

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655125

研究課題名(和文) 巨大な環構造の光開閉機能を持つフォトクロミックナノリングの創成

研究課題名(英文) Synthesis of a Photochromic Nano Ring Capable of Changing Its Macrocyclic Structure in Response to the Light

研究代表者

津田 明彦 (Tsuda, Akihiko)

神戸大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20359657

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、分子フォトナノテクノロジーへの研究展開を視野に入れて、これまでにまったく例のない斬新なアイデアと分子デザインに基づいた光応答性分子の開発を企てた。巨大な環状オリゴピロールにアゾベンゼンを組み込むことによって、光に応答して巨大な環構造を変形させることができるフォトクロミックナノリングの開発を行った。様々な環サイズのナノリングの合成に成功し、ピロール4個とアゾベンゼン1個からなるAz4Pが、比較的高い効率で、光異性化を示すことを見出した。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we have demonstrated syntheses of new photochromic molecules, based on the unprecedented novel idea and molecular design, with an objective for developments of molecular photo-nanotechnology. We have synthesized nanoscale photochromic rings, which can change their molecular conformations in response to the light, through attachments of azobenzene components into cyclic oligopyrroles. We have successfully isolated the cyclic oligopyrroles, and found that the macrocycle, composed of one azobenzene and four pyrrole units, shows the photoisomerization with higher efficiency.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能物性科学

キーワード：ナノリング 超分子 フォトクロミズム 大環状オリゴピロール

1. 研究開始当初の背景

分子をナノ単位で操作して“機能化”を導く「分子マシンのナノサイエンス」は、次世代のナノテクノロジーの技術革新の中心的役割を担うことが期待されている。分子の構造や性質をあたかも機械のように操作するためには、スイッチの ON-OFF 機能のように、分子が可逆的な物理的刺激応答性を有することが望まれる。これまでに報告されている化学的な分子認識をトリガーとする分子の構造/機能変換は、極めて厳しい条件規制の存在や、反応時間による応答遅延の問題、可逆性の確保の難しさ、などから必ずしも現実指向とは言えない。したがって物理的な刺激により、必要な時、必要な場所で、任意に物質の情報・機能変換ができてこそより大きな利用価値が生まれると予想される。そのような背景において、光によって大きな構造変化と同時に色変化を伴うフォトクロミック分子誘導体が開発されてきた。しかし、その種類は数少ない。

フォトクロミズムを示す分子は、フルギド類、ジアリールエテン類、スピロピラン類、スピロオキサジン類などを主として発展してきたが、いずれも結合の開閉による現象である。例えば、ジアリールエテンのフォトクロミズムでは、ヘキサトリエンとシクロヘキサジエンの間を Woodward- Hoffmann 則に従って反応が進行することが知られている。フォトクロミック分子の例が非常に限られてきた理由の一つとして、その新規合成が、長い合成ステップを経た後に Yes か No を突きつけられる極めてリスクの高い挑戦であり、多大な合成努力の末に運が試される課題であるためと考えられる。

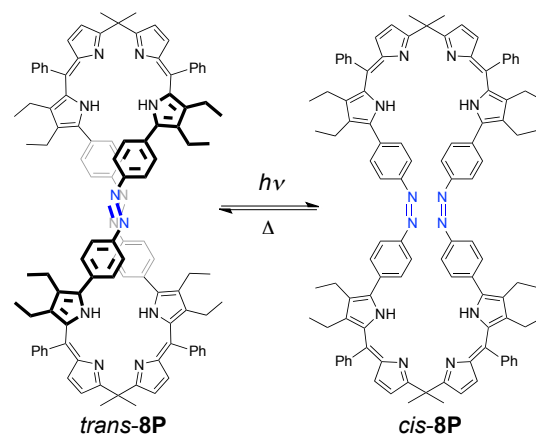
2. 研究の目的

本研究課題では、分子フォトナノテクノロジーへの研究展開を視野に入れて、これまでにまったく例のない斬新なアイデアと分子デザインに基づいた光応答性分子の開発を企てた。具体的には、光に応答して巨大な環状構造を開閉することができるフォトクロミックナノリングの開発を行った。分子の構造変化を直接視覚情報として得るために、光応答性分子が光異性化によりフォトクロミズムを与えるような分子をデザインした。アゾベンゼンの光異性化に連動して、オリゴピロールの π 共役構造を大きく変化させることによって光吸収帯の変化を誘導し、フォトクロミズムが生じることを期待した。

