

研究課題別評価書

1. 研究課題名

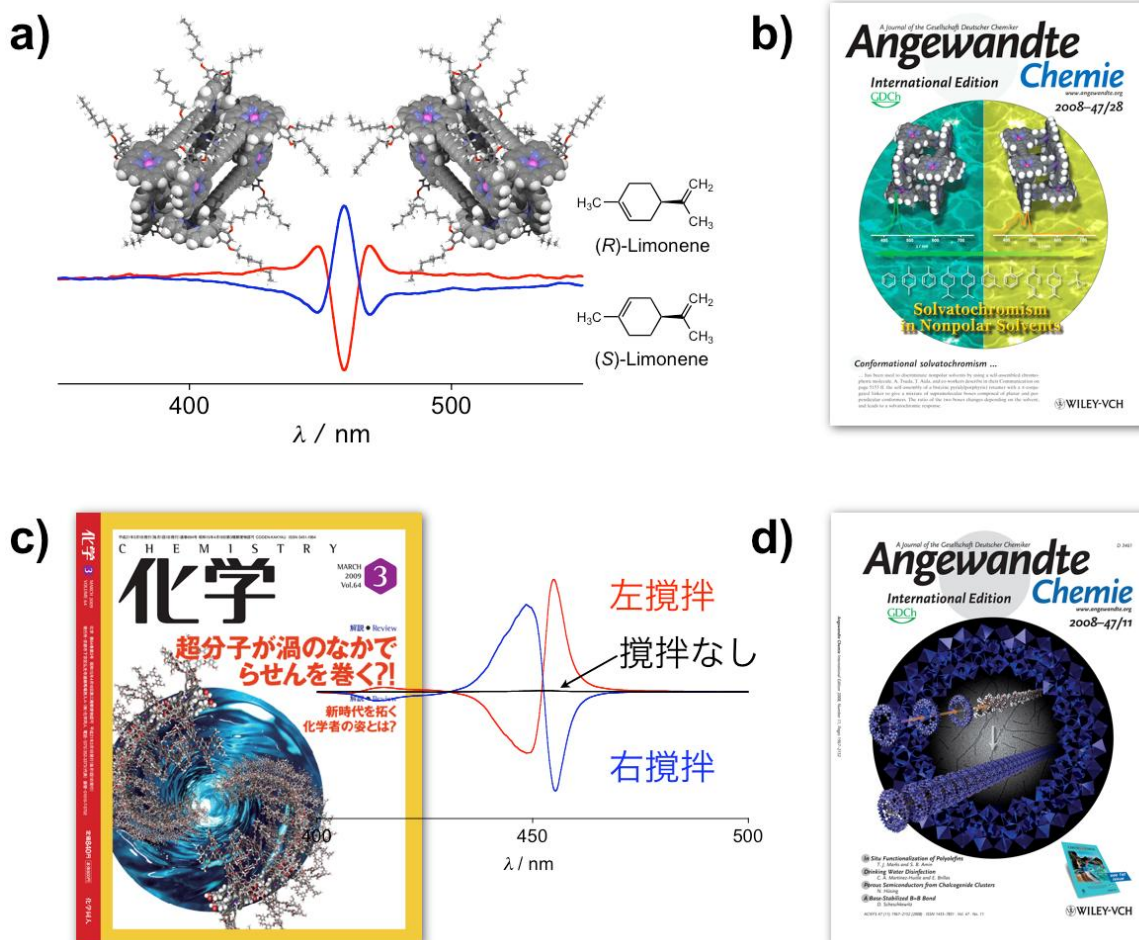
超分子ナノクラスターのキラル科学

2. 氏名

津田 明彦

3. 研究のねらい

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 共役構造や励起子相互作用が変化する。その結果、電子的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、(1) ポルフィリンボックスによる不斉炭化水素溶媒のキラルセンシング(図 a)と、非極性溶媒中でのソルバトクロミズム(図 b)、(2) 超分子ナノファイバーによる渦キラリティーの分光学的視覚化、さらに分子集合体の動的ふるまいを利用し、(3) 巨大環状ポリオキソメタレートと 共役ポリマーによる擬ポリロタキサン構築を企てた。

