

共同利用研究ハイライト

磁場配向性ホスト錯体により誘起された
ゲスト分子のNMR磁場配向

佐藤 宗太 東京大学大学院工学系研究科講師

1. はじめに

新しい構造を持つ分子ならではの新しい性質、ひいてはその機能を見出すこと、合成化学者にとって非常にうれしい発見です。執筆者の所属する藤田誠研究室では、自己組織化という新しい手法を使い、内側に空間を持つ立体的な分子を合成する研究を行っており、その内部空間に他の分子を閉じ込める「包接（ほうせつ）」という機能を探索してきています。今回、古くから知られる反磁性磁場配向という現象に着目し^[1]、自己組織化を使って合成した分子に対して調べてみたところ、分子の構造を少し変えると、その分子設計に対応して磁場配向性を思い通りにコントロールできることを見出しました。さらに、この磁場配向性分子は、閉じ込めた分子の立体構造解析に役立つ機能を持つこともわかってきました。

2. 自己組織化による分子の合成

複雑で大きな分子を作ろうとする場合、従来の合成法では、分子のパーツ同士を共有結合という、一度つながったら切れない強い結合で結びつけなが

ら、段階的に構築していくため、手順が多く、どうしても効率が悪くなってしまいます。一方、自己組織化という合成法では、分子のパーツ同士を可逆的に切れ、ふたたびつながる弱い結合で結びつけるため、一段階の反応だけで合成でき、その効率はとても高くなります。多くのパーツの組合せは無限に考えられますが、最終的に最も安定な構造の単一の生成物が得られ、しかも弱いながらも多くの結合が同時に分子構造を支えあっているために、共有結合で作った分子と同程度の安定性を持つことがわかってきています^[2]。

例えば、今回使った分子 $2 \cdot (3)_4$ では、図1に示すように、色分けした22個のパーツ（赤が6個、青が4個、緑が12個）からなる分子2の中に、4個の黒い分子3が包接された構造になっていて、赤、青、緑、黒のパーツを6:4:12:4のモル比で混合することで一挙に26成分からなる分子を合成することができます。また、ごく最近では、自己組織化を使って、2種類のパーツを使って72成分からなる巨大分子を作る事にも成功しています^[3]。

3. 分子の磁場配向とRDC

もし、分子が溶液中で磁場配向すれば、残余双極子相互作用（RDC: Residual Dipolar Coupling）と呼ばれる、磁場により誘起された双極子相互作用が、NMR（核磁気共鳴）測定において観測されることが知られています。このRDCの値は双極子結合している2つの核間ベクトルと磁場ベクトルの角度に応

じて変化するので、他の手法では得難い分子の3次元構造情報を含みます。そのため、RDC解析は、これまでに生体分子の構造決定に利用されてきています。

一般に、溶液に溶けている分子は速く回転しているために、強い磁場中に入れても配向することはありません。生体分子に対しては、液晶、バイセル、繊維状ファージなどの高分子からなる磁場配向材料を溶液に加えると、生体分子が相互作用して磁場配向することが知られています。一方で、小分子に対する、これらの磁場配向材料の利用例は限られています。

そこで、自己組織化を使って合成した分子が磁場配向性を示せば、包接された小分子と一緒に磁場配向することで、小分子のRDCを観測できるのではないかと考え、加藤晃一教授のグループと共同で研究を始めました。他の分子を閉じ込める分子をホスト、閉じ込められた分子をゲストと呼び、このホスト・ゲストの化学による新しい磁場配向を誘起する分子の開発をめざしました。先に述べたように、一般に、溶液中で分子は磁場配向しませんが、例外的に、 π 共役分子は、磁場に対して平行に向いた状態と水平に向いた状態とでは、わずかにエネルギーに差があるために磁場配向することが知られています（反磁性磁場配向）。しかし、そのエネルギー差はとても小さく、大きな π 共役分子に対してだけ配向を観測できることがわかっています。この知見をもとに、大きな π 共役系部位が並列に集積されているピラー型錯体1やイン

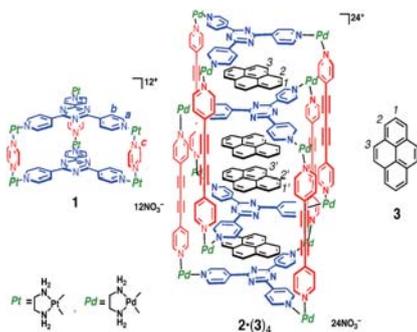


図1. 研究に使った分子の構造

ターロック型錯体2 (図1) は、それぞれの π 共役系部位の相乗効果によって磁場配向し、RDCを示すのではないかと考えました。さらに、元来、RDCを示さない小分子であるピレン3を包接し、RDCを誘起することを検討しました (図2)。

