

令和 3 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23623

研究課題名(和文) 湾曲した 共役面の自己集合を活用した新規蛍光材料の創製

研究課題名(英文) Construction of novel fluorescent materials based on the self-assembly of curved pi-conjugated surfaces

研究代表者

山科 雅裕 (Yamashina, Masahiro)

東京工業大学・理学院・助教

研究者番号：80847153

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、湾曲可能な反芳香族分子であるノルコロールに着目し、これに化学修飾を施すことで、反芳香族分子で構成された分子ケージを世界で初めて合成した。X線結晶構造解析より、本来平面であるパネル分子は、大きく湾曲した構造を取っていた。理論計算から、分子ケージを構成する反芳香族分子の寄与によって、内部空間が強い反遮蔽空間になっていることが判明した。さらに、内部空間にゲスト分子を内包すると、内包された分子の核磁気共鳴(NMR)シグナルが顕著に低磁場シフトしたことから、分子間での反遮蔽効果を実験的に証明することにも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、湾曲した反芳香族分子と自己集合の手法を利用することで、これまで確認されたことのない「反芳香族壁のナノ空間」を有する分子ケージを構築し、その性質を明らかにすることに成功した。これらの成果は、新しいタイプの分子ケージのコンセプトを提案するだけでなく、反芳香族分子との相互作用など、未解明の部分が多い反芳香族分子の性質を解き明かす重要な手段の一つになることが期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we could demonstrate the construction of an antiaromatic-walled nanospace within a self-assembled cage composed of four metal ions with six identical antiaromatic walls. Although norcorrole has flat structure, each norcorrole wall displays a 165.4° bend inwards. Calculations indicate that the magnetic effects of the antiaromatic moieties surrounding this nanospace reinforce each other. This prediction is confirmed by ¹H nuclear magnetic resonance (NMR) signals of bound guest molecules, which are observed at chemical shift values of up to 24 parts per million (ppm), owing to the combined antiaromatic deshielding effect of the surrounding rings.

研究分野：超分子化学

キーワード：分子内包 湾曲した 共役系 ホスト-ゲスト ケージ分子

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

内部に空間を有する分子 (ホスト分子) に取り込まれた (内包された) ゲスト分子は、内部空間を形成する「壁」の性質に応じた特異機能性 (異常な反応性や物性など) を発現することが知られている。1990年代に自己集合を活用したかご状の分子ケージが初めて報告されて以降、多くの研究グループによって、様々な形状のかご状・カプセル状のホスト分子が開発されてきた。従来のホスト分子は、ベンゼンやアントラセンなどの芳香族分子を基盤にしているため、その内部空間は「芳香族壁のナノ空間」と定義できる (図 1a)。このナノ空間の最大の特徴は、壁面からの誘起磁場による遮蔽効果により、ゲスト分子の核磁気共鳴 (NMR) シグナルが内包前後で高磁場シフトすることである。一方で、芳香族分子と正反対の性質をもつ反芳香族分子で構築された「反芳香族壁のナノ空間」では、逆方向の誘起磁場により、正反対の NMR 挙動 (反遮蔽効果) を発現することが予想される。しかしながら、反芳香族分子が極めて不安定な分子であるため、反芳香族分子を基盤にしたホスト分子やナノ空間 (図 1b) の性質は、超分子化学の歴史を俯瞰しても、全く明らかにされていなかった。

