



報道機関 各位

東北大学多元物質科学研究所

水の中で組み上がる超分子でほぼ完全な光反応制御を達成
ハイブリッドナノリボンを利用した超分子光反応で
合成困難な H-H 型二量体のほぼ完全な合成に成功

【発表のポイント】

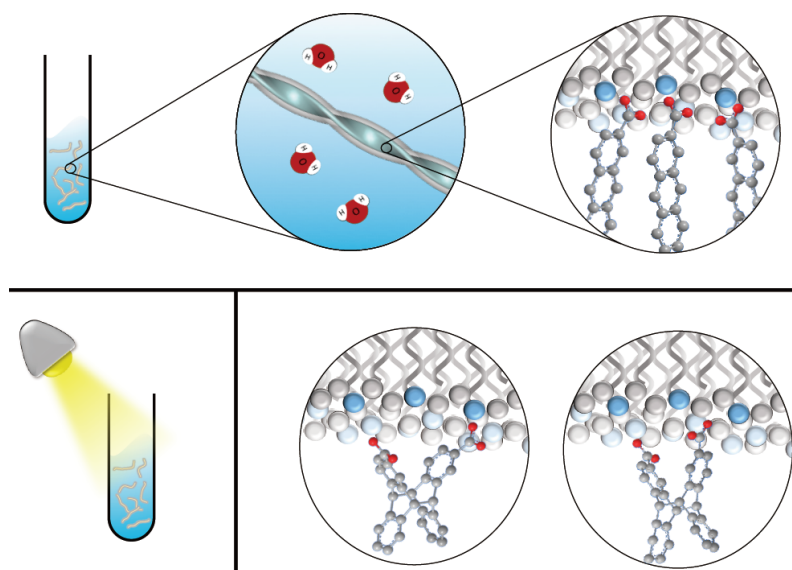
- 水の中で二本鎖型界面活性剤とケイ素化合物が自発的に作るナノリボンを利用した初めての超分子光反応を実現
- 立体的にも静電的にも反発の大きい Head-to-Head 型光二量体を 97%以上の選択性で合成に成功
- クリーンな光を用い、水中で自己集合により形成される超分子を用いた環境調和型の有益な反応で、今後の SDGs への貢献が期待される

【概要】

光を利用して化合物を合成する光反応は、自然への負荷が少ない環境調和型の反応であり有用とされてきましたが、実用化には至っていませんでした。今回、水中で酒石酸と二本鎖型界面活性剤を混ぜるだけで組み上がる螺旋型ナノリボン集合体をケイ素化合物でラップしたハイブリッドナノリボン集合体を利用し、水中に光反応の原料を加えるだけで集合体に非常に規則正しく取込まれること、さらに弱い光を当てるだけで、とても早く反応が進行し、普通の反応では合成が極めて困難な Head-to-Head 型光二量体を 97%以上の選択性で合成出来ることを明らかとしました。

本研究は東北大学多元物質科学研究所 和田健彦教授と Université de Bordeaux Reiko Oda 教授らの研究グループの国際共同研究により行われ、東北大学大学院理学研究科と Université de Bordeaux とのダブル・デグリー博士課程学生プログラムの成果です。本研究成果は 2020 年 9 月 7 日発行の英国化学会誌 *Chemical Communications* に掲載されました。本研究は、科学研究費助成事業ならびに物質・デバイス共同研究拠点とダイナミックアライアンス事業、そして（公財）佐藤陽国際奨学財団の支援を受けて、実施されました。

【概念図】



【詳細な説明】

【研究の背景】

光を利用して化合物を合成する光反応は、植物の光合成のように自然への負荷が少ない環境調和型の反応であるだけでなく、普通の合成反応（熱的反応）では数多くの反応を繰り返さないと合成出来ない化合物や、天然から得られる薬となる化合物や有用な化合物に多くみられる、歪みの大きい化合物、亀の甲が沢山集まった形を持つ（多環芳香族）化合物を簡単に合成出来ることから、大切な反応であると広く認識されてきました。

