

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02167

研究課題名(和文) 自己組織化により次元制御した分子空間の分子組織化学

研究課題名(英文) Molecular architecture of molecular spaces through self-assembly

研究代表者

田中 健太郎 (Tanaka, Kentaro)

名古屋大学・理学研究科・教授

研究者番号：40281589

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、自己組織化による分子組織構築を行い、孤立系、連続系の次元制御された分子空間を構築し、プログラムされた固有の電子的相互作用の発現による柔らかい機能の創発を目的とした。可逆的分子集積による刺激応答性スピナレイや反応場の創製、柔らかい分子組織・反応場としての大環状金属錯体カラムナー液晶創製、金属錯体形成・分子認識による2次元電子系の機能変換、共役型環状面に囲まれた孤立3次元空間を用いた分子認識場の創製についての研究成果が得られた。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study was generation of emerging flexible molecular functions through formation of dimensionally-controlled discrete or consecutive molecular spaces in molecular assemblies constructed via self-assembly. We have obtained the research findings listed below. 1) Invention of stimuli-responsive spin arrays and molecular reaction fields which were formed by reversible self-assembly reactions. 2) Invention of novel liquid crystals of macrocyclic mesogens. 3) Two-dimensional molecular assemblies to form novel electronic materials and molecular recognition sites. 4) Invention of discrete three-dimensional molecular spaces surrounded by π -conjugated walls as molecular recognition sites.

研究分野：超分子化学

キーワード：分子組織 自己組織化 金属錯体 超分子 触媒 液晶 大環状化合物 分子認識

1. 研究開始当初の背景

20世紀の合成化学は、個々の分子をいかに創るかを追い求め、さらにそれらの分子の電子構造に基づく物性や反応性を系統的に体系化してきた。一方、生体分子システムに目を転じると、個々の分子だけではなく、多種・多数の分子が組織化により新たな電子系を獲得し、高い機能を発現している。分子が組織化することにより、それぞれの電子構造の加算的な組み合わせではなく、非線形的、創発的な電子系を生み出すことができることを表している。よって、これからの21世紀の合成化学は、分子組織を巧みに操ることで、分子間の無限の組み合わせを制御し、分子組織機能を創出することで大きな展開を見ると期待できる。分子組織の機能を引き出すためには、多数の分子コンポーネントを適材適所に集積し、適切な相対空間配置にそれらを置くことが必要である。しかし、多数・多種類のコンポーネントから一義的かつ緻密な分子組織し、新電子系を生み出すためには、多様な方法論の創出が必要である。分子組織を構築する場として、ナノレベルの分子空間は魅力的である。我々は、ペプチド結合を応用した金属錯体の自在配列化と、外部からの分子インターカレーションによる構造・機能的変換を報告した。逐次的な縮合反応により、プログラムして分子コンポーネントを配列化できる2本のペプチド鎖を金属ポルフィリンで架橋した分子構造は、様々な金属イオンの自在配列化に拡張可能である。その金属錯体間は、0次元空間とし分子認識・組織場として機能する。一方これらとは別に、約1 nmの内孔を持つ大環状金属錯体を合成し、これをメソゲンとしてカラムナー液晶とすることで、分子サイズのナノチャンネルを作り、流動性と相転移性を持ち合わせた1次元空間を形成した。この液晶は極めて柔らかい空間として機能し、その内部空間が可逆的かつ定量的に分子の吸脱着をする場として機能することを見出した。本研究では、このような自己組織化による分子組織構築により、孤立系、連続系の次元制御された分子空間を構築し、プログラムされた固有の電子的相互作用の発現による柔らかい機能の創発を目的とすることで、ナノスピン材料、ナノ導電材料、ナノ反応場の創製および、ナノサイズの分子情報とメソスコピックな材料特性の双方向的機能転写が可能なソフトマテリアルの開発を行うことを目的とした。