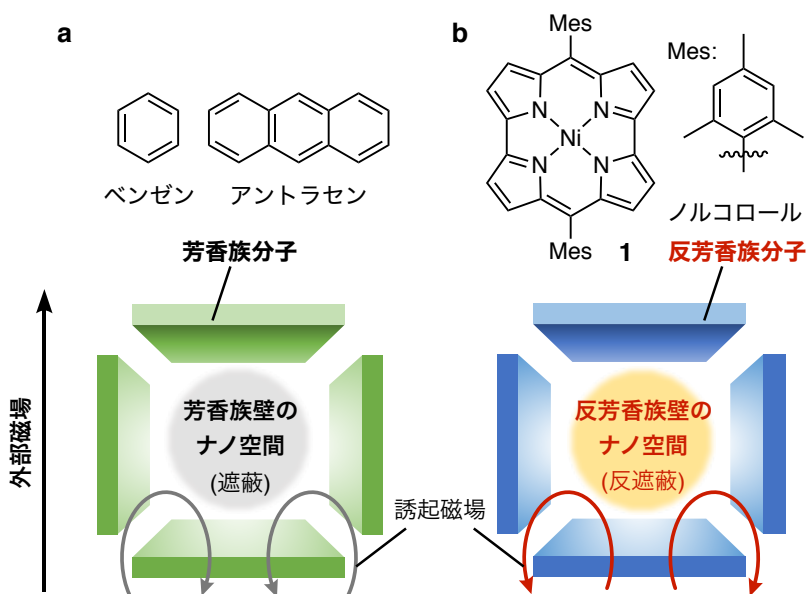


図 1. (a) 代表的な芳香族分子の化学構造と、「芳香族壁のナノ空間」の概略図 (b) ノルコロール 1 の化学構造と、「反芳香族壁のナノ空間」の概略図

2. 研究の目的

「反芳香族壁のナノ空間」を構築するにあたり、反芳香族分子であるノルコロール 1 (図 1b) に着目した。ノルコロールには①室温で安定、②強い反芳香族性、③化学修飾可能といった化学的特徴がある。本研究では、ノルコロールを化学修飾した分子を合成し、「動的共有結合の自己集合」の手法を活用することで、反芳香族分子で構築された分子ケージの構築を行うとともに、空間性質や分子間での反遮蔽効果など、これまで不明だった「反芳香族壁のナノ空間」の性質を解明することを目指した。

3. 研究の方法

まず、「動的共有結合の自己集合」の手法を利用するために、ノルコロール骨格に2つのアニリン部位を導入した分子 **2** を合成した (図 2 左)。続いて、合成した分子 **2** (6 当量) とホルミルピリジン **4** (図 2 左、12 当量)、Fe イオン (4 当量) をアセトニトリル中に混ぜることで、ビスイミノピリジル配位子 **2'** (図 2 中央) の形成を介して、定量的に M_4L_6 型の分子ケージ **3** を得ることに成功した (図 2 右)。分子ケージ **3** の構造は、 ^1H NMR (プロトン核磁気共鳴装置) および ESI-TOF MS (飛行時間型 質量分析装置) 分析で確認した。また、最終的なケージ構造は、単結晶 X 線結晶構造解析により決定した。

