

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810048

研究課題名(和文) 物理的な外部刺激に応答する伸縮性分子スプリングの創製と応用

研究課題名(英文) Development and Application of Molecular Springs with Extension and Contraction Motions Induced by Physical External Stimuli

研究代表者

田浦 大輔 (Taura, Daisuke)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20622450

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：中央や両末端に光応答性部位(スチルベンとアゾベンゼン)や蛍光性部位(ピレン)、金属配位部位(ピリジンやターピリジン)を導入したオリゴフェノール鎖からなる二重らせんホウ素ヘリケートを新規に設計・合成した。さらに、物理的な外部刺激(光)によるヘリケートの伸長運動の制御、らせんの伸縮運動に伴うエキシマー発光の制御および金属イオンの配位・解離による可逆的な伸縮運動の制御に成功した。

研究成果の概要(英文)：A series of novel double-stranded spiroborate helicates composed of oligophenol strands bearing photoresponsive, fluorescent, and metal coordination units in the middle and at both ends have been designed and synthesized. The cis-to-trans photoisomerization of the extended stilbene helicate with UV light further induced an extension of the helicate. It was revealed that the monomer and excimer emissions of the pyrene helicate were controlled during the extension and contraction motions. Moreover, the bipyridine helicate exhibited a unique metal ion-triggered spring-like motion.

研究分野：超分子化学

キーワード：超分子 二重らせん

1. 研究開始当初の背景

DNA や蛋白質に代表される生体高分子と類似のらせん分子や高分子を人工的に構築しようとする研究がここ十数年の間に著しい進歩を遂げてきた。特に最近、超分子や高分子の一重らせん構造の制御にとどまらず、世界的に未開拓の研究分野であるとされていた二重らせんを基盤とする化学が著しい進歩を遂げ、構造制御と機能発現を目指した二重らせんの研究が世界中で活発に行われるようになってきている。申請者のグループではこれまでに、様々な二重らせん分子・超分子・高分子を世界に先駆けて合成することに成功している。中でも、『らせんがバネである』という概念を二重らせんヘリケートに導入することにより、回転を伴う伸縮運動の制御が初めて達成された。しかし、この伸縮運動の制御には、化学反応を必要とし、実用的な機能性材料の開発という観点からは、物理的な外部刺激により伸縮運動を制御するシステムの構築が極めて重要である。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では、光や電場、圧力などの物理的な外部刺激にตอบสนองして自在に伸縮する新規二重らせんヘリケートの合成とその機能化、さらには、高分子量化することにより、分子レベルでの伸縮運動を巨視的な運動に変換可能なシステムの構築を目指す。また、らせんがバネのように伸縮する特徴を最大限に活用することにより、ジャッキのように分子を持ち上げることが可能な刺激応答性分子リフトの構築も可能と考えられる。得られる成果は、光エネルギーをバネの弾性エネルギーに変換・貯蔵可能なデバイスの開発に繋がると期待される。

