

令和元年6月24日現在

機関番号：13501

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H06720

研究課題名(和文) 2つの空間を有するホスト分子の構築とその構造の歪みを利用したヘテロ分子内包

研究課題名(英文) Construction of host molecule possessing two cavities and selective formation of a heteroleptic complex

研究代表者

矢崎 晃平 (YAZAKI, Kohei)

山梨大学・大学院総合研究部・特任助教

研究者番号：90800813

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、連結した2つのナノ空間を持つホスト分子の構築に取り組み、ゲスト分子同士の相互認識能の発現を目的とした。具体的には、W型トリピリジン配位子とPd(II)イオンとの自己集合により、2つのナノ空間を有するダブルカプセルの構築に成功した。そのダブルカプセルは、水系溶媒中で、ジアマンタン1分子とフェナントレン2分子をヘテロ内包した。また、ダブルカプセルは、フラーレンを内包すると、中央のPdイオンが脱離し、ピーナッツ型分子に構造変換す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

本研究では、2つの空間を有するダブルカプセル分子の構築し、その内部空間には、2つの異なる分子を内包することが明らかになった。これまで国内外で様々な形状のホスト分子が報告され、1つの空間を用いた分子内包が盛んに研究されてきた。それに対して本研究は、2つの空間を有するホスト分子を構築し、非極性分子の内包により生じるホスト分子の歪みを介して、ゲスト分子の大きさの情報を伝達し、2種類のゲスト分子のヘテロ内包を達成した。この現象は、生体内での分子認識に見られるアロステリック効果を、人工分子のダブルカプセルにより達成した。

研究成果の概要(英文)：Design and synthesis of supramolecular nanostructures bearing a single cavity have been widely investigated, because of their unique binding abilities. In this work, we newly designed and synthesized double capsule possessing two isolated cavities upon the complexation of four W-shaped ligands and three Pd(II) ions. The double capsule has two closed spherical cavities (~1 nm in diameter). The double capsule can heteroleptically encapsulate two kinds of medium-sized molecules such as diamantine and phenanthrene through the corporative volume changes of the two cavities. When fullerene C60 was employed as a guest molecule, the double capsule converted to peanut shaped structure through demetallation from the central pyridine rings.

研究分野：有機化学

キーワード：超分子化学 分子カプセル ホストゲスト化学

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

生体内では、たんぱく質により分子認識・捕捉が頻繁に行われている。また、分子の捕捉によりたんぱく質の構造が変化し、その構造変化が伝達し、遠隔部位の分子捕捉能を調節することも可能である。一方で、人工的に合成した分子による非極性分子(炭化水素や芳香族)を認識した、アロステリック効果の実現は困難であった。1 nm 程度の空間を有する人工のホスト分子は、水系溶媒中で疎水効果や π - π 、CH \cdot π 相互作用などの弱い相互作用により、非極性分子を内包する。ところが、既存の構造体は1つの空間しか有していないため、たんぱく質のような構造情報の伝達は不可能であった。そこで研究代表者は、2つの空間を持つホスト分子を構築することができれば、2つの空間を連動したアロステリック効果が発現すると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、連結した2つのナノ空間を持つホスト分子の構築し、ゲスト分子同士の相互認識能の発現を目的とする。これまで生体内での分子認識を模倣して、様々な形状のホスト分子が報告されてきたが、既報のホスト分子は1つの空間しか有していない。それに対して、本研究では2つのナノ空間を持つホスト分子の構築し、様々なゲスト分子を内包することで生じるホスト分子の歪みに起因する分子構造情報の伝達を利用して、アロステリックな分子認識機構の発現を目指した。

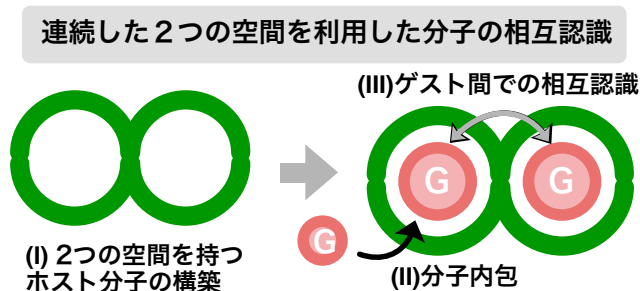


図1 研究の概要

3. 研究の方法

W型配位子の合成: まず、プロモアントラセンを出発原料にして、根岸カップリング反応と鈴木-宮浦カップリング反応を含む6段階の反応で、3つのピリジル基を有するW型配位子を合成した(図2)。MALDI-TOF MS スペクトルは、目的化合物に対応する $m/z = 1386.2$ の分子イオンピークのみが観測された。一方で、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは、芳香族領域(7.0~9.0 ppm)に非常に複雑な多数のシグナルが観測された。これは、W型配位子のピリジン環とアントラセン環およびアントラセン環とベンゼン環の結合の回転が、立体障害により抑制され、10個の立体異性体の混合物として存在することを示している。

