

# 面不斉金属-誘起巨大ナノチューブの微細構造解析 Structural analysis of metal-organic nanotubes featuring planar-chirality

山岸洋<sup>1</sup>, Huang Hubiao<sup>2</sup>, Zhao Yingluo<sup>3</sup>, 大木 理<sup>1</sup>,  
<sup>1</sup>筑波大学大学院 数理物質科学研究科  
 〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1  
<sup>2</sup>理化学研究所 創発ソフトマター機能研究グループ  
 〒351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1  
<sup>3</sup>東京大学大学院 工学系研究科,  
 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

Hiroshi Yamagishi<sup>1\*</sup>, Huang Hubiao<sup>2</sup>, Zhao Yingluo<sup>3</sup>, Osamu Oki<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Department of Materials Science, Faculty of Pure and Applied Sciences,  
 University of Tsukuba,  
 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan.  
<sup>2</sup>RIKEN Center for Emergent Matter Science,  
 Wako, Saitama 351-0198, Japan.  
<sup>3</sup>Department of Chemistry and Biotechnology, The University of Tokyo,  
 Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan.

## 1 はじめに

我々は 4 つのピリジル基を有するフェロセン配位子 **FcL** と銀イオンを混合することにより、巨大な内部空間を有するフェロセンナノチューブ(以下 **FcNT**)が自己組織化的に形成されることを明らかにすると共に (図 1)、フェロセン部位の化学的酸化還元に伴うナノリングの剥離・再接着現象を 2018 年に報告している[1]。また、ナノチューブの壁面に静電相互作用を介して不斉な構造を有するカウンターアニオンを付着させることで、ナノリングのねじれ積層様式に由来するらせん構造を構築できることを明らかにしている。このらせん構造はピッチ 64 nm という巨大なものであり、また 10 重らせんという自然界にも見られない精緻な構造を有する超分子ナノチューブである[2]。

これまで合成してきたナノチューブの壁面では、左右対称なフェロセンの 2 階建て構造が幾何学的に噛み合うことで隙間のないパッキングが実現されている[3]。同様の隙間のない壁面パッキングは、フェロセン配位子の形状が左右非対称であっても幾何学的には実現できる。では、実際に左右非対称な有機分子が緻密なナノチューブを自己組織化的に構築することは可能なのであろうか？



図 1 フェロセン配位子の分子構造と自己組織化的なナノチューブ構築の模式図。

本研究で我々はこの基礎化学的な問いに答えるために左右非対称な面不斉構造を有するフェロセン配位子(**R**)-**FcL** と(**S**)-**FcL** を新規に合成し、有機溶媒中におけるそれらの配位子の自己組織化挙動を詳細に研究した。

## 2 実験

フェロセン配位子とピリジン誘導体をカップリングすることにより、目的の面不斉フェロセン配位子(**R**)-**FcL** および(**S**)-**FcL** を合成した。合

成直後は(R)体と(S)体の混合物として得られるため、キラルカラムを用いて光学分割を行った。このとき、不純物として得られるメソ体も同時に単離することができた。

得られた(R)体と(S)体をそれぞれアセトニトリル中で  $\text{AgBF}_4$  と混合し、加熱後室温で静置したところ、透明な粘性液体が得られた。透過型電子顕微鏡によってこの液体を観察したところ、直径 10 nm の 2 種類のナノチューブ構造が観察された。また、(R)体と(S)体の混合物に対して同様に  $\text{AgBF}_4$  を混合したところ、直径 10 nm のナノチューブに加えて直径 6 nm のナノチューブが観察された。

これらのナノチューブの構造、混合比を定量的に議論するため、溶液小角 X 線散乱および 2 次元 X 線回折測定を行った。溶液小角 X 線散乱測定では、ナノチューブのアセトニトリル懸濁液を専用の金属製溶液セルに流し込み、その懸濁液に対して窓を通して放射 X 線を照射した。X 線散乱パターンを全角度領域で積分して得られる 1 次元プロファイルを元にナノチューブの構造同定を行った。2 次元 X 線回折測定用のサンプルとして、ナノチューブのアセトニトリル懸濁液を簡素化したファイバー状試料を製作した。2 mm ほどの間隔を空けて設置した金属針の間にアセトニトリル懸濁液を静置し、溶媒のアセトニトリルが自然に蒸発するのを待った。完全に乾固すると、金属針の間にナノチューブのファイバーが生成する。金属針ごとチャンバー内に持ち込み、ファイバーに X 線ビームを照射することでナノチューブの 2 次元 X 線回折像を得た。方位角プロットにより得られた回折像を解析することで、ナノチューブ内部のらせん構造などの同定を行った。

### 3 結果および考察

溶液 X 線散乱パターンには、ナノチューブ構造に由来する周期的なピークが現れた。その周期を詳細に解析したところ、エナンチオピュアな系では直径 10 nm のナノチューブが定量的に生じていることが確認できた。また、R:S の混合比が 5:5 のラセミ混合物においても直径 10 nm のナノチューブが定量的に生じていた。一方、R と S の混合比が中途半端な系では、小角領域と広角領域で周期パターンが崩れたプロファイルが得られた。種々のフィッティングを行ったところ、10 nm おおび 6 nm のナノチューブの混合物の混合比を変化させることで観測さ

れたプロファイルを再現することができた。散乱パターンは R と S の混合比に伴って変化していくが、そのいずれもが 10 nm と 6 nm のナノチューブの混合比を変化させることで再現できた。以上の結果は透過顕微鏡での観察結果と符合するものであり、当初の目的としていたナノチューブ構造の定量的な評価を達成できたといえる。

2 次元 X 線回折像には、 $\pi$  スタックと 2 階建て構造に由来する明瞭なアークが子午線方向の広角領域に、ナノチューブのヘキサゴナルパッキングに由来する周期的なアークが赤道方向の小角領域に観察された。また、その中間の領域、対角線の方に微弱な 4 つに分裂したアークが観察された。分裂したアークはナノチューブ内部のらせん構造に帰属することができた。

今後は、本測定で得られたナノチューブの直径、らせん構造のピッチを元に、溶液中で生じている 2 種類のナノチューブの分子構造をより正確に推定するとともに、なぜ 2 種類のナノチューブが生まれるのか、その分子的なメカニズムを明らかにしていく予定である。

### 4 まとめ

放射光を用いた溶液 X 線散乱測定、2 次元 X 線回折測定を行うことで、アセトニトリル溶液中に分散している直径 6~10 nm ほどのナノチューブの直径を定量的に評価するとともに、ナノチューブの内部構造を推測するための手がかりをえることができた。今後は分子モデリングなど複合的な手法を駆使することで、ナノチューブの分子構造を確定し、我々が当初想定していた左右非対称分子による壁面パッキングという新たな分子設計手法の妥当性を検証していきたい。

### 参考文献

- [1] T. Fukino, H. Joo, Y. Hisada, M. Obana, H. Yamagishi, T. Hikima, M. Takata, N. Fujita, T. Aida, *Science* **2014**, *344*, 499-504.
- [2] H. Yamagishi, T. Fukino, D. Hashizume, T. Mori, Y. Inoue, T. Hikima, M. Takata, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7628-7631.
- [3] M. Obana, T. Fukino, T. Hikima, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9246-9250.

\* yamagishi.hiroshi.ff@u.tsukuba.ac.jp