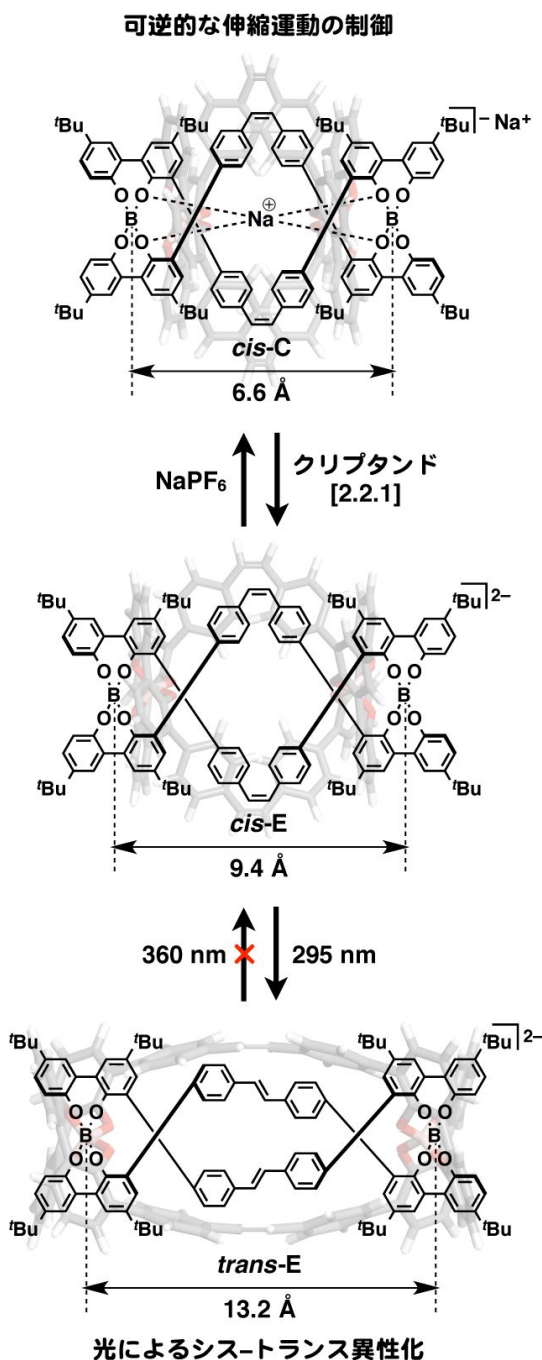
3. 研究の方法

本研究の鍵となる二重らせんヘリケート(分子スプリング)の設計と合成は、従来の合成方法に基づき研究を進めた。また、二重らせんの構造や機能(伸縮運動や発光挙動)の厳密な評価は、単結晶X線構造解析や分子モデリング、円二色性(CD)、キラルHPLC、NMR、ESI-MS、MALDI-TOF-MS、UV/Vis、蛍光測定により行った。成果の抜粋を以下に示す。

4. 研究成果

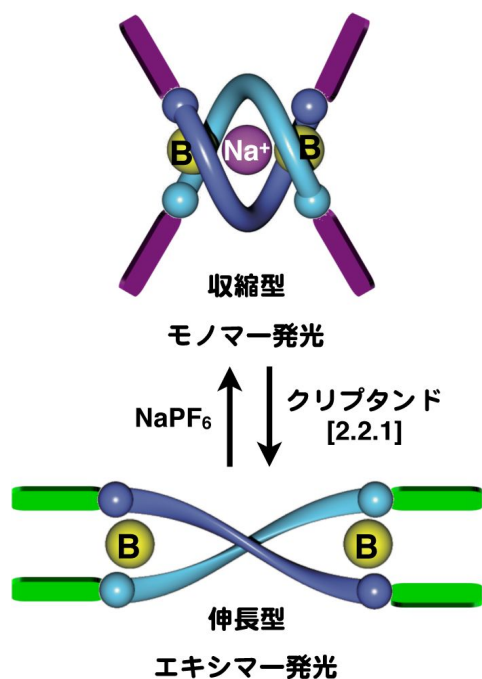
(1) **光駆動型伸縮ヘリケートの合成**：物理的な外部刺激にตอบสนองして伸縮する二重らせん分子の構築を目指し、中央に光応答性分子である *cis*-スチルベンを導入した二重らせんホウ素ヘリケートを合成した。このヘリケートは、クリプタンド[2.2.1]と NaPF₆ の添加による Na⁺イオンの放出・補足過程において、ホウ素間距離が 6.6 から 9.4 へと変化し、さらに、295 nm の光を照射することで、*cis*体から *trans*体へと異性化し、13.2 まで伸長することが明らかとなった。すなわち、光

によるヘリケートの伸長運動を制御することに成功した。しかし、本系では、残存酸素によりスチルベン部位が酸化されるため、光による逆反応の制御は困難であることが分かった。そこで、光による可逆的な伸縮運動の制御を目指すべく、中央に光応答性分子である *trans*-アゾベンゼンを導入した二重らせんホウ素ヘリケートの合成を試みた。重アセトニトリル中で行った反応の溶液の ESI-MS 測定より、一部目的のヘリケートが生成していることが分かった。さらに、MALDI-TOF-MS 測定を行ったところ、二量体のみならず、環状の高分子量体、すなわち、マクロサイクルも生成していることが明らかとなった。



(2) 伸縮運動を利用した発光制御システムの

構築：蛍光を発する分子であるピレンは、分子同士が互いに近接するとエキシマー発光を示す特性がある。そこで、両末端にピレンを導入した二重らせんホウ素ヘリケートを合成した。本系では、Na⁺イオンの放出・補足過程において、ヘリケートが可逆的に伸縮運動するとともに、特定の混合溶媒中でモノマー発光とエキシマー発光を可逆的に制御可能であることを見出した。すなわち、らせんのバネ運動に伴う蛍光の色変化を直接観察することに成功した。また、キラル HPLC 測定より、右巻きと左巻きのらせんに光学分割できることも明らかとなった。

