

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 21 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810050

研究課題名(和文) 分子極性チューニングに基づく光応答性機能材料の創成

研究課題名(英文) Development of Photoresponsive Functional Materials Based on Molecular Polarities Tuning

研究代表者

酒田 陽子 (Sakata, Yoko)

金沢大学・物質化学系・助教

研究者番号：70630630

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、生体色素分子ビリルビンの最小構成単位であるジビリノンを経典とした、新しい光応答性分子ユニットの新規開発を行った。まずは、種々のジビリノン誘導体を合成し、その光化学的性質の追跡を行った結果、エトキシカルボニル基を導入したジビリノン誘導体が高い異性化率を示す事を明らかにした。さらにこの分子は、クロロホルム中とメタノール中において光照射後に得られる異性体の熱安定性が大きく異なることを見だし、溶媒によって熱可逆的なT型と熱不可逆的なP型との間で切り替えができる新しい光応答性分子として振る舞うことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：This study aimed at construction of new photo-responsive molecule based on dipyrinone, which is a scaffold of biological pigment, bilirubin. It was revealed that a newly synthesized dipyrinone derivative bearing ethoxycarbonyl group at the pyrrolic position underwent high photoisomerization conversion. We also found that this molecule exhibited a solvent-dependent dual-mode photochromism between T- and P-types. While it underwent thermally reversible (T-type) photoresponsive reaction in chloroform, it became a thermally irreversible (P-type) system in methanol.

研究分野：化学

キーワード：光異性化 生体色素分子 ジビリノン 水素結合

1. 研究開始当初の背景

光エネルギーにより機能変換を可能にする材料の開発研究は、太陽光エネルギーを有効活用する方法として重要な研究課題である。一方で、自己組織化に基づくボトムアップ的なものづくりの化学は、超分子化学の始まりと共に大いなる発展を遂げ、今やナノテクノロジー分野の中樞を担っている。そのため、光応答性機能材料を創製する上でも、アゾベンゼンなどの既製の光応答性分子ユニットを特定の構造に組み込み、階層的に構造・機能制御を行うアプローチが主流となっている。このような光応答性分子ユニットとしては、修飾改変が容易かつ光化学特性が修飾前後で変化しないことが望ましいが、これらの条件を満たす汎用性の高い分子ユニットはアゾベンゼンやジアリールエテンなどの一部の分子に限られており、従来には無い特性を有する汎用性の高い光応答性分子ユニットの新規開発が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、生体色素分子であるビリルビンの構造に着目し、その最小構成単位であるジピリノンを経盤とした新規光応答性分子の開発を目的とした。ビリルビンは、生体内においてヘムの分解物として生成する色素分子であり、ジピリノン二分子が組み込まれた構造をとる。二重結合を介した二つの五員環の相対配置により Z 体と E 体が存在し、450 nm の光照射により、Z 体が E 体へと変化することが知られている。ビリルビン自身の異性化率は 16% 程度と低いものの、生体内に存在する光応答性分子をモデル分子とすることで、ゼロベースで分子設計を行う場合と比べて、低リスクかつ効率的に新しい光応答性分子の開発が可能であると期待した。また、ビリルビンは Z 体の場合は多点の分子内水素結合形成によりカルボン酸部位と結合するが、光異性化により E 体へと変化することで、水素結合形成が困難となり、カルボン酸がむき出しの状態となるため、分子全体として極性が大きく変わることが知られている。そのため、ジピリノン分子は光異性化により、カルボン酸への親和性が大きく変化する極性チューニング部位として働くことも期待した。

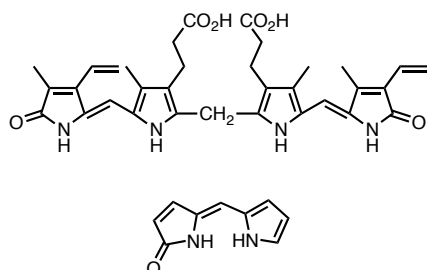


図 1. ビリルビン (上) およびジピリノンの構造。

3. 研究の方法

ジピリノン誘導体の合成法については、Lightner らによって体系的に研究がなされているため、本研究ではこれらの既報の手法を参考にし、2,3,7,8-ジピリノンのピロールアルファ位に様々な置換基を導入したジピリノン誘導体 1-7 を合成した (図 2)。続いて、これらジピリノン誘導体 1-7 の分光化学的性質を調査するため、紫外可視吸収スペクトル測定を行った。また、これらのジピリノン誘導体に導入した置換基に依存して光異性化率がどのように変化するかについて $^1\text{H NMR}$ スペクトルおよび紫外可視吸収スペクトル測定により検討し、高い光耐久性、光異性化率を示すジピリノン分子の構造最適化を行った。光異性化挙動は、様々な溶媒を用いて追跡し、溶媒による光応答性などの違いについても検討した。

