

博士論文

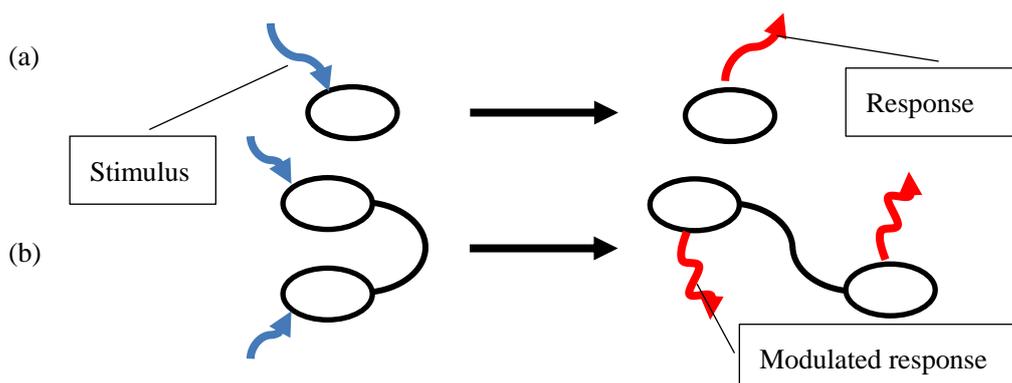
A study on structural change and stimuli-response of
tandem-type functional molecules

(タンデム型機能性分子の構造変化と刺激応答に関する研究)

阿知良 浩人

1. 緒言

機能性分子とは、外部刺激に対し発光や形状変化などの応答を示す分子のことである (Scheme 1a)。これらの応答の変化は分子の空間的配置に依存しており、固体中および溶液中で機能性分子の空間的配置を制御することは非常に難しい。タンデム型機能性分子と呼ばれる、機能性分子の間に連結部位 (リンカー) を導入した分子を導入すれば、分子の配列を制御しつつ、外部刺激に対する応答を変調させることができる。このような分子設計はセンサーなどの応用が期待されている。タンデム型分子を設計する際、リンカーは剛直性と柔軟性の観点から 3 種類に分類される^[1]。剛直なリンカーを導入すると機能性分子の自由度は制限されるものの、刺激に対し高い選択性を示す。一方、柔軟なリンカーは分子の自由度が高くなり、刺激に対して構造変化が生じ、変調した応答を示す。これらのリンカーはどちらも変調した応答を示すものの、溶液中でのホスト-ゲスト相互作用を利用しているため外部刺激が限定される。したがって、適度な剛直性と柔軟性をもったリンカー (セミフレキシブルリンカー) を導入すれば、外部刺激による構造変化を変調した応答として検知できると期待される (Scheme 1b)。



Scheme 1 (a) Functional molecule. (b) Tandem-type functional molecule.

本研究では固相中での外部刺激に対し、セミフレキシブルリンカーの構造変化によって変調した応答を示すタンデム型機能性分子の開発を試みた。分子設計でセミフレキシブルリンカーとして 2-methylenepropane-1,3-diyl (イソブテニレン) 基に注目した。イソブテニレン基は Hiratani らの開発した tandem-Claisen 転位反応によって高効率に分子を連結することができるリンカーであり、C=C-C-C の回転によって複数のコンホメーションをとる。先行研究^[2, 3]では、分子内への構造的束縛や特異的な相互作用の導入によってコンホメーションを変化させられることがわかった。本研究では、機能性分子として光学的特性の優れているサレン/サルフェン錯体とクロミック挙動を示すサリチリデンアニリンを用いたタンデム型機能性分子を設計・合成し、イオン・応力・熱などの刺激に対する応答を調べ、構造変化によって応答が変調することを明らかにした。

