

## 分子集合体の構造制御と光応答性

田代 啓悟\*<sup>1</sup>, 山崎 鈴子\*<sup>2</sup>, 矢貝 史樹\*<sup>3</sup>

### Controlling Morphologies of Molecular Self-Assemblies and Their Photoresponsive Performance

Keigo TASHIRO\*<sup>1</sup>, Suzuko YAMAZAKI\*<sup>2</sup>, Shiki YAGAI\*<sup>3</sup>

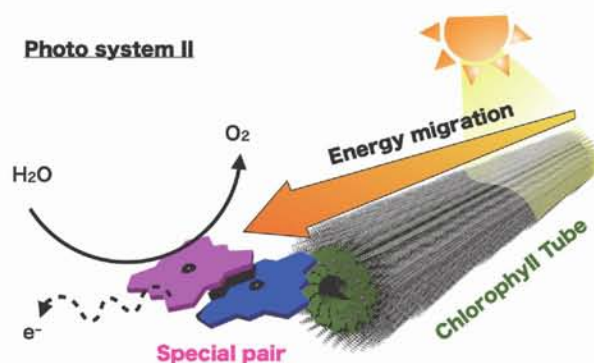
**ABSTRACT** : Molecular self-assemblies which are formed by non-covalent interactions such as hydrogen-bonding and  $\pi$ - $\pi$  interaction have a great potential for novel functional soft-materials. The properties and functionalities of the self-assemblies highly depend on their assembling manner including higher-order structure (topology), but controlling the topology is still challenging due to directional non-covalent interaction. Here, strategies for the controlling topology and photoresponsive behavior of resulting self-assemblies are described in two topics. The first topic is about one-dimensional fibrous self-assembly constructed by template method using a surfactant for application to photocatalyst. The photocatalytic performance was enhanced by formation of fibers, and mechanism of photocatalytic reaction was clarified with kinetic analysis. The second one is description about fabrication “topological block copolymer” of self-assembly by rational molecular design and new approach: post-polymerization structural transformation. Upon irradiating UV-light to helicoidally folded self-assembly resulted in the formation of topological block copolymer possessing central folded domain and terminal unfolded domain, which was produced cooperative unfolding from termini of folded self-assembly. We proposed new approach on the control of self-assembling.

**Keywords** : self-assembly, photo-responsivity, topology

(Received November 26, 2021)

#### 1. はじめに

近年、機能性材料という言葉を目にする事が多くなった。機能性材料とは、熱、光、圧力などの外部刺激や物質の化学的な入力に対して応答し機能を示す材料を指し、フォトクロミック材料、太陽電池、熱電変換素子などへのさまざまな応用がなされている。これらの機能性材料では分子が1分子で機能しているものもあるが、一方で分子が集合して形成される多量体、すなわち**分子集合体**が1分子では得られないような優れた機能性を示しているものもある。この分子集合体による優れた機能は自然



**Figure 1.** Distinct role of self-assemblies composed of manners on phochlorophyll molecules with different assembling synthesis.

\*<sup>1</sup> : 成蹊大学理工学部物質生命理工学科 助教  
(keigo-tashiro@st.seikei.ac.jp)

\*<sup>2</sup> : 山口大学大学院創成科学研究科 (理学系領域) 教授

\*<sup>3</sup> : 千葉大学大学院工学研究院 教授

界でも多くみられる。例えば光合成緑色細菌中では、クロロフィル分子が自己集合により一次元チューブを形成する事で吸収したエネルギーを効率的に輸送し、special pairと呼ばれるクロロフィル二量体が光触媒として機能

