

機関番号：12501

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20350061

研究課題名 (和文) 螺旋構造を鍵とした超分子色素集合体の新展開

研究課題名 (英文) Development of Supramolecular Dye Assemblies with Helical Architectures

研究代表者

矢貝 史樹 (YAGAI SHIKI)

千葉大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80344969

研究成果の概要 (和文) : DNA やタンパク質の高度な機能はそれらが形成する螺旋構造に基づいており、機能性材料の研究分野においても分子の集合状態における螺旋構造の制御は重要な課題である。本研究では、光学的・電子的に活性な機能性色素に着目し、水素結合を用いた手法により、様々な色素集合体の螺旋構造を制御することに成功した。

研究成果の概要 (英文) : Highly sophisticated functions of DNA and proteins originate from helical architectures and have motivated chemists to create helically organized artificial molecular assemblies that are expected to show intriguing photochemical and electronic functions. In this study functional dyes with outstanding photochemical and electronic properties could be successfully organized into helical nanostructures based on the supramolecular dye modular approach based on multiple hydrogen-bonding interactions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009年度	10,800,000	3,240,000	14,040,000
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：有機化学・超分子化学・材料化学
 科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学
 キーワード：キラリティー、螺旋構造、機能性色素、自己集合、ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

研究代表者はこれまでに、アゾベンゼンやメロシアン、ペリレンビスイミド、 π 共役オリゴマーなど、多様な機能性色素を構成要素とした超分子集合体を構築してきた。色素集合体に関する研究は国内外で活発に行われているが、その中でも申請者のアプローチは、方向性・選択性に優れた核酸塩基対型の多重水素結合により数分子から数百分子からなる色素の集合体 (超分子色素モジュール) を構造中間体として形成させる点が特徴である。色素はモジュール化された状態で階層的に自己組織化するため、色素が本来とりやすい自己集積構造とは大きく異なる集積

構造をとり、独特の光機能を生み出すことをこれまでに報告してきた。

2. 研究の目的

本研究課題では、これら多重水素結合を基盤とした機能性色素集合体に螺旋構造や超分子レベルでのキラリティーを発現させ、螺旋構造の外部刺激による制御やキラル増幅、さらにキラリティーの反転など、新たな構造特異性と機能を吹き込み、さらに精緻な分子集合体へと展開することを目的とした。用いた機能性色素は、p型半導体であるオリゴオフエンおよびオリゴフェニレンビニレン、n型半導体であるペリレンビスイミド、光異

性化分子であるアゾベンゼンやジアリールエテン、非線形光学特性を有するメロシアンニン等である。いずれの色素を用いた系においても、キラリティーに関連した興味深い成果が得られ、それらのうちいくつかは既に学術論文として報告することができた。光異性化分子を用いた系に関しては、光による螺旋構造の折りたたみ制御とキラリティーの反転に成功している。本報告書では、オリゴチオフェンとペリレンビスイミドを用いた研究成果について述べる。

3. 研究の方法

(1) オリゴチオフェン超分子集合体の螺旋構造制御：シアヌル酸を水素結合部位として有する p 型半導体オリゴチオフェン **1** を設計・合成した (図 1)。シアヌル酸はそれ自身で 2 重水素結合を形成し、テープ状に集合することが知られている。したがって **1** がテープ状に集合すれば、強い π スタッキング相互作用を形成するオリゴチオフェンがテープ状に配列し、さらなる高次構造を取ると予想される。シアヌル酸と強く結合するメラミンレセプター **BMx** を加えると、シアヌル酸同士の水素結合が阻害され、1 + 1 の錯体が形成される。この錯体は π スタッキング相互作用により積層すると予想される。

