



# 芳香環ミセル：水中で使える 便利な超分子ツール

吉沢道人 Michito YOSHIZAWA

超分子化学の最大の魅力は「自分で全部を作らなくてよい」ことである。従来の段階的合成とは対照的に、必要最小限の分子部品を合成して、あとは分子が持つ集合力や捕捉力に任せることで目的の構造体を組み上げる超分子化学は、エコ化学とも言える。また、分子部品を精密にプログラムすることで、巨大かつ複雑な構造体も作製できる。本稿では、日常生活で使われている“ミセル”に発想を得て、筆者らが独自に開発した「芳香環ミセル」について、部品設計と構造体形成、水中で使える便利な“超分子ツール”としての最近の活用例を紹介する。

## 超分子化学の魅力

複数の分子間相互作用を巧みに利用して組み上がる分子集合体 (= 超分子) は、構造や機能などの様々な面から注目されている。筆者にとって、超分子化学の最大の魅力は「自分で全部を作らなくてよい」ことである。従来の合成化学は主に、最初から最後まで、複数の分子部品を段階的に1つ1つ連結することで、目的の構造体を作製している (図 1a)。この点において、超分子化学に“なまけ者”的な印象を持たれるかもしれない。一方で、必要最小限の分子部品を合成して、あとは分子自身の集合力や捕捉力に任せることで、目的構造を自発的に組み上げる超分子化学は、エコ化学 (高タイプ化学?) とも言える (図 1b)。分子部品を精密にプログラムすることで、段階合成では不可能な巨大かつ複雑な構造体も簡単に作製できる<sup>1)</sup>。筆者は博士課程学生 (25 歳) から超分子化学に入門し、その魅力に惹かれて 25 年! も研究を続けている。本稿では、日常生活で使われている“ミセル”に発想を得て、独自に開発した「芳香環ミセル」について、部品設計から構造体の自発的生成、その水中で使える便利な“超分子ツール”としての活用例を紹介する。

よしざわ・みちと  
東京工業大学科学技術創成研究院化学生命科学研究所 教授  
〔経歴〕 2002 年名古屋大学大学院工学研究科博士課程修了、博士 (工学)。日本学術振興会特別研究員を経て、03 年東京大学大学院工学系研究科助手、08 年東京工業大学資源化学研究所准教授、20 年より現職。〔専門〕 超分子化学、空間化学。  
E-mail: yoshizawa.m.ac@m.titech.ac.jp

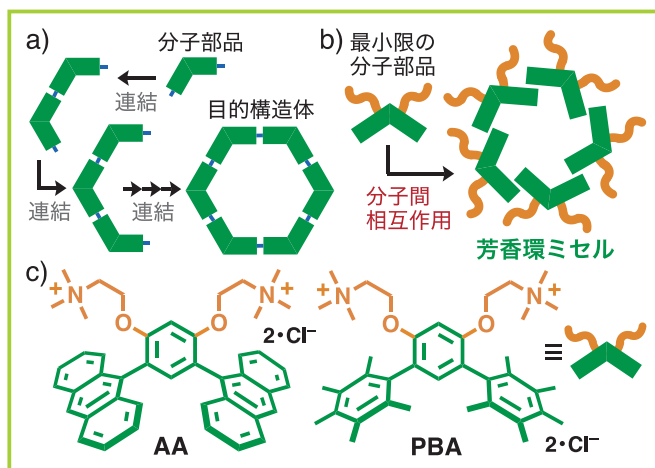


図 1 a) 従来の多段階合成と b) 自発的な分子集合による芳香環ミセルの作製。c) 分子部品の V 型両親水性分子

## 芳香環ミセルの機能拡張

筆者らは最小限の分子部品として、1つの疎水性で湾曲型の芳香環骨格と2つの親水性の側鎖を持つV型両親水性分子AAとPBA (図 1c) を設計および合成した<sup>2)</sup>。これらの部品は水中で、疎水効果および $\pi$ - $\pi$ /CH- $\pi$ 相互作用を駆動力に自己集合して、約2 nmにサイズ制御された球状の芳香環ミセルを定量的に形成する (図 1b)。芳香環ミセルの特徴は、アルキル鎖を持つ通常ミセルと比較して、芳香環同士の強い相互作用により、水中で高い集合安定性と剛直な芳香族化合物に対する高い内包能を有する<sup>3)</sup>。

芳香環ミセルを活用することで最近、多段階合成を必要とせず、多層集積された金属錯体を内包した構造体の簡便作製 (図 2a) とその特異な物性発現を達成した。例えば、分子部品AAとノルコロール骨格を持つ