する事で電子を二酸化炭素還元活性部位に輸送する (Figure 1)。<sup>1</sup> また、我々の体内で優れた機能を発しているタンパク質も一種の分子集合体であり、その機能は高次構造 (例えば、ラセン構造やシート構造など) に大きく依存している。<sup>2</sup> 分子集合体の最も興味深い点は、たとえ同一分子から構成されていたとしてもその集合様式や得られる分子集合体の高次構造が異なれば、全く異なる性質や機能性を発現することにある。したがって、分子の自己集合を理解し自在に制御する事で従来の機能性材料では発現し得ない稀有な性質や機能性を自在に引き出す事ができる。これらの潜在的な特性や将来性から、多くの研究者が分子集合体の研究を執り行い、現在では分子集合体の科学は非常に確立された学問となっているが、一方で分子集合体の高次構造制御や構造と機能との関連性の評価は完全には達成されてはいない。

分子の自己集合は、静電相互作用や $\pi$ - $\pi$ 相互作用、配位結合などの非共有結合性相互作用を介して進行し、一般に可逆的である。<sup>3</sup> 分子集合体を形成しうる分子は、複数の自己集合経路を有しており<sup>4</sup>、その条件において分子が最も好む構造へと自己集合する。加えて、形成された分子集合体が自発的に異なる最安定構造の分子集合体へ変化することも多い。言うなれば、自己集合は分子まかせである。この分子まかせの作製方法であるが故に特定の構造の自己集合体を選択的に形成させることは非常に難しい。しかしながら、分子集合体の最大限の機能性を自在に引き出すためには選択的な分子集合体の作製は避けては通れない。本論文では、『特定の構造を選択的に形成させる』という課題に対し、筆者がこれまでに行ってきた研究について、2つのトピックに分けて記載する。初めに、第2節では界面活性剤を用いることで一次元(1D)ファイバー状の分子集合体を選択的に形成させる事が可能であるとともに、その詳細な自己集合メカニズムや得られたファイバーの光触媒性能について言及した研究について述べる。<sup>5,6</sup> 第3節では、合理的な分子設計により、分子をラセン状分子集合体へと選択的に自己集合させ、光照射によってラセンを末端からほどき、同一ポリマー鎖内に異なる高次構造を持つ『トポロジカルブロックコポリマー』の作製について記述する。<sup>7</sup>

## 2. 分子の自己集合による光触媒活性の向上

光触媒とは光照射下で酸化還元反応を引き起こし、かつ反応の前後で自身は変化しない物質の総称であり、環境浄化などに広く利用されている。Figure 2 に光触媒の簡易的な作用機構の概略図を示す。電子が充満した軌道

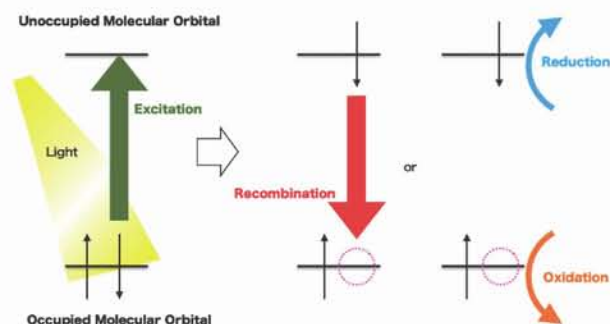
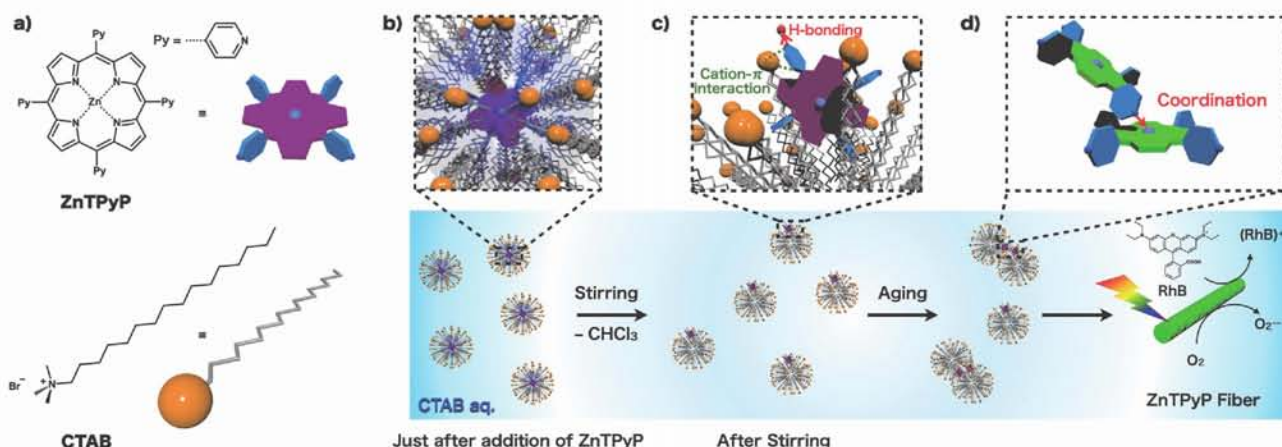


