

ナノ複合体材料開発の試み

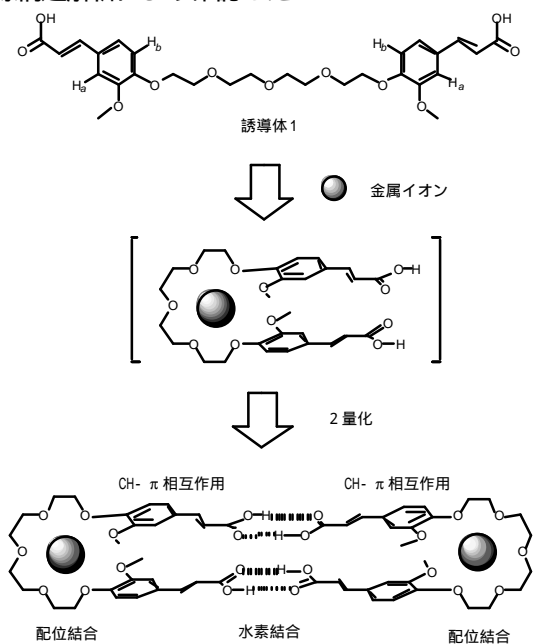
三宅靖仁*, 高垣昌史*, 細田朝夫*, 野村英作*, 小畑俊嗣*, 谷口久次*

1. はじめに

酵素などの生体高分子は、水素結合や配位結合そして疎水相互作用などの非共有結合を組み合わせることによって高次構造を構築し、その機能を発現させている。近年このような自己集積システムを人工的に設計しようとする試みが、ナノテクノロジーの発展とともに盛んになってきている。本研究では、水素結合と配位結合そして - 相互作用や CH- 相互作用などのような疎水相互作用の組み合わせによる、超分子複合体の構築を目的とした。具体的には天然ポリフェノールの1つであるフェルラ酸をポリエーテルで繋いだ誘導体1を設計した。誘導体1は、その構造から擬クラウンエーテルとアルカリ金属イオンとの配位結合、カルボン酸どうしの相補的な水素結合、さらには芳香環間に働く疎水相互作用という、3種類の非共有結合からなる超分子複合体の構築が期待される。

2. 実験

ジエチルアゾカルボン酸エステルとトリフェニルホスフィンによる脱水縮合反応を利用して、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールそしてペンタエチレングリコールの両末端にそれぞれフェルラ酸を結合させた各誘導体を合成した。また得られた各誘導体は、その構造からアルカリ金属イオンと錯体形成しやすいと考えられるため、その錯形成能を¹H-NMR, ESI-TOF/MSにより評価を行った。さらに超分子複合体の構築を、単結晶のX線構造解析により確認した。



化学技術部*

3. 結果と考察

各誘導体の中でも下に示す誘導体1は、¹H-NMRの結果より、アルカリ金属のうちカリウムイオンと最も安定した錯体を形成することを明らかにした。またルビジウム、セシウムイオンにおいてもカリウムイオンの場合と同様のケミカルシフトが得られたことから、誘導体1はこれらの金属イオンとも安定な錯体を形成することがわかった。

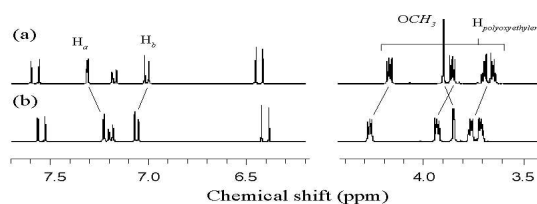


図1. ¹H-NMRによる誘導体1とカリウムイオンとの錯体形成の評価
(a)誘導体1のみ (b)誘導体1とカリウムイオン1:1

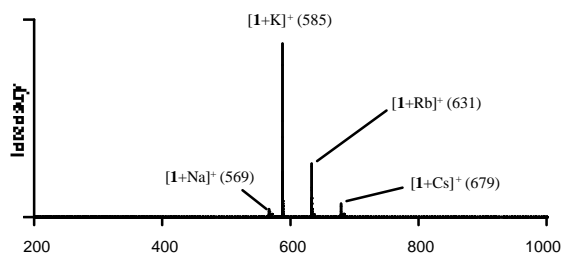


図2. ¹HESI-TOF/MSによる誘導体1と各アルカリ金属イオンとの錯体形成の評価

これらの結果はESI-TOF/MSの結果からも支持されている。以上の結果は、18-クラウン-6と各アルカリ金属イオンとの錯体形成能と同様の挙動を示すため、誘導体1は金属イオンを取り込む際には、クラウンエーテル状の構造を構築すると考えられる。

また、単結晶のX線構造解析より誘導体1·(K Picrate), 誘導体1·(Rb Picrate), および誘導体1·(Cs Picrate)の結晶構造を明らかとした。その結果誘導体1はテトラエチレングリコール部位で各金属イオンを捕捉することにより、折れ曲がった構造を形成していることが明らかになった(左図)。またこのとき芳香環どうしはスタックしている(-相互作用)と同時にメトキシ基の水素とCH-の相互作用を形成している。さらに折れ曲がることにより同じ方向を向いたカルボン酸どうしが、互いに水素結合を形成することによって、左図のような3種類の非共有結合からなる超分子複合体が構築されていた。

参考文献

Y. Miyake, A. Hosoda, M. Takagaki, E. Nomura and H. Taniguchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 132, 2002.