上記の結果により、エトキシカルボニル基を導入したジピリノン分子 7 が最も高い耐久性および光異性化率を示したため、これを用いた種々のカルボン酸との水素結合能について、 $^1\text{H NMR}$ スペクトルを用いて検討した。

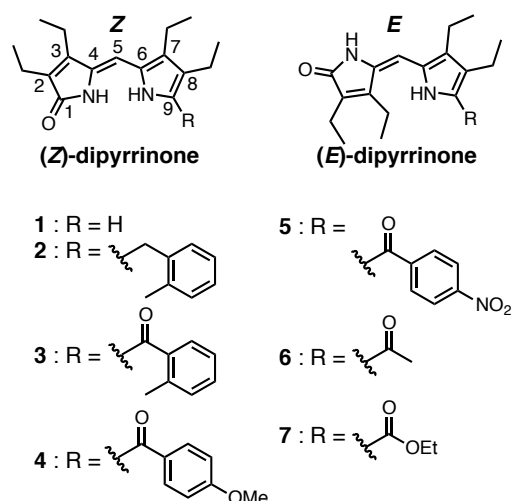


図 2. 合成したジピリノン誘導体 1-7 の構造。

4. 研究成果

(1) 種々のジピリノン誘導体の合成

3,4-ジエチルピロールを出発原料とし、既報の手法に従い、無置換のジピリノン体 1 を得た。続いて 1 を Vilsmeier 試薬や四塩化スズなどのルイス酸存在下、適切な試薬と反応させることで、種々のアルファ位置置換体 2-6 を得た。また、エトキシカルボニル置換体 7 については、トリメチルシリルトリフラートをルイス酸触媒とし、エチル 3,4-ジエチル-5-ホルミルピロール-2-カルボキシレートと 3,4-ジエチル-3-ピロリン-2-オンとの縮合反応により別途合成した。1-6 については、熱力学的に安定な Z 体のみ得られたが、7 については Z 体に加え、E 体も単離する事ができた。なお、単離された化合物が Z 体か E 体かについては、 $^1\text{H NOESY}$ スペクトルによって決定した。

(2) ジピリノン誘導体 1-7 の分光化学的特性

合成したジピリノン誘導体 1-7 の分光化学的性質を調べるため、クロロホルム中における紫外可視吸収スペクトル測定を行った。Z 体の 1-7 についてはいずれも 400 nm 付近に特徴的な極大吸収を示した。TD-DFT 計算の結果、この吸収はジピリノン骨格の 14π 電子系の π - π^* 遷移に帰属されることが明らかとなった。続いて (E)-7 と (Z)-7 の吸収スペクトルを比較すると、(E)-7 の方が (Z)-7 に比べて π - π^* 遷移の吸収が小さく、逆に 280 nm 付近に極大吸収を示した。TD-DFT 計算により、この吸収は HOMO-4 \rightarrow LUMO と HOMO \rightarrow LUMO+1 の遷移に帰属されることが明らかとなった。この吸収スペクトルの違いは、E 体の場合の方が、エチル基とピロール NH の間の立体反発により、平面型構造を取りにくいことに起因すると予想された。実際、DFT 計算による最安定構造の比較によっても、ピロール環とピロリノン環の二面角は Z 体と E 体でそれぞれ 25.4°、44.9° となり、E 体の方が Z 体に比べて平面性が低いことが支持された。

