

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：14501

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2012～2013

課題番号：24850012

研究課題名(和文) 光異性化分子を組み込んだ光駆動型動的分子認識システムの構築

研究課題名(英文) Construction of Light-Triggered Molecular Recognition System Using Macrocyclic Host Molecule Bearing Photo-Responsive Moiety

研究代表者

酒田 陽子 (Sakata, Yoko)

神戸大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：70630630

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円、(間接経費) 690,000円

研究成果の概要(和文)：新規な動的分子認識システムの構築を目指し、オリゴピロール骨格に光異性化部位を組み込んだ大環状分子群の合成に取り組んだ結果、アゾベンゼンに対するオリゴピロールの置換位置やスペーサーの種類により、大きく異性化率が変化することを見出し、環状分子を用いた光応答性システムの基盤を確立した。また、環状ホスト分子の自己組織化による高次集積化にも取り組み、自己集合型金属錯体を階層的に集合化する新規な方法論を見出した。

研究成果の概要(英文)：This study aimed at construction of photo-responsive molecular recognition system using macrocyclic host molecules consisting of oligopyrrole and azobenzene units. Kinds of macrocyclic host molecules were synthesized and it was revealed that the photo-isomerization ratio of the macrocycles was highly depends on the substitution position as well as the kind of spacer between azobenzene and pyrrole units. These results open the way to the development of a new light-triggered supramolecular recognition system based on macrocyclic host. We also developed the methodology for hierarchical organization of macrocyclic host molecule which was prepared through self-assembly of metal ions and organic ligands.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：光異性化部位 大環状分子 アゾベンゼン 光応答性分子 ピロール 階層的自己組織化

1. 研究開始当初の背景

分子レベルの動きを精密に制御可能な分子マシンの構築は、ボトムアップによる機能創成を達成する上で、重要な課題の一つである。特に、化学的もしくは物理的な刺激によってある特定の機能の変換が可能となれば、望みのアウトプットを望みのタイミングで発現出来ることから、より精密なシステムを構築出来ると期待される。中でも、光照射により色や結合様式が変化する光異性化分子は、系中に付加物を添加せずに、物理的な刺激で反応を任意に進行させることが出来るため、種々の分子システムの機能の ON/OFF を司る分子ユニットとして広く利用されてきた。

2. 研究の目的

(1)本研究では、ゲスト分子認識能を有する巨大環状ホスト分子に、光によって色や結合様式が可逆的に変化する光異性化分子を導入する事で、光照射に伴う環構造のねじれの開閉と同期した新規分子認識システムの創成を目的とした。具体的には、環状 π 共役オリゴピロールに光異性化ユニットとしてアゾベンゼンを組み込んだ、大環状分子を合成し、その光応答性を探索することを目的とした。

(2)上述したような内部に分子認識可能な空間を持つホスト分子を階層的に集積化する事ができれば、ホストゲスト複合体間の近接に伴う協同的な機能発現が期待されるが、このような方法論の開拓は未だ十分とは言えない。本研究では、上記研究とは異なるアプローチとして、ナノメートルスケールの分子認識場を有する自己集合型金属錯体を水溶液中で疎溶媒効果により高次集積することが可能であるかを検討する事で、これまでに数多く報告されている配位結合を駆動力として形成された自己集合型金属錯体を階層的に集積化する新たな方法論の開拓を目指した。

3. 研究の方法

(1)光応答性大環状分子システムを構築する上では、これらの分子の合成および光応答性を探索する必要がある。合成においては、アゾベンゼンユニットとビピロールユニットを別々に合成し、塩化メチレン中で反応することにより、環状化合物を得ることとした。これらのユニットに修飾改変を行うことで、空間サイズや柔軟性、 π 共役長の異なる環状ホスト化合物が系統的に得られると期待されるため、種々の骨格を有する環状分子を合成し、NMR スペクトル、X 線結晶構造解析などを用いて環状ホスト分子そのものの光応答性やこれに伴うコンフォメーション変化について追跡を行った。