2. Ni-サルフェン錯体の溶存構造と Na⁺応答性

Ni-サルフェン錯体は平面構造をもち、非線形光学材料やインターロック化合物などの超分子構造のユニットに応用されている。本研究では 4 種類の複核 Ni-サルフェン錯体 (Ni₂(T-salph-xy)) (Fig. 1) を合成し、分子のコンホメーションと、その Na⁺に対する応答について各種分光学的手法、単結晶 X 線構造解析、計算化学的手法によって調べた。4 種類の複核錯体のうち、Ni₂(T-salph-ba)のみ単結晶 X 線結晶構造解析に成功した (Fig. 2)。一方の錯体ユニットがもう一方の錯体を被覆するようにらせん型にフォールディングした構造をとっており、Ni 原子間距離は 3.2 Å であった。Ni₂(T-salph-aa), Ni₂(T-salph-ba)および Ni₂(T-salph-bb)の ¹H NMR の化学シフト値は対応する単核錯体と比べて、特に芳香環 A, B のプロトンにおいて高磁場シフトが見られ、錯体間の相互の環電流効果を示唆した。また、温度可変 ¹H NMR 測定では、リンカーの H_{bn} プロトン (Fig. 1) がジアステレオトピックなメチレン基に特有の分裂パターンを示した。これらの結果は複核錯体に何らかの構造的束縛があると示唆され、Fig. 2 に示す構造は NMR の高磁場シフトを容易に説明できるものであった。コアレスセンス温度から算出した活性化障壁 (47 kJ/mol) は DFT 計算で得られたフォールディングとアンフォールディング状態間のエネルギー差 (33 kJ/mol) とよい一致を示した。これらの結果から、これらの複核錯体は、溶液中でも結晶構造と類似のフォールディング状態にあるといえる。一方、Ni₂(T-salph-ca)は他の複核錯体に見られた現象は観測されなかった。これは、末端のフェニル基の 3 位にある *tert*-butyl 基の立体反発によりアンフォールディング状態が優勢であるためと解釈できる。

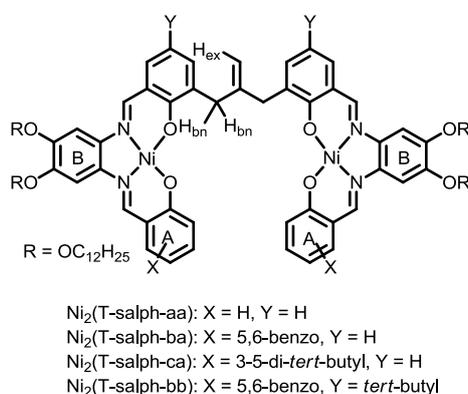


Fig. 1. Structures of the dinuclear Ni-salphen complexes, Ni₂(T-salph-xy).

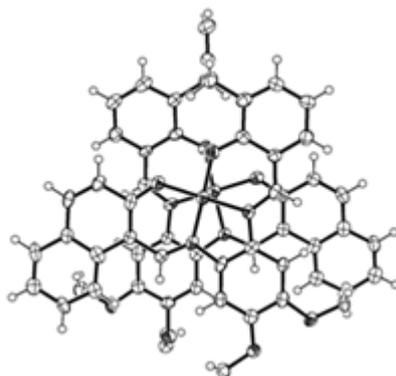


Fig. 2 X-ray structure of Ni₂(T-salph-ba). Alkyl chains are omitted for clarity.

複核錯体のフォールディングが電子状態に与える影響を調べた。Ni₂(T-salph-aa), Ni₂(T-salph-ba)および Ni₂(T-salph-bb)の UV-Vis 吸収スペクトルは、単核錯体に比べて吸収極大が約 700 cm⁻¹ の長波長シフトを示すとともに吸光度の減少が見られた (Fig. 3)。それに対し、Ni₂(T-salph-ca)の吸収スペクトルは単核錯体のスペクトルとほぼ重なっていた。錯体の電子状態について TD-DFT 計算を行ったところ、フォールディングおよびアンフォールディング状態の吸収極大の計算値は、UV-Vis 吸収極大の実測値をよく再現した。このことからフォールディング状態の錯体に見られた長波長シフトは錯体ユニット間の空間配置に起因するものであると結論した。

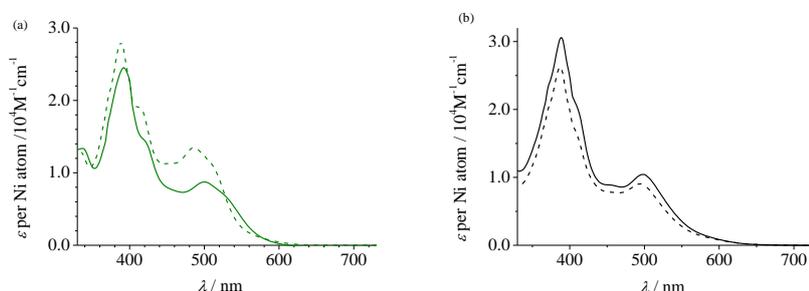


Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of dinuclear (solid lines) and mononuclear complexes (dashed lines): (a) Ni₂(T-salph-ba) and Ni(salph-ba). (b) Ni₂(T-salph-ca) and Ni(salph-ca).

