

令和元年6月12日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13961

研究課題名(和文) 分子包接反応を利用した革新的分子デバイスの開発

研究課題名(英文) Development of innovative molecular devices based on molecular inclusion reaction

研究代表者

山田 泰之 (Yamada, Yasuyuki)

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、アルキルアンモニウム側鎖により4重に架橋されたポルフィリン二量体に4つのクラウンエーテルを側鎖に持つフタロシアニンが4重にインターロックされた、新しいトポロジーを有する多重インターロック型分子組織(M)を合成した。Mは極めて柔軟な構造を持つため、酸塩基の添加によってダイナミックに構造変化することが分かった。Mのポルフィリン-フタロシアニン間の2つのナノ空間には、平面性ジアニオン型ゲスト分子が強く会合するが、その際、Mのフタロシアニン部位が「スライドドア」式に移動してゲスト分子を取り込むことがわかった。この分子包接挙動は、天然の酵素のinduced fitに類似している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義は主に以下の2つである。(i)これまでにないトポロジーを有する多重インターロック型ポルフィリン・フタロシアニン分子組織を構築し、その構造変化特性を明らかにした点。(ii)この分子組織がその柔軟かつユニークな構造を利用して、天然の酵素の「induced fit」に類似した分子認識様式を示すことを明らかにした点。特に、この分子組織はinduced fit型の分子認識を示す初めての人工ホスト分子の合成例であり、その設計原理を明らかにした点でその学術的意義は大きいと言える。

研究成果の概要(英文)：We synthesized a multiply interlocked molecular assembly (M) with a novel topological structure in which a cofacial porphyrin dimer connected with four alkylammonium chains is quadruply interlocked by a phthalocyanine bearing four peripheral crown ethers. Since M has such a flexible structure that an alternative addition of an appropriate acid and a base resulted in its dynamic conformational change. It was demonstrated that M incorporates π -planer anions in its two isolated nanospaces in between a porphyrin and a phthalocyanine. It was also found that M showed unique molecular inclusion behavior in which a central phthalocyanine moves like a "slide door" to capture a guest molecule. This behavior is quite similar to the "induced fit" found in natural enzymes.

研究分野：超分子化学、錯体化学

キーワード：ポルフィリン フタロシアニン ロタキサン 分子機械

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

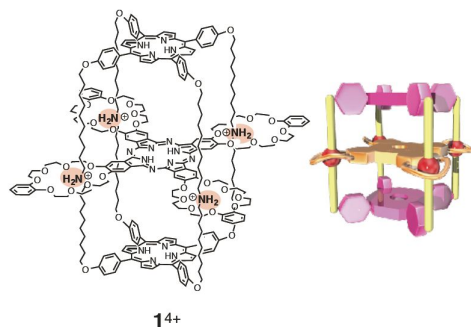
1. 研究開始当初の背景

生体内には化学反応を利用して「仕事」をおこなう分子機械が存在するが、人工分子のコンフォメーション変化を「方向性を持った力学的な仕事」へと変換する研究が、近年行われてきた。例えば、Au(111)表面にアゾベンゼン化合物を用いてSAM膜を形成し、アゾベンゼンの光異性化による分子の伸縮を利用してAu(111)表面において力学的な仕事をする研究が報告されていた。一方、マクロスケールの機械の動きをナノスケールの分子もしくは分子集合体で模倣した「分子機械」は、2016年のノーベル化学賞の受賞につながるなど近年注目を集めてきた。酸・塩基や酸化還元

しかし、分子のダイナミックな構造変化を利用して「方向性を持った仕事」をするシステムは殆ど報告例がなく、その熱力学的なエネルギー収支の整合性の議論も含めて構築原理の整備は極めて不十分であった。

2. 研究の目的

ロタキサンは、環状分子に軸状分子が貫通した構造をもつフレキシブルな超分子であり、酸・塩基や酸化還元、熱などの外部刺激により構造をダイナミックに変化させることができるため、外部刺激応答性分子の基本骨格として利用可能である。本研究では、ロタキサン形成反応を利用して、アルキルアンモニウム鎖で4重に架橋された2つのポルフィリン間に、4つのクラウンエーテルを持つフタロシアニンが4重にインターロックされた構造をもつ多重インターロック型分子組織 1^{4+} を