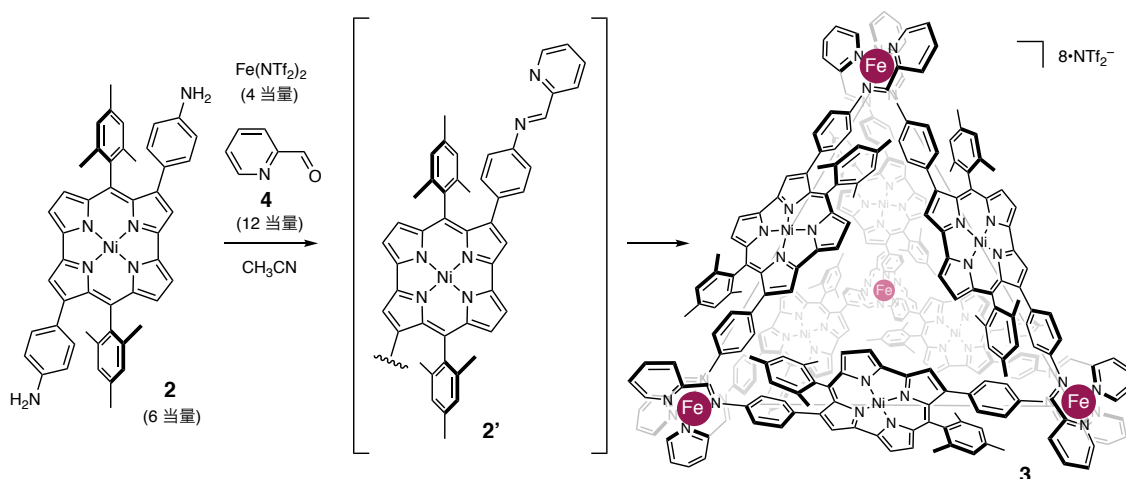


図 2. 反芳香族壁のナノ空間を有する分子ケージ **3** の合成

4. 研究成果

(1) ケージの構造解析

単結晶 X 線結晶構造解析の結果、分子ケージ **3** は予想通り、正四面体状構造を形成しており、直径約 1 ナノメートル、体積 $1,150 \text{ \AA}^3$ という比較的大きな内部空間を有していることが判明した。このとき、各ノルコロールパネルは湾曲した構造を形成していた。

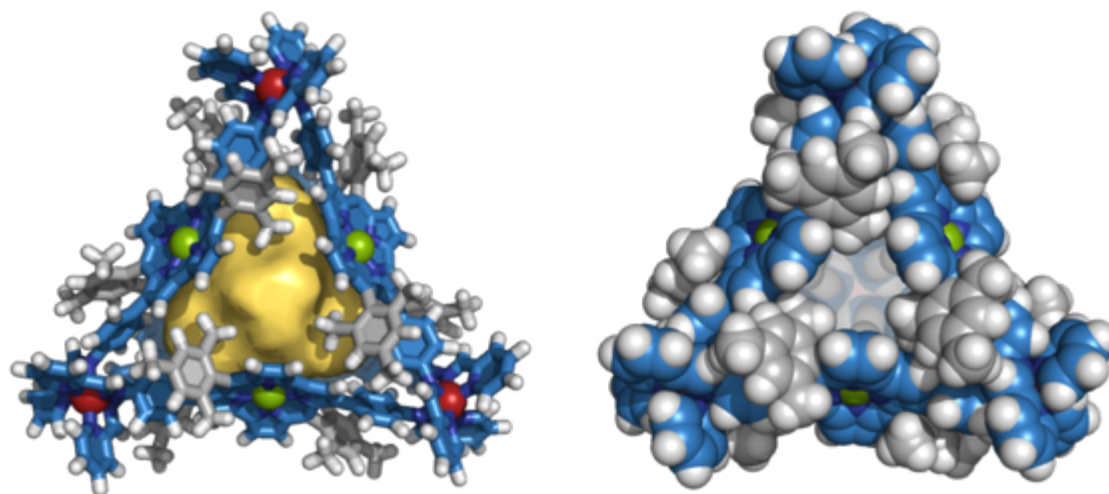


図 3. 分子ケージ **3** の X 線結晶構造解析結果。左: stick モデル (黄色は内部空間を示す)、右: CPK モデル

(2) 反芳香族の壁に覆われた内部空間の性質解明

続いて、理論計算により、内部空間の反芳香族性を評価した。今回の研究では、遮蔽（芳香族性）と反遮蔽（反芳香族性）の性質を定量的に評価できる NICS 計算を利用した。まず、分子ケージ **3** の断面を計算し、空間内の反芳香族性を評価した。その結果、モデル分子 **3'** では分子近傍にのみ反遮蔽領域が存在するのに対し（図 4a 左）、分子ケージ **3** では空間全体に反遮蔽の寄与が広がっていることが判明した（図 4a 右）。これは、分子ケージを構成する 6 個の反芳香族分子が協同的に働いた結果であり、空間全体を計算した結果からも裏付けられる（図 3b）。このことから、分子ケージ **3** の内部空間は「反遮蔽空間」であり、高い反遮蔽値が空間全体で維持されていることがわかった。