2. 研究の目的

自己組織化による分子組織構築を行い、孤立系、連続系の次元制御された分子空間を構築し、プログラムされた固有の電子的相互作用の発現による柔らかい(=分子間相互作用の能動的制御に基づく)機能の創発を目的とし、以下の項目を研究の目的とした。

- (1) 0次元空間プログラム連結：可逆的分子集積による刺激応答性スピンアレイや反応

場の創製

- (2) 流動性1次元空間：柔らかい分子組織・反応場としての大環状金属錯体カラムナー液晶創製
 (3) 多孔性 π 共役型2次元シート：金属錯体形成・分子認識による2次元電子系の機能変換
 (4) 共役型環状面に囲まれた孤立3次元空間：溶液や固相での分子認識場・反応場の創製

3. 研究の方法

上記の研究目的に対し、合目的な分子設計により、新規分子を創出し、それらの固有機能の検討を行った。

4. 研究成果

- (1) 0次元空間プログラム連結(超分子金属錯体による機能創出)

超分子的に連結したポルフィリンとフタロシアニンの複合体を用い、分子スイッチや超分子触媒を構築してきた。ポルフィリンとフタロシアニンの配位子としての違いを利用し、異種複核錯体を複合体中に形成することによって、超分子触媒としての機能を大きく上げられると考えられる。そこで、本研究では、超分子複合体中にレギオ選択的に金属イオンを導入する方法論の確立を目指した。ポルフィリンやフタロシアニンの化学の歴史は長いが、同一の条件下、ポルフィリンとフタロシアニンの間で金属錯体形成の速度論を議論した報告は、ほとんどなかったため、まず、それらを明らかにしたうえで、レギオ選択的に異種複核錯体の構築に成功した。(文献7, 8, 11)

上記の知見を拡張し、金属錯体のプログラム配列化による、スピンスピン相互作用を基にした分子タグを開発した。(文献1)

また、ポルフィリンとフタロシアニンの四重ロタキサン型複合体を用い、 μ -オキソ架橋鉄二核錯体を合成し、その電気化学的酸素還元触媒活性を検討した。その結果、本触媒が効率の良い酸素4電子還元触媒として機能することが明らかとなった。(文献6)

- (2) 流動性1次元空間(液晶性大環状化合物の創製)

ゼオライトやメソポーラスシリカ、MOFなど、ナノメートルサイズの緻密に制御された孔を持つ結晶は、選択的に分子を集める場や反応する場などの実用的な化学空間として利用されている。例えば、有用ガスの分子コンテナや、選択的な触媒として、代替エネルギーの利用にも大きく寄与する可能瀬がある。一方、液体に多数の孔を開けることができれば、流動性のある柔らかいナノ空間として包接したゲスト分子を任意の方向に配向化(流動配向)熱による相転移を利用してゲスト分子の可逆的な脱着、ナノ空間内の柔らかい反応場の構築など、さまざまな応用

展開が期待できる。しかし、液体に孔を開けることは難しい。なぜなら、空間内に存在する気体では、その分子密度が希薄なため、固体や液体などの密度の高い物質の表面エネルギーを有効に下げることができない。従って、流動性を持つ液体は気体と間の表面積を下げるために、簡単に孔を塞いでしまう。