Ni-サルフェン錯体が Na⁺イオンと会合する性質を利用して、複核錯体のフォールディングを解除することを試みた。Na⁺の添加量の増加につれてイソブテニレン基 (H_{ex}, H_{bn}, Fig. 1) の ¹H NMR シグナルがシフトし、1.5 当量程度でシフト変化は飽和した (Fig. 4)。この結果から複核錯体と Na⁺の会合によりイソブテニレン基のコンホメーションが変わり、アンフォールディング状態となったことが確認された。この現象を利用して UV-vis 吸収スペクトルを測定すると、複核錯体の溶液に 2 当量の Na⁺を添加した時のスペクトルは単核錯体に 1 当量の Na⁺を添加したものとよく一致した。これらの結果から、複核錯体のイオン応答は分光学的手法によって構造変化に伴って変調したことを明らかにした。

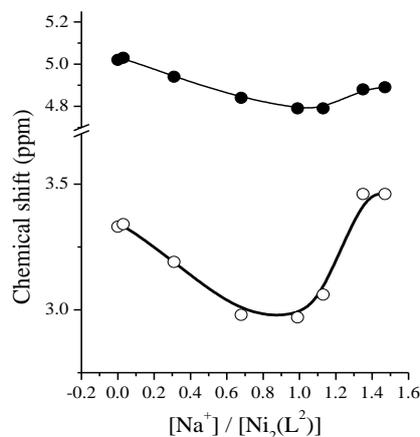


Fig. 4 Chemical shift values for H_{ex} (●) and H_{bn} (○) of Ni₂(T-salpb-ba) as a function of Na⁺ concentration. Solid lines are included for visual clarity.

3. Pt- salen 錯体の固相発光の応力応答性

Pt- salen 錯体は集積構造に応じて様々なモードの発光を示す。Pt- salen 錯体にリンカーを導入すれば集積構造が変化し、発光特性が変わるのではないかと予想した。本研究では、Fig. 5 に示す複核 Pt- salen 錯体 (Pt₂(T-salen)) および対応する単核錯体を合成し、構造と光物性を各種分光学的手法および単結晶 X 線構造解析によって調べた。複核錯体および対応する単核錯体の溶液状態を比較したところ、¹H NMR スペクトルではフェニル基およびイミン基のプロトンのピークは実質的に変わらなかった。UV-vis 吸収スペクトルも同様に変化がなかったことから、複核錯体は溶液中でアンフォールディング状態であることが示唆された。これはエチレン骨格にあるメチル基の立体反発によるものであると解釈できる。複核および単核の Pt 錯体の溶液はどちらも黄色発光を示しており、蛍光スペクトルおよび励起スペクトルでもスペクトルの概形に差がなかった。

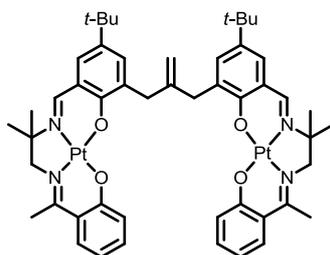


Fig. 5 Structure of the dinuclear Pt-salen complex, Pt₂(T-salen).

単結晶 X 線構造解析 (Fig. 6) によれば、salen 錯体ユニットが互いにほぼ垂直に配置されるような形でイソブテニレン基はねじれていた。結晶のパッキングに着目すると、単核錯体と同様、錯体ユニットは互いに反平行に並ぶような形でジグザクのネットワーク構造を形成していた。