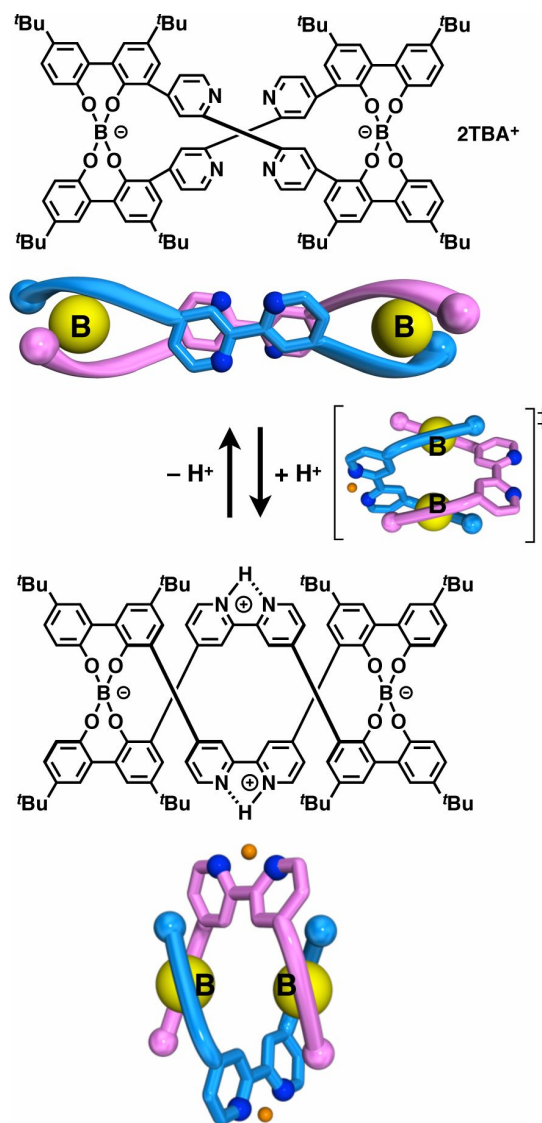


(3) 伸縮ヘリケートの高分子化：本系では、ヘリケートの中央や両末端に金属配位部位を導入し、金属イオンとの配位により高分子量化したヘリケートから生成するフィルムやゲルの微視的な伸縮に伴う変化を巨視的レベルに増幅可能なシステムの構築に挑戦する。

中央に酸や金属イオンが配位可能なピピリジンを導入した二重らせんホウ素ヘリケートを合成した。次に、キラルなアンモニウム塩を過剰に添加し、Na⁺イオンと交換することにより、対応するジアステレオマー塩の沈殿を得た。その後、アキラルなテトラブチルアンモニウム (TBA⁺) に置き換えることで、光学活性なヘリケートを 99%以上の鏡像体過剰率で得ることに成功した。この伸長型ヘリケートは、重ジメチルスルホキシド中、トリフルオロ酢酸の添加により、ピピリジン部位がプロトン化され、収縮型ヘリケートへと構造変換することが分かった。さらに、塩基として *N*-メチルピロリジンやジイソプロピルエチルアミンを添加したところ、元の伸長型ヘリケートに戻ることも明らかとなっ

た。すなわち、プロトン付加・脱離により、伸縮運動を自在に制御することに成功した。さらに興味深いことに、酸によるヘリケートの収縮過程において、プロトンが2つのピピリジン部位に協同的に付加していることが明らかとなった。また、伸長型ヘリケートは、プロトンのみならず、Cu²⁺イオンおよびトリス(2-アミノエチル)アミンの添加により、可逆的に伸縮運動することも見出した。

両末端にターピリジンを導入した二重らせんホウ素ヘリケートを合成した。このヘリケートは、Na⁺イオンの放出・補足過程において、伸縮運動するとともに、金属イオン (Fe²⁺イオン) が両末端のターピリジン部位に配位することが分かった。



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3件)

Wataru Makiguchi, Junki Tanabe, Hidekazu Yamada, Hiroki Iida, Daisuke

Taura, Naoki Ousaka, Eiji Yashima, Chirality- and Sequence-Selective Successive Self-Sorting via Specific Homo- and Complementary-Duplex Formations, **Nature Commun.**, **6**, 7236 (2015), doi:10.1038/ncomms8236. (査読有)

Daisuke Taura, Heejun Min, Claudine Katan, Eiji Yashima, Synthesis of a Double-Stranded Spiroborate Helicate Bearing Stilbene Units and Its Photoresponsive Behaviour, **New J. Chem.**, **39**, 3259–3269 (2015). (査読有)
Miki Horie, Naoki Ousaka, Daisuke Taura, Eiji Yashima, Chiral Tether-Mediated Stabilization and Helix-Sense Control of Complementary Metallo-Double Helices, **Chem. Sci.**, **6**, 714–723 (2015). (査読有)

[学会発表](計 13 件)

Yoshimasa Suzuki, Taiki Nakamura, Shinya Yamamoto, Daisuke Taura, Hiroki Iida, Naoki Ousaka, Eiji Yashima, Synthesis and Acid/Base-Triggered Extension/Contraction Motion of a Double-Stranded Boron Helicate Bearing Bipyridyl Units, Pacificchem 2015, Honolulu (Hawaii, USA), December 15-20, 2015.

