

平成 22 年 5 月 31 日現在

研究種目：若手研究 (A)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20681010  
 研究課題名 (和文) 渦のマクロなキラリティーの分子不斉への変換  
 研究課題名 (英文) Translation of a Macroscopic Chirality of Vortex toward Molecular Chirality  
 研究代表者  
 津田 明彦 (TSUDA AKIHIKO)  
 神戸大学・理学研究科・准教授  
 研究者番号：20359657

研究成果の概要 (和文)：我々は渦のマクロなキラリティーの分子不斉への変換という挑戦的研究課題に取り組んだ。そこで新たにデザインしたいくつかの超分子ナノファイバーの溶液が攪拌によって誘起 CD を与えることを見出した。

研究成果の概要 (英文)：We have demonstrated a challenging subject, entitled translation of a macroscopic chirality of vortex toward molecular chirality. We, herein, found that newly designed supramolecular nanofibers can provide both CD and LD responses upon stirring of the solution.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	16,900,000	5,070,000	21,970,000
2009年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
年度			
年度			
総計	20,100,000	6,030,000	26,130,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：ナノ構造物性

## 1. 研究開始当初の背景

攪拌によって生じる渦はマクロな不斉であり、自然界に見られるキラル対称性の破れの原因の一つと考えられている。もし、柔軟な細長いオブジェクト (例えば、リボンなど) を攪拌流体の中へ投入すると、それは渦の流れに配向し、攪拌の左右回転の向きに応じた物理的なねじれ現象を生じる。そのように柔軟性の高いオブジェクトは、液体との流体力学相互作用によって動的な形態変化を引き起こすことができる。しかし、このような攪拌によるマクロな渦が分子レベルに作用して、“ねじれ”などの分子の動的構造変化を引

き起こすことができるであろうか？ 分子スケールの世界において、溶液のブラウン運動は流体力学相互作用に勝ると予想されることから、これは古くから論議を呼ぶ話題となっている。

弾性の高いポリマーは、せん断力や引張りなどの応力によって引き延ばされることが知られている。ポリマーの長さが局所的なブラウン運動を無視できるほどに大きい時、それらは速度勾配の存在する流体内部において、大きな構造変化を生じると予想される。非常に興味深いことに、最近、申請者らは、アキラルな dendritic polymer polystyrene (DP) の自

己集合によって形成するナノファイバーの溶液が、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。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。本発見の初期において申請者は、誘起された CD の起源が、ポリマーの“ねじれ”あるいは“コイリング”によるものと考えた。しかし、溶液の攪拌によって得られた CD スペクトルの形状と、ディップコートフィルムキラルな重ね合わせによって得られた CD スペクトルの形状がほぼ同じであったことから、それは主として、DP ナノファイバーが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することによって発現し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。これまでの研究において、フィルムの CD などからねじれ配向の寄与が示唆される一方、ナノファイバーのねじれの寄与が全く明らかになっていない。上記現象は、柔軟な構造を持つナノファイバーに特異的にみられる現象であり、共有結合で連結された剛直なポリマーなどでは、そのような例を確認することはできていない。ナノファイバーは、溶媒との流体力学的な相互作用によって配向していることから、それによって何らかの形態変化を生じていることが予想される。その関与を示唆する結果として、申請者らは最近、予備的な研究結果として、新しく合成したピリジル基を持つ亜鉛ポルフィリン (AP) の自己集合性ポリマーの攪拌溶液から得られた CD スペクトルが、ディップコートフィルムのキラルな重ね合わせによって得られたそれと比較して、形状および強度が大きく異なっていることに気がついた。攪拌溶液のスペクトルには、ナノファイバーのねじれなどによる、キラル配向とは違う起源の CD を含んでいる可能性が示唆される。

## 2. 研究の目的

上記のような背景から、本研究では「攪拌などメカニカルな力によるナノファイバーの動的構造制御」を基礎とするキラル科学の新展開に挑戦する。ナノスケールのオブジェクトを用いて、渦などのマクロな不斉を段階的に分子レベルの不斉へと変換する技法を確立し、円偏光などに代わる新たな絶対不斉合成の方法論を打ち出した。