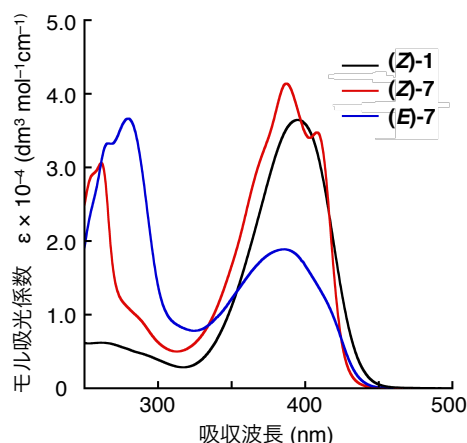


図 3. クロロホルム中における (Z)-1, (Z)-7, (E)-7 の紫外可視吸収スペクトル。

(3) ジピリノン誘導体 1-7 の光異性化挙動

今回合成した Z 体 1-7 について、いずれもクロロホルム中において 400 nm 付近に極大吸収が観測されたため、400 nm の光照射による光異性化率を $^1\text{H NMR}$ スペクトルにより追跡した。その結果、電子供与性基よりも電子吸引性基を導入した方が、異性化率が向上する傾向があることが明らかとなった。無置換の (Z)-1 は 13% しか異性化しないのに対し、電子供与性基であるベンジル基を導入した (Z)-2 では異性化する様子は見られなかった。一方、電子吸引性基を導入した (Z)-3, 4, 6, 7 については 40~58% と異性化率の向上が見られた。特に、非芳香族性の電子吸引性を導入した (Z)-6 および (Z)-7 では、長時間光照射を行っても分解する様子は見られない上に、異性化率はこれまで報告されているジピリノン誘導体の異性化率の最高値 (43%) を上回る値 (58%) となった。さらに、(E)-7 の熱戻り

反応について検討したところ、光異性化により生じた (E)-7 は、クロロホルム中室温 25 °C で光を遮断した状態で放置すると、半減期 61 時間で Z 体にはほぼ定量的に戻る事が示された。すなわち、7 は光照射によって生じる異性体が熱により元の異性体へと戻る T 型のフォトクロミック分子と言える (図 4)。

続いて、溶媒効果を検討するため、より高極性の溶媒であるメタノール中における 7 の光異性化挙動を追跡した。メタノール中においては、400 nm の光照射時の光定常状態における (Z)-7 から (E)-7 への光異性化率は 71% とさらに向上した。光異性化の際の吸収スペクトル変化、 $^1\text{H NMR}$ スペクトル変化はクロロホルム中における挙動と類似していた。しかしクロロホルム中とは異なり、光照射によって生じた E 体は室温 25 °C で数週間放置しても全く Z 体に戻る様子は観測されなかった。同様な現象は DMSO 中においても見られた。高極性溶媒中において生成した E 体が安定化される詳細な要因は不明であるが、ジピリノンが水素結合ドナー・アクセプター部位を多く有する事から、極性溶媒中において水素結合により E 体が十分に安定化したことが要因ではないかと現時点では考えている。

このように、メタノール中では、400 nm の光照射によって生じた E 体の熱戻りは観測されなかったが、クロロホルム中の場合と同様な吸収スペクトル変化が観測されたため、280 nm の光を照射することで E 体から Z 体への逆反応を誘起できるのではないかと考えた。実際、(E)-7 のメタノール溶液に対して、280 nm の光を照射することで、定量的に Z 体へと変化する様子が観測された。すなわち、このジピリノン分子 7 はメタノール中において二種類の光を照射することで、二つの異性体間を可逆的に制御可能な P 型のフォトクロミック分子として振る舞う事が示された。

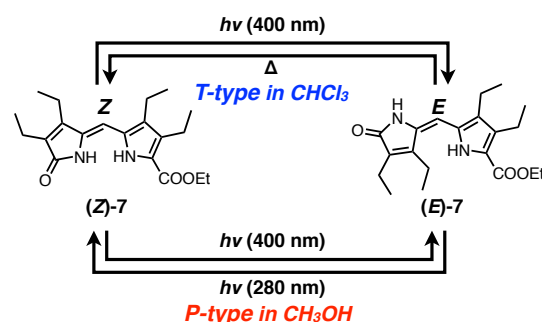


図 4. 本研究で合成したジピリノン誘導体 7 の特異な光応答性挙動。

ある特定のフォトクロミック分子が T 型、P 型のどちらに属するかは基本的には分子構造により一義的に決定される。これまでに、プロトン化と脱プロトン化により T 型と P 型を変換した報告はあったが、本研究で観測されたような、溶媒に依存して T 型と P 型が変換できる分子は、我々が知る限りにおいて初めての例である。

(4) ジピリノン分子の種々のカルボン酸に対する水素結合能の追跡

今回合成したジピリノン誘導体の中でエトキシカルボニル基を導入した **7** について、種々のカルボン酸に対する結合能を調査した。ジピリノン分子はそれ自身が二量化することが既に知られているため、この二量化平衡も考慮した上で、種々のカルボン酸との結合定数を算出した。まずは安息香酸およびピロールカルボン酸と (*Z*)-**7** との結合定数を調べたところ、それぞれ $345 \pm 9 \text{ M}^{-1}$ 、 $5260 \pm 70 \text{ M}^{-1}$ と算出された。ピロールカルボン酸との結合定数が大幅に向上したのは、エトキシカルボニル基のカルボニル酸素とピロール NH との間の水素結合点が増えたことで、複合体が安定化したことに起因すると考えられる。一方、(*E*)-**7** とピロールカルボン酸の結合定数は $540 \pm 14 \text{ M}^{-1}$ となり、一桁ほど小さい値となった。これにより、光照射により極性が変わる生体色素分子であるビリルビンと同様なシステムをより単純な分子を用いて構築することにも成功した。

