

機関番号：12102

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750034

研究課題名 (和文) 金属への配位により構造制御できる有機フォトクロミック化合物の開発

研究課題名 (英文) Synthesis of Organic Photochromic Compounds and Their Structural Control by Coordination to Metal

研究代表者

山村 正樹 (YAMAMURA MASAKI)

筑波大学・大学院数理工学物質科学研究科・助教

研究者番号：40524426

研究成果の概要 (和文) : 光照射によって構造制御できる大環状錯体の構築を目指して、複数の配位部位を導入したアゾベンゼンを種々合成し、その錯形成挙動について検討を行った。カテコールを配位子とした場合に大環状ホウ素錯体が得られることを明らかにし、また、錯体の光異性化が進行することを見出した。ここで、カテコールホウ素錯体および *cis*-アゾベンゼンが軸不斉を有することに着目し、キラルな配位子を用いることで、錯形成に伴う不斉情報の伝達を行うことができた。

研究成果の概要 (英文) : Macrocyclic compounds having azobenzene as a photochromic moiety and a catecholato complex were prepared for the photoresponsive structural control. Photoirradiation to the macrocyclic azobenzene-linked complexes resulted in *trans-cis* isomerization.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：金属錯体、フォトクロミズム、アゾ化合物、超分子化学、分子認識

## 1. 研究開始当初の背景

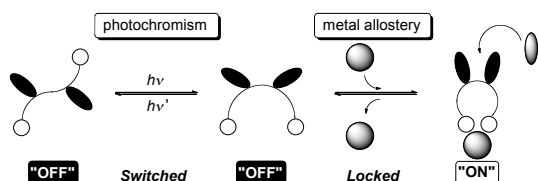
光やレドックスといった外部刺激に応答して物性が変化する機能性分子の開発は、分子マシンや分子デバイなどのナノテクノロジーへの応用が期待される極めて重要な研究課題である。特に、光照射によって可逆的な構造変化を起こすアゾベンゼン、ジアリールエテン、ペンゾスピロピランといったフォトクロミック化合物は、機能を光によって制御するために広く利用されている。特に、分子修飾が容易で光異性化反応において大きな構造を起こすアゾベンゼンは、現在でも

様々な応用がなされている。しかしながら、アゾベンゼンのシス体は常温においても熱異性化反応を起こすため情報の保存や機能の発現への応用は困難であった。アゾベンゼンの熱的不安定性は古くから知られていたにも関わらず、現在においても問題解決には至っていない。一方、アゾベンゼンはアゾ基の孤立電子対が金属への配位部位となり、金属と錯形成することが知られている。特に、アゾベンゼンを多座配位子とした金属錯体はトランス体、シス体ともに単離、構造決定されているが、興味深いことに、両異性体と

もに光異性化反応を起こさないと報告されている。近年、アゾベンゼン部位を有する配位子と金属との錯形成を行うことで、金属錯体の構造、物性を光制御する試みが、国内外で数多く報告されている。

## 2. 研究の目的

本研究では、アゾベンゼン部位を有する新規な多座配位子を合成し、錯形成による光異性化挙動の制御を目的とする。光異性化による構造制御を行った後、錯形成によって化合物の構造を固定化することで問題を解決できると考えた。すなわち、一段階目の制御(photochromism)によって構造を「選択」し、二段階目の制御(metal allostery)によって構造に「鍵」をかけることになる。このように、多段階による制御を行うことによって、既存のフォトクロミック分子の短所を補うことができる。錯形成によるフォトクロミック分子の安定化の試みは、スピロピランを二座配位子とすることで分解速度を半分まで減少できることが報告されているものの、十分な安定化には成功していない(Buncal et al. Chem. Commun. 1998, 1703)。「鍵」をかけるためには、十分に安定な錯形成をする配位子を設計する必要がある。