1^{4+}

Fig. 1 多重インターロック型分子組織 1^{4+} の構造

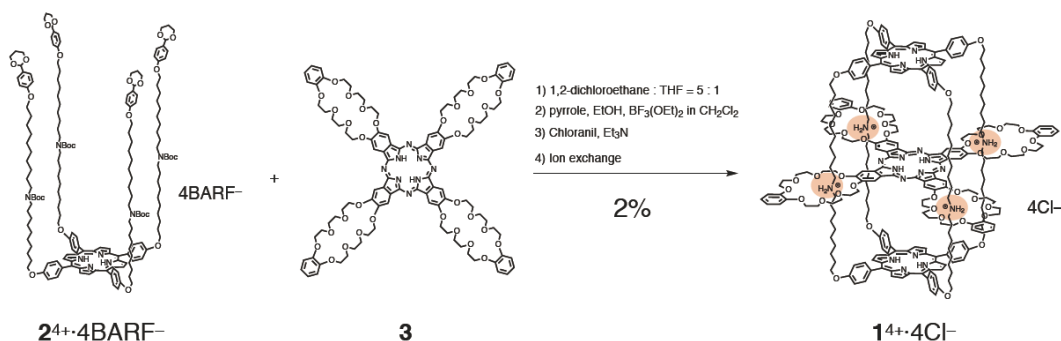
合成し、 1^{4+} の構造的特徴・分子包摂能を活かした新奇的な分子デバイスを構築することを目的とした。特に、(i). 分子包接反応を利用して「ものを持ち上げる」分子リフトの開発、(ii). 分子包接反応を利用して電気伝導度のスイッチングが可能な単一分子素子の開発につなげることを目指して研究を行った。

3. 研究の方法

アルキルアンモニウム鎖で4重に架橋された2つのポルフィリン間に4つのクラウンエーテルを持つフタロシアニンが4重にインターロックされた「多重インターロック型ポルフィリン・フタロシアニン分子組織 1^{4+} 」の合成法を確立するとともに、この分子組織の外部刺激応答性および分子認識能の調査をおこなった。

4. 研究成果

Scheme 1 に示すように、 CH_2Cl_2 中、4本のジアルキルアンモニウム側鎖の末端にアルデヒド基をもつポルフィリン $2^{4+} \cdot 4\text{BARF}^-$ ($\text{BARF}^- = \text{tetrakis}[(3,5\text{-bistrifluoromethyl})\text{phenyl}]\text{borate}$) と4つのクラウンエーテルユニットをもつフタロシアニン **3** を1:1の比で混合することで4重擬ロタキサン型1:1会合体とした後、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 存在下、 2^{4+} 部位のアルキル鎖末端の4つのアルデヒドを4分子のピロールと縮合してポルフィリン環形成をすることで、多重インターロック型分子組織 1^{4+} を構築した。反応後、



Scheme. 1 多重インターロック型分子組織 $1^{4+} \cdot 4\text{Cl}^-$ の合成

アンモニウム部位のカウンターイオンを BARF^- から Cl^- へと交換した後、シリカゲルカラ

ムクロマトグラフィーと再結晶により生成して、単離収率 2% で 1^{4+} を単離した。

2. 多重インターロック型分子組織 1^{4+} の酸・塩基反応による構造変化

ロタキサン構造は、アンモニウムイオンの正電荷とクラウンエーテル環内に並ぶ酸素原子の非対称電子の間の相互作用および、両者の間に生じる水素結合によって安定化されている。そこで、ロタキサンのアンモニウムイオンの中和による、分子組織内でのポルフィリン-フタロシアニン相互作用の変化について検討した。ポルフィリン-フタロシアニンの相互作用が強い CH_2Cl_2 中において、 1^{4+} (2 μM) に対してホスファゼン塩基 (P1-Bu) を添加したところ、スペクトルは 10 当量 (20 μM) の塩基を添加するまで徐々に変化し、 CHCl_3 中のスペクトルに類似したスペクトルへと変化した (Fig. 2)。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定では、塩基の添加によりピロール性の NH プロトンの低磁場シフトが観測された。以上の結果は、 CH_2Cl_2 中において、アンモニウムイオンの脱プロトン化により、 1^{4+} が shrunk 構造から expanded 構造 1 へと変化したと考えられる。Fig. 3 に示すように、アンモニウムイオンの脱プロトン化/プロトン化により、 1^{4+} の分子内会合構造を可逆的にスイッチングできることが分かった。