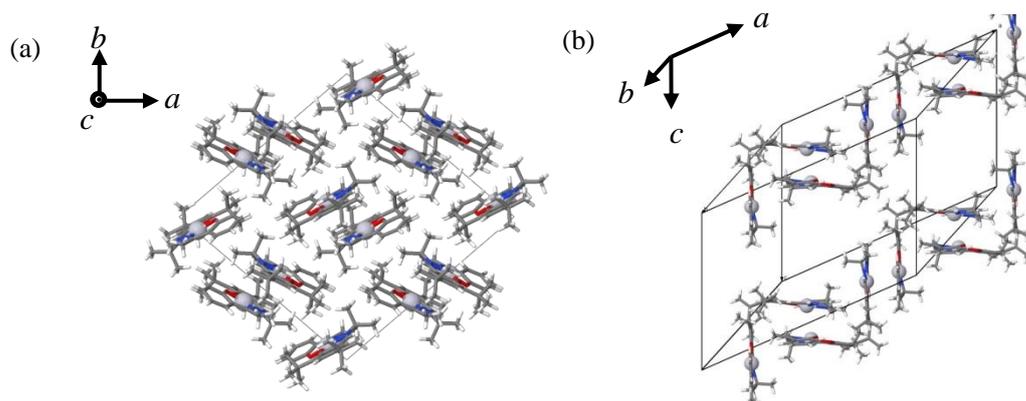


Fig. 6 Crystal structure of (a) Pt(salen) and (b) Pt₂(T-salen).

Pt 錯体の応力刺激に対する固相発光の応答性を調べた。単結晶の固体 UV-vis 吸収スペクトルでは単核、複核 Pt 錯体の単結晶の UV-Vis 吸収スペクトルを測定すると、どちらも 520 nm 付近に ³MLCT 由来の弱いバンドが観測された (Fig. 7)。塗抹薄膜にすると複核錯体のみそのバンドが消失した。複核および単核 Pt 錯体の単結晶は UV 照射によりどちらも黄色発光を示した。単核錯体は応力ずりを与えても発光色に変化がなかったのに対し、複核錯体は黄色発光からオレンジ発光に変化し、固体発光スペクトルの概形にも変化が認められた。

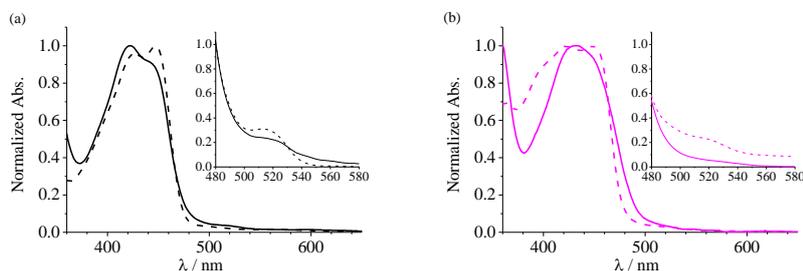


Fig. 7 Comparison of the UV-Vis absorption spectra of thin films (solid line) and single crystals (dashed line) of (a) Pt(salen) and (b) Pt₂(T-salen). The insets are the spectra of thicker samples for which the absorbance was normalized at 480 nm for simple comparison.

単結晶 X 線構造解析および固体 UV-Vis 吸収スペクトルの結果から、単核錯体ではずり応力を与えても局所的な集積構造が保たれているのに対し、複核錯体はイソプテニレンリンカーの存在によりずり応力を与えると集積構造が崩れ、発光モードが変化したと解釈した。リンカーの比較のために縮環型複核 Pt- salen 錯体 (Pt₂(F-salen), Fig. 8) ^[4] も合成した。単結晶 X 線構造解析によれば、単核錯体と同様互いに反平行に並ぶような形のスタッキング構造を形成していた。この錯体の結晶と塗抹薄膜との間で発光色の変化はなかった。これは、錯体がナフタレン部位で剛直につながれており、応力ずりを与えても局所的な集積構造を保っているためであると解釈した。これらの結果から、イソプテニレンリンカーの導入は Pt 錯体の集積構造および発光特性の力学応答性に影響を与えるという知見が得られた。

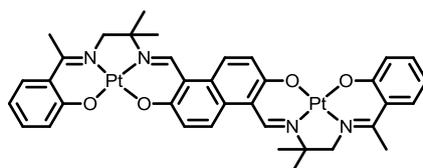


Fig. 8 Structure of the dinuclear Pt-(fused salen) complex, Pt₂(F-salen).