しかし、化合物に光を当てることにより生まれる、光反応の鍵となる“励起状態中間体”の寿命は、1億分の1秒から1兆分の1秒くらいと、とても短く、またこの極々短い“励起状態”をコントロールすることは容易いことではなく、社会的にはあまり注目されてきませんでした。

私たちは、この問題を解決するために化合物と同程度の大きさを持つホストと呼ばれる分子の中で光反応を行う、超分子光反応（注1）、特にタンパク質や核酸、砂糖の仲間など、天然から得られる分子をホスト分子とする合成法を提案し、この方法が光反応のコントロール法として、とても役立つことを報告してきました。超分子光反応は、屋外ではコントロールし難い子供達も、部屋の中に入れると大人しく、コントロールし易いことに例えらと、分かり易いでしょうか。

今回、水の中に石鹼の仲間の二鎖型界面活性剤（*N,N'*-Dihexadecyl-*N,N,N',N'*-tetramethylethylene diammonium）とワインからも採れる酒石酸を一緒に入れ、かき混ぜるだけで自発的に形作られるリボンのような形をしたナノ集合体に、ケイ素化合物（Tetraethyl orthosilicate）を加えることで、ケイ素化合物でナノリボン集合体の外側をラッピングした（有機-無機）ハイブリッドナノリボン集合体（NR）を、ホスト分子とする超分子光反応に初めてチャレンジしました。水中で自発的に形成される自己集合体は、濃度を薄くするとバラバラと崩れるため、天然由来の化合物と同じように廃棄物などは生じない、環境調和型化合物でとして注目されています。

ハイブリッドナノリボン集合体を宿主分子とする超分子光反応では、これまで超分子光反応の研究で多く研究され、他の実験結果と比較することで、反応系の特徴を判断しやすいモデル実験系として、2-アントラセンカルボン酸 (AC) の光による二量化反応を選択し、溶液中とナノリボン集合体中における反応結果を検討しました。

【研究の成果】

ハイブリッドナノリボン集合体 (NR) の水溶液に2-アントラセンカルボン酸 (AC) を加え、紫外可視(UV/Vis)吸光光度計、円二色性(CD)測定装置、蛍光光度計、赤外振動分光器、赤外円二色性(VCD)測定装置など、各種分光機器を用い、NR への AC の取り込み挙動を観測しました。CD 測定装置を用いた観測により、NR 中の酒石酸と AC が置き換わりながら、規則正しく NR に AC が取り込まれていくことが明らかとなりました (図 1)。さらに、先に酒石酸を臭素イオンで置き換えた NR を準備し、同様に AC を加え CD 測定装置で観測したところ、酒石酸を臭素イオンで交換しても、螺旋構造を保持し、さらに AC を加えることにより、臭素イオンが AC と置き換わりながら、規則正しく、ハイブリッドナノリボン集合体に取り込まれていくことが明らかとなりました。詳細な検討から、興味深いことに加えた AC は、2鎖型界面活性剤とケイ素による外側のラッピング壁とて間の酒石酸、臭素イオンとは規則正しく、置き換わりながら取り込まれますが、ハイブリッドナノリボン集合体の中心部分の酒石酸や臭素イオンとは置き換わらないことが明らかとなりました。

