

炭素性リガンドによる炭化水素レセプターの自己選別 Self-sorting of Two Hydrocarbon Receptors with One Carbonaceous Ligand

松野太輔¹, 佐藤宗太¹, 横山温和¹, 鎌田翔², 磯部寛之^{*,1,3}

¹ JST, ERATO 磯部縮退 π 集積プロジェクト, 東北大学原子分子材料科学高等研究機構

² 東北大学理学研究科化学専攻

³ 東京大学理学系研究科化学専攻

1 はじめに

分子認識による超分子形成において働く相互作用は非指向性の相互作用と指向性の相互作用の二種類に大別できる。一般に、選択性の高い分子認識には水素結合や配位結合に代表される指向性の相互作用が不可欠だと考えられており、ファンデルワールス力など非指向性の相互作用は二次的な役割を果たすのみとされてきた。

これまでにわれわれの研究グループでは、チューブ状芳香族炭化水素レセプターとフラーレンリガンドからなる超分子複合体の合成と機能・構造解析を行ってきた。特に、チューブ内部でフラーレンが自由に回転する「分子ベアリング」としての機能に着目して研究を進めてきた [1],[2]。

本研究では、チューブ状炭化水素レセプターと、二ヶ所の会合サイトを有する炭素性リガンドの超分子形成を検討し、非常に強固な 2:1 会合体を形成することを明らかにした。さらに、二種類の炭化水素レセプターを用いた場合には、予想外にも非指向性のファンデルワールス力のみによって自己選別が実現できることを示した [3]。

2 実験

本研究では、炭化水素レセプターとして[4]シクロクリセニレン ([4]CC) の二種類の異性体を、炭素性リガンドとしてダンベル状フラーレン二量体 C₁₂₀ を用いた。まず、(1) 溶液中において超分子錯体が形成することを蛍光消光滴定により確認した。Job プロット解析と合わせると、期待したとおり一分子の C₁₂₀ に対して二分子の[4]CC が錯形成した 2:1 錯体となっていることがわかった。この 2:1 錯体の構造を明らかにするため、(2) 放射光 X 線結晶構造解析を行った (図 1)。さらに、二種類の異性体を混合した場合にどのような生成物分布が得られるのか明らかにするため (3) NMR 測定を行った。

3 結果及び考察

(1) の蛍光消光滴定により得られた会合定数は、二種類の異性体ではほぼ同等であった。(2) の結晶構造解析の結果、確かに分子構造は予想された 2:1 錯体であり、超分子錯体形成には指向性のないファンデルワールス力のみが働いていることが示唆された。

(3) の NMR 解析の結果、自己選別挙動が観測された。今回の系では、2:1 錯体として三種類の可能性がある。すなわち、二種類の homo 二量体と一種類の hetero 二量体である。もしもランダムにこれらが形成するとした場合、得られる比率は (homo:homo:hetero) = (1:1:2) と予想されるが、実際の比率は 1:1:0 であった。すなわち、非指向性のファンデルワールス力のみによって、完全に homo 二量体が選択的に生じる「ナルシシスティック自己選別」が実現されたことになる。

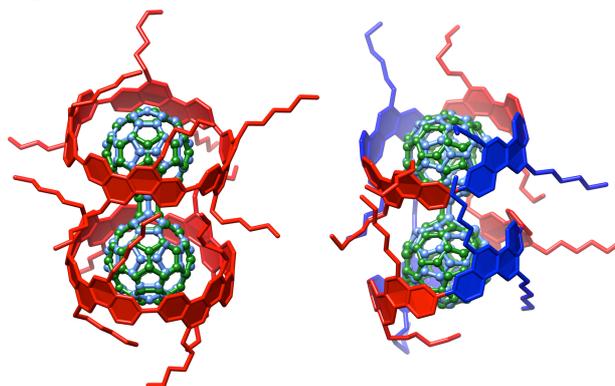


図 1. 放射光 X 線結晶構造解析によって明らかになった 2 種類の超分子複合体の構造。ひとつの炭素性リガンドに対し、2 つのチューブ状炭化水素レセプターが組み合わさった構造が明らかになった。

3 まとめ

二ヶ所の結合サイトをもった炭素性リガンドと炭化水素レセプターの組み合わせによって、非指向性のファンデルワールス力のみによる特異な 2:1 会合体を形成するとともに、予想外の自己選別挙動が観測された。選択的な超分子形成のメカニズムに新たな知見を与える成果である。

参考文献

- [1] H. Isobe, S. Hitosugi, T. Yamasaki and R. Iizuka, *Chem. Sci.* **4**, 1293-1297 (2013).
 - [2] S. Sato, T. Yamasaki and H. Isobe, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **111**, 8374-8379 (2014).
 - [3] T. Matsuno, S. Sato, A. Yokoyama, S. Kamata and H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 15339-15343, (2016).
- * isobe@m.tohoku.ac.jp