

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 18 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550041

研究課題名（和文） 螺旋自己組織化と階層的自己集積化による高次構造形成と機能発現

研究課題名（英文） Programmed Self-Organization of Helical Superstructures
and Their Hierarchical Self-Assembly

研究代表者

大北 雅一（OHKITA MASAKAZU）

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：60211786

研究成果の概要（和文）：螺旋超構造へのプログラムされた分子内自己組織化と高次構造への階層的自己集積化をピリジン-複素環（ピリミジン、1,3,4-オキサジアゾール、チエノ[3,4-*b*]ピラジン、1,2,3-トリアゾール、チオフェン）交互オリゴマーを用いて検討した。周辺部に長鎖アルキル基を有する交互ピリジン-ピリミジンストランドの固液界面での STM 観察は、高秩序のラメラ構造の形成を示し、螺旋超構造の階層的二次元自己集積化を示唆した。

研究成果の概要（英文）：Programmed self-organization of helical superstructures and their hierarchical self-assembly into highly ordered structures have been studied using pyridine-heterocycle (pyrimidine, 1,3,4-oxadiazole, thieno[3,4-*b*]pyridine, 1,2,3-triazole, and thiophene) alternating oligomers. STM investigation of alternating pyridine-pyrimidine strand possessing peripheral long alkyl chains at the 1,2,4-trichlorobenzene/graphite interface revealed the formation of highly ordered lamellae structure, suggesting hierarchical two-dimensional self-assembly of the helical superstructure.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：有機化学・超分子化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：螺旋構造・自己組織化・階層的集積化・超分子化学・オリゴマー・複素環・パイ電子系・分子プログラミング

1. 研究開始当初の背景

螺旋構造は生体高分子がとりうる最も基本的かつ興味深い高次構造であり、生体高分子の自発的高次構造形成に基づく高次機能発現は、超分子現象の一つの究極の例である。

それゆえ、タンパク質や核酸の螺旋構造の形成と類似した自発的螺旋形成を行う人工オリゴマー分子を創製することは、学術的に興味深いだけでなく、高度な機能性を持つ新素材・新物質を創造するための先端技術開拓の

観点からも関心が持たれる。

先に我々は、ピリジン-ピリミジン交互ストランドが溶液中および固相の両方において自発的に螺旋超構造を形成することを見出し、その特性を徹底的に検討して明らかにした。また、最大 27 個のピリジン環とピリミジン環を交互に連結した一連のオリゴマー（最長 9 ナノメートル）の選択的合成法の開拓に成功した。ピリジンユニットはシノイド構造における水素原子間の立体反発と双極子相互作用のためトランソイド構造がより安定であり、このエネルギー的なトランソイド優先性のためにピリジン-ピリミジン交互ストランドは自発的に螺旋構造へと組織化する。この螺旋構造は動的性質を持ち、室温では右巻きと左巻きのものが素早く相互変換していることを温度可変 NMR のカップリング実験により明らかにした。また、三回転螺旋構造を与えるオリゴマーが、結晶中で同一方向を向いた螺旋が重なり合った興味深いチャンネル構造を自発的に形成していることを見出した。しかしながら、その内孔径は約 2 Å と小さく、機能開発に結び付けるには至らなかった。

本研究構想は、これらの研究過程で獲得した構造と諸特性に関する知見や分子設計指針、独自に開発した合成戦略などを活用して、更なる発展と新たな展開を目指すものである。

2. 研究の目的

本研究では、ポリペプチドの水素結合に基づく α -ヘリックス構造の形成と類似した、しかし異なる原理に基づく分子内自己組織化による螺旋形成と、さらなる分子間自己集積化による階層的な高次構造形成を、人工的な機能性パイ電子系を構成単位として、独自の分子プログラミングに基づいて達成することを目的とした。すなわち、自己組織化を組み込んだ新しい物質構築原理の確立、複数の非共有結合性相互作用の共存・精密制御による高次構造形成、構造特異性と高次構造性および電子的特性に基づく新機能開発、を目指すことを計画した。