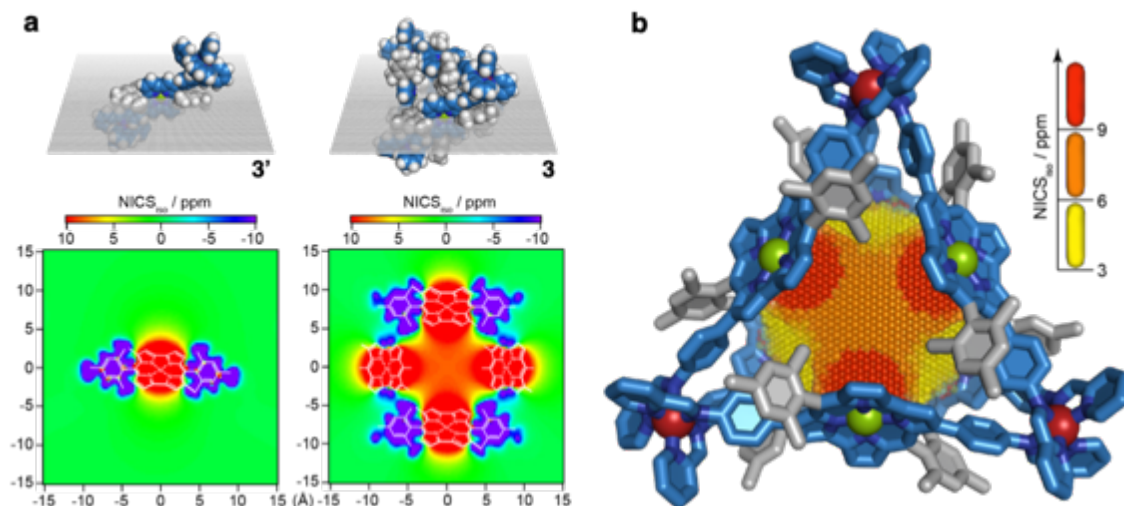


図 4. (a) 断面の NICS 計算結果（赤色：反遮蔽領域、青色：遮蔽領域）。左：モデル分子 **3'**、右：分子ケージ **3** (b) 空間の NICS 計算結果（黄<橙<赤の順で反芳香族性が強くなる）

(3) 分子間における反遮蔽効果の実験的証明

「反芳香族壁のナノ空間」がゲスト分子に及ぼす影響を明らかにするため、分子内包実験を行った。まず、多環芳香族分子であるコロネン **5**（図 5a 左）と分子ケージ **3** をアセトニトリル中で混合したところ、60%の収率で 2 分子のコロネン **5** が分子ケージ **3** に内包された（図 5a 右）。NMR 測定では、内包されたコロネンのシグナルは 17 ppm に出現し、通常の溶液状態と比較して低磁場方向に +8 ppm もシフトすることが判明した（図 5c）。同様に、他の 6 種類の多環芳香族分子の内包にも成功し、いずれも内包後の NMR シグナルは低磁場領域に出現した（図 5b）。最も強いシフトを示したのがカーボンナノベルト **6**（図 5b 左下）を取り込んだ場合であり、24 ppm (+15 ppm のシフト) に内包された分子の NMR シグナルが現れた（図 5d）。前述の通り、従来の芳香族分子で構築された分子ケージ内では、ゲスト分子の NMR シグナルは高磁場方向にシフトする。したがってこの現象は、ゲスト分子が壁面から強い反遮蔽効果を受けた結果といえる。これにより、「反芳香族壁のナノ空間」が「芳香族壁のナノ空間」とは正反対の挙動を示すことを、実験的に証明することに成功した。

