

研究種目：若手研究（B）
研究期間：2007～2010
課題番号：19750104
研究課題名（和文） 含硫黄オリゴフェノール類縁体の分子認識に基づく酵素モデルの構築と機能開発
研究課題名（英文） Sulfur-containing oligophenols as a model of artificial enzyme based on the molecular recognition
研究代表者
片桐 洋史（KATAGIRI HIROSHI）
山形大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：40447206

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：分子認識

1. 研究計画の概要

本研究の目的は、高度な分子認識能を有する含硫黄芳香族オリゴマー類の開発と機能性分子素子への展開である。具体的には、新規な含硫黄芳香族オリゴマー類を合成し、金属錯体の調製および触媒能の調査、そして有機分子との錯形成能の評価を行う。特に、架橋硫黄をスルフィニル基へ酸化することによって簡便にキラリティーを導入することができる。そこで、得られた光学活性オリゴフェノール誘導体を不斉触媒、光学分割剤およびキラルセンサーへ展開する。また、スルホニル誘導体はオリゴマー主鎖の構造変化を UV、CD あるいは発光スペクトルで直接観測することが可能であることから、新規な分子プローブとして機能性光学素子へ展開する。さらに、金属ならびに有機分子との錯形成を用いた超分子複合体の形成を視野に入れ、錯体触媒化学、分子認識化学の観点から人工酵素の実現を目指す。

2. 研究の進捗状況

アニリンを骨格に有する架橋硫黄型オリゴマーの合成を検討した。その結果、目的のオリゴマーが収率 20%で得られることが明らかになった。さらに、合成した 3 量体の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、アミノ基の水素原子と架橋スルホキシドの酸素原子間に顕著な分子内水素結合を確認できた。本結果は、スルホキシドの配向によって分子構造を制御できる可能性を示唆している。また、フレキシブルな 共役系の構築を目的として、スルホニル架橋型アニリン 3 量体を合成し、蛍光スペクトルを測定した。その結果、

溶媒の誘電率の低下に伴って蛍光強度の増加が見られた。また、エタノール・グリセリン混合溶媒において、粘性と蛍光強度の間に非常に良い相関が得られた。本結果はスルホニル架橋型アニリンオリゴマー 3 量体が極性および粘性プローブとして機能することを示唆している。また、量子化学計算で得られた安定配座は X 線結晶構造解析の構造と良く一致し、予想したアミノ基とスルフィニル基間の水素結合が構造の安定化に寄与していることが明らかになった。

C2 対称な不斉配位子の合成を目的として、酒石酸を用いたスルフィニル架橋型アニリン 3 量体の光学分割を検討した。その結果、最高で 10%ee であった。また、酒石酸を用いて医薬中間体として有用な 2-メチルピペラジンの光学分割に成功し、その分割時の結晶構造を明らかにした。光学活性なスルフィニル誘導体を配位子に用いた不斉触媒反応を目的として、イミダゾールとピリジン骨格を有する光学活性なスルフィニル誘導体を合成し、銅を用いた不斉シクロプロパン化反応を検討した。その結果、35%ee の不斉収率が得られた。また、イミダゾール骨格を増やすことで不斉収率が増加することが明らかになった。

チオフェン骨格を有するオリゴマーを合成し、縮環反応によって新規なジベンゾチオフェン誘導体の合成に成功した。今後、電子材料としての特性が期待できる。

水溶性フェノールとジアミンを反応させて、新規な水溶性サレン型化合物を合成した。また、このマンガン錯体が活性酸素消去能を有することが明らかになった。

3. 現在までの達成度

当初の計画通り進展している。

(理由)

申請者はこれまでに数種の新規な芳香族オリゴマー類の合成に成功しており、それぞれ不斉触媒、蛍光プローブ、電子材料、生体模倣材料への展開に成功している。また、研究を進める中で医薬原料の光学分割における結晶構造を明らかにしている。