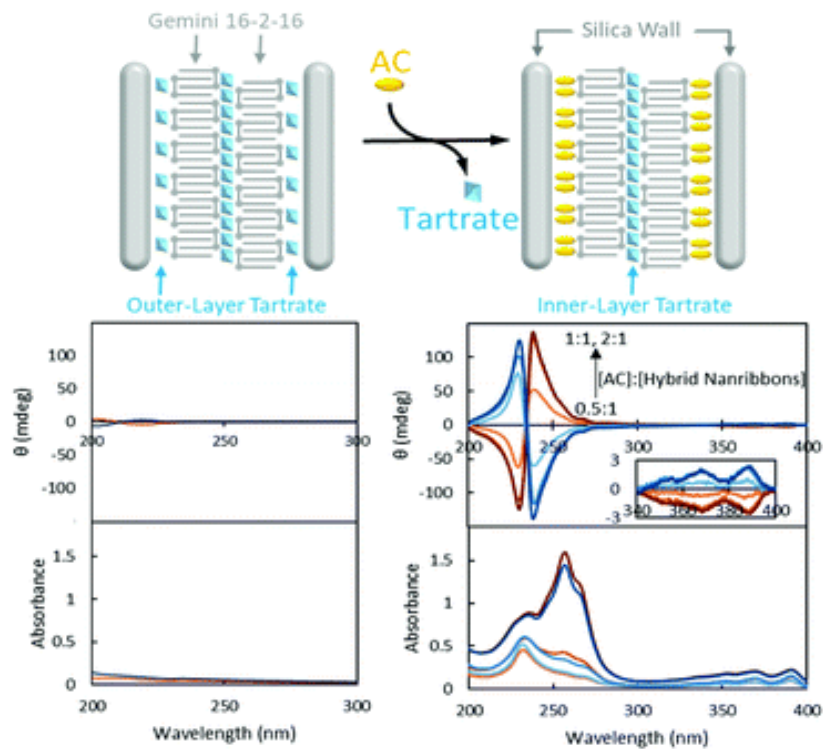


図 1 ハイブリッドナノリボン集合体に AC を加えた際の模式図と CD スペクトル変化.

次にハイブリッドナノリボン集合体に取り込まれた AC に光を当て、蛍光スペクトルを測定すると (図 2)、これも興味深いことに光を当てる回数により、蛍光の強さが弱くなることが分かりました。詳しく調べた結果、これは AC が規則正しく、取り込まれたため、蛍光スペクトルを計るための極弱い光でさえ、AC の光二量化反応を進行するためである事が明らかとなりました。つまり AC が、ハイブリッドナノリボン集合体の界面活性剤とケイ素ラッピング壁の間に規則正しくいく取り込まれることにより、光二量化反応に適した位置に取り込まれ、水溶液中での光反応や、他の多くの超分子反応研究の結果と比較しても、とても早く光二量化反応が進むことが分かり、ハイブリッドナノリボン集合体が、とても有効なホスト分子である事が明らかとなりました。

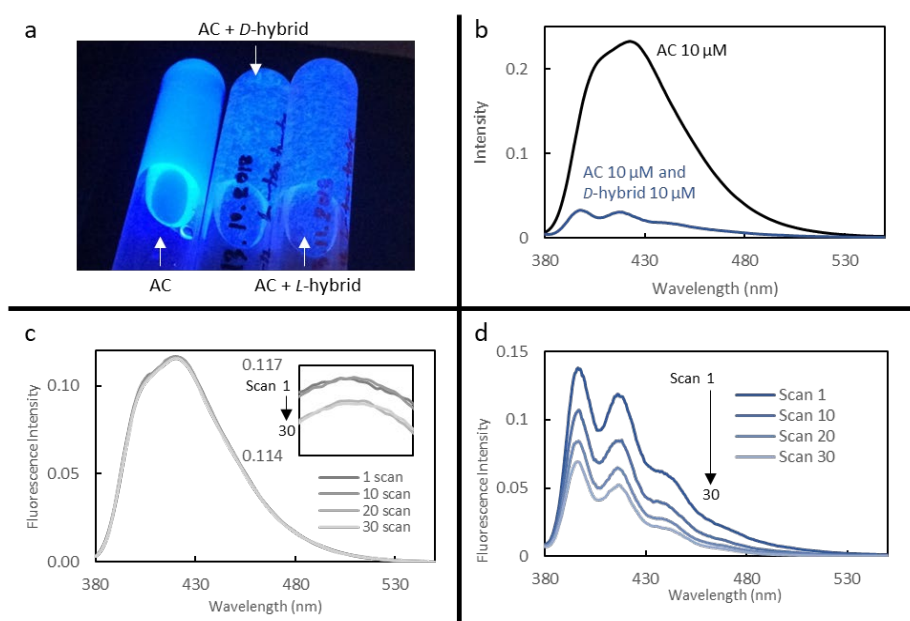


図 2 ハイブリッドナノリボン集合体に取り込まれた AC の蛍光と蛍光スペクトル変化.