4. 研究成果

[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 b.a)。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 c)。サンプル溶液は、攪拌の開始と停止および反転に俊敏に応答して 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 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 d)。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ソ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築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、低次元光導電性ナノマテリアルとしての展開などが期待できる。

5. 自己評価

本研究プロジェクトでは、具体的に下記の 3 つの課題について研究を行ってきた: 1) 無機・有機ナノコンポジットによる光学活性分子のキラルセンシング 2) 超分子キラルナノクラスターによる不斉炭化水素の分子認識 3) マクロスコピックキラリティーの超分子不斉および分子不斉への変換。それぞれの課題発案のきっかけとなった新奇な”現象”について、本質的な正しい理解が得られ、さらに、それらの応用研究から、研究が予想もしていなかった発展を遂げ、新たなサイエンスの芽が生まれた。分子デザインを基礎とした個性的かつ独創的なアプローチによって、超分子ナノクラスターの数々の特異的新機能を見出すことに成功し、マテリアル開発における分子集合体の重要性を見出せた点を高く評価できる。一方、新たな発見・展開を求めすぎ、研究対象が分散化してしまい、自身の研究個性のアピールおよび研究分野の確立が不十分であったように思われる。

6. 研究総括の見解

超分子ナノクラスターの特異な動的なふるまいを利用した革新的キラルナノテクノロジーの開拓を目指して研究を行い、独自のアイデアで分子集合体の動的構造変化の特性を活かしたナノおよびマクロな不斉刺激に応答する超分子ナノクラスターの開発に成功した。機能についても、例えば、物質の回転に基づくマクロな物理力をマイクロな分子の形に反映させるなど興味深い成果を得ており、今後も分子の特徴を生かした新しいナノクラスターの創成が十分に期待できる。

7. 研究成果リスト

A. さきがけの個人研究者が主導で得られた成果

(1) 論文(原著論文)発表

1) Akihiko Tsuda

Design of Porphyrin Nanoclusters Toward Discovery of the Novel Properties and Functions
Bull. Chem. Soc. Jpn. 82, 11–28 (2009). ([Award Accounts](#))

2) Junko Aimi, Yuka Nagamine, [Akihiko Tsuda](#),* Atsuya Muranaka, Masanobu Uchiyama, and Takuzo Aida

‘Conformational’ Solvatochromism: Spatial Discrimination of Nonpolar Solvents Using a Supramolecular Box of a π -Conjugated Zinc Bisporphyrin Rotamer
Angew. Chem. Int. Ed. 47, 5153–5156 (2008). ([Highlighted in Inside Cover](#))

3) Md. Akhtarul Alam, Yeong-Sang Kim, Saho Ogawa, [Akihiko Tsuda](#),* Noriyuki Ishii, and Takuzo Aida

Directed 1D Assembly of a Ring-Shaped Inorganic Nanocluster Templated by an Organic Rigid Rod Molecule: An Inorganic/Organic Polypseudorotaxane
Angew. Chem. Int. Ed. 47, 2070–2073 (2008) ([Highlighted in Cover Picture](#))

4) [Akihiko Tsuda](#),* Md. Akhtarul Alam, Takayuki Harada, Tatsuya Yamaguchi, Noriyuki Ishii, and Takuzo Aida

Spectroscopic Visualization of Dynamic Vortex Flows Using a Dye-Containing Nanofiber
Angew. Chem. Int. Ed. 46, 8198–8202 (2007). [[Selected as "VIP" and "Hot paper"](#)]. [Highlighted in "Nature Materials 6, 924–925 \(2007\): News & Views"](#), "[Angew. Chem. Int. Ed.](#) 47, 636–638

(2008): Highlight", "Chemistry & Industry Magazine", "Nanotechweb", and 化学 64, 23–27
(2009)(化学同人, 解説, 表紙にてハイライト)]

- 5) Junko Aimi, Kazumasa Oya, Akihiko Tsuda,* and Takuzo Aida
Chiroptical Sensing of Asymmetric Hydrocarbons Using a Homochiral Supramolecular Box from a Bismetalloporphyrin Rotamer
Angew. Chem. Int. Ed. 46, 2031–2035 (2007).