4. Ni-サルフェン錯体の集積構造の熱刺激応答性

近年、Schiff 塩基 Ni 錯体の冷結晶化現象など金属錯体の蓄熱挙動に関する研究が注目されている^[5]。Iwase らは錯体分子の構造的柔軟性が熱物性におよぼす影響を指摘した。その知見をもとに、本研究では Fig. 1 に示す複核 Ni-サルフェン錯体を単核 Ni-サルフェン錯体と混合することにより熱物性を制御できるのではないかと考え、複核錯体 (Ni₂(T-salph-aa), Ni₂(T-salph-ca), Fig. 1)、単核錯体 Ni(salph-aa), Ni(salph-ca)およびその混合物の熱物性を各種熱分析および分光学的手法によって調べた。単核錯体と複核錯体の DSC を比較した。110 °C 付近でアルキル鎖の部分融解に相当する相転移を経てから 214 °C で融解し、これらの二つの相転移に対応した発熱が観測された。一方、Ni₂(T-salph-aa)の DSC では 65 °C の相転移を経てから 234 °C で融解し、冷却すると 230 °C で結晶化した。しかし、65 °C に対応する相転移ピークは観測されなかった。一方、Ni(salph-ca)は 2 種類の固相間の相転移を経てから 145 °C で融解し、その後の冷却過程では 110 °C で結晶化するのに対し、Ni₂(T-salph-ca)は 97 °C で融解した後の冷却によりガラス状態で安定になった。これらの結果から、複核錯体はサルフェンユニットの構造によって結晶化に影響を及ぼすことが示唆された。2. 項を踏まえて、Ni 錯体を塗抹薄膜にして固体 UV-vis 吸収スペクトルを測定した。複核錯体のスペクトルは単核錯体のものと比べて吸収極大が 900 cm⁻¹ の長波長シフトを示した (Fig. 9a)。Ni₂(T-salph-aa)に 2 当量の Na⁺を混ぜた混合物を塗抹薄膜にして測定したところ、単核錯体に 1 当量の Na⁺を混ぜたものとスペクトルがほぼ一致した (Fig. 9b)。この結果から、Ni₂(T-salph-aa)のフォールディング状態は塗抹薄膜状態でも保たれていることが示唆された。

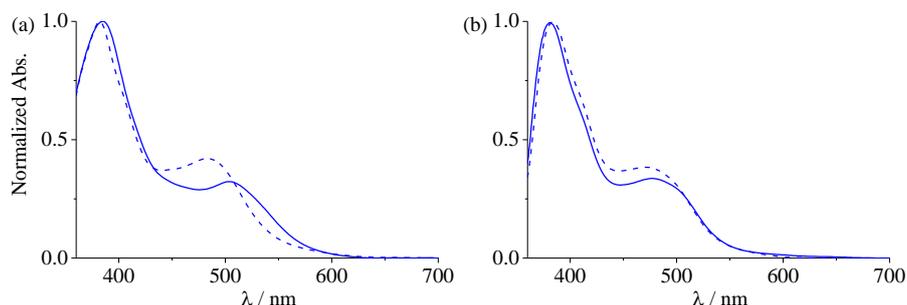


Fig. 9 Solid-state UV-Vis absorption spectra of Ni₂(T-salph-aa) (solid lines) and Ni(salph-aa) (dashed lines) in smeared thin-film; (a) no additives, (b) with Na-TFPB.

Ni 錯体の混合物の熱刺激応答について調べた。Ni₂(T-salph-aa)と Ni(salph-aa)の様々な比の混合物の DSC を測定したところ、混合物の融点は単体のものよりも 10~20 °C 程低かった。得られた DSC チャートを基に融点図 (Fig. 10) を作成したところ、サルフェンユニット比が

1 : 1 の時に 184 °C の共融点が観測された。このことから、得られた混合物は共晶であり、単核錯体と複核錯体のドメインは分離していて、分子レベルでの相互作用はないことが示唆された。混合物を塗抹薄膜にして固体 UV-vis 吸収スペクトルを測定すると混合物のスペクトルは純粋な錯体のスペクトルの間に位置していた。DSC チャートを基に塗抹薄膜状態で温度可変 UV-Vis 吸収スペクトルを測定した。単核錯体のスペクトルは 110 °C 付近の相転移ピークに達した時、450 nm 付近で振動構造が出現した。200 °C まで上げるとその振動構造は消失し、冷却すると振動構造は再び出現した (Fig. 11a)。一方、複核錯体のスペクトルは 230 °C に達すると、吸収極大は短波長側にシフトした。40 °C まで冷却すると、加熱前と比べ吸収極大が長波長側にシフトしていた (Fig. 11b)。ユニット比が同じ混合物のスペクトルで固体薄膜の熱処理をすると複核錯体と同様、吸収極大の長波長シフトが観測された (Fig. 11c)。これらの結果から、共晶中の複核錯体ドメインが単核錯体ドメインとの境界で相互作用したことにより、純粋な試料とは異なる集積構造を誘発したことが示唆された。

