

機関番号：12601

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2008～2009

課題番号：20850010

研究課題名（和文） 配位子交換を基本動作とする光応答型分子回転素子の開発

研究課題名（英文） Development of Light-responsive Molecular Rotor based on Ligand Exchange

研究代表者

宇部 仁士（UBE HITOSHI）

東京大学・大学院理学系研究科・助教

研究者番号：00512138

研究成果の概要（和文）：本研究では光に応答する金属錯体型分子回転素子の開発を目指し、分子機械において回転素子として汎用されるトリプチセン骨格に着目し、配位部位として窒素原子を導入したアザトリプチセン骨格を有する回転素子を設計、合成した。開発したアザトリプチセン回転素子は金属イオンとの錯体形成によりその回転の ON-OFF を制御しうることが明らかとなった。このことは適切な金属イオンの選択により、光に応答するアザトリプチセン分子回転素子を構築可能であることを示している。

研究成果の概要（英文）：Towards development of light-responsive metal complex molecular machinery, rotors having azatriptycenes, which incorporate binding sites into triptycene framework, were designed. Relative rotation of two azatriptycene moieties was controlled by addition of metal ions. This shows that the azatriptycene rotors would be applicable to light-responsive molecular rotors to choose proper metal ions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,320,000	396,000	1,716,000
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,520,000	756,000	3,276,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学

キーワード：錯体化学、光化学、配位子交換、トリプチセン、分子機械

1. 研究開始当初の背景

人が手を直接下すことができない分子（ナノサイズ）の領域において、その構造や機能を任意にコントロールすることは化学者にとって大なる夢の一つである。機能性分子のよい見本である生体分子においては、酵素等のようにタンパク質が複雑な高次構造をとることにより動的挙動を厳密に制御している。近年、人工の分子においても分子機械、すなわち制御された動的挙動を示す機能性分子の開発が盛んに行われているが、これら

が実用に供されるようになるためにはより多くの制御方法の案出が必要不可欠である。近年、高度な機能を有する分子が盛んに開発されているが、実用に耐えうる分子機械の開発には、より多くの制御機構の創出が必要不可欠である。従来分子の運動制御は光の波長変化や熱平衡を用いた構造変化の制御が一般的であった。

2. 研究の目的

本研究では分子機械における制御機構と

して錯体の光化学に立脚した、外部刺激応答性の分子回転素子を開発することを目的とした。光反応は通常の熱条件では起こりえない反応を実現できることや、その反応性の制御が容易なため、機能性分子素子の開発において魅力的な方法論であるといえる。本研究では特に回転素子としてトリプチセン骨格に着目し、配位部位として窒素原子を導入した、アザトリプチセン骨格を有する配位子を設計、合成することで、金属の配位子交換を基本動作とする分子回転素子の開発を目指した。

3. 研究の方法

光応答型分子回転素子構築のためには、金属イオンの配位部位を導入した回転素子の合理的な設計・合成と、金属錯体型分子回転素子の構造・機能解析の2点が特に重要となる。以下に示す手法により、本研究を推進した。

(1) 金属錯体型分子回転素子の設計・合成：モデリングによる分子設計、有機合成、錯体合成

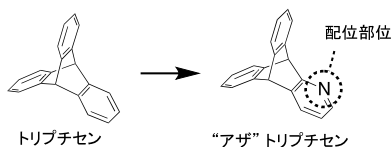
(2) 金属錯体型分子回転素子の構造・機能解析：各種高分解能核磁気共鳴測定、X線結晶構造解析、ESI-TOF型質量分析

4. 研究成果

アザトリプチセンを基本骨格とする分子回転素子について設計、合成ならびに機能解析を行なった。

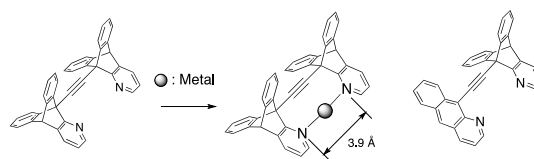
(1) 回転素子の分子設計と合成

トリプチセンは剛直な C_3 対称性の特徴的な構造を有しており、分子機械の開発において特に回転素子として広く用いられてきた骨格である。本研究ではトリプチセン骨格への窒素原子の導入による、光制御可能な回転素子の開発を計画した。