これまでに、キラル結晶やバルクなキラル集合体など不可逆な系において、攪拌によるキラル対称性の破れが数例報告されている。水溶液中において静電的に集合化して速度論的に安定なキラル  $J$  集合体を形成するア

キラルなシアニン色素やポルフィリン誘導体などは、それら集合体の成長初期段階において溶液を攪拌すると、形成される巨大なオブジェクトにキラリティーの非統計的な偏りが生じることが知られている。[(a) Y. Kaizu, et al., *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4128, (b) J. M. Ribó et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8032.] ここでは、1) 成長初期段階にあるキラル集合体が流体力学的な鏡像異性体の選択を受け、2) それらが成長して速度論的に安定なオブジェクト (不可逆) を形成すると考えられている。したがって、初期過程で選択されたキラリティーの偏りは攪拌方向を反転させても反対に転じることはなく、我々の系とは本質的に異なるものである。本課題は、トップダウン的なアプローチによって渦の不斉を分子に伝達しようとする試みであり、これまでに全く前例がないきわめて斬新かつ挑戦的な研究課題である。本研究成果は、絶対不斉合成の新たな方法論を呈するだけでなく、自然界におけるキラル対称性の破れの起源を考える上での重要な指針を提供するものとなるであろう。

## 3. 研究の方法

渦の流れに配向したナノファイバーは、“ねじれ”や“コイリング”などの動的な構造変化を与えるのだろうか？ その可能性を示唆する CD スペクトルの結果が以前に得られているが、それを結論づけることができる決定的なデータとは言い難い。そのような背景から、さらなる様々な分光学的アプローチや直接観察による多角的な調査が必要である。本研究課題では、下記のような手法を用いてナノファイバーの構造解析を企てた。

(1) 円偏光蛍光スペクトルの測定：CD スペクトルは、ナノファイバーによる右円偏光と左円偏光吸収の差によって得られ、スペクトルには分子不斉とマクロなキラル配向による CD が含まれる。したがって、ナノファイバーのねじれによる真の CD を観察することは極めて難しい。そのような理由から、円偏光蛍光スペクトルによる検証を行った。キラル化合物を自然光で励起した際に得られる発光は円二色性を持つことが知られており、(株)日本分光が開発した円偏光ルミネッセンス測定装置 (CPL200) を用いることで円偏光蛍光スペクトルを測定することができる。円偏光蛍光スペクトロメーターに左右回転が可能なスターラーを取り付け、攪拌時に誘起される円偏光蛍光を測定し、左右攪拌時にミラーイメージとなるスペクトルが得られるかどうかを検証した。

(2) 予想されるナノファイバーのねじれを利用して、不斉反応の制御を行った。碓合 (東京理科大) らのグループによって開発された

不斉増殖反応を利用して、超分子ナノファイバーの存在下、生成物のキラリティーの渦（攪拌）による制御に挑戦した。攪拌によってナノファイバーのユニットが不斉配向を生じていれば、生成物に不斉の偏りが生じる可能性が高いと考えられる。本研究を実施するに当たって、新たなナノファイバーの構築を行い、攪拌による誘起 CD スペクトルの確認および、それを用いた不斉自己増殖反応を検討した。

#### 4. 研究成果

(1) CD スペクトルは、ナノファイバーによる右円偏光と左円偏光吸収の差によって得られ、スペクトルには分子不斉とマクロなキラリ配向による CD が含まれる。したがって、ナノファイバーのねじれによる真の CD を観察することは極めて難しい。そのような理由から、円偏光蛍光スペクトルによるナノファイバーのねじれの検証を行った。キラリ化合物を自然光で励起した際に得られる発光は円二色性を持つことが知られており、奈良先端科学技術大学の藤木道也教授が所有する円偏光ルミネッセンス測定装置 (CPL200, 日本分光社製) を用いることで円偏光蛍光スペクトルを測定した。円偏光蛍光スペクトロメーターに左右回転が可能なスターラーを取り付け、攪拌時に誘起される円偏光蛍光を測定し、左右攪拌時にミラーイメージとなるスペクトルが得られるかどうかの検証を行った。