4. 今後の研究の推進方策

不斉触媒としての機能は、キラルスイッチとしては非常に新規性が高いが、不斉収率の改善が課題であり、オリゴマーにナフチル基などの大きな官能基を導入を検討する。

蛍光プローブは環境応答型としての性質は非常に興味深いが、現在のところ満足な量子効率を得られていないため、置換基の位置の最適化を行う。

電子材料としての応用は、現時点で溶解性が課題であり、分子の非対称性を利用した溶解度の改善を検討する。

生体模倣材料としては、既に高い活性を有することを明解しており、公開する予定である。

5. 代表的な研究成果

(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2件)

片桐洋史、森本正雄、酒井健一、Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications、C66、o20-o24、2010年、査読有

片桐洋史、森本正雄、酒井健一、Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications、C65、o357-o360、2009年、査読有

[学会発表](計15件)

佐藤淳、片桐洋史、鶴浦啓、尾形健明、大場好弘、スルホ基を有する水溶性サレンマンガン錯体のSOD様活性評価、日本化学会第90春期年会、平成22年3月26日、近畿大学本部キャンパス

山本和弘、橋ヶ谷浩史、片桐洋史、大場好弘、硫黄原子を含む非対称型フッ素化アセン類の合成、日本化学会第90春期年会、平成22年3月26日、近畿大学本部キャンパス

佐藤淳、片桐洋史、鶴浦啓、尾形健明、大場好弘、スルホ基を有する水溶性サレンマンガン(III)錯体のSOD様活性評価、平成21年度化学系学協会東北大会、平成21年9月20日、日本大学工学部

山本和弘、橋ヶ谷浩史、片桐洋史、大場好弘、硫黄原子を含む非対称型フッ素化アセン類の合成、平成21年度、化学系学協会東北大会、平成21年9月20日、日本大学工学部

片桐洋史(招待講演)、Synthesis of Phenol- and Aniline-Based Oligomers as a Flexible Scaffold for Biomimetic Architectures、The Sixth International Conference on Materials Engineering for Resources、平成21年10月22日、秋田ビューホテル

川隅大志、片桐洋史、大場好弘、胆汁酸ステロイド骨格を有するシアニン色素の合成と物性、日本化学会第89春季年会、平成21年3月29日、日本大学理工学部

松本公貴、片桐洋史、大場好弘、光学活性イミダゾリウムオリゴマーの合成、日本化学会第89春季年会、平成21年3月29日、日本大学理工学部

小林久美、山本和弘、片桐洋史、大場好弘、スルホキシド架橋型アニリンオリゴマーの合成と構造制御、日本化学会第89春季年会、平成21年3月29日、日本大学理工学部

山口霞、片桐洋史、大場好弘、ピネン由来の光学活性ジアミンの合成、日本化学会第89春季年会、平成21年3月27日、日本大学理工学部

山本和弘、片桐洋史、大場好弘、ナフト[2,3-b:7,6-b]ピスベンゾ[b]チオフェンの合成と構造・物性、日本化学会第89春季年会、平成21年3月27日、日本大学理工学部

山本和弘、平船博紀、片桐洋史、大場好弘、非対称型縮環化合物の合成と有機トランジスタへの応用、平成20年度化学系学協会東北大会、平成20年10月13日、八戸工業大学

小林久美、山本和弘、片桐洋史、大場好弘、スルホキシド架橋型アニリンオリゴマーの合成と構造制御、平成20年度化学系学協会東北大会、平成20年10月13日、八戸工業大学

松本公貴、片桐洋史、大場好弘、イミダゾリウムオリゴマーの合成、平成20年度化学系学協会東北大会、平成20年10月12日、八戸工業大学

山本和弘、平船博紀、片桐洋史、大場好弘、チオフェンを有する有機薄膜トランジスタ材料の創成、平成19年度化学系学協会東北大会、平成19年9月21日、山形大学

岡崎俊彦、大場好弘、片桐洋史、活性酸素種の消去機能を有するサレン型錯体の合成と機能評価、平成19年度化学系学協会東北大会、平成19年9月21日、山形大学