(2)これまでに様々な自己集合型金属錯体の構築が報告されており、これらの特異な内部

空間を利用する事で分子を配列もしくは反応させることができ、それらは新たな機能発現場として利用されて来た。一方で、両親媒性分子は、水中において疎溶媒効果により二重膜シート構造やベシクルなどのメゾスケールの構造体を形成することが知られている。本研究では、このような疎溶媒効果により分子が高次に集合する過程を利用する事で、自己集合型金属錯体の階層的な集合化を目指した。具体的には、ジピリジルベンゼンの側鎖に水溶性のトリエチレングリコール鎖と疎水性のオクチル鎖を導入した配位子と $[\text{Pd}(\text{en})]^{2+}$ (en = ethylenediamine)により形成される最も単純な自己集合型環状錯体の水中における自己組織化挙動を探索することにより、環状錯体はその構造を維持したまま高次集積化が可能であるかを追跡し、本戦略が妥当であるかどうかを検討した。

4. 研究成果

(1)アゾベンゼン誘導体とビピロール誘導体をそれぞれ別々に合成し、これらを塩化メチレン中混合し、縮合反応および続く DDQ による酸化を行う事で、環状分子 **1** を合成することに成功した。X 線結晶構造解析によりこの分子は、過去に報告されている環状オクタピロールと同様な、八の字型の構造体をとっていることが明らかとなった。しかしながら、これを様々な有機溶媒に溶解し、アゾベンゼンの π - π^* の吸収領域を含む様々な波長の光を照射した結果、アゾベンゼン部位のトランスからシスへの光異性化は全く進行しなかった。この原因として、オリゴピロール部位が光誘起電子移動のアクセプターとなっていることが示唆された。そこで、このような電子移動を抑制することを目的とし、アゾベンゼン部位とオリゴピロール部位間にエチレンスパーサーを導入した新たな環状分子 **2** をデザインした。環状分子 **2** もアゾベンゼン誘導体とビピロール部位から合成可能であるが、アゾベンゼン部位の合成は、4-ヨードアニリンを出発原料とし、菌頭カップリングによるピロール部位の導入、アルキン部位の水素付加、続くアニリン部位の酸化等の多段階反応を経て合成を行った。その結果、環状分子 **2** のトランス体からシス体への光異性化率は 33% と向上した。また、この化合物群は、アゾベンゼン部位を二カ所に導入していることから、*trans-trans* 体、*trans-cis* 体、*cis-cis* 体の三種類の異性体が存在すると考えられるが、異性化率を考慮すると、統計的にはこれらは、45 : 44 : 11 の比で生成するはずである。しかしながら、光定常状態においてこれらはそれぞれ 51 : 32 : 17 の比で生成し、*trans-cis* 体よりも対称性の高い *cis-cis* 体の方が若干ながら構造的な安定化を受けている事が示唆された。また、アゾベンゼンのメタ位でピロール部位を連結することで、パラ置換体よりも異性化率が向上することを示唆する結果も得られており、このような環状分