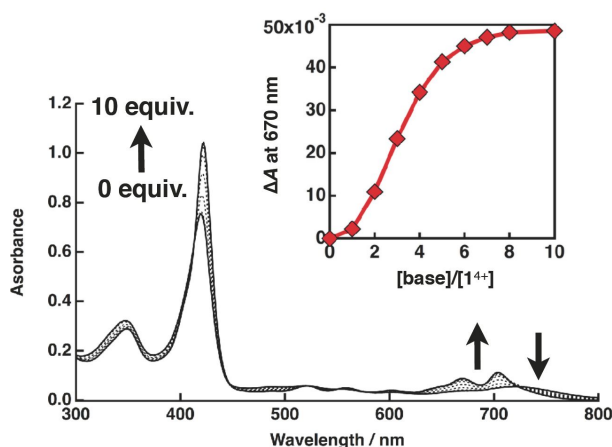


Fig. 2 CH_2Cl_2 中における 1^{4+} の塩基滴定によるスペクトル変化

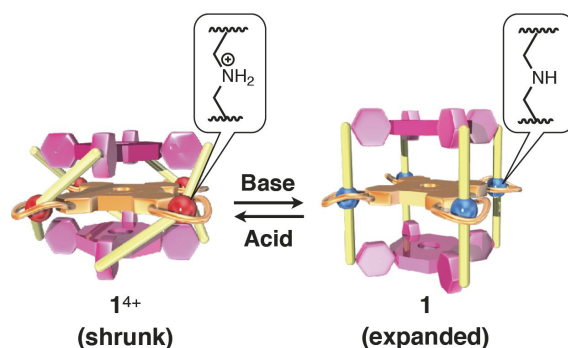


Fig. 3 酸・塩基による 1^{4+} の構造スイッチング

3. 多重インターロック型分子組織 1^{4+} の分子認識

1^{4+} は、アンモニウム基に由来してテトラカチオン性である。また、ポルフィリン-フタロシアニン間に、 π 平面に囲まれた分子包接に適した空間を持つ。そこで、 π 平面性のジアニオンである 5,15-ジフェニル-10,20-ビス(4-スルフォナトフェニル)ポルフィリン [$\text{TPPS}_{2(\text{trans})}$] $^{2-}$ と 1^{4+} の分子組織形成を検討した。

CHCl_3 中、 1^{4+} に [$\text{TPPS}_{2(\text{trans})}$] $^{2-}$ を滴定したところ、UV-Vis スペクトルは等吸収点を通りながら、1 当量の [$\text{TPPS}_{2(\text{trans})}$] $^{2-}$ を添加するまで直線的に変化した (Fig. 4)。さらに [$\text{TPPS}_{2(\text{trans})}$] $^{2-}$ を添加したところ、スペクトルは 0-1

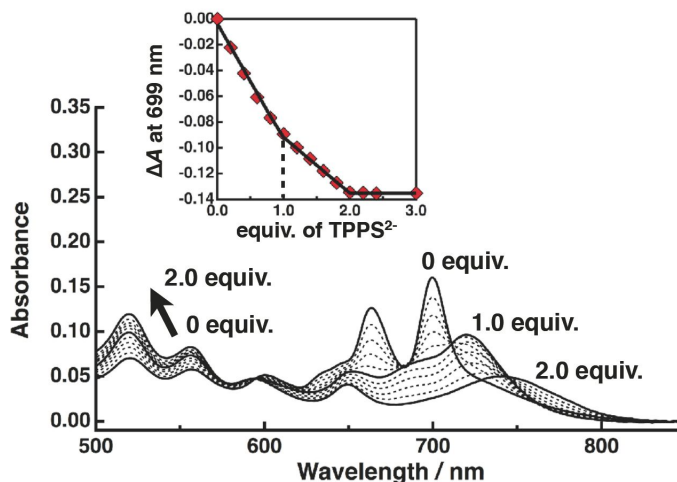


Fig. 4 CHCl_3 中における 1^{4+} の [$\text{TPPS}_{2(\text{trans})}$] $^{2-}$ による滴定結果

当量までの変化とは異なる等吸収点を通りながら、2 当量を添加するまで直線的に変化した。スペクトルは、それ以上の添加に対しては変化しなかった。以上の結果は、 1^{4+} に対して $[\text{TPPS}_2(\text{trans})]^{2-}$ は段階的に会合し、安定な 1:2 会合体を形成したことを示している (Fig. 5)。

