

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月6日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13970

研究課題名(和文)光経路の探求：準安定キラル分子集合体の構築

研究課題名(英文) Exploration of photocontrollable pathway complexity

研究代表者

矢貝 史樹 (Yagai, Shiki)

千葉大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80344969

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)：キラルな分子が集合することで現れる超分子キラリティを、光異性化による分子の形状変化を利用して制御することに成功した。超分子キラリティは分子の核形成の機構に敏感に応答することを実験的に実証した。核形成の機構は、温度などの与勾配のある刺激によって分子の集合を制御するよりも、光異性化のように分子レベルでの構造を外部刺激により制御した方がより緻密に制御できることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子が片方にねじれて集合することで生み出されるキラリティー(超分子キラリティー)は、情報記録や表示デバイスまで、幅広い応用が期待される光学現象である。また、地球上のホモキラリティーの謎を解く一つの鍵でもある。本研究では、このキラリティーを光と分子の相互作用を駆使して自在に反転させることに成功した。またそのメカニズムの解明にも成功したため、今後様々な機能性分子を用いて超分子キラリティを反転させることができ、全く新しい情報記録や表示デバイス技術の誕生が期待される。

研究成果の概要(英文)：A supramolecular chirality emerging through the self-assembly of chiral molecules has been controlled by molecular geometry change of photochromic molecules. It has been demonstrated that the supramolecular chirality are very sensitive to the nucleation mechanism of molecules. The nucleation mechanism can be more easily controlled by the direct molecular geometry change of photochromic molecules, rather than the indirect control of molecular self-assembly by temperature control that definitely involves gradient.

研究分野：超分子化学

キーワード：キラリティ アゾベンゼン フォトクロミズム 超分子ポリマー キラル反転 自己組織化 核形成

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

1. 研究開始当初の背景

分子集合体におけるキラリティー（超分子キラリティー）の制御は、超分子科学における最重要研究項目であり、世界中で熾烈な研究競争が繰り広げられている。アキラルな構成分子から攪拌や偶発的な対称性の破れによって超分子キラリティーが生まれる現象は、生命におけるホモキラリティーを探る重要な研究対象である。近年では、不斉炭素を有するホモキラルな機能性分子の自己集合条件（温度・溶媒・濃度）を変化させることで、構築される超分子集合体のキラリティーが反転するという現象も報告されている。例えば Meijer らは、加熱により分子分散させた溶液を急速冷却することで、熱力学的に安定な集合体とは反対のキラリティーを有する準安定集合体が過渡的に形成されることを報告した (*Nature* **2012**, 481, 492)。この系をはじめとする多くの例において、速度論的に形成される準安定集合体は、キラリティー反転を伴って容易に熱力学的に安定な集合体へと変化してしまうため、単離不可能である。従って、集合体からキラルに付随する機能を抽出することはできない。

2. 研究の目的

そこで本研究では、当該研究者が提案する「光経路」(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 2602) の概念を活用し、同一キラル分子からなる超分子キラリティーの完全反転に挑戦した。

3. 研究の方法

当該研究者らが独自に開発した光応答性アゾベンゼン二量体が、分子内フォールディングにより強いねじれを生み出すことに着目し (*J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 18205; *Nat. Commun.* **2015**, 6, 8936)、さらに分子構造を改変することで、光刺激のみによって超分子キラリティーの反転を誘起可能な系が構築できると考えた。このアイデアに基づき分子構造を探索したところ、アゾベンゼン二量体 **1** (図 1a) が超分子キラリティーの完全反転を達成しうる分子であることを見出した。さらに、キラリティー反転現象のメカニズム解明に取り組んだ。

4. 研究成果

図 1 に本研究成果の概要を示した。**1** は、アゾベンゼンの光異性化によって制御された集合経路を経ることで、熱力学的生成物と擬鏡像関係にある超分子集合体形成を与えることが判明した (図 1c)。メチルシクロヘキサンとトルエンの混合溶媒に加熱溶解させたトランス体の **1** (*trans-1*) を冷却することによって、熱力学的に安定な左巻き集合体 (*M*-aggregate) が主生成物として得られることが、 $-/+$ 型の円二色性 (CD) シグナルから示唆された。さらに、*M*-aggregate に対して熱アニール処理を行ったところ、 $-/+$ 型の CD シグナル強度は数倍に増大した。これらのことから、冷却過程では *M*-aggregate を主生成物として与えると同時に、準安定な *P*-aggregate も副生成物として形成されていることが示唆され、二つの集合経路が競争していると考えられる。さらにその集合メカニズムを詳細に検討したところ、**1** は律速段階としての均質核形成を経由して集合を開始し、その後 2 次核形成により自己触媒的に核形成が進行し、繊維状集合体を与えることが明らかとなった。よって複雑な集合経路の原因は、*M* および *P*-aggregate における均質核形成、2 次核形成、そして伸長反応の 3 つの反応が、それぞれ別々の速度で起こるためであることが示唆された。

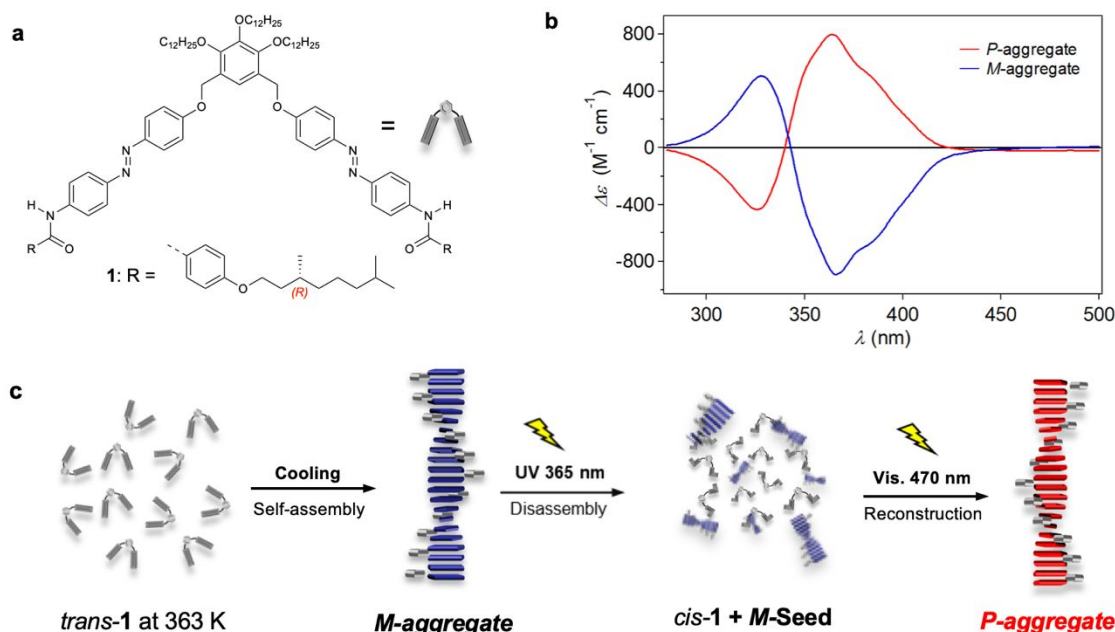


図 1. 研究成果の概要

M-aggregate に対して 365 nm の紫外光を照射すると、屈曲した分子構造を持つシス体の 1 (*cis*-1) へと光異性化し、集合体の分解 (脱会合) が起こった。続いて、得られた溶液に対し 470 nm の可視光を照射することでトランス体の濃度を急激に増加させると、*M*-aggregate とは反対の CD シグナルを与える *P*-aggregate が得られた。

この集合体のキラリティ反転現象のメカニズムを解明するために、様々な条件下での光照射を行なった。その結果、紫外光照射によってわずかに残る *M*-aggregate の断片がキラリティ反転の鍵を握っていることが CD スペクトル測定によって示唆された。すなわち、断片がわずかにあるときは CD シグナルが反転し、一方断片が残らなくなるまで紫外光を照射すると、*M*-aggregate が再び得られることが実験的に再現よく示された。断片の存在は 2 次核形成を誘発するため、*P*-aggregate は 2 次核形成においてよりできやすい会合種であることが示唆された。この条件を整えた上で、紫外光照射と可視光照射、さらに加熱と冷却の 4 つの操作を繰り返すことで、ほぼ 100% 超分子キラリティーを繰り返し反転させることに成功した (図 2)。