Figure 2. Schematic representation of photocatalysis.

(被占軌道) と電子がない軌道 (空軌道) のエネルギー差と同じエネルギーをもつ光が光触媒に照射された時、電子が被占軌道から空軌道に励起し、被占軌道は電子1つ欠損した状態、空軌道は電子が1つ余分な状態になる。励起した電子は再び被占軌道へと戻る再結合と呼ばれる失活過程を経るか、もしくは他の分子を還元する。後者の場合、電子が欠損した被占軌道は電子を補充するために他の分子を酸化する。このそれぞれの軌道でおこる酸化還元反応が光触媒作用の基本原理である。したがって、再結合を抑制する事が光触媒活性を向上させる戦略の1つである。また、光触媒研究における最大の目標は、半永久的な自然エネルギーである太陽光を利用することにある。しかしながら、現在応用されている光触媒の多くは無機半導体であり、その多くは地表に到達する太陽光に僅か3~8%程度しか含まれない紫外光 (UV) のみしか応答しない。太陽光を光源として有効利用するためには、太陽光の約50%を構成している可視光 (Vis) の利用が必然的であることは明らかである。

ポルフィリン化合物と呼ばれる4つのピロールが縮環した構造を持つ一連の分子群は、可視領域の光を広い範囲で吸収し、他の有機化合物と比較すると化学的安定性が高いことに加え、化学修飾が容易であることから、現代まで絶えず注目を集めている。近年では、ポルフィリン化合物の基本骨格となるポルフィリン環の大きな $\pi$ 共役系を利用して分子集合体を作製し、優れた光化学的性質や酸化還元特性を持つ材料の開発も数多く行われている。<sup>8-10</sup> 一方、再結合を抑制するための戦略として近年注目されているのが1D構造体の作製である。<sup>11</sup> 1D構造体中では、電子は1方向に輸送され、その結果再結合が抑制される。これらの背景から、ポルフィリン化合物の1D構造体のファイバーを作製し、光触媒へと応用するとともに、分子集合体の形成過程ならびに光触媒作用における機構について詳細に調査した。<sup>5,6</sup>



**Figure 3.** a) Chemical structures of ZnTPyP and CTAB. b–d) Formation mechanism of ZnTPyP fibers by the surfactant-assisted template method. b) ZnTPyP in the CTAB micelles just after addition of ZnTPyP solvated with  $\text{CHCl}_3$ . The ZnTPyP with  $\text{CHCl}_3$  locates at the hydrophobic center of the CTAB micelles. c) ZnTPyP in the CTAB micelles after stirring to remove  $\text{CHCl}_3$ . The ZnTPyP molecule migrates outwardly in the CTAB micelle to interact with the water molecules which exist in the hydration layer around the charged head groups of CTAB. d) Interaction between ZnTPyP molecules during the aging to construct fiber. The fiber was formed through coordination between peripheral N atom and central Zn(II) ion.