(2) 受賞

平成 19 年度 日本化学会進歩賞
2008 年度 積水化学 自然に学ぶものづくり 研究助成プログラム 奨励賞 (2008 10/21)

(3) 学会発表

【国際】

Akihiko Tsuda,^{a,b} and Takuzo Aida^a (^aThe University of Tokyo, ^bPRESTO(JST))
A Chiral Supramolecular Porphyrin Box
International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Rome, Italy, 2006

Akihiko Tsuda,^{a,b} and Takuzo Aida^a (^aThe University of Tokyo, ^bPRESTO(JST))
A Chiral Supramolecular Box from Bismetalloporphyrin Rotamer
Chirality 2006-18th International Symposium on Chirality, Busan, Korea, 2006

【国内】

Alam Mohammed Akhtarul^a・金永翔^a・津田明彦^{a,b}・相田卓三^a (^a東大院工・^bPRESTO(JST))
ポリオキソメタレートとポリマーからの無機/有機ナノコンポジット (1): 無機/有機擬ポリロタキサン
第 88 春季年会(立教大学), 2008

小川佐保^a・津田明彦^{a,b}・前田勝浩^c・八島栄次^c・相田卓三^a (^a東大院工・^bPRESTO(JST)・^c名大)
ポリオキソメタレートとポリマーからの無機/有機ナノコンポジット (2): キラルメモリー
第 88 春季年会(立教大学), 2008

津田明彦^{1,2}, Alam Md. Akhtarul¹, 石井則行³, 相田卓三¹ (¹東大院工・²PRESTO(JST)・³産総研)
ポルフィリンナノファイバーによる渦の分光学的視覚化
シンポジウム「モレキュラー・キラリティー 2007」(東京理科大学), 2007

相見順子^{a,b}・津田明彦^{a,b}・相田卓三^a (^a東大院工・^bPRESTO(JST))
ナノサイズの色素集合体によるキラルセンシング(1): 不斉炭化水素のセンシング
第 87 春季年会(関西大学), 2007

津田明彦^{a,b}, Alam Mohammed Akhtarul^a・相田卓三^a (^a東大院工・^bPRESTO(JST))
ナノサイズの色素集合体によるキラルセンシング (2): 渦のセンシング (1)
第 87 春季年会(関西大学), 2007

(4) 招待講演

【国際】

Akihiko Tsuda (Kobe University · PRESTO(JST))
Spectroscopic Visualization of Vortex Flows Using Supramolecular Porphyrin Nanofibers
Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures (Beijing, China 化学研究所), 2008

Akihiko Tsuda,^{a,b} and Takuzo Aida^a (^aThe University of Tokyo, ^bPRESTO(JST))
Chiral Sciences on Supramolecular Porphyrin Nanoclusters
209rd Meeting of The Electrochemical Society, Denver, USA, 2006

【国内】

津田明彦(神戸大院理 · PRESTO(JST))
無機・有機ナノ化合物を素材とする超分子集合体のデザインと機能
グローバル COE フロンティアセミナー(名古屋大学 東山キャンパス), 2009

津田明彦(神戸大院理 · PRESTO(JST))
無機・有機ナノ化合物を素材とする超分子ナノクラスターの新デザインと機能
学術創成研究「高周期典型元素不飽和化合物の化学:新規物性・機能の探求」有機元素化学
セミナー(京都大学化学研究所), 2009

津田明彦(神戸大院理 · PRESTO(JST))
分子集合体が切り拓く新たなナノサイエンス:分子デザインと機能
高分子学会九州支部フォーラム(九州大学 伊都キャンパス), 2008

津田明彦(東大院工 · PRESTO(JST))
新機能の創成を目指したポルフィリンナノクラスターの設計
第 88 春季年会(立教大学), 2008

津田明彦(東大院工 · PRESTO(JST))
無機・有機ナノ化合物を素材とする超分子ポリマーの新デザインと機能
超分子研究会(慶応大学), 2008

B. その他の主な成果

(1) 論文発表

Md. Akhtarul Alam, Akihiko Tsuda, Yoshihisa Sei, Kentaro Yamaguchi, and Takuzo Aida
Translation of helical chirality from polymer into monomer: supramolecular polymerization of a
chirality-memory molecule with an asymmetric Pd(II) complex
Tetrahedron 64, 8264–8270 (2008).