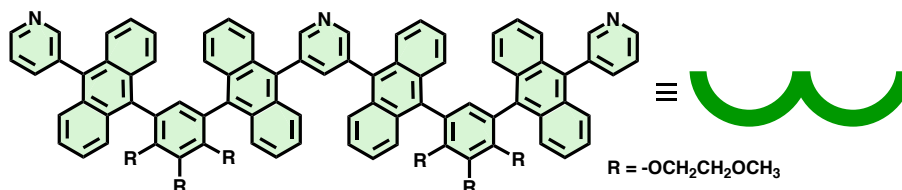


図2 W型配位子の分子設計

分子ダブルカプセルの合成: 次に、合成したW型トリピリジン配位子を用いて2つの空間を有する分子ダブルカプセルを構築した。W型配位子とPd(NO₃)₂をDMSO溶媒中、110 °Cで12時間攪拌することで目的のダブルカプセルを定量的に得た。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは、ピリジン環に由来する5つのシグナルが、8.5~9.4 ppmに低磁場シフトして観測され、ピリジン環とPd(II)イオンの配位結合の形成が示唆された。また、近接した多環芳香族骨格からの遮蔽を受けて、ベンゼン環およびアントラセン環に由来するシグナルが、大きく高磁場シフトして観測された。ESI-TOF MS分析の結果、分子量6231.9の目的物の4価および3価の分子イオンピークが、 $m/z = 1497.2$ および 2016.9に観察され、M₃L₄組成のダブルカプセル構造体の形成が明らかになった。次に、

ダブルカプセルを用いた分子認識を行なった。

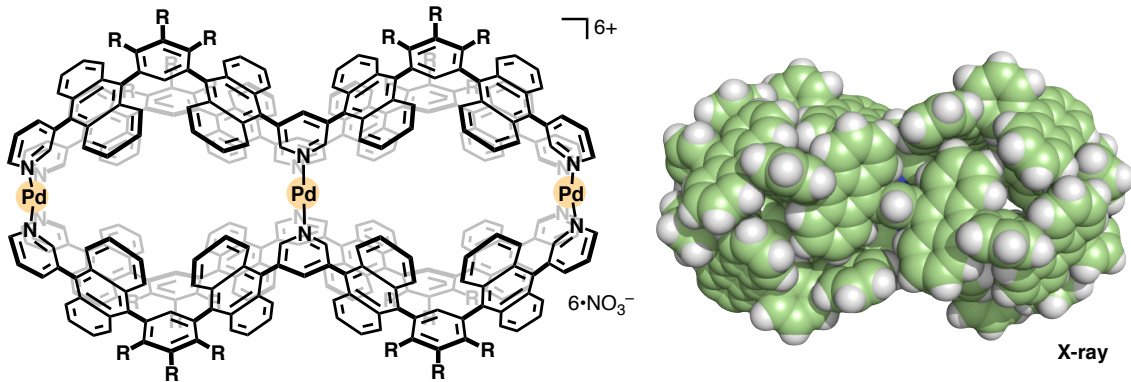


図3 ダブルカプセルの構造

4. 研究成果

(1) ダブルカプセルの分子内包能

研究代表者は、分子ダブルカプセルが2種類の分子をそれぞれの空間に選択的に内包することを明らかにした。ダブルカプセルの水/アセトニトリル混合溶液に、平面分子のフェナントレンと球状分子のジアママンタンを加えた。その結果、ダブルカプセルの一方の空間に2つの平面分子を、もう片方の空間に1つの球状分子を定量的に内包した。そのESI-TOF MS スペクトルでは、異種（ヘテロ）分子の内包体由来する分子イオンピークのみが観測された。分子力場計算によるヘテロ分子内包体の最適化構造の考察から、片方の空間に比較的小さな球状分子が入ることで、その空間サイズが縮小し、これにより他方の空間サイズが拡張され、比較的大きな2つの平面分子が効率的に内包されることが示された。