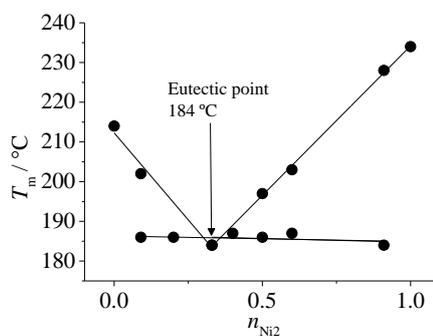


Fig. 10 Melting-point phase diagram of Ni(salph-aa) and Ni₂(T-salph-aa) mixtures.

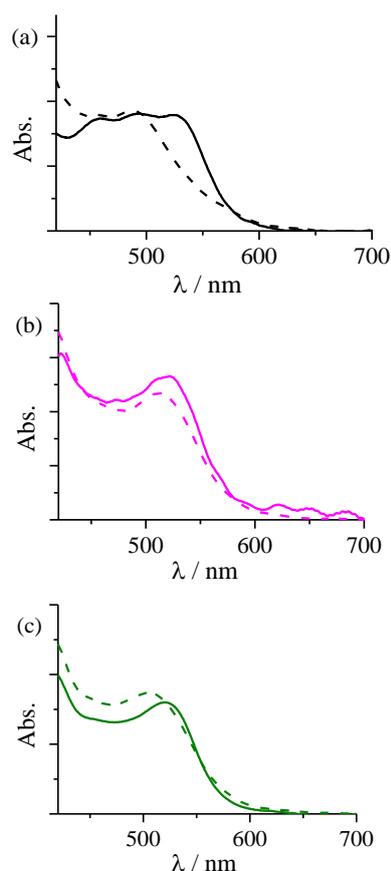


Fig. 11 Solid-state UV-Vis absorption spectra of Ni(salph-aa) (a), Ni₂(T-salph-aa) (b), and the mixture (Ni(salph-aa) : Ni₂(T-salph-aa) = 2 : 1) (c) in smeared thin-film; before annealing (dotted line) and after annealing (solid line).

Ni₂(T-salph-ca)と Ni(salph-ca)様々な比の混合物の熱物性の DSC を測定したところ、サルフェン錯体のユニット比が Ni : Ni₂ = 5 : 2 (モル比で 5 : 1) の時、溶融物は冷却すると過冷却ガラスになり、再度の加熱過程で 60 °C 付近で 10 kJ/mol 相当の冷結晶化熱が観測された (Fig. 12)。この混合物の加熱・冷却を繰り返すとよい再現性を示した。アンフォールディング状態が優勢の複核錯体を混合することにより単核錯体の結晶化を遅らせられることが分かった。これらは、適度な柔軟性と剛直性をもったリンカーに特有の現象であろうと考えられる。

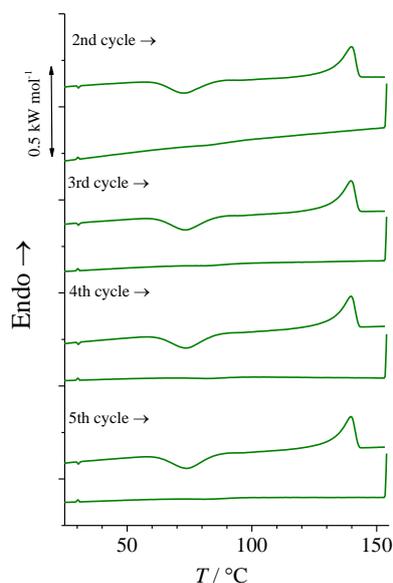


Fig. 12 DSC curves of the mixture (Ni(salph-ca) : Ni₂(T-salph-ca) = 5 : 1) during designated heating/cooling process.