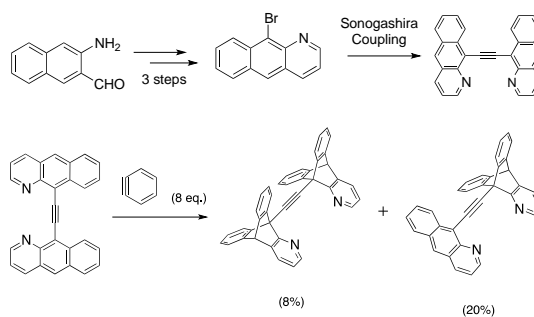


金属配位部位として1位に窒素原子を導入したトリプチセン誘導体をリンカーで向き合う形で二つ連結した配位子を設計した。リンカーとしては、金属に対してトランス配位させるのに適した距離(約 3.9 Å)であることや立体的な要請からアルキンを選択した。この配位子はトリプチセン骨格に窒素を一つずつ組み込んだ最もシンプルな配位子のため、錯体形成挙動を追跡しやすく、配位子交換による回転運動も起こりやすくなると期待される。また非対称性に基づいた情報が得られることを期待し、リンカーでアザトリプチセンと連結する配位部位としてアザ

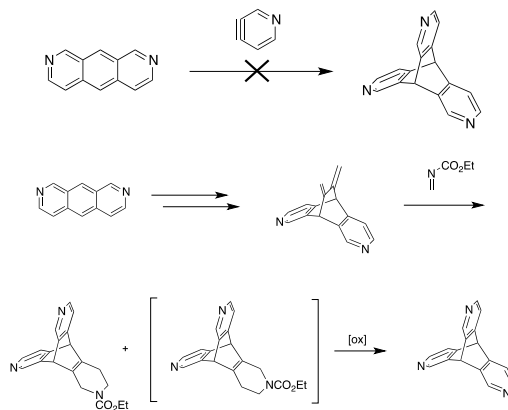
ントラセンを連結した分子回転素子についても設計した。



既知化合物のアミノナフトアルデヒドより三段階を経てプロモアザアントラセンを合成した。プロモアザアントラセンを菌頭カップリングによりリンカーとなるアセチレンを導入した。この際、系中に水を加えることにより、ワンポットで二つのアザアントラセンを連結することができた。アザアントラセンのアルキン連結体とベンザインによる Diels-Alder 反応を試みたところ、低収率ではあるが望みの二つの分子回転素子の合成を達成した。

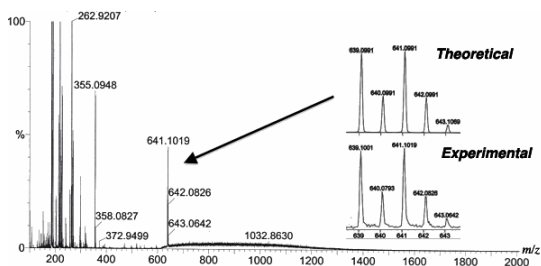


続いて2位に窒素原子を導入したアザトリプチセン配位子についても合成を検討した。2,2'-ジアザアントラセンに対しピリダインを作用させることにより、トリアザトリプチセンの一段階合成を検討したが、望みのトリアザトリプチセンは得られなかった。そこで逐次的にテトラヒドロピリジン環を導入し、脱水素反応を行うことにより、2,2,2'-トリアザトリプチセンの合成を達成した。出発原料であるジアザアントラセンを適切に修飾することで、分子回転素子としての応用が期待される。

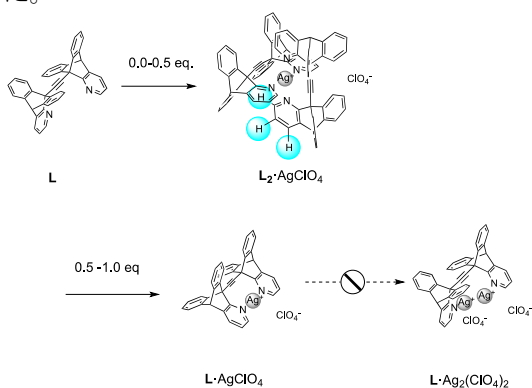


(2) アザトリプチセン回転素子の錯体形成

二つのアザトリプチセンがアセチレンで連結された回転子に対し、1 価の銀イオンを添加した際の錯体形成挙動について検討を行った。常温 (300 K) での ^1H NMR 測定においては 1 当量の銀イオンの添加までシフトの変化が観測され、配位子と銀イオンの 1:1 の錯形成が示唆された。ESI-MS の測定からも同様に配位子と銀イオンの 1:1 の錯体形成が支持された。