この分子認識のユニークな点は、 $[\text{TPPS}_2(\text{trans})]^{2-}$ が 1^{4+} のゲスト包接空間の入り口より大きなサイズを持つ点である。にも関わらず、 1^{4+} は $[\text{TPPS}_2(\text{trans})]^{2-}$ を非常に強く分子認識可能である。リジッドな構造を持つホスト分子のゲスト分子取り込み挙動において、認識できるゲスト分子のサイズは、ホスト分子の入り口のサイズによって規制される。また、ゲスト分子のサイズが、ホストの入り口のサイズに比べて小さい場合、その分子認識は弱いことが多い。この場合、 1^{4+} はロタキサン部位とアルキル側鎖の構造変化により容易に入り口のサイズが変化しうることから、Fig. 6 に示すように、「一旦入り口のサイズが拡大した後、 $[\text{TPPS}_2(\text{trans})]^{2-}$ を取り込んで、閉じる」という「スライドドア」型のダイナミックな構造変化が 1^{4+} の特異な分子認識能の由来であると筆者等は考えている。この分子認識能は、ゲスト分子が柔軟にその構造を変化させることで基質と強く会合するという点において、酵素に見られる「induced-fit 型」分子認識と極めて類似しており、今後、センサーなどの開発に応用できる可能性がある。

以上の通り、本研究では、ポルフィリン 2 分子がフタロシアニン 1 分子をサンドイッチした構造を持つ多重インターロック型分子組織 1^{4+} の効率的な合成法を確立し、 1^{4+} 内で、ポルフィリン-フタロシアニン間の分子内組織構造が酸・塩基により可逆的に転移できることを見出した。また、 1^{4+} が π 平面性アニオンである $[\text{TPPS}_2(\text{trans})]^{2-}$ と安定な 1:2 会合体を形成することを見出した。今後、 1^{4+} の構造変化特性・分子認識能のさらなる調査をおこなう予定である。

また、筆者等は現在、 1^{4+} を用いた分子デバイスの構築に向けて、 1^{4+} を Au(111) 基板上に固定化する方法の開発にも取り組んでいる。この手法を確立した後、デバイスの動作性能についても評価して行く予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

1. “Intramolecular Strong Electronic Coupling in a Discretely H-Aggregated Phthalocyanine Dimer