ポルフィリン超分子ナノファイバーのクロロホルム溶液を左または右攪拌しながら CPL を測定したところスペクトルの誘起を確認することはできなかった。その理由として、1) ポルフィリンナノファイバーの発光強度が弱すぎる、2) 分子レベルでの不斉が誘起されていない、などの可能性が考えられる。本結果を踏まえて、分子構造の修正・修飾が必要であることがわかった。

(2) 1 を出発原料として計 6 ステップで化合物 8 を合成した (図 1)。構造は<sup>1</sup>Hおよび<sup>13</sup>C NMR、IR、紫外可視吸収スペクトル、元素分析、TALDI-TOF MSなどによって同定した。8 はトルエン中で水素結合およびπスタックによって、自己集合化しナノファイバーを形成することを、動的光散乱 (DLS)、走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) によって確認した。

非常に興味深いことに、化合物 8 のナノファイバー溶液を左右に回転攪拌するとミラーイメージとなる CD スペクトルが得られた。CD スペクトルは攪拌の ON/OFF および方向の転換によって即座に変化した。これまで、そのような現象を与えたナノファイバーはポルフィリンを基本骨格としていたもののみ

であり、それ以外の化合物で本現象を確認できたことは非常に大きな意義を持つ。

最後に、化合物 8 のナノファイバーの存在下において、不斉自己触媒反応を行ったが再現性ある立体相関は現在のところまだ得られていない。

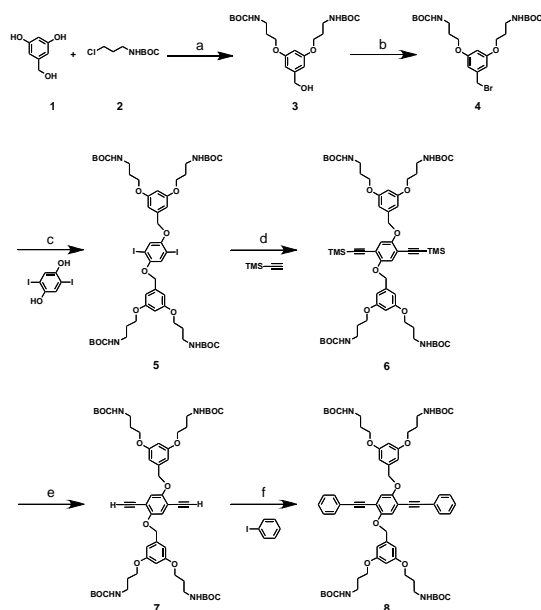


図 1. a)  $K_2CO_3$ /18-crown-6/ $NaI$ / $Bu_4NI$ , 3-penta none, reflux; b)  $CBr_4$ / $PPh_3$ , THF, r. t.; c)  $K_2CO_3$  /18- crown-6, acetone, reflux; d)  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ / $CuI$ /*iso*- $PrNH_2$ /trimethylsilylacetylene, THF, reflux; e)  $K_2CO_3$ / $MeOH$ , THF, reflux; f)  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ / $CuI$ /*iso*- $PrNH_2$ /trimethylsilylacetylene, THF, reflux.

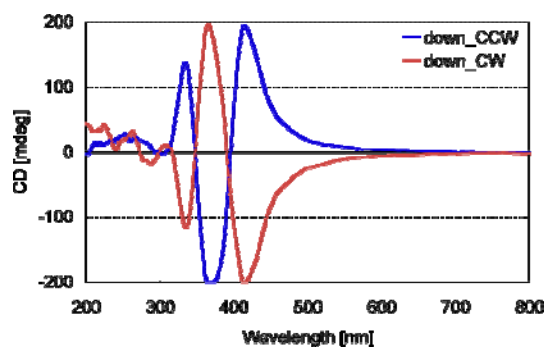


図 2. 回転攪拌によって得られた 8 のトルエン溶液からの CD スペクトル (青：反時計回り, 赤：時計回り)