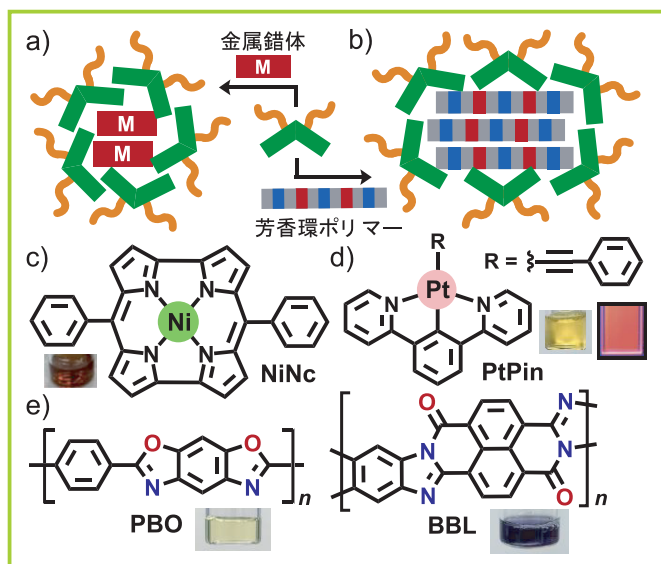


図2 a, b) 芳香環ミセルの内包による水溶化。c, d) 金属錯体および e) 芳香環ポリマーとそれらの内包体の水溶液

ニッケル錯体 **NiNc** (図 2c) の固体をすりつぶすことで混合し、その後、水の添加とろ過のみで、**NiNc** の集積構造体を含む芳香環ミセルの褐色溶液を得た。興味深いことに、この超分子形成により **NiNc** の“反芳香族性”を“芳香族性”に変換することに成功した<sup>4)</sup>。同様に、**PBA** と **NCN** ピンサー配位子を含む白金錯体 **PtPin** から作製した黄色水溶液は、芳香環ミセル内に形成した **PtPin** 集積体の金属-金属相互作用に由来する赤色の強発光を示した (図 2d)<sup>5)</sup>。これはメカノクロミック発光と呼ばれる現象に起因し、従来は固体状態のみで観測されていた。本法により、溶液中での発光利用が可能となった。さらに、添加物との共内包のみで、集積体からの発光強度が 1.5 倍に向上した。

剛直かつ不溶性の芳香環ポリマーに対する内包-放出機能を開発した。ヘテロ原子を含む無修飾の芳香環ポリマー **PBO** や **BBL** と分子部品 **AA** または **PBA** 誘導体を混合することで、水溶性のポリマー内包体を効率良く得た (図 2b, e)<sup>6)</sup>。これにより、溶液中での無修飾ポリマーの物性評価と構造解析に初めて成功した。また、内包体からのポリマー放出により、網目状のポリマー束からなる薄層フィルムの簡便作製を達成した。さらに、この方法で混合薄層フィルムも作製できる。

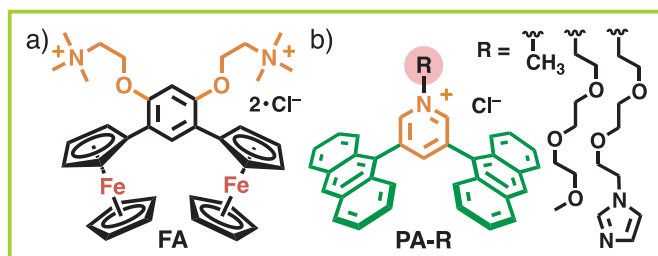


図3 a) フェロセンおよび b) ピリジニウム骨格を導入した V 型両親媒性分子

### 芳香環ミセルの構造拡張

芳香環ミセルはシンプルな部品設計により、様々な構造展開が可能である。例えば、**AA** の芳香環部位をレドックス活性なフェロセン骨格に置換した分子部品 **FA** を合成した (図 3a)。水中で自発的に形成したフェロセンミセルは、酸化と還元的外部刺激により分散と集合を自在にスイッチできる<sup>7)</sup>。このミセルは特異的に、分子内包に誘起された電荷移動相互作用も発現した。また、**AA** の中央部をイオン性のピリジニウム骨格に置換した **PA-R** (図 3b) では、その短段階合成と芳香環ミセルの多様な外面修飾を達成した<sup>8)</sup>。

### 今後の展開

本稿で紹介した芳香環ミセルは、従来のミセルや他の超分子には見られない構造と機能を有する。今後も筆者らは全部を作らない“分子まかせ”の戦略で、芳香環ミセルのさらなる機能拡張により<sup>9)</sup>、他分野の様々な研究者も使える便利な超分子ツールを開発したい。

- 1) 最近の代表例: T. Sawada, M. Fujita et al., *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 5687.
- 2) K. Kondo, M. Yoshizawa et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 2308.
- 3) M. Yoshizawa, L. Catti, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2392.
- 4) S.-Y. Liu, H. Shinokubo et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 2135.
- 5) Y. Hashimoto, Y. Tanaka et al., *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 14211.
- 6) S. Aoyama, L. Catti et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202306399.
- 7) K. Toyama, Y. Tanaka et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202308331.
- 8) L. Catti et al., *Beilstein J. Org. Chem.* **2024**, *20*, 32.
- 9) M. Endo, L. Catti et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2024**, *63*, e202404088.

© 2024 The Chemical Society of Japan