Figure 3aに、使用したポルフィリン化合物 (Zinc(II) 5,10,15,20-tetrakis(4-pyridyl)porphyrin, ZnTPyP) 並びに界面活性剤 (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) の化学構造式を示している。ZnTPyPのクロロホルム溶液をCTAB水溶液に加え、1時間攪拌し、ついで10日間エイジングを行うことでZnTPyPファイバーを作製した。この際ZnTPyPに対するCTABの濃度比 ( $[\text{CTAB}]/[\text{ZnTPyP}]$ ) は200に統一されている。CTAB濃度が臨界ミセル濃度 ( $ca. 9.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ )<sup>12–14</sup> 以上の時、クロロホルムに溶解されたZnTPyP ( $\text{ZnTPyP-CHCl}_3$ ) は疎水性であるため、CTABの疎水部と相互作用し球状ミセルを形成することで水に溶解する (Figure 3b)。ZnTPyP- $\text{CHCl}_3$  は全体としてほぼ電荷を持っておらず、疎水性が高いCTABミセルの中心部に位置している。一方、攪拌中にクロロホルムが溶液中から除去されると、球状ミセルは維持されているものの、ピリジル基が電荷を持つZnTPyPはミセル中心部では不安定となるためCTABミセルと水の界面近くへと移動し、末端のピリジル基が界面付近の水およびCTABの正に帯電した親水部と相互作用をすることで安定化されていると考えられる (Figure 3c)。この際界面活性剤の正電荷は一部 $\pi$ 電子により遮蔽され、この電荷遮蔽が球状ミセルから棒状ミセルへの転移を引き起こす。<sup>15</sup> さらに種々の実験並びに量子化学計算の結果、ファイバーはZnTPyPの配位結合を介して形成されており (Figure 3d)、ファイバー形成における見かけの活性化エネルギーは  $74.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  である事が明らかとなった。

得られたZnTPyPファイバーは、単分子および攪拌直後の球状の分子集合体よりもローダミンB (RhB) の光触媒的酸化分解に対して高い活性を示した。これは、電子輸

送による再結合の抑制に由来する。RhBはZnTPyPファイバーの励起状態 ( $\text{ZnTPyP}_{\text{fiber}}^*$ ) に直接酸化分解され、一方で励起電子は酸素を還元する事で消費されていることがわかった。この結果を元にRhBの光触媒分解が以下の機構で進行していると仮定する。



ここで、 $I_a \Phi$ 、 $k_0$  および  $k_r$  はそれぞれ  $\text{ZnTPyP}_{\text{fiber}}^*$  の生成速度、 $\text{ZnTPyP}_{\text{fiber}}^*$  の熱的失活の速度定数、RhB酸化分解反応の速度定数を表している。RhBの分解に関与する式 (1) から (3) を用いて理論的に得られたRhBの分解反応の速度式を式 (5) に示す。

$$-\frac{d[\text{RhB}]}{dt} = \frac{2.303k_r B I_0 \Phi}{k_0} [\text{ZnTPyP}]_{\text{initial}} [\text{RhB}] \quad (5)$$

$B$ 、 $I_0$ 、 $[\text{ZnTPyP}]_{\text{initial}}$  ならびに  $[\text{RhB}]$  は、それぞれ比例定数、照射光強度、ZnTPyPファイバー作製時に加えたZnTPyPモノマー濃度、およびRhB濃度である。一方で、実験的に得たRhBの分解反応の速度式を式 (6) に示す。

$$-\frac{d[\text{RhB}]}{dt} = k I_0 [\text{ZnTPyP}]_{\text{initial}} [\text{RhB}] \quad (6)$$

式 (5) と (6) は良い一致を示したことから、RhBの光触媒分解は反応 (1) から (4) にしたがって進行していることが結論づけられた。また、この反応機構は  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  などの均一系光触媒で一般的にみられる機