a) 分子サイズ認識

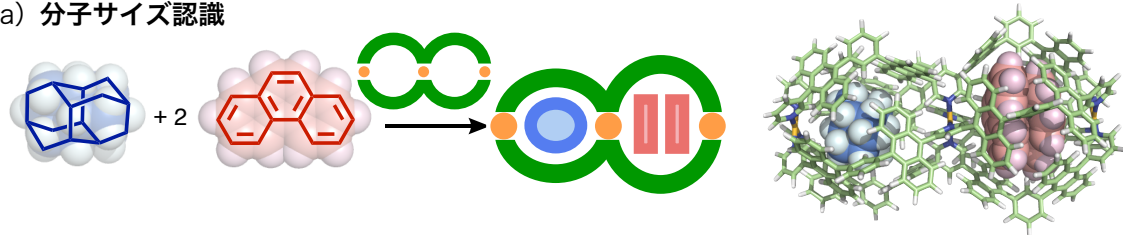


図4 構造情報の伝達によるヘテロ分子内包

(2) 分子ピーナッツの合成

分子ダブルカプセルが巨大な球状分子のフラーレンも内包できることを明らかにした。実際に、それらのDMSO溶液を110度で加熱攪拌したところ、一晩後の溶液色は淡黄色から赤色に変化し、分子ダブルカプセルによるフラーレンC₆₀の内包が示唆された。詳細な¹H-NMRおよびESI-TOF MS スペクトルの解析から、M₃L₄組成のダブルカプセルの中央のPd(II)イオンが脱離し、2つの空間に約1 nmのフラーレンを1分子ずつ内包したM₂L₄(C₆₀)₂組成のナノ構造体の定量的な生成が明らかになった。その計算構造からは、ダンベル状の多環芳香族骨格内に2つの球状の多環芳香族分子が完全に包まれたピーナッツ状分子の形成が示された。また、高次フラーレンC₇₀やSc₃N@C₈₀を内包した場合にも分子ピーナッツを形成することが明らかになった。

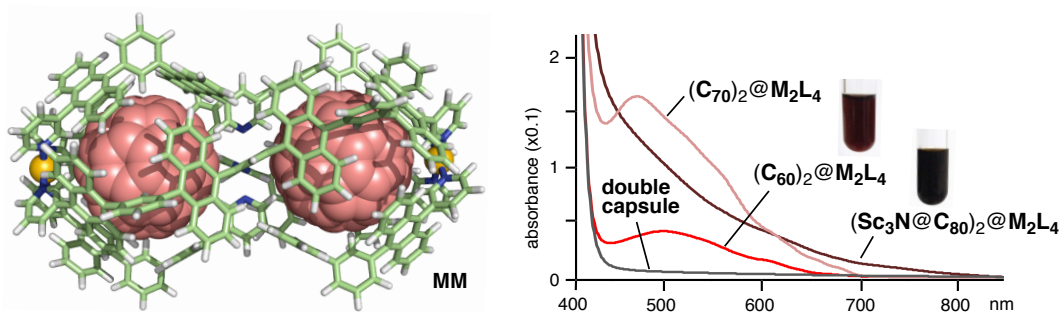


図5 分子ピーナッツの構造とUV-vis スペクトル

以上、本研究では、W型配位子と Pd(II) イオンとの自己集合を利用して、ダブルカプセル錯体を構築した。このダブルカプセルは、水系溶媒中でジアマンタン 1 分子とフェナントレン 2 分子をヘテロ内包した。また、フラーレンを内包することで金属イオンの脱離が起り、ピーナツ型分子に構造変換することが明らかになった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

1. K. Kuroda, K. Yazaki, Y. Tanaka, M. Akita, H. Sakai, T. Hasobe, N. V. Tkachenko, M. Yoshizawa
A Pentacene-based Nanotube Displaying Enriched Electrochemical and Photochemical Activity
Angew. Chem. Int. Ed., **2019**, *58*, 1115-1119. (査読あり)
2. K. Yazaki, L. Catti, M. Yoshizawa
Polyaromatic Molecular Tubes: from Strategic Synthesis to Host Functions
Chem. Commun., **2018**, *54*, 3195-3206. (査読あり)
3. K. Kuroda, M. Otsuki, K. Yazaki, Y. Sei, M. Akita, M. Yoshizawa
Alkylation, Heating, and Doping-Induced Emission Enhancement of a Polyaromatic Tube in the Solid State
Chemistry-An Asian Journal **2018**, *13*, 515-519. (査読あり)

[図書] (計 1 件)

- 1 矢崎晃平・吉沢道人
新しい分子集合体の開発：2 つの空間を持つナノ構造体の合成と性質
月刊マテリアルステージ, **2018**, *18*, 56-61. (査読なし)

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

なし

※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。