具体的には、(1) ピリジン-ピリミジン交互ストランドの周辺部に多数のアルキル長鎖を配した誘導体を合成して、その動的螺旋構造が積層した新奇なデスクチック液晶相の発現や基盤上で螺旋構造が二次元配列した表面修飾法を目指した。また、螺旋性誘起能を持つ新たな構造モチーフとして、(2) 1,3,4-オキサジアゾール、(3) チエノ[3,4-*b*]ピラジン、(4) 1,2,3-トリアゾール部分が、ピリジン環の 2,6-位と交互に連結した構造を持つ人工オリゴマーの精密合成法を開拓して、溶液中ならびに固相における、オリゴマ

ーの螺旋超構造への自己組織化能を評価することを計画した。さらに、動的螺旋構造、レドックス活性パイ電子系、内孔の形成、孤立電子対の空間制御、長鎖アルキル基の導入など、本構造モチーフの特色を利用して、外部刺激（レドックス・イオン・キラル分子）応答性、電子・イオン輸送性、ゲル化、液晶性、螺旋構造の二次元配列による表面修飾、など分子内螺旋自己組織化と分子間自己集積化による階層的な高次構造形成に基づく機能発現を目指した。こうした超分子化学的手法に基づく分子操作は、有機材料のインテリジェント化によってのみなされる基盤技術であり、本提案の特異性や有用性が示されれば、新しい選択肢として従来の材料開発とは異なる新展開が期待されると考えた。

3. 研究の方法

一連のオリゴマーは、カップリングによる方法とピリジン環を構築する方法によって合成を試みた。オリゴマーの螺旋超構造への自己組織化能の評価は、溶液中では NMR・UV・蛍光・CD スペクトル、固相では X 線結晶構造解析を活用した。液晶性の評価は、DSC 測定と偏光顕微鏡観察によって行った。固液界面での螺旋超構造の階層的自己集積化は、STM 観察によって検討した。

4. 研究成果

(1) 4,6-ジクロロピリミジンと 2-アセチルピリジンを出発原料として、ピリジン環の Potts 合成法を適用し、ピリジン-ピリミジン交互ストランドの周辺部にヘキサデシルチオ基を配した一回転螺旋構造を与える誘導体を 8 段階で合成した。その ^1H NMR スペクトルでは、末端ピリジン環水素の共鳴線に明確な高磁場シフトが観察され、溶液中での自発的螺旋形成が確認できた。そこで、HOPG 基盤上 1,2,4-トリクロロベンゼンを溶媒として固液界面での階層的自己集積化を検討したところ、分子内自己組織化によって形成した螺旋構造が二次元配列することを STM 観察によって確認できた。さらに、モデルを詳細に検討する中で、右巻き螺旋と左巻き螺旋が自発的に一列に分離して配列する自己選択が起こっていることが強く示唆された。これらの研究成果は三件の学会発表として報告した（論文投稿準備中）。次に、DSC 測定および偏光顕微鏡観察によって、動的螺旋液晶形成の可能性を検討を加えたが、液晶相の発現は見られなかった。そこで、周辺部により多くのアルキル鎖をもつ誘導体の合成にも検討を加えたが、予期せぬ取り扱いの難しさに直面し検討を打ち切った。

(2) 螺旋性誘起能を持つ新たな構造モチーフとして、1,3,4-オキサジアゾール部分がピリジン環の2,6-位と交互に連結した構造を設計し、オリゴマーの選択的合成法を開拓することを目指した。まず、無置換体で検討を開始し、5-、7-、および9環性化合物を合成するに至った。また、5環性化合物のX線結晶構造解析によってストランドが予想したコンホーメーション特性を持つことを確認したが、溶解度の問題で9環性化合物の螺旋形性に関する詳細な知見を得るには至らなかった。次に、4位に可溶性基を持つピリジン誘導体を用いて、十分な溶解度と結晶性を併せ持つ螺旋自己組織化分子の合成を進めているが、現在までに9環性以上の螺旋化合物を得るには至っていない。今後も継続して研究を進める計画である。

(3) 螺旋性誘起能を持つ新たな構造モチーフとして、チエノ[3,4-*b*]ピラジン部分がピリジン環の2,6-位と交互に連結した構造を設計し、交互オリゴマーの選択的合成法を開拓することを目指した。しかしながら、選択的モノ官能基化による分子の非対称化が困難であり、3環性化合物を6段階で合成するにとどまった。そのX線結晶構造解析を行ったところ、ストランドが予想したコンホーメーション特性を持つことを確認し、これらの成果を一件の学会発表として報告した。今後も継続して研究を進める計画である。