構と同様であるため、ZnTPyPファイバーは集合体としてサイズが大きいが、溶液中は均一系光触媒と同様に機能していることが示唆された。

### 3. ラセン状分子集合体の光誘起動的構造制御

第1節で述べたように、分子集合体の性質や機能性は高次構造にも大きく依存する。しかし、人工分子からなる分子集合体のほとんどは、非共有結合性相互作用の高い指向性によってファイバー・シート・ミセル等の単調な構造に落ち着き、明確な高次構造（トポロジー）をもつ分子集合体を選択的に形成させることは困難であった。しかし近年この問題に対し、合理的な分子設計により分子の自己集合時に自発的な湾曲を発生させ、結果的にラセンやランダムコイル、リングのような明確なトポロジーをもつ分子集合体の作製が実現されるようになってきた。<sup>16-18</sup> このような分子集合体は、まるで高分子のような性質を示し、機能性ソフトマテリアルとしてだけでなく、生体高分子のように機能する単鎖のナノマテリアルとしても有用である。本節では、このような分子集合体を超分子ポリマーと呼称する。一方、生体高分子は単一鎖内に異なるトポロジーのドメインからなるブロックコポリマー（トポロジカルブロックコポリマー）のような構造を持ち、優れた機能を示している。したがって、トポロジカルブロックコポリマー構造の構築を超分子ポリマーで実現できれば、優れた機能を示す前衛的なソフトマテリアル材料が開発できると期待される。しかしながら、合成ポリマーで行われているような異種分子を用いたボトムアップ的手法によるブロックコポリマーの作製を超分子ポリマーへ応用しても、全ての分子がブロックコポリマーを形成するとは限らない。超分子ポリマーを形成する分子のほとんどは自身を認識する能力が非常に高く、異種分子が共存する反応系においても同種分子だけで自己集合するセルフソーティングが進行する。超分子ポリマーでブロックコポリマーを構築するためには、構成分子の構造類似性や自己・他己認識のバランスなど多くの制約を満たす必要がある。綿密な分子設計により異種分子を用いたボトムアップ手法によるブロックコポリマーの作製が実現されてきてはいるものの<sup>19-22</sup>、そのほとんどはやはり単調なファイバー構造を与えるのみであり、トポロジカルブロックコポリマーの作製に成功した例は極めて少ない。<sup>23</sup>

この問題に対し、筆者らは“ある1つのトポロジーを持つ超分子ポリマーを作製し、その後その一部を構造変化させる”というアプローチがトポロジカルブロックコ

ポリマーを作製する上で非常に有用ではないかと考えた。そこで、光に応答して構造を変化させるアゾベンゼンを含む分子P-Azo (Figure 4a) を新規に合成し、光を用いた動的構造変化によるトポロジカルブロックコポリマーの作製を実現しようと試みた。<sup>7</sup>

メチルシクロヘキサン溶媒中での冷却重合法により、P-Azoはラセン状超分子ポリマー (SP<sub>fold</sub>) を形成した。35°CでUVをSP<sub>fold</sub>に照射したところ、19%のtrans体がcis

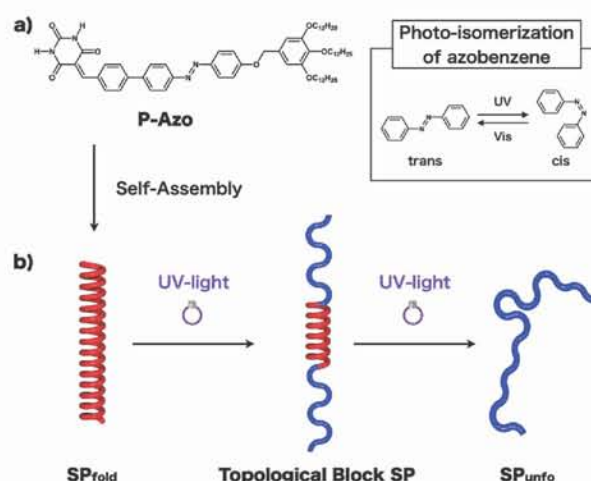


Figure 4. a) Chemical structure of P-Azo. b) Schematic representation of photo-induced unfolding of supramolecular polymer composed of P-Azo.