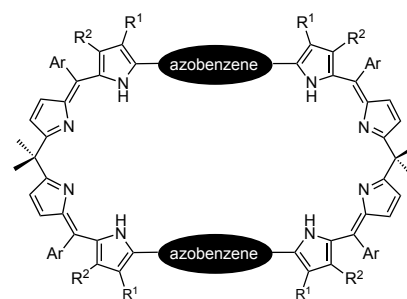
3. 研究の方法

多段階のステップを経て、Scheme 1 に示すようなアゾベンゼンユニットユニットを組み込んだ環状 π 共役ピロールを合成し、照射による異性化反応を調査した。光異性化反応の効率から判断して、ピロールの置換基や光異性化ユニット部位の修正を行い、フォトクロミックナノリングの開発を行った

(Scheme 2)。



Scheme 1



	Azobenzene	R ¹	R ²	Ar
<i>p</i> -Az8P		ethyl	ethyl	
<i>p</i> -Az8P _i		isobutyl	methyl	
<i>p</i> -Az8P _{mp}		ethyl	ethyl	
<i>p</i> -Az8P _m		ethyl	ethyl	
<i>m</i> -Az8P		ethyl	ethyl	

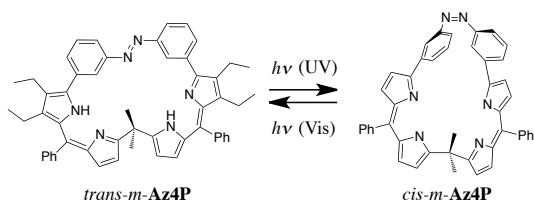
Scheme 2

光異性化前後の構造は、単結晶 X-線構造解析により調査し、一方、溶液中におけるそれらの動的な構造変化は ¹H NMR や吸収スペクトル、および DFT 計算などによって明らかにした。加えて、それらの金属錯体の合成を検討し、構造解析を行った。

4. 研究成果

(1) Scheme 2 に示す種々の巨大環状オリゴピロールの合成に成功し、その光異性化挙動を調査したところ、*m*-Az8P がわずかな光異性化反応 (*trans* : *cis* = 96 : 4) を引き起こすことがわかった。そこで環サイズの異なる *m*-Az4P, *m*-Az8P, *m*-Az12P の光異性化挙動を調査したところ、それぞれの光異性化率が 40%, 9%, 0% という結果になった。環サイズ

が大きくなるほど異性化が困難となることがわかった。そこで、最も大きな異性化率を示した *m*-Az4P についてその構造と光異性化挙動を詳しく調査した (Scheme 3)。



Scheme 3

単離した *m*-Az4P から単結晶を作製し、X線結晶構造解析を行ったところ、*trans*-*m*-Az4P は、わずかに V 字型に折れ曲がった構造をとっていることがわかった (Figure 1)。光照射前後の吸収スペクトル変化を測定すると、アゾベンゼンユニットの 300–500 nm の吸収帯だけでなく、色素骨格の 500–600 nm の吸収帯にも変化が生じており、環全体の π -共役構造に変化が現れていることが予想できた。この光反応は可逆であり、420 nm 以上の可視光照射を行うと、逆の *cis* から *trans* への異性化を引き起こすことができ、それは化合物を分解させることなく何度も繰り返すことができた。