我々は、液体に孔を開けるために、配向性を持つ液体である液晶を用いることが有効であることを考案した。分子を包接しうるサイズの大環状化合物をカラム状に積層してカラムナー液晶を作ることで、液晶の中にナノ空間となるチャンネルを形成することができる。しかし、分子が入るほどの大きなサイズの分子になると、会合力が強いため液晶を作ることは難しく、大環状分子のカラムナー液晶の報告例は、わずかなものを見るだけである。我々は、大環状化合物が積層してできるカラムナー液晶を作り、分子が入るサイズのナノ空間を液体の中に構築することに成功した。我々の液晶性大環状化合物は、カルバゾールとサルフェンが 4:4 型に交互に縮合した構造を持つ共役型のメソゲン骨格の周りに、多数のアルキル鎖を配した構造を持つ。メソゲンの中心には、直径が約 1.2 nm の空孔が開いている。内部に分子を包接できる程の空孔を持つ分子は、分子量が大きくなることにより分子間相互作用が強くなり、必然的に融点が高くなる。液晶となるためには、融点を下げつつ、配向性を与えるための一定な方向への相互作用を与える必要がある。大環状化合物 1 は共役性の平面状の環状構造とアルキル鎖の相分離により、カラム状の集合構造を与え、多数のアルキル側鎖の柔軟性により、融点を下げる分子設計とした。アルキル鎖の数と構造は、融点や液晶としての性質に大きく影響を与えた。大環状化合物 1 は、分解点以下の温度である 119°C で等方性液体へ相転移するまで、室温を挟む広い温度領域で、広い面積で配向したカラムナー液晶相を形成した。また、サルフェン配位子は種々の遷移金属イオンと金属錯体を形成するが、平面 4 配位型の Ni^{2+} イオンを 4 力所サルフェンに導入した 4 核錯体を合成し、大環状金属錯体の液晶性についても詳細を調べた。サルフェン配位子は金属錯体の系性に際し、2 つのプロトンを出すため、大環状金属錯体は、電荷を持たない。従って、金属フリーの 1 と大環状金属錯体は、ほぼ同様の構造をとると考えられる。しかし、大環状金属錯体液晶の相転移温度は著しく高くなり、110°C~310°C の間で液晶性を示した。これは、金属イオンをトリガーとして、大環状化合物液晶の液晶性を制御できることを示しているとともに、サルフェン金属錯体を反応中心として、大環状化合物の物質変換場としての応用への可能性を表している。(文献 16)

また、我々は、さらに大きな内孔を持つ大環状化合物を合成し、そのカラムナー液晶化に成功した。新しい、巨大大環状化合物 2 は

diindolo[3,2-*b*:2',3'-*h*]carbazole (ジインドロカルバゾール) 誘導体と bis(salicylidene)-*o*-phenylenediamine (サルフェン) から構成されており、対角線方向に 2.5 nm の空孔を持つ。この巨大大環状化合物は、共役型の剛直な骨格を持ち、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて、その構造を直接観察することができた。また、広い温度範囲で、レクタンギュラーなカラムナー液晶相を取ることがわかった。巨大大環状化合物 2 は、現時点で、最大の液晶性大環状化合物である。(文献 3)

一方、原子や分子サイズ (サブナノメートルスケール) の現象を正確に反映して、手に取れる、目で見えるマクロサイズの物質の相制御を行うことに着目し、類似の大環状化合物 3 の液晶性を用い、金属錯体のわずかな構造の違いによる、マクロスコピックな固体、液晶、液体の間の相制御を行った。我々は、液晶性大環状化合物の多様性を拡張するために、カルバゾールとサルフェンが 4:4 型に交互に縮合した構造のアナログとして、より柔軟な構造を持つジベンゾチオフェンとサレンが 4:4 型に交互に縮合した大環状化合物 3 を合成した。前者の大環状化合物がフェレンジアミンを前駆体としたサルフェン構造を持つのに対し、エチレンジアミンを前駆体としたサレン構造を環内に持つため、より構造的柔軟性を示すと考えられる。予想どおり、大環状化合物 3 は、大環状化合物 1 に対し、より少ない側鎖の導入にも関わらず、低い温度でのサーモトロピック性の発現が観察された。さらに、4 箇所のサレン配位子に対し、平面 4 配位型の金属イオンを導入した、金属錯体型大環状化合物 (Ni_4 錯体 Ni_43 、 Cu_4 錯体 Cu_43 、 Pd_4 錯体 Pd_43) の相について検討を行った。3 は、カラムナー相の発現は確認できなかったものの、ラメラ型の X 線回折を与えた。これに対し、 Ni_43 は、-17~161 °C の広い温度範囲でオプリークパッキングしたカラムナー液晶相を形成した。 Cu_43 、 Pd_43 は、液晶となるものの、流動性が低いために広範囲の高配向性は見られなかった。最も特筆すべきことは、大環状金属錯体は、全て平面 4 配位型の構造をしているにも関わらず、100 °C での相を比較すると、 H_83 は液体、 Ni_43 は液晶、 Cu_43 、 Pd_43 は固体であり、マクロな相が金属錯体周りのサブオングストロームの違いにより制御されたことが明らかとなった。(文献 10)