子を用いて新たな光応答性システムを構築する上での合理的な分子の設計指針が得られ、研究の基盤を築く事が出来た。

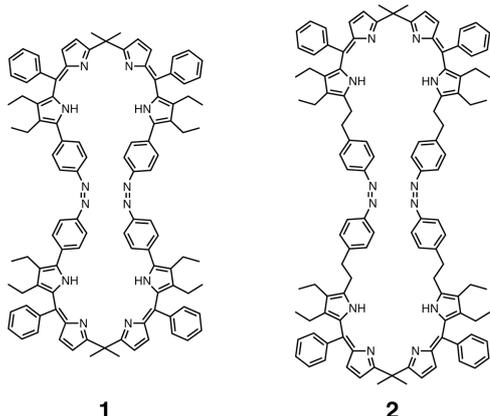


図 1. 環状分子 **1** および **2** の分子構造。

(2)両親媒性ジピリジルベンゼン配位子**3**は疎水性のオクチル鎖と親水性のトリエチレングリコール鎖を段階的に導入したジヨードベンゼン誘導体とピリジンホウ素体との鈴木カップリング反応により合成した。この配位子**3**は両親媒性であることから、中心骨格であるジピリルベンゼンによる π - π 相互作用と疎溶媒効果によって自己組織化し、ベシクルのような高次構造を形成することが期待された。実際、**3** 単体での水中における自己組織化挙動をまず追跡した結果、メタノールなどの一般的な有機溶媒中と比較して、水中において極大吸収波長が約 10 nm 長波長側に観測されたため、**3** は水中で J 会合し、高次構造を形成していることが示唆された。集合形態の情報を得るため、走査型電子顕微鏡 (SEM) 測定を行ったところ、約 400-600 nm の粒径の球状構造の形成が確認され、 2.0×10^{-4} M 水溶液中における動的光散乱 (DLS) の測定結果とも良い一致を示した。また走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 観察より内部空間を持った球状構造が寄り集まったような構造をしている事が明らかとなった。

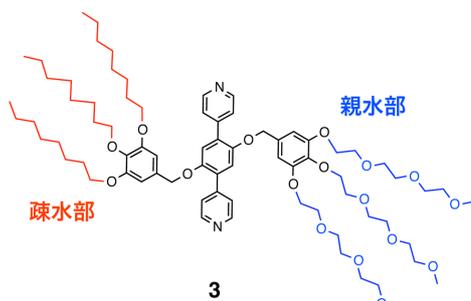


図 2. 両親媒性分子 **3** の分子構造。

続いて、配位子 **3** と $(\text{en})\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ との金属錯体形成を行い、配位結合と疎溶媒効果が独立に作用し、均一な高次構造を形成し得るかどうか追跡した。水中で **3** のみから成る高次球状集合構造体を形成した後に $(\text{en})\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ を添加する [Route A] と、メタノール中で **3** と

$(\text{en})\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ を混合して $[\text{3}_4\text{Pd}_4(\text{en})_4]^{4+}$ 錯体を合成した後、水中で自己組織化する [Route B] の二通りの方法で金属イオン添加前後における自己組織化挙動の違いを追跡した。 [Route A] の場合、DLS 測定の結果から、**3** のみの場合と比較して粒径分布が大きい構造体を形成し、SEM 測定の結果から不定形の構造体を形成していることが示され、この条件からは均一な高次構造を形成出来ないことが明らかとなった。一方、 [Route B] の場合、DLS 測定の結果から、 2.0×10^{-4} M 水溶液中で約 200 nm の粒径を有する粒径分布の比較的小さな構造が形成されていることが明らかとなり、SEM 測定からも **3** のみの場合と比較すると粒径が小さな均一な球状構造体を形成することが明らかとなった。また STEM 測定から、この球状構造体は内部空間を持たない中身が詰まった集積体であることが示唆された。このように、合成方法により異なる集合形態のものが形成した原因として、 [Route A] では疎溶媒効果が非常に強く作用しているため、金属イオンとの錯体形成が妨げられ、単一な構造が形成できないことが挙げられる。これより、均一な球状集合構造の形成には環状金属錯体をあらかじめ構築しておくことが重要であることが示唆された。

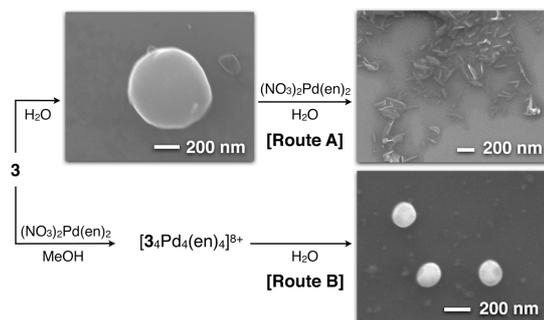


図 3. 両親媒性分子 **3** の金属イオン添加前後における自己組織化挙動。

以上の結果をまとめると、本研究では自己集合型金属錯体が水中で集合化することによってメソスケールの球状構造を形成することを見出し、配位結合と疎溶媒効果の 2 種類の非共有結合性相互作用を組み合わせた、新たな自己組織化システムの構築に成功した。

