

## 銀アセチリドのナノらせん構造とキラル結晶化

(日大文理) 十代 健, 畠山 義清

Nano helical structure of silver acetylide and chiral crystallization

(Nihon Univ.) Ken Judai, Yoshikiyo Hatakeyama

## 【序】

分子の自己組織化によるナノ結晶成長は、ナノ工学における形態制御の上から重要であり、また、分子と分子の相互作用を応用展開するため分子科学的視点が重要となる研究分野でもある。その中で、銀アセチリド分子が一種のらせん構造である捻じれたナノリボン構造へと自己集合・自己組織化することを発見し、研究を展開している。らせん構造は DNA 二重らせんやタンパク質の  $\alpha$ ヘリックスなど生体内で多く存在し、その場合、らせんの巻く向きは1方向である。一方、化学合成的には、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おり、右巻きと左巻きの2種類のらせん構造を官能基の光学活性部位により制御することができている。本研究では、右巻き・左巻きといったナノ構造と生体分子のカイラリティがどう関係しているのか、分子科学的視点から本質に迫るべく、光学活性中心を持たないアキラルな銀アセチリド分子を出発物質として、ナノ結晶の自己集合過程を通しカイラリティが発現する機構を解明することを目的とした。

## 【実験方法】

図1に銀 p-トリ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。

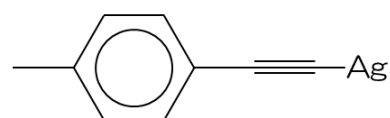


図1 銀 p-トリルアセチリド

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。粗生成物は、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後、エ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。また、粉末 X 線回折 XRD (RINT-2000、リガク) をシリコン無反射試料板を用いて測定した。

## 【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性質をもつ。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った。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。基本的にはリボン状のナノ構造物であるが、リボン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

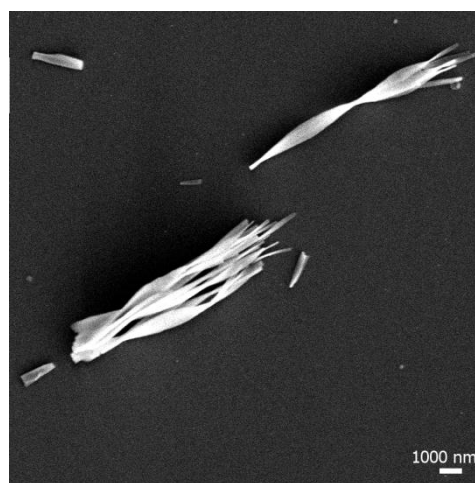


図2 エタノールで再結晶

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、ねじれた構造、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。

一方、再結晶溶媒を1-ブタノールで行ったときの結晶構造を図3に示した。図2と比較して、より長く結晶性の高い物質が得られており、全くねじれていない構造である。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。

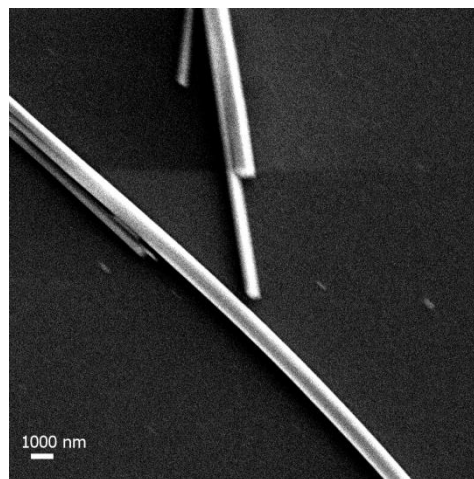


図3 1-ブタノールで再結晶

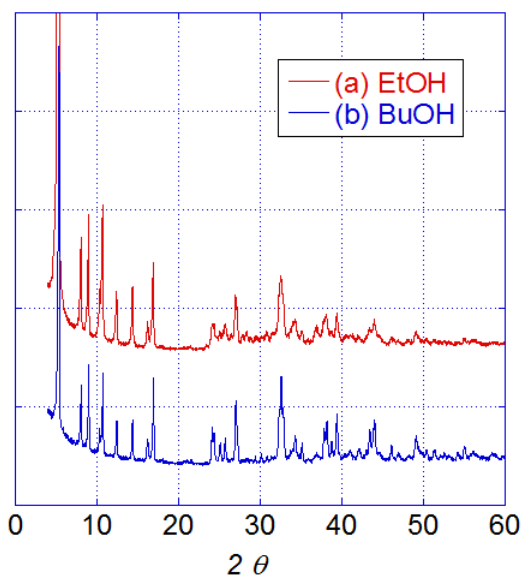


図4 粉末X線回折(XRD)

分子のパッキング様式を調べるために、銀アセチリドの粉末X線回折を測定した。その結果を図4に示す。らせん構造を発現したエタノールで再結晶を行ったサンプルも、非らせん構造であるブタノールにおける結果も、結晶の質による若干のピーク巾の差はあるが、完全に同じ回折パターンであった。つまり、分子のパッキング構造は、らせんナノ構造と非らせんナノ構造で全く同じことを意味する。分子の結晶構造とは、別の要因でナノスケールのらせん構造が誘起されていると考える必要がある。具体的な分子のパッキング結晶構造は明らかになっていないが、XRDのインデックス帰属を行うと、単斜晶系の $a=1.672$  nm,  $b=0.413$  nm,  $c=1.112$  nm,  $\beta=98.54^\circ$  の格子サイズが計算

された。さらに、消滅則を考慮すると、空間群として $P12_11$  (No.4) の可能性が高い。この対称性は、キラルな空間群であり、アキラルな銀アセチリド分子がキラル結晶化を通して、ナノスケールのらせん構造を誘起したと考えられる。

具体的なナノらせん構造生成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現在、仮説を立てている。エタノールで再結晶した結晶はナノリボン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。一方、1-ブタノールではリボン物質が非常に長く結晶成長したものも見られ、らせん物質と非らせん物質で結晶の質の違いが観測されている。結晶の質が低いエタノールで再結晶した場合では、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多く存在し、その欠陥が、ナノリボンに歪みを生じさせ、らせん構造を誘起したのではないかと推定している。