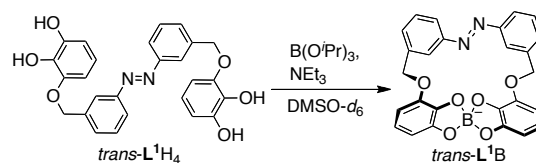
## 3. 研究の方法

本研究では、フォトクロミック分子であるアゾベンゼンに複数の配位部位を導入し、錯形成によって大環状構造を構築することとした。用いる配位子としてカテコールを選択し、カテコールホウ素錯体の形成を目指した。これは、カテコールホウ素錯体の吸収領域がアゾベンゼンの吸収領域に比べて、紫外領域にあるため、錯体が、光異性化反応をクエンチすることを防げると期待したためである。

## 4. 研究成果

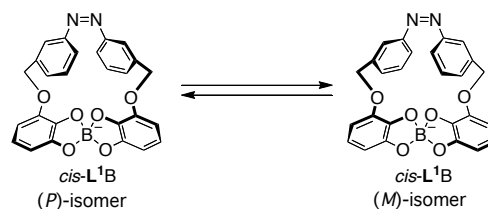
分子内に二つのカテコール部位を有するアゾベンゼン  $L^1H_4$  を合成し、1 mM の  $DMSO-d_6$  中、トリエチルアミン、ホウ酸エステルを添加することでホウ素錯体を合成した (Scheme 1)。濃縮することで錯体がポリマーなるため、錯体を単一化学種として単離するには至らなかった。系中で生成した錯体について、 $^1H$ ,  $^{11}B$  NMR、MS、DOSY により構造決定を行ったところ、配位子とホウ素が 1 : 1 の化学量論で反応した錯体が単一成分として得られていることがわかった。また、ホウ素以外の種々の

カテコール金属錯体の合成を試みたが、構造決定できる生成物を得ることができなかった。



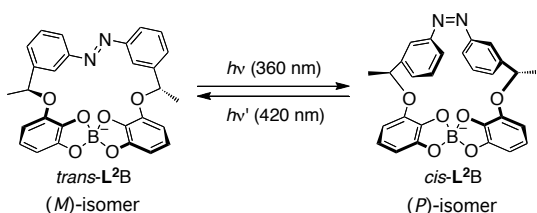
Scheme 1

得られた錯体に、紫外光 (360 nm) 照射したところ、アゾベンゼン部位のトランス体からシス体への異性化が進行した。また、可視光 (440 nm) の照射によって逆反応が進行し、トランス体の比率が増加した。この結果から、錯形成によって光異性化を制御することは困難であると結論した。環状ホウ素錯体は、アゾベンゼンがシス体となることで、軸不斉によるキラリティーを持つ (Scheme 2)。最近、アゾベンゼンを組み込んだ大環状分子を用いて、アゾベンゼン骨格へのキラリティー誘起が報告されている。本研究における、光異性化によるらせん構造の発現は、当初計画していたものでは無かったが、外部刺激による機能の発現として興味深い結果である。 $^1H$  NMR から、ホウ素環状錯体のシス体は、らせんキラリティーがアゾベンゼン部位まで誘起された  $C_2$  対称のラセミ体混合物であることが示唆された。一方、トランス体は自由度が大きくアゾベンゼン部位はほぼ平面構造を取っていた。



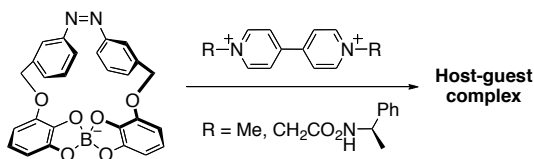
Scheme 2

そこで、キラルな大環状錯体の合成を行うため、不斉炭素を導入した配位子  $L^2H_4$  を合成し、ホウ素と錯形成させることで、キラルならせん型大環状錯体の構築を試みた (Scheme 3)。配位子と大環状錯体の円二色性スペクトルを比べると、コットン効果の符号の逆転が見られることから、錯形成に伴いらせん構造が逆転していることが示唆された。また、大環状錯体に光照射を行ったところ、異性化反応の進行が観測された。しかし、光異性化に伴うコットン効果の変化はわずかであった。錯形成によってらせん構造を誘起することはできたが、光によって構造制御することは困難であった。