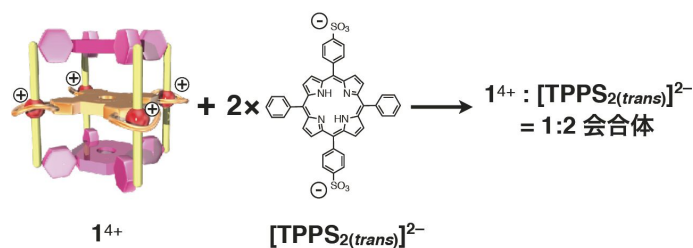


Fig. 5 1^{4+} による $[\text{TPPS}_2(\text{trans})]^{2-}$ の分子認識挙動

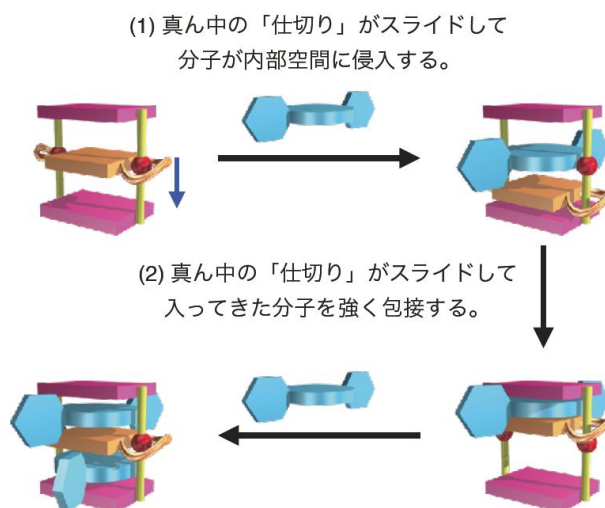


Fig. 6 ロタキサン構造を利用した「スライドドア」型分子認識の概念図

- Connected with a Rigid Linker” Yamada, Y.; Nawate, K.; Maeno, T.; Tanaka, K. *Chem. Commun.*, 54, 8226–8228, **2018**. (査読有り)
2. “Programmable Arrangement of Metal Ions in a Cofacially Stacked Assembly of Porphyrinoids” Mihara, N.; Yamada, Y.; Furukawa, K.; Kato, T.; Tanaka, K. *Dalton Trans.*, 47, 7044–7049, **2018**. (査読有り)
 3. “Dynamic Molecular Invasion into Multiply Interlocked Catenane” Yamada, Y.; Itoh, R.; Ogino, S.; Kato, T.; Tanaka, K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56, 14124–14129, **2017**. (査読有り)
 4. “Electronic Perturbation of Supramolecular Conjugates of Porphyrins and Phthalocyanines” Mihara, N.; Yamada, Y.; Akine, S.; Sugimoto, K.; Tanaka, K. *Chem. Commun.*, 53, 2230–2232, **2017**. (Selected as Inside Back Cover Picture) (査読有り)
 5. “Programmable Arrangement of Heterometal Ions in a Supramolecular Array of Porphyrin and Phthalocyanine” Mihara, N.; Yamada, Y.; Tanaka, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 90, 427–435, **2017**. (Highlighted as Selected Paper) (査読有り)

[学会発表](計19件)

Yasuyuki Yamada, Kentaro Tanaka, “Enhancement of Catalytic Ethane Oxidation Activity of μ -Nitrido-Bridged Iron Porphyrinoid Dimer by Supramolecular Complexation”, 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018), 2018/7/30, Sendai.

山田 泰之, 三原 のぞみ, 森田 健太郎, 高谷 光, 北河 康隆, 井川 和宣, 友岡 克彦, 田中 健太郎, “超分子会合体形成反応を利用した窒素架橋鉄ポルフィリノイド二核錯体型エタン酸化触媒の活性化”, 第16回ホスト・ゲスト・超分子化学シンポジウム, 2018/6/3, 野田.

Yasuyuki Yamada, Nozomi Mihara, Kentaro Morita, Hikaru Takaya, Yasutaka Kitagawa, Kazunobu Igawa, Katsuhiko Tomooka, Kentaro Tanaka, “Supramolecular Activation of an Ethane Oxidation Catalyst Based on a Nitrido-Bridged Iron Porphyrinoid Dimer”, 日本化学会第98春季年会, 2018/3/22, 船橋.

Yasuyuki Yamada, “Supramolecular Enhancement of Catalytic Ethane Oxidation Activity of μ -Nitride-Bridged Iron Porphyrinoid Dimer”, ICPAC2018, 2018/3/7, Siem Reap (Cambodia).

Yasuyuki Yamada, “Supramolecular Activation of Ethane Oxidation Catalyst”, 11th JAPAN-CHINA Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, 2017/10/8, Nagoya.

山田 泰之, 伊藤 涼平, 荻野 沙也佳, 加藤 立久, 田中 健太郎 「ダイナミックな構造変化が可能な多重カテナン型ポルフィリン・フタロシアニン会合体の構築」, 第66回高分子討論会, 2017/9/21, 松山.

Yasuyuki Yamada, Nozomi Mihara, Kentaro Morita, Hikaru Takaya, Yasutaka Kitagawa, Kazunobu Igawa, Katsuhiko Tomooka, Kentaro Tanaka, “Activation of ethane oxidation catalyst based on nitride-bridged porphyrin/phthalocyanine dinuclear iron complex by additionally stacked porphyrin”, 錯体化学会第67討論会, 2017/9/16, 札幌.