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

① Akihiko Tsuda, Design of Porphyrin

- Nanoclusters toward Discovery of Novel Properties and Functions, 査読有, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2009, 82, 11-28.
- ② 津田 明彦, 超分子が渦のなかでらせんを巻く?! , 査読無, 化学, 2009, 64, 23-27.
- ③ Junko Aimi, Yuka Nagamine, Akihiko Tsuda, \* Atsuya Muranaka, Masanobu Uchiyama, Takuzo Aida, 'Conformational' Solvatochromism: Spatial Discrimination of Nonpolar Solvents Using a Supramolecular Box of a  $\pi$ -Conjugated Zinc Bisporphyrin Rotamer, 査読有, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 5153-5156.
- ④ Md. Akhtarul Alam, Akihiko Tsuda, Yoshihisa Sei, Kentaro Yamaguchi, Takuzo Aida, Translation of helical chirality from polymer into monomer: supramolecular polymerization of a chirality-memory molecule with an asymmetric Pd(II) complex, 査読有, *Tetrahedron*, 2008, 64, 8264-8270.

[学会発表] (計 15 件)

- ① 津田 明彦, ポルフィリン超分子ナノファイバーのデザインと特異的新機能, 先端融合科学シンポジウムピロール系色素化合物の化学, 2009年12月5日, 神戸大学 (兵庫県)
- ② 津田 明彦, 超分子ナノファイバーのデザインと特異的新機能, 第73回関西高分子若手会, 2009年11月28日, 大阪大学 (大阪府)
- ③ 津田 明彦, 新機能の創成を目指した分子ナノクラスターの開発-異分野を魅了する分子デザインの化学-, 京都大学大学院工学研究科セミナー講演会, 2009年10月30日, 京都大学 (京都府)
- ④ 津田 明彦, 動的超分子ナノクラスターの分子デザインと機能, 第58回高分子討論会, 2009年9月16日, 熊本大学 (熊本県)
- ⑤ Akihiko Tsuda, Inorganic-Organic Nanocomposites from a Giant Ring-Shaped Polyoxometalate, Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, 2009年8月3日, アパホテル&リゾート札幌 (北海道)
- ⑥ 津田 明彦, 分子を創る・観る・科学する, 神戸大学理学部サイエンスセミナー2009~60周年記念特別企画: ノーベル賞関連講演~化学セミナー, 2009年7月26日, 神戸大学 (兵庫県)
- ⑦ 津田 明彦, Dye-Containing Dynamic Supramolecular Nanoclusters, 中国科学技術院化学研究所講演会, 2009年6月26日,

- 中国科学技術院化学研究所 (中国)
- ⑧ 津田 明彦, 超分子ナノクラスターの分子デザインと機能, 第126回物理化学セミナー, 2009年6月20日, 神戸大学 (兵庫県)
- ⑨ Akihiko Tsuda, Spectroscopic Visualization of Fluidic Flows using a Porphyrin Supramolecular Nanofiber-Invited, 215<sup>th</sup> ECS meeting, 2009年5月25日, Hilton San Francisco (U. S. A)
- ⑩ 津田 明彦, 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, 第2回物質科学フロンティアセミナー, 2009年3月13日, 名古屋大学 (愛知県)
- ⑪ 津田 明彦, 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, 第5回有機元素化学セミナー, 2009年2月20日, 京都大学 (京都府)
- ⑫ 津田 明彦, 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, 高分子学会九州支部フォーラム ソフトマター材料-分子デザイン・分子集合構造・機能-, 2009年2月14日, 大分中央公会堂 (大分県)
- ⑬ Akihiko Tsuda, Spectroscopic Visualization of Vortex Flows Using Supramolecular Porphyrin Nanofibers, Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, 2008年12月21日, 化学研究所 (中国)
- ⑭ 津田 明彦, 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, 立命館大学総合理工学院超分子創製化学セミナー (第11回), 2008年11月7日, 立命館大学 (京都府)
- ⑮ 津田 明彦, 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 主題: 自己組織性高分子, 2008年8月2日, 九州大学 (福岡県)

[その他]

ホームページ等  
<http://www2.kobe-u.ac.jp/~akihiko/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

津田 明彦 (TSUDA AKIHIKO)  
 神戸大学・大学院理学研究科・准教授  
 研究者番号: 20359657