体の不斉炭化水素に溶解すると、その鏡像異性体間に平衡の偏りを生じて光学活性を与えた。これらの現象は、箱形集合体の内部ナノ空間による溶媒クラスターの分子認識によるものと考えられる。空間の大きさから判断して、溶媒分子の頻繁な出入りが予想される本系において、このような現象が見られたことは極めて興味深い。

[2] 超分子ナノファイバーによるマクロな渦の分光学的視覚化

我々は「機械的な力によって生じる分子集合体の形態変化の分光学的視覚化」という極めて挑戦的な研究に取り組んできた。そして最近、ポルフィリン誘導体からなる超分子ポリマーの溶液が、回転攪拌によって円二色性（CD）を示すという極めて新しい現象を見出した（図 d）。サンプル溶液は、攪拌の開始と停止および反転に俊敏に反応して CD の大きさや符号を可逆的に変化させた。DP は回転攪拌によって生じるマクロな渦の流れに沿って一方向にねじれ配向し、光学活性を与えていることが明らかになった。このように、まるでコレステリック液晶相中の分子のラセン状の配列が「希薄溶液の回転攪拌」によって発現するとは、誰も想像していなかった。渦のマクロな不斉は、自然界におけるキラル対称性の破れの原因の一つと考えられており、本発見はその起源を考える上での重要な指針を提供するものと考えられる。

[3] 無機・有機ハイブリッドナノファイバー

上記のような研究を進める一方で我々は、巨大な環状無機クラスター（MC）が π 共役分子ワイヤーをテンプレートとして無機・有機ハイブリッドナノファイバーを形成することを見出した（図 c）。巨大な環状構造（外径 4.1 nm, 内径 2.3 nm, 厚さ 1.3 nm）を持つ MC は、五価と六価のモリブデン原子が酸素によって架橋されて形成する混合原子価ポリオキシメタレートクラスターであり、レドックス活性な無機色素化合物である。しかし、1995 年の Müller らによる発見以降、その応用に関する研究はほとんど報告されていない。我々はここに着目し、MC による包接型無機・有機ナノコンポジットの構築に挑戦した。MC の内部ナノ空間にフィットするサイズの剛直なポリマーを合成し、静電的な力でそれらを相互作用させることによって、擬ポリロタキサン構造を有するナノファイバーの構築に成功した。MC のユニークな電子的性質および光化学的性質を利用して、今後、光導電性低次元ナノマテリアルとしての展開などが期待できる。