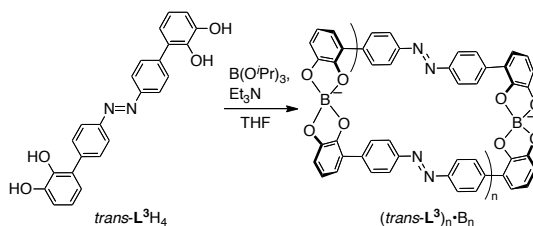
Scheme 3

また、錯体にゲスト分子を添加することで、らせん構造を制御できないか検討した。様々なカチオン性ゲストを添加したところ、ヴィオロゲンのみ会合体を形成することを見いだした (Scheme 4)。<sup>1</sup>H NMR における化学シフト変化を用いて、非線形最小二乗法よりトランス体およびシス体の会合定数を算出したところ、両者の値はほとんど同じであり ( $K_{\text{trans}} = (1.4 \pm 0.4) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ ,  $K_{\text{cis}} = (1.1 \pm 0.5) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ )、分子認識能における違いは見られなかった。次に、キラルなゲスト分子を添加して、CD スペクトルを観測したが、変化はまったく見られず、キラルなゲスト分子によるらせん構造の制御は現在のところ達成できていない。



Scheme 4

上述した配位子  $L^1$  および  $L^2$  を用いた、錯形成による光異性化の制御が困難であったのは、配位子の自由度が高すぎるためと推察し、より剛直な配位子を用いることとした。アゾベンゼンの 4,4' 部位にカテコールを導入した配位子  $L^3H_4$  を合成し、ホウ酸トリイソプロピルとの反応により、ホウ素錯体を単離した (Scheme 5)。生成物は赤色ガラス状固体であり、配位子とホウ素が  $n:n$  で反応したと考えられる。MS より、 $n$  は少なくとも 2 より大きいことが分かった。また、各種 NMR 測定により、アゾ基はトランス体となっていることが示唆された。配位子の光異性化反応は進行するが、ホウ素錯体は紫外光を照射しても、ほとんど変化が見られなかったことから、錯形成することで剛直な構造となり、期待通り異性化の進行を制御できたものと考えられる。現在、アゾベンゼンのシス体の錯体の合成についても検討中である。



Scheme 5

また、同じ配位子を用いてチタンとの錯形成を試みたところ、配位子とチタンが 3:2 で反応した大環状錯体の生成が示唆された。チタン錯体に紫外光を照射しても、ホウ素錯体と同様に光異性化の進行を制御できることがわかった。

以上の結果から、アゾベンゼンをリンカーとしたカテコールホウ素錯体、カテコールチタン錯体を開発した。この中で、カテコールホウ素錯体  $L^1B$ ,  $L^2B$  は光異性化が可能であった。大環状ホウ素カテコラート錯体は、シス体にするすることでアゾベンゼン骨格がらせん構造となることから、錯形成によりらせん構造を構築できることが示唆された。また、構造が剛直な  $L^3B_n$  は、光異性化が進行しなくなることから、錯形成によって光異性化の進行を止めることができた。

## 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)

[雑誌論文] (計 10 件)

- (1) M. Yamamura, H. Miyazaki, M. Iida, S. Akine, and T. Nabeshima: "Nuclearity Control of Trisaloph Zinc Cluster Complex Dependent on Minute Structural Differences in the Bridging Anions" *Inorg. Chem.* **2011**, in press, 査読有り.
- (2) M. Yamamura, J. Miyake, Y. Imamura, and T. Nabeshima: "Ca<sup>2+</sup>-induced Folding of a Chiral Ditopic Receptor Based on a Pybox Ligand and Enhancement of Anion Recognition" *Chem. Commun.* **2011**, in press (back cover picture), 査読有り.
- (3) M. Yamamura, N. Kano, T. Kawashima: "Formation of a Cyclic Bis(iminophosphorane) from a 2,2'-Bis(phosphino)azobenzene via N=N Bond Cleavage" *Heteroatom Chem.* **2011**, in press, 査読有り.
- (4) N. Sakamoto, C. Ikeda, M. Yamamura, T. Nabeshima: "Structural Interconversion and Regulation of Optical Properties of Stable

- Hypercoordinate Dipyrrin-Silicon Complexes” *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, vol. 133, pp. 4726-4729, 査読有り.
- (5) K. Kakiage, M. Yamamura, E. Ido, T. Kyomen, M. Unno, M. Hanaya: “Reactivity of alkoxy-silyl compounds: chemical surface modification of nano-porous alumina membrane using alkoxy-silylazobenzenes” *Appl. Organomet. Chem.* **2011**, vol. 25, pp. 98-104, 査読有り.
- (6) M. Yamamura, M. Sasaki, M. Kyotani, H. Orita, T. Nabeshima: “Self-Assembled Nanostructures of Tailored Multi-Metal Complexes and Morphology Control by Counter-Anion Exchange” *Chem. Eur. J.* **2010**, vol. 16, pp. 10638-10643, 査読有り.
- (7) T. Nabeshima, S. Akine, C. Ikeda, M. Yamamura: “Metallo-supramolecular Systems for Synergistic Functions Based on Unique Arrangement of Ligation Sites” *Chem. Lett.* **2010**, vol. 39, pp. 10-16, 査読有り.
- (8) K. Kakiage, M. Yamamura, E. Fujimura, T. Kyomen, M. Unno, M. Hanaya: “High Performance of Si-O-Ti Bonds for Anchoring Sensitizing Dyes on TiO<sub>2</sub> Electrodes in Dye-sensitized Solar Cells Evidenced by Using Alkoxy-silylazobenzenes” *Chem. Lett.* **2010**, vol. 39, pp. 260-262, 査読有り.
- (9) M. Unno, K. Kakiage, M. Yamamura, T. Kogure, T. Kyomen, M. Hanaya: “Silanol Dyes for Solar Cells: Higher Efficiency and Significant Durability” *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, vol. 24, pp. 247-250, 査読有り.
- (10) S. Kondo, N. Okada, R. Tanaka, M. Yamamura, M. Unno: “Anion Recognition by 1,3-Disiloxane-1,1,3,3-tetraols in Organic Solvents” *Tetrahedron Lett.* **2009**, vol. 50, pp. 2754-2757, 査読有り.
- [学会発表] (計 35 件)
- (1) 飯田昌也・山村正樹・鍋島達弥 「C<sub>3</sub>trisaloph 配位子を用いた新規亜鉛クラスター錯体の合成」日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学, 横浜, 2011 年 3 月 29 日 (口頭)
- (2) 大長真奈美・山村正樹・坂本直也・鍋島達弥 「06 認識部位を有する環状 N202 型ビスジピリンの合成と光学特性」日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学, 横浜, 2011 年 3 月 26 日 (口頭)
- (3) 佐藤 大・山村正樹・鍋島達弥 「カチオン認識による擬大環状テルピリジンホストの不斉構造の制御」日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学, 横浜, 2011 年 3 月 28 日 (口頭)
- (4) 岡崎友紀・山村正樹・鍋島達弥 「アゾベンゼン部位を有する大環状カテコラート錯体の光異性化挙動」日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学, 横浜, 2011 年 3 月 28 日 (口頭)
- (5) 長谷川 裕希・山村 正樹・秋根 茂久・鍋島 達弥 「テルピリジン白金(II)錯体からなる新規クレフトホストの合成と分子認識能」日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学, 横浜, 2011 年 3 月 28 日 (口頭)
- (6) 坂本直也・山村正樹・鍋島達弥 「新規なジピリンケイ素錯体の合成と性質」日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学, 横浜, 2011 年 3 月 29 日 (口頭)
- (7) 矢崎辰哉・坂本直也・山村正樹・島村道夫・鍋島達弥 「種々の置換基を有する Ar, O-BODIPY の合成と細胞内蛍光挙動」日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学, 横浜, 2011 年 3 月 26 日 (ポスター)
- (8) 藤田慎志・坂本直也・山村正樹・鍋島達弥 「N20 型 BODIPY 二量体の合成と近赤外蛍光挙動」日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学, 横浜, 2011 年 3 月 26 日 (ポスター)
- (9) 川越翔太・山村正樹・鍋島達弥 「複数の Pybox 部位を用いた新規多座配位子の合成と錯形成」日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学, 横浜, 2011 年 3 月 26 日 (ポスター)
- (10) 奥原 昂・山村正樹・鍋島達弥 「認識部位を導入した三脚型配位子の合成と錯形成挙動」日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学, 横浜, 2011 年 3 月 26 日 (ポスター)
- (11) 外川優衣・山村正樹・鍋島達弥 「外部環境に応答するイリジウム(III)錯体の合成と発光特性」日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学, 横浜, 2011 年 3 月 26 日 (ポスター)
- (12) N. Sakamoto, C. Ikeda, M. Yamamura, T. Nabeshima, “Synthesis and Functions of Dipyrrin-Silicon Complexes” The Third International Symposium on Interdisciplinary Materials Science (ISIMS-2011), つくば国際会議場, Tsukuba, Japan, 2011. 3. 9 (Poster).
- (13) S. Kawagoe, M. Yamamura, T. Nabeshima, “Complexation Behavior of a Novel Multidentate Ligand Having Two Pybox Units” The Third International Symposium on Interdisciplinary Materials Science (ISIMS-2011), つく

- ば国際会議場, Tsukuba, Japan, 2011.3.9 (Poster).
- (14) M. Iida, M. Yamamura, T. Nabeshima, "Synthesis of Multi-nuclear Zinc Cluster Complexes with Trisaloph Ligand" The Third International Symposium on Interdisciplinary Materials Science (ISIMS-2011), つくば国際会議場, Tsukuba, Japan, 2011.3.9 (Poster).
- (15) Y. Hasegawa, M. Yamamura, S. Akine, T. Nabeshima, "Molecular Recognition of a Novel Cleft Host Bearing Terpyridine Platinum(II) Complexes" The Third International Symposium on Interdisciplinary Materials Science (ISIMS-2011), つくば国際会議場, Tsukuba, Japan, 2011.3.9 (Poster).
- (16) F. Sato, M. Yamamura, T. Nabeshima, "Chiral Structure Control of Pseudomacrocyclic Terpyridine Host by Achiral Cation Recognition" The Third International Symposium on Interdisciplinary Materials Science (ISIMS-2011), つくば国際会議場, Tsukuba, Japan, 2011.3.9 (Poster).
- (17) M. Yamamura, J. Miyake, T. Nabeshima, "Folding Behavior and Anion Recognition of a Chiral Ditopic Receptor Based on a Pybox Ligand" The Third International Symposium on Interdisciplinary Materials Science (ISIMS-2011), つくば国際会議場, Tsukuba, Japan, 2011.3.9 (Poster).
- (18) Y. Okazaki, M. Yamamura, T. Nabeshima, "Photoresponsive Properties of a Macrocyclic Boron Complexes Based on an Azobenzene-linked Ligands" The Third International Symposium on Interdisciplinary Materials Science (ISIMS-2011), つくば国際会議場, Tsukuba, Japan, 2011.3.9 (Poster).
- (19) 山村正樹「イオンを外部因子とした分子構造の制御と機能化」筑波大学戦略イニシアティブ(A)「機能物質創製研究拠点」第一回若手シンポジウム, つくば国際会議場, つくば, 2011年1月5日(依頼講演)
- (20) M. Yamamura, Y. Okazaki, T. Nabeshima, "Synthesis and photoresponsive properties of a macrocycle based on an azobenzene-linked ligand" The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12.17 (Poster).
- (21) 山村正樹・佐々木正男・飯田昌也・折田秀夫・鍋島達弥「 $C_3$ 対称亜鉛ランタノイド四核錯体の自己集積によるナノ構造の形成」第37回有機典型元素化学討論会, 室蘭市民会館ホール, 室蘭, 2010年11月27日(口頭)
- (22) 岡崎友紀・山村正樹・鍋島達弥「アゾベンゼン部位を有する大環状ホウ素錯体の合成と光異性化学挙動」第37回有機典型元素化学討論会, 室蘭市民会館ホール, 室蘭, 2010年11月26日(口頭)
- (23) 大長真奈美・池田忠作・山村正樹・鍋島達弥「特異なピロール環の反転構造を有する環状ビスカテコールホウ素錯体の合成と性質」第40回複素環化学討論会, 仙台市民会館, 仙台, 2010年10月14日(ポスター)
- (24) 佐藤大・山村正樹・鍋島達弥「金属イオン認識による擬大環状テルピリジンメタロホストのキラリティー制御」第40回複素環化学討論会, 仙台市民会館, 仙台, 2010年10月14日(ポスター)
- (25) 坂本直也・山村正樹・鍋島達弥「鎖状ジピリンオリゴマーの近赤外蛍光挙動」第4回バイオ関連化学シンポジウム(第25回生体機能関連化学シンポジウム, 第13回バイオテクノロジー部会シンポジウム, 第13回生命化学研究会シンポジウム), 大阪, 2010年9月25日(ポスター)
- (26) 佐藤大・山村正樹・鍋島達弥「三次元的な認識部位を持つ擬大環状メタロホストの金属イオン認識挙動」日本化学会第4回関東支部大会, 筑波大学, つくば, 2010年8月30日(ポスター)
- (27) 外川優衣・山村正樹・鍋島達弥「水素結合部位を有するジピリジルピリミジン配位子のイオン認識」日本化学会第4回関東支部大会, 筑波大学, つくば, 2010年8月30日(ポスター)
- (28) 飯田昌也・宮崎隼人・山村正樹・秋根茂久・鍋島達弥「Trisaloph配位子を用いた新規亜鉛六核錯体の合成と動的挙動」日本化学会第4回関東支部大会, 筑波大学, つくば, 2010年8月30日(ポスター)
- (29) 岡崎友紀・山村正樹・鍋島達弥「フォトクロミック部位を導入したホウ素架橋大環状化合物の合成と機能」日本化学会第4回関東支部大会, 筑波大学, つくば, 2010年8月30日(ポスター)
- (30) 川越翔太・山村正樹・鍋島達弥「Pybox誘導体を用いた新規アニオンレセプターの合成と機能」日本化学会第4回関東支部大会, 筑波大学, つくば, 2010年8月30日(ポスター)
- (31) 長谷川裕希・山村正樹・秋根茂久・鍋島達弥「新規Pt<sup>II</sup>クレフトホストの合成と芳香族ゲスト認識能」第21回基礎有