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)

① "New mechanistic insight into intramolecular arene hydroxylation initiated by (μ -1,2-peroxo)diiron(III) complexes with dinucleating ligands "

Mio Sekino, Hideki Furutachi, Kyosuke Tasaki, Takanao Ishikawa, Shigeki Mori, Shuhei Fujinami, Shigehisa Akine, Yoko Sakata, Takashi Nomura, Takashi Ogura, Teizo Kitagawa, and Masatatsu Suzuki

Dalton. Trans. **2016**, 45, 469-473, 査読有

DOI: 10.1039/C5DT04088D

② "Solvent-Dependent Dual-Mode Photochromism between T- and P-Types in a Dipyrinone Derivative"

Yoko Sakata, Satomi Fukushima, Shigehisa Akine, and Jun-ichiro Setsune

Chem. Commun. **2016**, 52, 1278-1281, 査読有

DOI: 10.1039/c5cc07625k

③ "Phosphinic Acid-Promoted Addition Reaction of Isocyanides to (*Z*)-Hydroximoyl Chlorides: Efficient Synthesis of α -(Hydroxyimino)amides"

Takahiro Soeta, Suguru Takashita, Yoko Sakata, Yutaka Ukaji

Org. Biomol. Chem. **2016**, 14, 694-700, 査読有

DOI: 10.1039/C5OB02032H

④ "Host-Guest Complexation of Perethylated Pillar[5]arene with Alkanes in the Crystal State"

Tomoki Ogoshi, Ryuta Sueto, Kumiko Yoshikoshi, Yoko Sakata, Shigehisa Akine, and Tada-aki Yamagishi

Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, 54, 9849-9852, 査読有

DOI: 10.1002/anie.201503489

⑤ "Oxidation Reactivity of a Structurally and Spectroscopically Well-Defined Mononuclear Peroxocarbonate-Iron(III) Complex"

Tomohiro Tsugawa, Hideki Furutachi, Megumi Marunaka, Taichi Endo, Koji Hashimoto, Shuhei Fujinami, Shigehisa Akine, Yoko Sakata, Shigenori Nagatomo, Takehiko Tosha, Takashi Nomura, Teizo Kitagawa, Takashi Ogura, and Masatatsu Suzuki,

Chem. Lett. **2015**, 44, 330-332, 査読有

DOI: 10.1246/cl.141058

[学会発表] (計 25 件)

① 斎藤大暉・酒田陽子・秋根茂久「トリプチセン骨格を有する剛直な屈曲型配位子を用いた新規メタロマクロサイクルの開発」日本化学会 第 96 春季年会, 京田辺, 2016 年 3 月 24 日~27 日

② 酒田陽子・多宮宗弘・岡田征大・秋根茂久「大環状二核コバルト(III)メタロホストにおける配位子交換と連動したゲスト認識」日本化学会 第 96 春季年会, 京田辺, 2016 年 3 月 24 日~27 日

③ 岡田征大・酒田陽子・秋根茂久「大環状二核コバルト(III)メタロホストにおける位置選択的配位子交換」日本化学会 第 96 春季年会, 京田辺, 2016 年 3 月 24 日~27 日

④ 中野雅人・酒田陽子・秋根茂久「キサテン骨格を有する新規大環状配位子の合成と二核メタロホストへの変換」日本化学会 第 96 春季年会, 京田辺, 2016 年 3 月 24 日~27 日

⑤ 小林聖弥・酒田陽子・秋根茂久「24-crown-8 骨格を有する新規な環状二核メタロホストの有機カチオン分子認識」日本化学会 第 96 春季年会, 京田辺, 2016 年 3 月 24 日~27 日

⑥ Yoko Sakata, Chiho Murata, Shigehisa Akine "Anion-Triggered Guest Exchange in a Cationic Metallohost" The First International Symposium on Center of Excellence for Innovative Material Sciences Based on Supramolecules, Kanazawa, Japan, March 10, 2016

⑦ Daiki Saito, Yoko Sakata, Shigehisa Akine "Development of New Metallo-Macrocycles Using a Rigid Bent Ligand Based on a Triptycene Scaffold" The First International Symposium on Center of Excellence for Innovative Material Sciences Based on Supramolecules, Kanazawa, Japan, March 10, 2016

⑧ Masahiro Okada, Yoko Sakata, Shigehisa Akine "Site-selective Post-modification of Macrocyclic Cobalt(III) Dinuclear Metallohost" The First International Symposium on Center of Excellence for Innovative Material Sciences Based on Supramolecules, Kanazawa, Japan, March 10, 2016