これらに加え、金属錯形成を基にした自己組織化を用いた、世界で初めてのサーモトロピック液晶性大環状化合物の合成にも成功した。(文献 2)

(3) 多孔性 π 共役型 2 次元シート

我々は、分子自己組織化による分子組織構築の欠点となる、動的な結合解離を押さえることで、動的に「ロック」された、安定な分子を構築する方法論を提唱した。すなわち、

金属錯体形成の可逆性に基づく自己組織的な大環状化合物の生成と、金属中心の酸化による反応性の不活化を組み合わせることで、安定な大環状化合物の合成に成功した。(文献 14)

上記で得られた大環状化合物は 4 価カチオン性であり、4 価アニオン性のポルフィリンとの共結晶を作製することで、これらの分子コンポーネントが 2 次元シート内で交互に配列化することが明らかとなった。分子認識場と反応場を持つ機能性シートとしての展開が期待できる。(文献 12)

(4) 共役型環状面に囲まれた孤立 3 次元空間

新規のトポロジーを持つマルチインターロック分子組織 4 を構築した。分子組織 4 は、ポルフィリンとフタロシアニンおよび 4 本のアルキル鎖により囲まれた孤立 3 次元空間を 2 つ持つ。フタロシアニンは 4 本のアルキル鎖の上を分子エレベーターのように可動である。本研究では、間口より大きな分子を包接するためには、インデューストフィットと分子エレベーターを組み合わせることが有効であることを示した。分子エレベーターの利点は、可動性フタロシアニンが 1 次元的な運動に制限することと、固定されていないにもかかわらずステーションとなるアンモニウム基にアフィニティーがあることであり、それによって適度な自由度を与えることができる。様々なインデューストフィットの形態が有り、いろいろなモデル系が作られてきたが、本研究では包接する能力を落とさずに、間口を大きく開いて大きな分子を包接する自由度を持つタイプの新しいインデューストフィットの例を示すことに成功した。(文献 4)

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 16 件)

- (1) “Programmable Arrangement of Metal Ions in a Cofacially Stacked Assembly of Porphyrinoids toward Molecular Tags”, N. Mihara, Y. Yamada, K. Furukawa, T. Kato, and *K. Tanaka, *Dalton Trans.*, **47**, 7044-7049 (2018). 査読有り
- (2) “Columnar Liquid-Crystalline Macrocycles Synthesized via Metal Ion-Assisted Self-Assembly”, S. Kawano, T. Murai, T. Harada, and *K. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **57**, 3913-3919 (2018). 査読有り
- (3) “Columnar Liquid-Crystal from a Giant Macrocyclic Mesogen”, S. Kawano, M. Kato, S. Somiya, M. Nakayama, J. Onoe, and *K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 167-171 (2018). 査読有り
- (4) “Dynamic Molecular Invasion into Multiply Interlocked Catenane”, Y. Yamada, R. Itoh, S. Ogino, T. Kato, and *K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 14124-14129 (2017).