5. サリチリデンアニリン誘導体の熱刺激応答性

サリチリデンアニリン (SA) 誘導体はフォトクロミズムまたはサーモクロミズムを示す分子群として知られている。本研究では、イソブテニレンリンカーの導入により SA 誘導体の光/熱物性が変調されることを期待して、タンデム型サリチリデンアニリン (T-SA, Fig. 13) を合成し、熱物性およびクロミック挙動を各種熱分析および光学顕微鏡観察によって調べた。SA の DSC はアルキル鎖の長さに関係なく 60~80 °C の間で融解と結晶化を繰り返した。それに対し、T-SA で長鎖アルキルを持つもの (n = 11, 12, 18) に関しては加熱・冷却の過程で冷結晶化が観測された。4. 項の実験と同様に混合物の DSC を測定したが冷結晶化は観測されなかった。顕微鏡観察下で、熱処理した後の混合物を -90 °C まで冷却し UV 光を照射したところ、SA 由来の緑色発光と T-SA 由来の黄色発光の 2 種類の発光が見られたことから、二成分は相分離していることが示唆された。次にアニリン部位を 2-アミノピリジンにしたタンデム型サリチリデンアミノピリジン (T-S2APy) と S2APy の熱物性およびクロミズム挙動を比較した。液体窒素に浸すと S2APy および T-S2APy はサーモクロミズムを示した。S2APy の DSC では融解と結晶化の繰り返しであったのに対し、T-S2APy は過冷却ガラスからの冷結晶化が観測された。顕微鏡観察下で、冷結晶化したサンプルに UV 光を照射したところ黄色発光を示した。4. 項の実験と同様に混合物の DSC を測定したが冷結晶化は観測されなかった。混合物のエンタルピー (15 kJ/mol) が S2APy のものと一致していたことから、二成分は相分離していることが分かった。これらの結果から、T-S2APy の SA ユニット間の相互作用が弱いことにより結晶化が遅れたと示唆した。

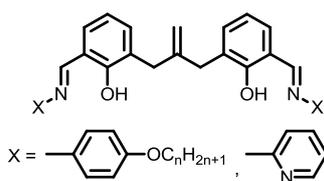


Fig. 13 Structure of the tandem-type salicylideneaniline derivatives (T-SAs).

6. まとめと今後の展望

イソブテニレンリンカーを導入した様々なタンデム型分子（複核サレン/サルフェン錯体およびサリチリデンアニリン誘導体）を合成し、イオン、応力および熱刺激に対する応答を調べた。分子の安定構造および集積構造は、分子中の機能性部位の特性や立体因子によって決まる。機能性分子の配列は分光学的手法によって区別することができる。外部刺激を与えれば、機能性分子の応答は構造変化によって変換されて、変調された信号として実験的に判明することができる。これらの実験結果はセミフレキシブルリンカーによる構造変化と刺激応答を利用したタンデム型機能性分子の設計指針の一つとなり、固形応答材料の用途開発につながると期待している。

【参考文献】

- [1] L. Leblond, A. Petitjean, *ChemPhysChem* 2011, **12**, 1043–1051.
- [2] K. Hiratani, M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.* 2008, **37**, 2413–2421.
- [3] H. Houjou, S. Tsuzuki, Y. Nagawa, K. Hiratani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2002, **75**, 831-839; *ibid* 2003, **76**, 2405-2411.
- [4] H. Houjou, Y. Hoga, Y. Ma, H. Achira, I. Yoshikawa, T. Mutai, K. Matsumura, *in printing*.
- [5] K. Iwase, Y. Nagano, I. Yoshikawa, H. Houjou, Y. Yamamura, K. Saito, *J. Phys. Chem. C* 2014, **118**, 27664–27671.

【発表論文】

- H. Achira, M. Ito, T. Mutai, I. Yoshikawa, K. Araki, H. Houjou, “Spontaneous helical folding of bis(Ni-salphen) complexes in solution and in the solid state: spectroscopic tracking of the unfolding process induced by Na⁺ ions”, *Dalton Trans.* 2014, **43**, 5899-5907.
- H. Achira, Y. Hoga, I. Yoshikawa, T. Mutai, K. Matsumura, H. Houjou, “Effects of a semiflexible linker on the mechanochromic photoluminescence of bis(Pt-salen) complex”, *Polyhedron* 2016, **113**, 123-131.
- H. Achira, I. Yoshikawa, H. Houjou, “Supercooling and cold crystallization of Ni-salphen complexes by hybridization with bis(Ni-salphen) containing a semiflexible linker”, *Chem. Lett.* 2016, **45**, 1415-1417.
- H. Achira, I. Yoshikawa, H. Houjou, “Sergeants-and-soldiers principles in thermal and spectroscopic behavior of eutectic mixture: Ni-salphen complex and bis(Ni-salphen) complex containing a semiflexible linker”, *in preparation*.