4. 磁場配向の評価法

RDC値の測定は、300から920 MHzまでのNMR装置 (6.99から21.6 Tの超伝導磁石) を使用し、 ^1H - ^{13}C 間 1J 結合を異なる磁場強度で測定することで観測しました^[4]。 ^{13}C -coupled ^1H - ^{13}C HSQCまたは ^1H -coupled ^{13}C - ^1H HETCOR測定によって観測された結合は、磁場に依存しない定数の J 結合定数 ($^1J_{\text{CH}}$) と、磁場に依存するRDC ($^1D_{\text{CH}}$) 値との和になります。 $^1D_{\text{CH}}$ 値と磁場強度 B との間には式1に示す関係があることが知られており^[5]、分子が磁場配向したことは、観測されたRDC値と B^2 との線形性を確認することにより評価しました。

$$D_{\text{CH}} = -\frac{\gamma_{\text{C}}\gamma_{\text{H}}\hbar}{2\pi^2 r_{\text{CH}}^3} \left(\frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} \right) \frac{\Delta\chi}{15kT} B^2 \quad (1)$$

5. ホストの磁場配向の確認

2枚の大きな π -共役系部位 (図1化合物1:青色部分) と3つのピラジン (同:赤色部分) からなるホスト1に対して、異なる磁場強度でのNMR測定を行ったところ、a-cで示した3つの ^1H - ^{13}C の組の結合の大きさが磁場強度の増加に伴って減少しました。得られた $^1D_{\text{CH}}$ と B^2 との間にはよい直線関係が得られ (図3)、ホスト1が磁場配向したことが明らかになりました。

6. ゲストへの磁場配向の誘起

この磁場配向性ホストに、ゲストとしてピレン3を包接することによ

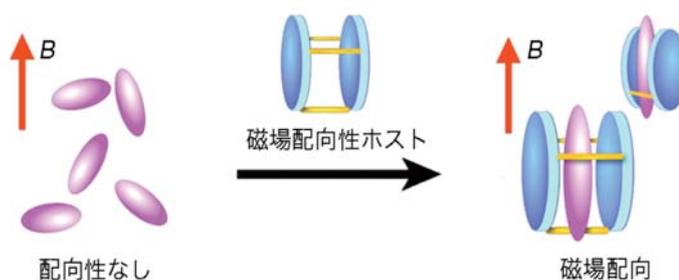


図2 磁場配向性ホスト分子への包接による小分子の磁場配向の誘起

り、RDCを誘起することを検討しました。ピレン3をただ有機溶媒に溶解しただけでは磁場配向しないためにRDCは観測されませんでした。磁場配向性ホスト1に包接したホスト-ゲスト複合体1•3はRDCを示しました (図4)。さらに、集積されている π 共役部位の数がより多いホスト-ゲスト複合体2•(3)₄は、より大きなRDCを示すことがわかりました。このように、分子設計されたホストの分子構造に基づいて、ゲストに誘起されるRDCの大きさを精密に制御できることを見いだしました。

7. まとめ

自己組織化によって合成した、並列に π 共役系部位を集積した構造を持つホストを、新しい「磁場配向誘起分子」として利用できることを見いだしました。この磁場配向性ホストに有機小分子をゲストとして包接するゲストへのRDC誘起の方法は全く新しいもので、今後、より複雑な有機小分子ゲストの立体構造解析を行うことができると期待されます。

このような新しい試みを開始するにあたって、まどうまくいくかわからない時点から、とにかくやってみようと思まして下さった藤田誠先生、加藤晃一先生、山口芳樹先生に感謝いたします。また、実際に研究を進めて、論文発表^[6]に値するレベルまで研究を進めてくれた諸原君、藤田君に感謝いたします。