鈴木 規真・中村 太紀・山本 慎也・田浦 大輔・飯田 拓基・逢坂 直樹・八島 栄次、中央にビピリジンおよびビピリジン *N,N'*-ジオキシド部位を有する二重らせん型ホウ素ヘリケートの酸-塩基による伸縮挙動、第 46 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、三重大学(三重県・津市) 2015 年 11 月 7 日-8 日。

Junki Tanabe, Wataru Makiguchi, Hidekazu Yamada, Hiroki Iida, Daisuke Taura, Naoki Ousaka, Eiji Yashima, Chirality- and Sequence-Selective Successive Self-Sorting through Homo- and Complementary-Duplex Formations, 15th International Conference on Chiroptical Spectroscopy (CD2015), Sapporo (Japan), August 30-September 3, 2015.

鈴木 規真・中村 太紀・山本 慎也・田浦 大輔・飯田 拓基・逢坂 直樹・八島 栄次、ビピリジン部位を有する二重らせん型ホウ素ヘリケートの合成とその酸-塩基による伸縮挙動、第 64 回高分子学会年次大会、札幌コンベンションセンター(北海道・札幌市) 2015 年 5 月 27 日-29 日。

鈴木 規真・中村 太紀・山本 慎也・田浦 大輔・飯田 拓基・逢坂 直樹・八島 栄次、Acid-Base Triggered Extension/Contraction Motion of a

Double-Stranded Boron Helicate Bearing Bipyridyl Units, 日本化学会第 95 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉県・船橋市) 2015 年 3 月 26 日-29 日。

田浦 大輔、人工二重らせん分子の合成および機能、平成 26 年度高分子懇話会(愛媛地区) 愛媛大学総合情報メディアセンター・メディアホール(愛媛県・松山市) 2015 年 1 月 30 日。

鈴木 規真・清水 香里・山本 慎也・田浦 大輔・飯田 拓基・逢坂 直樹・八島 栄次、ビピリジン部位を有する二重らせんホウ素ヘリケートの構造とその機能、第 45 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、中部大学春日井キャンパス(愛知県・春日井市) 2014 年 11 月 29 日-30 日。

Junki Tanabe, Wataru Makiguchi, Daisuke Taura, Eiji Yashima, Diastereo- and Sequence-Selective Duplex Formation between Complementary Strands, Molecular Chirality Asia 2014 (MC Asia 2014), Beijing (China), October 29-31, 2014.

田邊 純樹・牧口 航・山田 英和・田浦 大輔・八島 栄次、配列の異なるキラルな連結部位を導入した相補的分子鎖の不斉選択的二重鎖形成、第 63 回高分子討論会、長崎大学文教キャンパス(長崎県・長崎市) 2014 年 9 月 24 日-26 日。

Junki Tanabe, Wataru Makiguchi, Daisuke Taura, Eiji Yashima, Diastereo- and Sequence-Specific Complementary Duplex Formation through Salt Bridges, Chirality 2014 (26th International Symposium on Chiral Discrimination, ISCD-26), Prague (Czech), July 27-30, 2014.

鈴木 規真・山本 慎也・田浦 大輔・飯田 拓基・八島 栄次、ビピリジン部位を有する二重らせん型ホウ素ヘリケートの合成と構造、モレキュラー・キラリティ 2014、仙台国際センター(宮城県・仙台市) 2014 年 6 月 6 日-7 日。

鈴木 規真・清水 香里・田浦 大輔・飯田 拓基・八島 栄次、ビピリジン部位を有する二重らせん型ホウ素ヘリケートの合成と伸縮挙動、第 63 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場(愛知県・名古屋市) 2014 年 5 月 28 日-30 日。

中村 太紀・清水 香里・田浦 大輔・飯田 拓基・八島 栄次、伸縮運動を行うビピリジン *N,N'*-ジオキシド部位を有する光学活性二重らせんヘリケートの合成と機能、第 63 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場(愛知県・名古屋市) 2014 年 5 月 28 日-30 日。

6. 研究組織
(1) 研究代表者

田浦 大輔 (Daisuke Taura)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：20622450

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし