

【序】

DNAの二重らせんやタンパク質の α ヘリックスなど生体内では分子が自己組織化により、らせん構造物となり、生体機能をつかさどる例が数多くある。しかし、生体内のらせん構造は、水素結合やファンデルワールス力など分子間の微小な相互作用が積み上げられた結果生み出される構造であり、らせん構造を構築するための制御因子を見出すことさえ困難である。近年、両親媒性ポリマーなど超分子の分野で、分子を精密に合成し、官能基を付加することで、らせん構造物の構築が試みられている。光学活性であるキラルな官能基をポリマーに加えることで、らせん構造を誘起する試みであり、右巻きと左巻きの2種類は、官能基の光学活性部位が自己集合する際に選択されている。本研究において、元来光学活性な生体分子を超えた形でのナノらせん構造構築を目指し、光学活性中心を持たないアキラルな分子から、光学活性キラルなナノ構造体であるらせん構造構築を試み、そのらせん構造発現のメカニズムを探求している。

【実験】

図1に銀 p-トシルアセチリドの分子構造を示した。銀アセチリドに置換基としてトルエンが付加した構造であり、光学活性中心を持たないアキラルな分子である。

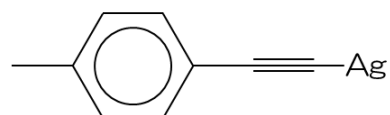


図1 銀 p-トシルアセチリド

この銀アセチリドは、トリメチルアミン存在下アセトニトリル溶媒中で、硝酸銀とエチニルトルエンを反応させること

で得た。ナノ構造構築のために、粗生成物をジクロロメタンもしくはトルエン中でトリメチルホスフィンと反応させ、ホスフィン錯体の形で溶解させた。メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールなどのアルコール類を加え、ホスフィンを外し再結晶化させることでナノ物質を得た。

再結晶生成物は、アルコール中超音波等で懸濁させ、シリコン基板上に滴下・乾燥後、走査型電子顕微鏡SEM (VE-9800、KEYENCE) でナノ構造を観測した。

【結果と考察】

この銀アセチリド化合物は極性溶媒にも無極性溶媒にも不溶性をもつ。しかし、ホスフィン錯体を形成することで有機溶媒に可溶となり、再結晶過程を行うことができるようになる。図2に溶媒としてエタノールを用いて再結晶を行ったときのSEM像を示した。基本的にはベルト状のナノ構造物であるが、ベルト物質が軸方向にねじれた構造をとっていることが分かる。再結晶を行った化合物は、図1に示したように光学活性中心を持たないアキラルな分子である。しかし、ねじれ構造、つまり、一種のらせん構造である光学活性なナノ構造物がSEMにより観測された。図2より、右巻きであるのか左巻きであるのかSEMの分解能が低いため判断することができないが、おそらく、出発物質がアキラルな分子であるため、その存在量は半々のラセミ状態になっていると考えられる。

一方、再結晶溶媒を2-プロパノールで行ったときの結晶構造を図3に示した。同様にベルト形状のナノ構造物が観測されたが、図2とは対照的に全くねじれていない構造であった。再結晶

溶媒を変えることで、ナノ構造物をらせん物質と非らせん物質に制御できたことを意味する。また、光学活性中心を持たない分子が、らせん構造へと結晶成長するメカニズムを、溶媒効果から調べることができると考えられる。

メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールと5種類のアルコール溶媒でアルキル鎖を変化させることで極性を制御しながら再結晶を行った。極性の強いメタノール・エタノールでは、図2のようなナノらせん構造体を得ることができるのに対し、極性の弱い2-プロパノール・1-ブタノールでは、ほとんどが、らせんを巻かない図3のようなベルト状となった。両者の中間である1-プロパノールでは、まっすぐなナノベルト状とナノらせん状が混在した結果であった。再結晶時の溶媒の混合方法や析出温度など、生成物を制御する要因は他にも多くあるが、すくなくとも同一条件で再結晶を行った結果、溶媒の極性が銀アセチリド分子のらせん化に大きく寄与していることが分かった。

銀アセチリド分子のX線結晶構造解析を行い、まず、分子のパッキング様式を調べることが、らせん構造の発現機構解明に必要不可欠ではあると考え、現在、取り組んでいる。しかし、現時点でも、らせん構造のメカニズムとして、結晶の欠陥が関与しているのではないかと仮説を立てている。メタノールやエタノールで再結晶した結晶はベルト物質が所々で枝分かれをした構造となっており、結晶としての質が高くないと推定される。一方、2-プロパノールや1-ブタノールではベルト物質が非常に長く結晶成長したものも見られ、らせん物質とベルト物質で結晶の質の違いが観測されている。結晶の質により、具体的な、らせん構造の誘起メカニズムは不明だが、例えば、表面における点欠陥のような分子パッキングの欠損がナノベルト状物質に歪みを生じさせ、らせん構造化したのではないかと推定している。



図2 再結晶溶媒がエタノールのとき

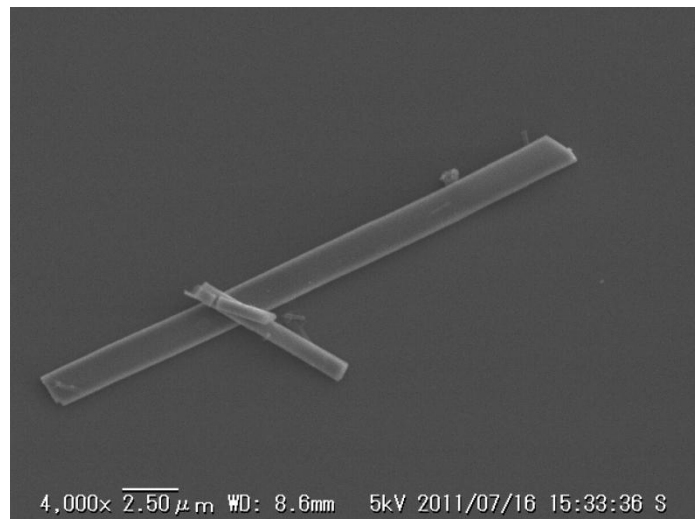


図3 再結晶溶媒が2-プロパノールのとき