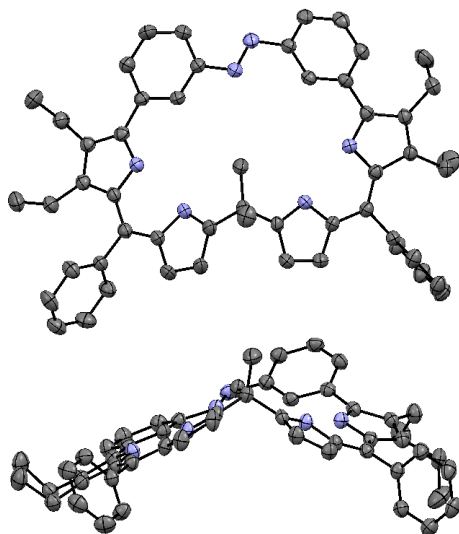


Figure 1. *trans*-*m*-Az4P の X-結晶構造

光照射前後の *m*-Az4P における NMR スペクトルを測定し、その構造変化を追跡したところ、光照射前には 1 本のピークであった *gem*-ジメチル基のピークが、光照射後に 2 本のピークに分裂する現象を確認できた。量子計算による構造最適化を行った結果、*cis*-*m*-Az4P の構造は、アゾベンゼンユニットが異性化することで *trans*-*m*-Az4P に比べてさらに大きな V 字型の折れ曲がり構造を持つことが予想された。すなわち、*cis*-*m*-Az4P には *trans*-体と比較してより大きな立体的ひずみが生じていると考えられる。この結果か

ら、*trans*-体において *gem*-ジメチル基の 2 つのメチル基は、NMR のタイムスケールにおいて環構造内で自由回転しているために等価として現れ、大きく折れ曲がった *cis*-体においては、その回転が立体的な束縛を受けて 2 つのメチル基が、環に対して内側と外側を向くことによって異なったケミカルシフトを与えたと推測できる。この分子で見られた *trans*-*cis* 光異性化によるこのような環構造の屈曲運動および置換基の回転制御は、金属錯体の形成やゲスト認識、さらにはそれを触媒とする反応などの光制御への利用に向けて極めて興味深い機能である。

(2) 上記結果を踏まえ、光異性化効率をさらに向上させるために、光異性化ユニットの構造修飾および変更を行った。アゾベンゼンユニットからオリゴピロール部位へのエネルギー異動を抑えるために、それらの間にエチレンスペーサーを挿入したオクタピロール、電子求引性のフッ素原子を置換したアゾベンゼンユニットやジアリールエテンユニットを組み込んだオクタピロールの合成にも成功した。それらの新規フォトクロミックナノリングを用い、今後さらなる研究の発展が見込まれる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 5 件)

① 福島 智美、酒田 陽子、津田 明彦、ジピリノンを経典とした新規光応答性分子の開発、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 28-30 日、名古屋大学東山キャンパス

② 酒田陽子、津田明彦、極性変換を誘起する新規光応答性分子システムの創製、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 28-30 日、名古屋大学東山キャンパス

③ 中村 大地、酒田 陽子、瀬恒 潤一郎、津田 明彦、ねじれたマクロサイクル骨格を有する光駆動型分子マシンの開発、第 24 回基礎有機化学討論会、2013 年 9 月 5-7 日、学習院大学目白キャンパス

④ Akihiko Tsuda、Spectroscopic visualizations of helical alignment of nanofibers in solutions, Symmetry Festival、2014 年 8 月 2-7 日、Delft, Netherland

⑤ 中村 大地、酒田 陽子、瀬恒 潤一郎・津田 明彦、大環状オクタピロール骨格を持つフォトクロミックナノリングの開発、日本化学会第 93 春季年会、2012 年 3 月 22-25 日、立命館大学びわこ・くさつキャンパス

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www2.kobe-u.ac.jp/~akihiko/Welcome.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

津田 明彦 (TSUDA, Akihiko)
神戸大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号：20359657

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：