最後に、本研究においては、特殊条

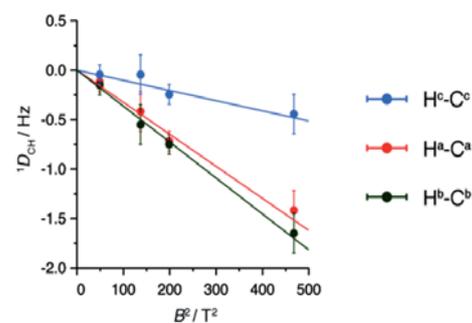


図3 ホスト1の $^1D_{\text{CH}}$ 値の磁場依存性

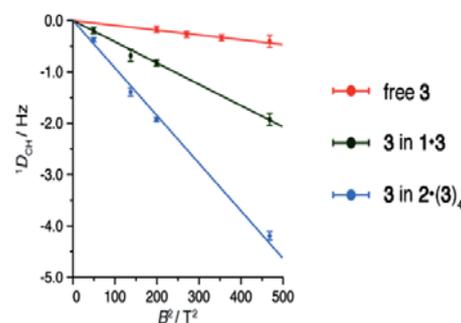


図4 ピレン3に対するRDC観測

件での2次元NMR測定が必要で、国内外のNMRメーカーから強力なご助力をいただきました。また、磁場に依存したNMR測定にあたって、世界最高クラスの磁場強度を持つ分子研920 MHz NMRでの測定無しには、明確な測定結果を得ることはできませんでした。一般には、高感度・高分解能が求められる装置ですが、「高磁場」そのものにも需要があることを特筆させていただき、共同利用研究をさせていただいたことに感謝致します。



さとう・そうた
 2005年 東京大学大学院理学系研究科博士課程修了(理学博士)
 2005年 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻・助手
 2007年 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻・助教
 2010年7月 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻・講師

参考文献

- [1] Lohman, J. A. B.; MacLean, C. *Chem. Phys.* **1978**, 35, 269–274.
- [2] Sato, S.; Ishido, Y.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6064–6065.
- [3] Sun, Q.-F.; Iwasa, J.; Ogawa, D.; Ishido, Y.; Sato, S.; Ozeki, T.; Sei, Y.; Yamaguchi, K.; Fujita, M. *Science* **2010**, 328, 1144–1147.
- [4] 920 MHz NMR装置での測定はナノテクネットの超高磁場NMRナノ計測支援(分子科学研究所、課題番号A108, A124, B106)を使って行いました。
- [5] θ : 芳香族分子平面に直交する分子座標 z とC-H間ベクトルのなす角度; $\Delta\chi$: 磁化率異方性; γ_C と γ_H : それぞれ ^{13}C 核と ^1H 核の磁気回転比; h : プランク定数; r_{CH} : C-H核間距離
- [6] Sato, S.; Morohara, O.; Fujita, D.; Yamaguchi, Y.; Kato, K.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3670–3671.

施設だより

UVSOR

UVSOR施設長 加藤 政博

2010年春、極端紫外光研究施設(UVSOR施設)では、加速器の改造が行われました。2月末で共同利用運転を終了し、約3ヵ月かけて改造作業を行い、6月の装置の立ち上げ調整作業は順調に進み、7月から予定通り共同利用運転を再開しました。

今回の改造の目的は、外部レーザーを利用した新しい光発生技術の開発とその利用法の開拓に関する研究を行うためのスペースを作り出すことです。この研究開発は、文部科学省の量子ビーム基盤技術開発プログラムのもと、5カ年計画で実施されています。

施設の中核である電子蓄積リングUVSOR-IIは概ね円形ですが、正確に

は8か所の偏向部と8か所の直線部からなる八角形に近い形をしています。直線部は長いものと短いものの2種類が交互に配置されています。直線部には電子ビームを入射するためのパルス電磁石や電子ビームにエネルギーを補給するための高周波加速空洞、高輝度シンクロトロン光を発生するためのアンジュレータなどが設置されています。

入射器から供給される高エネルギー電子ビームは、これまで長い直線部の一つを用いて入射されていましたが、これをその隣の短い直線部に移し、空いた長い直線部を光源技術開発用スペースとします。このために、電子ビームを入射器から電子蓄積リングへ輸送

するためのビーム入射路を延長し、また、電子蓄積リングの直線部に設置されていた機器の配置換えを行いました。改造前後の電子蓄積リング入射点付近の様子を図1に示します。

新規に製作した電磁石や電源等の据え付けは製造業者に依頼しますが、それ以外の作業は基本的に職員が行います。今回は高周波加速空洞やビーム診断装置など数多くの装置の移設を行いました。加速器は超高真空装置でもあります。今回の改造では1周約50 mの電子蓄積リングの約3分の1、また、長さ約30 mのビーム輸送路の約半分を大気開放し、改造作業を進めました。機器の据え付けと真空の接続と初期排気が終わった後は72時