(4) 螺旋性誘起能を持つ新たな構造モチーフとして、1,2,3-トリアゾール部分がピリジン環の2,6-位と交互に連結した構造を設計し、クリックケミストリーを活用した合成を進めたが、類例が報告されたため検討を打ち切った。

(5) これらの研究を進める過程で、チオフェン環の2,5-位とピリジン環の2,6-位と交互に連結したストランドがシソイド配座を優先することを3環性化合物のX線結晶構造解析により確認した。この結果は、9環性以上の化合物が自発的に螺旋構造を与えることを示唆する。そこで、4位に可溶性基を持つピリジン誘導体を用いて十分な溶解度と結晶性を併せ持つ螺旋自己組織化分子の合成を進めた。最終的に、ピリジン環のPotts合成法と鈴木カップリングによる連結を組み合わせて、1回転以上の螺旋構造を取り得る9-、11-、および15環性化合物の合成を達成した。これらの¹HNMRスペクトルでは、螺旋構造を取りえない短いストランドと比較して、芳香族プロトンの高磁場シフトが観察され、溶液中での自発的螺旋形成が示唆された。さらに、15環性化合物のROESYスペクトルでは、螺旋構造を取った際に空間的に近

接する全てのプロトンシグナル間にクロスピークが観察され、螺旋形成が支持された。これらの成果は一件の学会発表として報告した(論文投稿準備中)。この螺旋形性は、報告例の少ないS...N相互作用によるものと考えられ興味深い。また、ストランドが硫黄と窒素の孤立電子対を内孔に向けて自発的にイオンチャンネル様の構造を形成している点で注目される。この内孔の直径はおよそ10Åであり、今後さらなる機能化や応用が期待できる。今後も継続して研究を進める計画である。

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1件)

(1) “Photophysical characteristics of 4,4'-bis-(N-carbazolyl)tolan derivatives and their application in organic light emitting diodes”, *Journal of Luminescence*, Masakazu Ohkita, Ayataka Endo, Kimihiro Sumiy, Hajime Nakanotani, Takanori Suzuki, and Chihaya Adachi, **131**, 1520-1524 (2011), 査読有

[学会発表] (計6件)

(1) “アセチレン拡張2,1,3-ベンゾチアジアゾールオリゴマーの合成、構造、および性質”, 黒田 かおり・寺野 めぐみ・大北雅一, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月25-28日, 慶應義塾大学

(2) “ピリジン-チオフェン交互オリゴマーおよびマクロサイクルの合成研究”, 小玉直樹・大北雅一, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月25-28日, 慶應義塾大学

(3) “ピリジン-チエノピラジン交互ストランドの合成とコンホーメーション特性”, 浅井 惣一郎・大北雅一, 第41回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2010年11月6-7日, 豊橋技術科学大学

(4) “Two-level self-organization of alternating pyridine-pyrimidine strand possessing peripheral long alkyl chains: STM investigation of hierarchically self-assembled arrangement of helical superstructure at the solid-liquid interface”, Masakazu Ohkita and Jean-Marie Lehn, 第6回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2010年6月11-12日, 大阪国際交流センター

(5) “周辺部に長鎖アルキル基を有する交互ピリジン-ピリミジンストランドの合成と螺旋自己組織化”, 大北雅一, 第40回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2009年11月7-8日, 岐阜大学工学部

(6) “周辺部に長鎖アルキル基を有する交互ピリジン-ピリミジンストランドの合成と螺旋

旋自己組織化”，大北雅一，第20回基礎有機化学討論会，2009年9月28-30日，群馬大学工学部

〔図書〕（計1件）

(1)“大学生のための有機化学”，今井敏郎・松山春男・大北雅一，裳華房，2010年，1-178

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ach.nitech.ac.jp/~physchem/ohkita/index.htm>

6. 研究組織

(1)研究代表者

大北 雅一 (OHKITA MASAKAZU)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：60211786