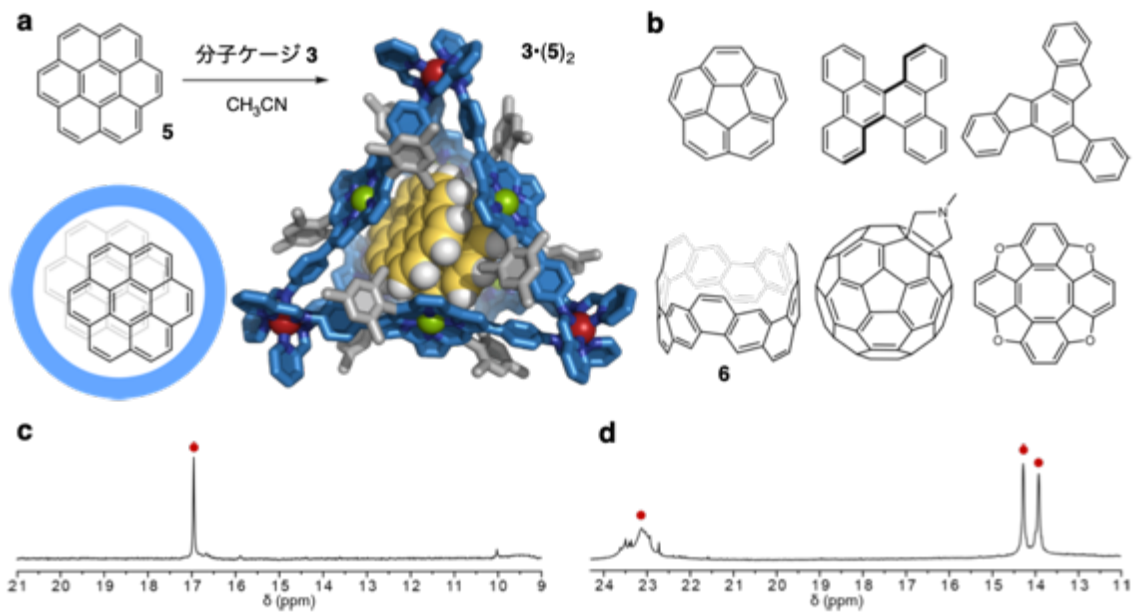


図5. (a) 分子ケージ3へのコロネン5の内包 (b) 内包可能なゲスト分子の構造 (c) コロネン5のNMRシグナル (d) カーボンナノベルト6のNMRシグナル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Tsutsui Takahiro, Kusaba Shunsuke, Yamashina Masahiro, Akita Munetaka, Yoshizawa Michito | 4. 巻 25 |
| 2. 論文標題 Open versus Closed Polyaromatic Nanocavity: Enhanced Host Abilities toward Large Dyes and Pigments | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry A European Journal | 6. 最初と最後の頁 4320 ~ 4324 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201806409 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|------------------------|
| 1. 著者名 Yamashina Masahiro, Tsutsui Takahiro, Sei Yoshihisa, Akita Munetaka, Yoshizawa Michito | 4. 巻 5 |
| 2. 論文標題 A polyaromatic receptor with high androgen affinity | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Science Advances | 6. 最初と最後の頁 eaav3179 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.aav3179 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 Yamashina Masahiro, Tanaka Yuya, Lavendomme Roy, Ronson Tanya K., Pittelkow Michael, Nitschke Jonathan R. | 4. 巻 574 |
| 2. 論文標題 An antiaromatic-walled nanospace | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Nature | 6. 最初と最後の頁 511 ~ 515 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41586-019-1661-x | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 Masahiro Yamashina, Jonathan R. Nitschke |
| 2. 発表標題 Development of a Coordination Cage with an Antiaromatic Nanospace |
| 3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

ナノサイズの「異空間」をもつ新物質
<https://www.titech.ac.jp/news/2019/045521.html>
性ホルモンの男女を見分ける分子カプセル
<https://www.titech.ac.jp/news/2019/044169.html>

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|