最後にハイブリッドナノリボン集合体に取り込まれた AC の光反応により出来た二量体の構造を液体クロマトグラフィーや質量分析装置、核磁気共鳴測定装置などを用いて細かく検討しました。その結果、驚くべきことに AC のカルボン酸が反対方向に位置する Head-to-Tail 型の二量体は検出することが出来ず、カルボン酸が同じ方向に存在する Head-to-Head 型二量体だけが合成出来たことが明らかとなりました。

二量体の同じ側にカルボン酸が位置する Head-to-Head 型構造は、水中でカルボン酸のマイナスイオンの静電的な反発や、立体的に嵩高いカルボン酸の立体反発により水溶液中や多くの超分子光反応では合成し難いことが報告されており、自己集合により簡単かつ効果的に形作られるハイブリッドナノリボン集合体が、AC の超分子光反応にとってとても有効なホスト分子である事が明らかとなりました。この AC の Head-to-Head 型二量体は、同じ側にカルボン酸が位置

するため、二つのカルボン酸を利用して効果的にカチオン性のアミノ酸や医薬品原料を認識し、分離・分析するための認識機能分子としての応用や、さまざまな機能を有するホスト分子の合成に用いるため、その効率的な合成法の確立が待ち望まれてきました。

このように本研究では、自然への負荷が少ない光を使い、水の中で混ぜるだけで形作られるハイブリッドナノリボン集合体をホスト分子とした超分子光反応に初めてチャレンジし、これまで機能分子としての応用が期待されながらも合成が困難であった Head-to-Head 型アントラセンカルボン酸二量体のほぼ完璧な合成に成功しました。この成功は、今回のモデル反応系だけでなく、多くの光反応に応用することが可能で、環境負荷の少ない合成戦略の一つとして、持続可能社会構築に貢献でき、SDGs 推進の観点からも高く評価されています。

この研究は東北大学多元物質科学研究所和田健彦教授と Université de Bordeaux Reiko Oda 教授らの研究グループの国際共同研究により行われ、東北大学大学院理学研究科と Université de Bordeaux とのダブル・デグリー博士課程学生プログラムの成果で、科学研究費補助金新学術研究“配位アシンメトリー (19H04558)”ならびに物質・デバイス共同研究拠点とダイナミックアライアンス事業、そして(公財)佐藤陽国際奨学財団の支援を受けて、実施されました。

【論文情報】

タイトル：Near perfect head-to-head selectivity on the supramolecular photocyclodimerisation of 2-anthracenecarboxylate with self-organised gemini surfactant bilayers

著者：Wijak Yospanya,^{a,b} Masaki Nishijima,^b Yasuyuki Araki,^b Thierry Buffeteau,^c Emilie Pouget,^a Takehiko Wada*^b and Reiko Oda*^a

a: Institute of Chemistry & Biology of Membranes & Nanoobjects (UMR5248 CBMN), CNRS – Université de Bordeaux – Bordeaux INP, 2 rue Robert Escarpit, 33607 Pessac, France

b: Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

c Institut des Sciences Moléculaires (UMR5255 ISM), CNRS – Université de Bordeaux, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France

掲載誌：RSC Chemical Communications (2020年9月7日発行)

DOI：https://doi.org/10.1039/D0CC04198J

【用語説明】

注1. 超分子光反応

超分子は、水素結合や疎水性相互作用など共有結合に比べ弱い相互作用により形作られる分子で、生物をはじめ自然界では多く存在します。ホスト分子と光反応に用いる化合物を水中で混ぜることにより、超分子が形成され、この超分子に光を当てることにより光合成する反応を超分子光反応と呼ばれています。

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学多元物質科学研究所

担当：和田 健彦（わだ たけひこ）

電話：022-217-5608

E-mail：hiko@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学多元物質科学研究所

広報情報室

電話：022-217-5198

E-mail：press.tagen@grp.tohoku.ac.jp