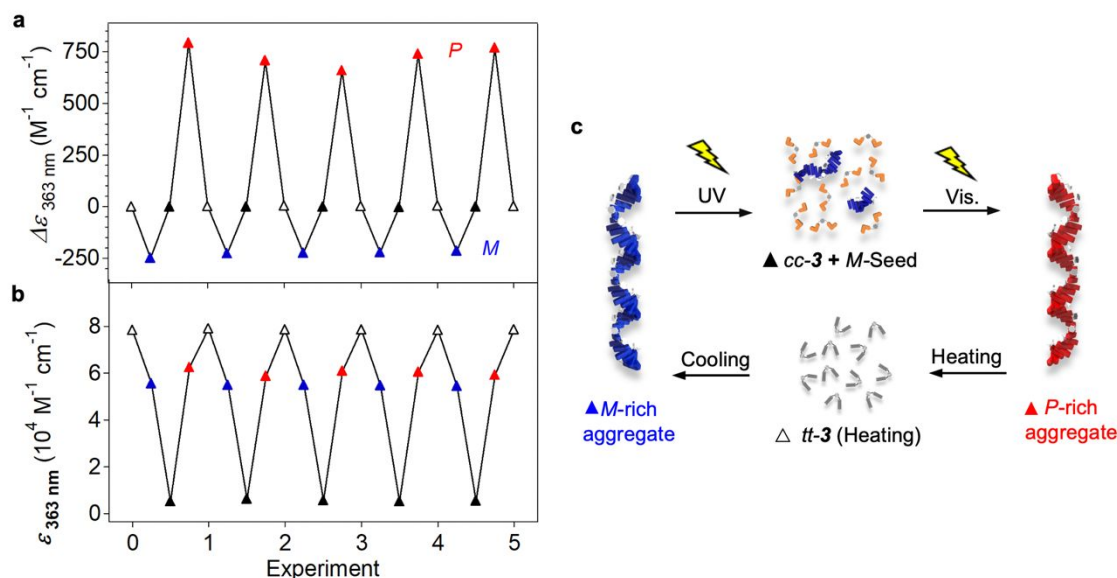


図 2. 光と熱による超分子キラリティーの繰り返し反転操作

以上のように、本研究では、超分子キラリティーの反転現象を、アゾベンゼンの光異性化を用いて効率良く引き起こすことに成功した。現在、上記のメカニズムをさらに確かなものにするための実験ならびにシミュレーションを行っており、それらの結果を踏まえて学術論文として纏め、報告予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 11 件)

- ① 齋藤卓穂、井上大輔、北本雄一、矢貝史樹、光異性化による超分子キラリティーの制御、分子キラリティー研究センター MCRCポスター発表会、千葉大学、2019年5月16日
- ② 矢貝史樹、機能性分子の集積構造制御によるあたらしい有機材料の創出、近畿化学協会機能性色素部会例会、大阪科学技術センター(大阪)、2019年1月22日
- ③ 矢貝史樹、北本雄一、井上大輔、光を利用した核形成プロセス制御による超分子キラリティーの反転、第67回高分子討論会、北海道大学、2018年9月13日
- ④ 北本雄一、井上大輔、矢貝史樹、光による集合経路の制御を利用した超分子キラリティーの反転、“Inversion of Supramolecular Chirality by Photoinduced Pathway Selection in Self-Assembly Process”、シンポジウム モレキュラー・キラリティー、千葉大学、2018

年5月12日

- ⑤ Shiki Yagai, Supramolecular Materials with Exotic Optoelectronic and Structural Properties
Kunming, China. 西南林業大学講演会, 西南林業大学, 昆明, 中国, 2018.5.4
- ⑥ 井上大輔、矢貝史樹、光で開かれる集合経路：超分子キラリテイの反転、第7回CSJ化学フェスタ、タワーホール船堀(東京)、2017年10月17日
- ⑦ Daisuke Inoue, Mitsuaki Yamauchi, Shiki Yagai, Inversion of supramolecular chirality via photo-pathway, IUMRS-ICAM2017, Kyoto University, Kyoto, Japan, 2017.9.1
- ⑧ Daisuke Inoue, Shiki Yagai, Photo-Triggered Inversion of Supramolecular Chirality, Chirality 2017 ISCD-29, Waseda University, Tokyo, Japan, 2017.7.9-12
- ⑨ 井上大輔、山内光陽、唐津孝、矢貝史樹、光異性化で誘起される超分子キラリテイ反転現象、第6回CSJ化学フェスタ、タワーホール船堀(東京)、2016年11月14日
井上大輔、山内光陽、唐津孝、矢貝史樹、光をトリガーとした超分子キラリテイの反転現象、第65回高分子討論会、神奈川大学(横浜)、2016年9月14日
矢貝史樹、井上大輔、山内光陽、唐津孝、光異性化を利用した超分子キラリティー反転現象の探求、日本化学会第96回春季年会、同志社大学(京都)、2016年3月27日

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)
該当なし

〔その他〕

ホームページ等：<http://chem.tf.chiba-u.jp/yagai/index.html>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：該当なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：井上大輔、北本雄一

ローマ字氏名：Daisuke INOUE, Yuichi KITAMOTO

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。