査読有り

- (5) “Solid-State NMR Study of Dynamic Properties of a Columnar Liquid Crystalline Macrocyclic”, S. Kawano and *K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90**, 826-830 (2017). 査読有り
- (6) “Oxygen Reduction to Water by Cofacial Dimer of Fe(III)porphyrin and Fe(III)phthalocyanine Linked via Highly Flexible Four-fold Rotaxane”, N. Mihara, Y. Yamada, H. Takaya, Y. Kitagawa, S. Aoyama, K. Igawa, K. Tomooka, and *K. Tanaka, *Chem. Eur. J.*, **23**, 7508-7514 (2017). 査読有り
- (7) “Programmable Arrangement of Heterometal Ions in a Supramolecular Array of Porphyrin and Phthalocyanine”, N. Mihara, Y. Yamada, and *K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90**, 427-435 (2017). 査読有り
- (8) “Electronic Perturbation of Supramolecular Conjugates of Porphyrins and Phthalocyanines”, N. Mihara, Y. Yamada, S. Akine, K. Sugimoto, and *K. Tanaka, *Chem. Commun.*, **53**, 2230-2232 (2017). 査読有り
- (9) “Self-Assembled Synthesis and Liquid Crystalline Property of Metallomacrocyclic Composed of Naphthalenedihydroxamate and Cu^{2+} Ions”, S. Kawano, H. Inada, and *K. Tanaka, *Chem. Lett.*, **45**, 1105-1107 (2016). 査読有り
- (10) “Metal-Ion-Induced Switch of Liquid Crystalline Orientation of Metallomacrocyclics”, S. Kawano, T. Hamazaki, A. Suzuki, K. Kurahashi, and *K. Tanaka, *Chem. Eur. J.*, **22**, 15674-15683 (2016). 査読有り
- (11) “Assembly of Multi-Phthalocyanines on a Porphyrin Template via Fourfold Rotaxane Formation”, Y. Yamada, T. Kato, and *K. Tanaka, *Chem. Eur. J.*, **22**, 12371-12380 (2016). 査読有り
- (12) “Crystalline Two-dimensional Nanosheet Composed of Tetraanionic Porphyrins and Tetracationic Metallomacrocyclics”, T. Nishino, Y. Yamada, and *K. Tanaka, *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, **20**, 694-699 (2016). 査読有り
- (13) “Stacked Pairing of Anionic Porphyrins on a Tetracationic Macrocyclic Template”, T. Nishino, Y. Yamada, and *K. Tanaka, *Chem. Lett.*, **45**, 356-358 (2016). 査読有り
- (14) “Kinetically “Locked” Metallomacrocyclic”, T. Nishino, Y. Yamada, S. Akine, K. Sugimoto and *K. Tanaka, *Dalton Trans.*, **45**, 3831-3837 (2016). 査読有り
- (15) “Metal-Induced Dynamic Conformational and Fluorescence Switch of Quinone-Appended Zn-Porphyrin”, Y.

Yamada, K. Hiraga, and *K. Tanaka, *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, **19**, 334-351 (2015). 査読有り

- (16) "Columnar Liquid-Crystalline Metallomacrocycles", S. Kawano, Y. Ishida, and *K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 2295-2302 (2015). 査読有り

〔学会発表〕(計 9 7 件)