体へと異性化したが、SP<sub>fold</sub>の構造に変化はみられなかった。一方でUV照射を50°Cで行うと、cis体への異性化率は21%と35°Cの場合とほぼ変化しなかったが、SP<sub>fold</sub>がランダムに湾曲した「超分子ポリマー (SP<sub>unfo</sub>) へと解ける (アンフォールディング) ことが明らかになった (Figure 4b)。SP<sub>fold</sub>のアンフォールディングの温度依存性について知見を得るために、SP<sub>fold</sub>および光生成したSP<sub>unfo</sub>の標準エンタルピー変化 ( $\Delta H^\circ$ )、標準エントロピー変化 ( $\Delta S^\circ$ ) をvan't Hoffプロットより推定し、35°C、50°Cにおける標準ギブズエネルギー変化 ( $\Delta G^\circ$ ) を式 (7) を用いて算出した (Table 1)。ここでTは絶対温度である。

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (7)$$

Table 1. Thermodynamic parameters on self-assemblies into SP<sub>fold</sub> and SP<sub>unfo</sub>.

	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ at 35°C (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ at 50°C (kJ mol <sup>-1</sup> )
SP <sub>fold</sub>	-114.8	-222.8	-46.2	-36.1
SP <sub>unfo</sub>	-53.6	-57.6	-35.9	-33.3

各構造への重合の $\Delta G^\circ$ の差 (=  $\Delta G^\circ(\text{SP}_{\text{unfo}}) - \Delta G^\circ(\text{SP}_{\text{fold}})$ ) は35°C、50°Cでそれぞれ10.3、2.8 kJ mol<sup>-1</sup>であった。こ

の温度による顕著な $\Delta G^\circ$ の変化は、アンフォールディングにおいてエントロピーの効果が大きいことを示唆している。これらの結果から、 $SP_{fold}$ のアンフォールディングはアゾベンゼンの光異性化によるP-Azo分子の立体的構造変化とエントロピー効果の双方によって起こると結論づけられた。

注目すべきは、 $SP_{fold}$ から $SP_{unfo}$ へのアンフォールディングの中間体として、ラセン状に折りたたまれた中心部ドメインとラセンがほどけた末端部ドメインのトポロジカルブロックコポリマーが形成されたことである。アゾベンゼンの光異性化は超分子ポリマー主鎖全体で均一に起こっているため、筆者らはこの末端からのアンフォールディングは内部よりも末端が比較的柔軟であることに起因するのではないかと考えた。この仮説を理論的に証明するために分子動学的シミュレーションを行った結果、20%のcis体が超分子ポリマー全体にわたって形成されても、主鎖の構造に大きな変化が見られないことがわかった。これは剛直な分子から形成された超分子ポリマーが高い剛直性を有していることに起因することを示しており、比較的柔軟な末端からのみアンフォールディングが起こることが証明された。本研究は綿密な分子の設計により1分子からなる超分子ポリマーでトポロジカルブロックコポリマーを作製可能な新奇なアプローチを世界に先駆けて提案した。

#### 4. むすび

本論文では、分子集合体に関して筆者がこれまでに従事した研究について紹介し、分子集合体はその構造で性質を変化させること、ならびに分子集合体の構造制御の戦略について記述した。本論文中では分子集合体の科学のほんの一部しか紹介できていないが、分子集合体の潜在的な有用性から今後ますます分子集合体の科学は発展し、分子集合体ソフトマテリアルが多くの材料や製品に応用される日も近い。その中で、筆者が行った研究が分子集合体の科学の発展に僅かながらも貢献できてば幸いであると期待するとともに、筆者も今後も分子集合体の研究を継続し、分子集合体の科学の発展に貢献したい所存である。

#### 参考文献

1) J. Gao, H. Wang, Q. Yuan, Y. Feng, *Front. Plant Sci.* **2018**, *9*, Article 357.