⑨ Seiya Kobayashi, Yoko Sakata, Shigehisa Akine "Cation Recognition Behavior of a New

Macrocyclic Dinuclear Nickel(II) Metallohost Having a 24-crown-8-like Scaffold” The First International Symposium on Center of Excellence for Innovative Material Sciences Based on Supramolecules, Kanazawa, Japan, March 10, 2016

⑩酒田陽子・村田千穂・秋根茂久「カチオン性環状メタロホストを利用したアニオンをトリガーとするゲスト交換」第 25 回日本 MRS 年次大会, 横浜, 2015 年 12 月 8 日~10 日

⑪小林聖弥・酒田陽子・秋根茂久「24-crown-8 骨格を有する新規環状二核ニッケル(II)メタロホストのゲスト認識」日本化学会近畿支部平成 27 年度北陸地区講演会と研究発表会, 金沢, 2015 年 11 月 27 日

⑫岡田征大・村田千穂・酒田陽子・秋根茂久「環状二核 Co(III)メタロホストの軸配位子交換を利用した新規機能性ホストの開拓」日本化学会近畿支部平成 27 年度北陸地区講演会と研究発表会, 金沢, 2015 年 11 月 27 日

⑬中野雅人・酒田陽子・秋根茂久「キサテン骨格をもつ新規環状配位子の合成と錯形成」日本化学会近畿支部平成 27 年度北陸地区講演会と研究発表会, 金沢, 2015 年 11 月 27 日

⑭酒田陽子・村田千穂・秋根茂久「アニオンキャップを導入した環状メタロホストにおけるゲスト交換速度の精密制御」第 26 回基礎有機化学討論会, 松山, 2015 年 9 月 24 日~26 日

⑮小林聖弥・酒田陽子・秋根茂久「24-crown-8 型環状二核メタロホストの合成とサイズ選択的カチオン認識」錯体化学会第 65 回討論会, 奈良, 2015 年 9 月 21 日~23 日

⑯Yoko Sakata, Chiho Murata, Shigehisa Akine “Precise Control of Guest Exchange Rates Using a Cationic Cobalt(III) Dinuclear Macrocyclic Metallohost” 錯体化学会第 65 回討論会, 奈良, 2015 年 9 月 21 日~23 日

⑰小林聖弥・酒田陽子・秋根茂久「クラウンエーテル骨格を有する新規な環状二核ニッケル(II)メタロホストの選択的カチオン認識」第 13 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 仙台, 2015 年 6 月 6 日~7 日

⑱酒田陽子・村田千穂・秋根茂久「ゲスト交換のタイムプログラムを可能とする新規コバルト(III)環状二核メタロホストの開発」第 13 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 仙台, 2015 年 6 月 6 日~7 日

⑲中村優理・酒田陽子・秋根茂久「ルテニウム(II)saloph 錯体の軸配位を利用した集合型メタロホストの合成とカチオン認識」日本化学会第 95 春季年会, 船橋, 2015 年 3 月 26-29 日.

⑳小林聖弥・酒田陽子・秋根茂久「新規なクラウンエーテル型環状二核ニッケル(II)メタロホストの合成と性質」日本化学会第 95 春季年会, 船橋, 2015 年 3 月 26-29 日.

㉑村田千穂・酒田陽子・秋根茂久「コバルト

(III)を含む新規な環状二核メタロホストの合成とゲスト認識」日本化学会第 95 春季年会, 船橋, 2015 年 3 月 26-29 日.

㉒酒田陽子「分子の自発的な集合を利用した新しいものづくり」第 7 回 LPIC 講演会, 米沢, 2015 年 1 月 25 日 (招待講演)

㉓酒田陽子・福島智美・秋根茂久・津田明彦「生体内色素分子にインスパイアされた光応答性極性変換システムの開発」第 25 回基礎有機化学討論会, 仙台, 2014 年 9 月 7-9 日.

㉔Yoko Sakata, Satomi Fukushima, Akihiko Tsuda, “Construction of Light-Induced Polarity Switching System Based on Dipyrinone-Pyrrole Carboxylate Hydrogen Bonding Module”, NIMS Conference 2014, A Strong Future from Soft Materials, Tsukuba, Jul 1-3, 2014

㉕酒田陽子・福島智美・津田明彦「生体分子を模倣した新規光応答性分子システムの構築」第 12 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 東京, 2014 年 5 月 31 日-6 月 1 日.

[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)

金沢大学理工研究域物質化学系・助教

研究者番号: 70630630