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 5 件 すべて査読有)

① “Trapping of a Spatial Transient State During the Framework Transformation of a Porous Coordination Polymer”

Mio Kondo, Shuhei Furukawa, Kenji Hirai, Takaaki Tsuruoka, Julien Reboul, Hiromitsu Uehara, Stephane Diring, Yoko Sakata, Osami Sakata, and Susumu Kitagawa

J. Am. Chem. Soc. **2014**, *136*, 4938-4944.

② “Control over Flexibility of Entangled Porous Coordination Frameworks by Molecular and Mesoscopic Chemistries”

Shuhei Furukawa, Yoko Sakata, and Susumu Kitagawa

Chem. Lett. **2013**, *42*, 570-576. (**Highlight Review**)

③ “Programmed crystallization via epitaxial growth and ligand replacement towards hybridizing porous coordination polymer crystals”

Kenji Hirai, Kebi Chen, Tomohiro Fukushima, Satoshi Horike, Mio Kondo, Nicolas Louvain, Chiwon Kim, Yoko Sakata, Mikhail Meilikhov, Osami Sakata, Susumu Kitagawa, and Shuhei Furukawa

Dalton Trans. **2013**, *42*, 15868-15872.

④ “Shape-Memory Nanopores Induced in Coordination Frameworks by Crystal Downsizing”

Yoko Sakata, Shuhei Furukawa, Mio Kondo, Kenji Hirai, Nao Horike, Yohei Takashima, Hiromitsu Uehara, Nicolas Louvain, Mikhail Meilikhov, Takaaki Tsuruoka, Seiji Isoda, Wataru Kosaka, Osami Sakata, and Susumu Kitagawa

Science **2013**, *339*, 193-196.

⑤ “Formation of Nanocrystals of a Zinc Pillared-layer Porous Coordination Polymer Using Microwave-assisted Coordination Modulation”

Yoko Sakata, Shuhei Furukawa, Chiwon Kim, and Susumu Kitagawa

Chem. Lett. **2012**, *41*, 1436-1438. (**selected as Editor’s Choice**)

[学会発表] (計 8 件)

① “極性変換を誘起する新規光応答性分子システムの創製”

酒田陽子・津田明彦

日本化学会第 94 春季年会

2014 年 3 月 27-30 日 名古屋大学 (名古屋)

② “ジピリノンを経盤とした新規光応答性分子の開発”

福島智美・酒田陽子・津田明彦

日本化学会第 94 春季年会

2014 年 3 月 27-30 日 名古屋大学 (名古屋)

③ “両親媒性ジピリジルベンゼン誘導体の自己組織化による高次構造の形成”

吉川廉・酒田陽子・津田明彦

日本化学会第 94 春季年会

2014 年 3 月 27-30 日 名古屋大学 (名古屋)

④ “ジピリノン部位を有する新規フォトクロミック化合物の合成と光学特性”

酒田陽子・津田明彦

第 24 回基礎有機化学討論会

2013 年 9 月 5-7 日 学習院大学 (東京)

⑤ “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”

中村大地・酒田陽子・瀬恒潤一郎・津田明彦

第 24 回基礎有機化学討論会

2013 年 9 月 5-7 日 学習院大学 (東京)

⑥ “Construction of New Bistable Systems Enabled by Unexpected Discoveries”

Yoko Sakata

SAMA セミナー (招待講演)

2013 年 8 月 22 日 分子科学研究所 (岡崎)

⑦ “Shape-Memory Nanopores Induced in Entangled Coordination Frameworks”

Yoko Sakata, Shuhei Furukawa, Susumu Kitagawa

International Symposium on Advancing the Chemical Sciences (ISACS10)

2013 年 6 月 18-21 日 京都大学 (京都)

⑧ “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”

中村大地・酒田陽子・瀬恒潤一郎・津田明彦
日本化学会第 93 春季年会

2013 年 3 月 22-25 日 立命館大学 (滋賀)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

酒田 陽子 (SAKATA YOKO)

神戸大学・大学院理学研究科・特命助教

研究者番号：70630630