- 2) S. Ragucci, A. Ruggiero, R. Russo, N. Landi, M. Valletta, A. Chambery, L. Russo, A. Di Maro, *J. Biomol. Struct. Dyn.* **2021**, *39*, 851–866.
- 3) T. F. A. de Greef, E. W. Meijer, *Nature* **2008**, *453*, 171–173
- 4) P. A. Korevaar, S. J. George, A. J. Markvoort, M. M. J. Smulders, P. A. J. Hilbers, A. P. H. J. Schenning, T. F. A. De Greef, E. W. Meijer, *Nature* **2012**, *481*, 492–496.
- 5) K. Tashiro, S. Yamazaki, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2019**, *580*, 123741.
- 6) K. Tashiro, T. Murafuji, M. Sumimoto, M. Fujitsuka, S. Yamazaki, *New J. Chem.* **2020**, *44*, 13824–13833.
- 7) K. Tashiro, K. Katayama, K. Tamaki, L. Pesce, N. Shimizu, H. Takagi, R. Haruki, Martin J. Hollamby, Giovanni M. Pavan, Shiki Yagai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 26986–26993.
- 8) J.H. Jang, K.-S. Jeon, S. Oh, H.-J. Kim, T. Asahi, H. Masuhara, M. Yoon, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1984–1991.
- 9) D. Wang, S. Kim, W. D. Underwood, A. J. Giordano, C. L. Henderson, Z. Dai, W. P. King, S. R. Marder, E. Riedo, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 233108.
- 10) S. J. Lee, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9632–9633.
- 11) M. Ge, C. Cao, J. Huang, S. Li, Z. Chen, K.-Q. Zhang, S. S. Al-Deyab, Y. Lai, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 6772–6801.
- 12) X. Cui, S. Mao, M. Liu, H. Yuan, Y. Du, *Langmuir* **2008**, *24*, 10771–10775.
- 13) S. K. Shah, S. K. Kumar, A. Bhattarai, *J. Chem.* **2016**, Article ID 2176769.
- 14) G. A. Sorci, T. D. Walker, *Langmuir* **2005**, *21*, 803–806.
- 15) G. Chakraborty, M. P. Chowdhury, P. A. Hassan, K. Tsuchiya, K. Torigoe and S. K. Saha, *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 2355–2367.
- 16) S. Yagai, Y. Kitamoto, S. Datta, B. Adhikari, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1325–1335.
- 17) S. Datta, Y. Kato, S. Higashiharaguchi, K. Aratsu, A. Isobe, T. Saito, D. D. Prabhu, Y. Kitamoto, M. J. Hollamby, A. J. Smith, R. Dalgliesh, N. Mahmoudi, L. Pesce, C. Perego, G. M. Pavan, S. Yagai, *Nature* **2020**, *583*, 400–405.
- 18) N. Sasaki, M. F. J. Mabesoone, J. Kikkawa, T. Fukui, N. Shioya, T. Shimoaka, T. Hasegawa, H. Takagi, R. Haruki, N. Shimizu, S. Adachi, E. W. Meijer, M. Takeuchi, K. Sugiyasu, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, Article number: 3587.

- 19) S. H. Jung, D. Bochicchio, G. M. Pavan, M. Takeuchi, K. Sugiyasu, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *40*, 10570–10577.
- 20) A. Sarkar, R. Sasmal, C. Empereur-mot, D. Bochicchio, S. V. K. Kompella, K. Sharma, S. Dhiman, B. Sundaram, S. S. Agasti, G. M. Pavan, S. J. George, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7606–7617.
- 21) A. Sarkar, R. Sasmal, A. Das, A. Venugopal, S. S. Agasti, S. J. George, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 18209–18216.
- 22) S. Sarkar, A. Sarkar, A. Som, S. S. Agasti, S. J. George, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 11777–11787.
- 23) Y. Kitamoto, Z. Pan, D. D. Prabhu, A. Isobe, T. Ohba, N. Shimizu, H. Takagi, R. Haruki, S. Adachi, S. Yagai, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, Article number: 4578.