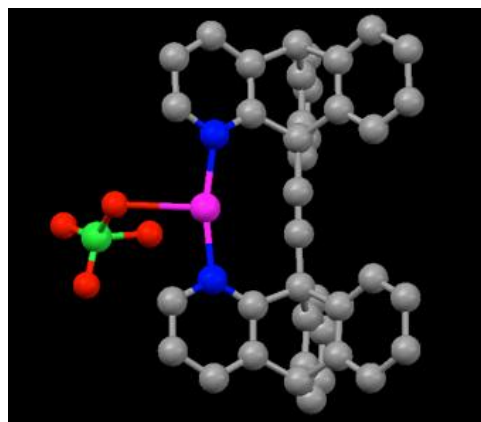


低温 (230 K) で滴定実験を行なったところ、銀イオンの添加により配位子とは異なる新たなピークが観測され、0.5 当量程度の銀イオンの添加により、新たなピークへと収束した。この際、アザトリプチセンのピリジン環のプロトンについて顕著な高磁場シフトが認められた。この溶液に更に銀イオンを添加すると、ピリジン環が低磁場シフトした新たな分子種が観測された。1 当量の銀イオンの添加によりこれらは銀イオンの添加によりまず、回転素子と金属が 2:1 でインターロック型の錯体を形成した後、更なる銀イオンの添加により 1:1 錯体へ変化したと説明できる。更に銀イオンを加えても回転子に対し二つの銀イオンが配位した錯体は形成しなかった。

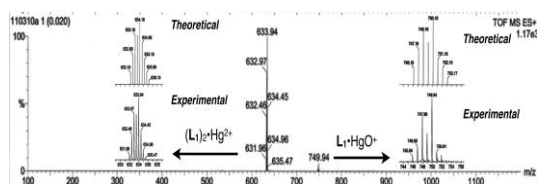


アザアントラセンを有する回転素子についても錯体形成挙動を追跡したところ、同様の挙動を示したことから、アザトリプチセン分子回転素子は銀イオンの当量を調整することで二つの配位部の相対的な回転速度を制御できることが明らかとなった。配位子交換速度等の詳細については現在検討中である。

X 線結晶構造解析の結果より、1:1 錯体については銀イオンが 2 つのアザトリプチセンの窒素原子に直線状に配位しており、銀イオンの添加によりアザトリプチセンの相対的な回転運動が抑制されていることが確認された。



続いて二価の水銀イオンを用い錯体形成を検討したところ、ESI-MS の測定より、一当量の水銀イオンを加えた際にも、配位子と金属が 2:1 で錯体を形成することが示唆された。



NMR では複雑なスペクトルを示したため、構造の詳細についての解析はできなかったが、溶液に対し過剰量のクリプタンドを添加したところ、配位子のピークが観測された。これは化学的な操作により金属錯体型回転素子の回転運動を可逆的にスイッチングすることが可能であることを示している。

以上本研究では、回転素子として汎用されるトリプチセンへ配位部位を導入したアザトリプチセンを基本骨格とする分子回転素子の合成とその錯体形成能について明らかにした。イオン半径の異なる金属イオンを用いても問題なく錯形成が進行することから、金属種を適宜選択することにより、配位子交換速度に応じた回転速度の調整や、外部刺激に応答する回転素子の構築が可能になると期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔学会発表〕(計 1 件)

石井慧、宇部仁土、塩谷光彦

配位子型アザトリプチセンを用いた金

属錯体型回転運動素子の構築
日本化学会第91春季年会、平成23年
3月26日、神奈川大学

[その他]
ホームページ
<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/bioinorg/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宇部 仁士 (UBE HITOSHI)
東京大学・大学院理学系研究科・助教
研究者番号：00512138