機化学討論会, 名古屋大学, 名古屋, 2010  
年9月9日 (口頭)

- (32) M. Yamamura, M. Sasaki, M. Kyotani, H. Orita, T. Nabeshima, "Self-Assembly of Trisaloph Multi-Metal Complex in Aqueous Solution", Joint Symposium of Post 5th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry and The 6th Symposium on Host-Guest Chemistry, 大阪国際交流センター, Osaka, Japan, 2010.6.12 (Poster).
- (33) M. Yamamura, T. Nabeshima, "Synthesis and Photoresponsive Properties of a Macrocyclic Based on an Azobenzene-linked Ligand" The 3rd Hsinchu - Tsukuba Joint Workshop on Nano and Bio-related Materials and Technologies, Hsinchu, Taiwan, 2010.4.2 (Poster).
- (34) M. Iida, M. Sasaki, M. Yamamura, T. Nabeshima, "Synthesis and Functions of Macrocyclic Trisaloph Compounds" The 3rd Hsinchu - Tsukuba Joint Workshop on Nano and Bio-related Materials and Technologies, Hsinchu, Taiwan, 2010.4.2 (Poster).
- (35) S. Kawagoe, J. Miyake, M. Yamamura, T. Nabeshima, "Synthesis and Functions of Pybox and Thiapybox Receptors" The 3rd Hsinchu-Tsukuba Joint Workshop on Nano and Bio-related Materials and Technologies, Hsinchu, Taiwan, 2010.4.2 (Poster).

[その他]

ホームページ等

[http://www.chem.tsukuba.ac.jp/nabesima/  
index.html](http://www.chem.tsukuba.ac.jp/nabesima/index.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山村 正樹 (YAMAMURA MASAKI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・  
助教

研究者番号：40524426