Yasuyuki Yamada, Toshio Nishino, Shigehisa Akine, Kunihisa Sugimoto, Koya Shimokawa, Kentaro Tanaka, “Structural Analysis of a Topologically Chiral Ladder [2]Catenane”, ISPAC2017, 2017/6/8, Ho Chi Ming (Vietnam).

山田 泰之, 西野 智雄, 秋根 茂久, 杉本 邦久, 下川 航哉, 田中 健太郎, “非平面グラフ型トポロジカルキラリティーを有するラダー[2]カテナンの構造解析”, 第15回ホスト・ゲスト・超分子化学シンポジウム, 2017/6/4, 草津.

Kentaro Tanaka, Yasuyuki Yamada, Nozomi Mihara, “Supramolecular Metal Arraying in Porphyrin/Phthalocyanine Conjugates for Catalytic Applications”, 231th ECS Meeting, 2016/5/28, New Orleans (USA).

Nozomi Mihara, Yasuyuki Yamada, Kentaro Morita, Kazunobu Igawa, Katsuhiko Tomooka, Kentaro Tanaka, “Oxidation of Light Alkanes by μ -Nitrido Dinuclear Iron Complex Formed in Supramolecular Heterodimer of a Porphyrin and a Phthalocyanine”, 日本化学会第97春季年会, 2017/3/18, 横浜.

Yasuyuki Yamada, “Discrete Cofacial Assemblies of Porphyrin and Phthalocyanine Connected through Flexible Linkages”, SPIRIT international symposium 3, 2017/2/3, Kyoto.

山田 泰之, 縄手 克彦, 前野 智亮, 田中 健太郎, “リジッドなリンカーで連結されたフタロシアニン二量体の酸化還元特性”, 錯体化学会第66討論会, 2016/9/10, 福岡.

Nozomi Mihara, Yasuyuki Yamada, Kazunobu Igawa, Katsuhiko Tomooka, Kentaro Tanaka, “Synthesis and Catalytic Activity of μ -Nitrido-Bridged Dinuclear Iron Complex of Porphyrin/Phthalocyanine Heterodimer”, 錯体化学会第66討論会, 2016/9/11, 福岡.

Yasuyuki Yamada, Toshio Nishino, Shigehisa Akine, Kunihisa Sugimoto, Kentaro Tanaka, “Synthesis of a topologically chiral ladder catenane”, 錯体化学会第 66 討論会, 2016/9/10, 福岡.

Yasuyuki Yamada, Ryohei Itoh, Sayaka Ogino, Tatsuhisa Kato, Kentaro Tanaka, “Switchable Spin-Spin Interaction Inside a Multiply Interlocked Assembly”, ICMM2016, 2016/9/6, Sendai.

Yasuyuki Yamada, “A Multiply Interlocked Assembly of Porphyrin and Phthalocyanine”, ISPAC2016, 2016/8/16, Kuching (Malaysia).

山田 泰之, 伊藤 涼平, 荻野 沙也佳, 加藤 立久, 田中 健太郎「多重カテナン形成とインターカレーションによるポルフィリン・フタロシアニン分子組織の構築」第 14 回ホストゲスト化学シンポジウム、2016/6/4、高知。

Kentaro Tanaka, Yasuyuki Yamada, “Electrochemical Bistability of Porphyrin in Supramolecular Porphyrin/Phthalocyanine Assembly”, 229th ECS Meeting, 2016/6/2, San Diego (USA).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等：

6 . 研究組織

(2)研究協力者

研究協力者氏名：伊藤 亮介、荻野 沙也佳、三原 のぞみ、縄手 克彦、前野 智亮、古川 貢、加藤 立久、秋根 茂久、杉本 邦久、下川 航哉、井川 和宣、友岡 克彦、田中 健太郎

ローマ字氏名：Ryosuke Itoh, Sayaka Ogino, Nozomi Mihara, Katsuhiko Nawate, Tomoaki Maeno, Ko Furukawa, Tatsuhisa Kato, Shigehisa Akine, Kunihisa Sugimoto, Koya Shimokawa, Kazunobu Igawa, Katsuhiko Tomooka, Kentaro Tanaka

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。