- (1) "Molecular Architectures towards Soft materials and Switching Molecular Systems", K. Tanaka, *11th Japan-China Joint Symposium on Coordination Chemistry*, November 27 - 30, 2017, Fukuoka, Japan.
- (2) "Self-Assembly of Macrocycles toward molecular Recognition in Soft Materials", K. Tanaka, *11th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds*, October 7 - 11, 2017, Nagoya, Japan.
- (3) "Molecular Architectures towards Soft materials and Switching Molecular Systems", K. Tanaka, *Inorganic Chemistry Conference of Universite Paul Sabatier*, October 27, 2017, Toulouse, France.
- (4) "Switchable Supramolecular Conjugates of Porphyrin and Phthalocyanine", K. Tanaka, *The 2nd Japan-US Bilateral Meeting on Coordination Chemistry*, September 15 - 16, 2017, Sapporo, Japan.
- (5) "Supramolecular Conjugate of Porphyrin and Phthalocyanine", K. Tanaka, *6th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC-6)*, July 23 - 28, 2017, Melbourne, Australia.
- (6) "Supramolecular Metal Arraying in Porphyrin/Phthalocyanine Conjugates for Catalytic Applications", K. Tanaka, *The 231th Meeting of the Electrochemical Society*, May 28 - June 1, 2017, New Orleans, USA.
- (7) "柔らかいナノ空間とプログラム構築した複合 π 電子系の分子組織化学", 田中健太郎, 筑波大学錯体分子化学セミナー, February 3, 2017, 筑波大学.
- (8) "ポルフィリン・フタロシアニンの超分子会合体によるスイッチング機能", 田中健太郎, 第3回 OCU シンポジウム物質科学フロンティア, January 6, 2017, 大阪市立大学.
- (9) "柔らかいナノ空間と複合 π 電子系プログラムの分子組織化学", 田中健太郎, 東京理科大学ナノ物質化学セミナー, November 9, 2016, 東京理科大学.
- (10) "自己組織化による超分子金属錯体の構築", 田中健太郎, 慶應義塾大学分子化学セミナー, September 2, 2016, 慶應義塾大学.
- (11) "柔らかいナノ空間とプログラム構築し

た複合 π 電子系の分子組織化学", 田中健太郎, 九州大学先端物質化学研究所セミナー, July 28, 2016, 九州大学.

- (12) "Molecular Architectures towards Soft materials and Switching Molecular Systems", K. Tanaka, *Department Seminar in Department of Chemistry*, January 18, 2017, University of British Columbia, Canada.
- (13) "Molecular Nano-Spaces in Soft Materials", K. Tanaka, *France-Japan Workshop*, December 7, 2016, Strasbourg, France.
- (14) "Supramolecular Architectures via Self-Assembly", K. Tanaka, *Topology and Graphs in Polymer Chemistry*, August 6, 2016, Tokyo, Japan.
- (15) "Columnar Liquid Crystalline Macrocycles", K. Tanaka, *42nd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2016)*, July 4, 2016, Brest, France.
- (16) "Electrochemical Bistability of Porphyrin in Supramolecular Porphyrin/Phthalocyanine Assembly", K. Tanaka, *The 229th Meeting of the Electrochemical Society*, June 2, 2016, San Diego, USA.
- (17) "Redox Bistability of a Supramolecular Porphyrin-Phthalocyanine Conjugate", K. Tanaka, *The 5th Campus Asia Symposium*, November 5-7, 2015, Shanghai, China.
- (18) "Liquid Crystals of Metallo-Macrocycles", K. Tanaka, *10th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (10th CJS MCC)*, October 23-25, 2015, Fuzhou, China.
- (19) "Switchable Supramolecular Assembly of Porphyrin and Phthalocyanine", K. Tanaka, *The 2nd Japan-Germany Joint Symposium on Coordination Chemistry (JGJSCC2)*, September 20-21, 2015, Nara, Japan.
- (20) "Columnar Liquid Crystalline Macrocycles", K. Tanaka, *10th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (10th ISMSC-2015)*, June 28-July 2, 2015, Strasbourg, France.
- (21) "Intermolecular Communication in a Supramolecular Assembly of Porphyrins and Phthalocyanines", K. Tanaka, *The 227th Meeting of the Electrochemical Society*, May 24-28, 2015, Chicago, USA.

他 76 件

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

ホームページ等

<http://supra.chem.nagoya-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 健太郎 (Tanaka Kentaro)
名古屋大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：40281589

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

山田 泰之 (Yasuyuki Yamada)
名古屋大学・物質科学国際研究センター・
准教授
研究者番号：10385552

河野 慎一郎 (Shin-ichiro Kawano)
名古屋大学・大学院理学研究科・講師
研究者番号：10508584