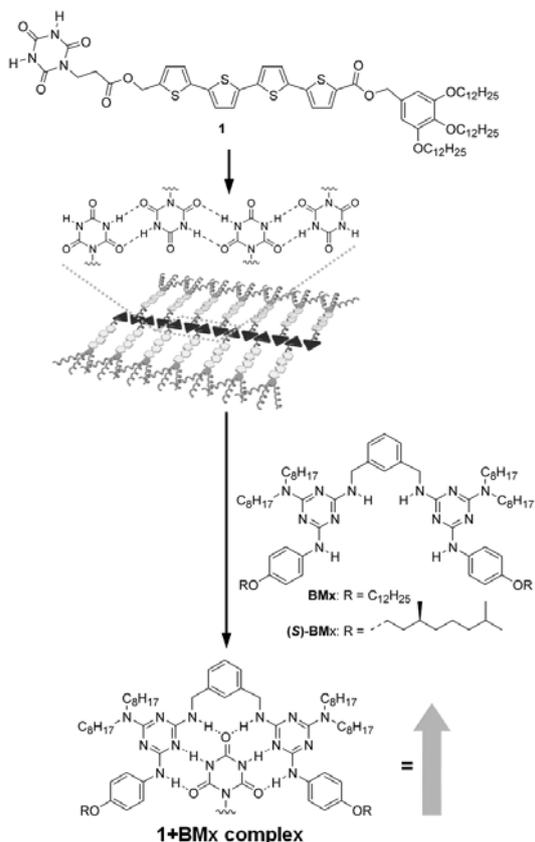


図 1. シアヌル酸を有するオリゴチオフェン **1** の自己集合とメラミンレセプター **BMx** と

の会合

(2) ペリレンビスイミド超分子集合体の螺旋構造制御：メラミン水素結合部位に 2 分子のペリレンビスイミド (PBI) 色素を導入した分子 **2S** と **2R** を設計し、合成した (図 2)。**2S** と **2R** はアミノ基上にキラルな側鎖を有し、鏡像体の関係にある。これらの化合物は、シアヌル酸 (CA) と 3 : 1 で会合することによりディスク状の集合体を形成し、階層的に組織化することで螺旋構造体を形成するものと予測される (図 2)。

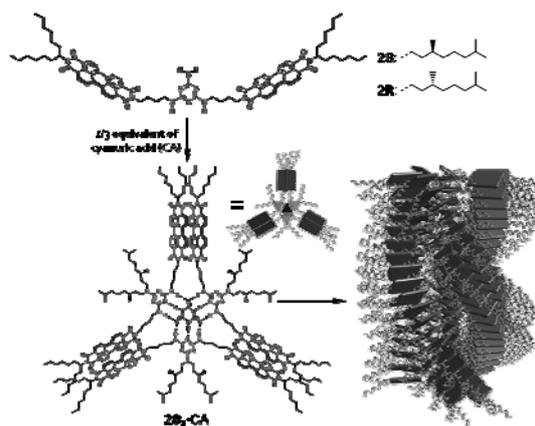


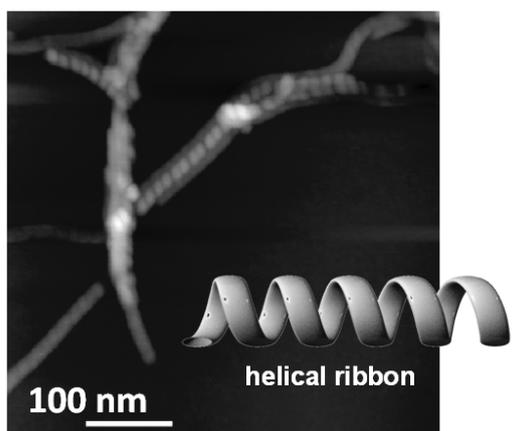
図 2. PBI 2 分子を有するメラミン **2S** と **2R** と CA との会合

4. 研究成果

(1) メチルシクロヘキサンにオリゴチオフェン **1** を溶解させると、クロロホルム溶液に比して吸収スペクトルの短波長シフトが観測され、オリゴチオフェン部が H 会合していることが明らかになった。この溶液をグラファイト基板にスピコートして原子間力顕微鏡 (AFM) で観察すると、螺旋状のナノ構造が確認された (図 3)。断面解析などから、この螺旋構造はテープ状の構造がリボンのように螺旋を巻いてできていることがわかった。**1** の溶液に **BMx** を加えると、吸収スペクトルの短波長シフトが穏やかになり、会合形態が変化していることがわかった。この吸収スペクトル変化を用いた滴定実験により、1:1 の会合体を形成していることが明らかになった。興味深いことに、**1+BMx** 会合体の AFM 像は **1** の螺旋構造とは明らかに異なり、螺旋ピッチが長くなっていた。断面解析より、この螺旋構造はロッド状の分子がねじれながら積層してできていることが明らかになった。

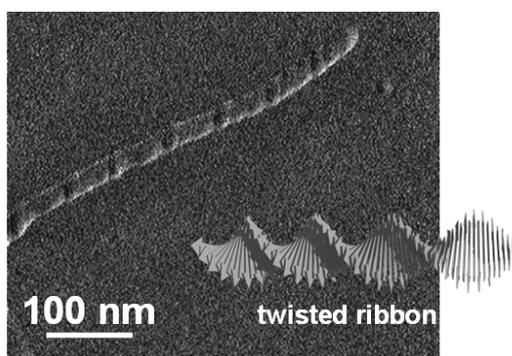
次に、キラルな側鎖を有する (S)-**BMx** を用い、円二色性 (CD) スペクトルを用いて螺旋構造における超分子キラリティーの制御を試みた。**1+(S)-BMx** のメチルシクロヘキサン溶液の CD スペクトルを 20 °C で測定すると、オリゴチオフェンの吸収領域に強いシグナルが観測された (図 4 a)。このことから、

(S)-BMx の側鎖のキラリティーが超分子集合体のねじれを制御している可能性が示唆された。しかしながら、線二色性 (LD) スペクトルを測定すると、強い LD 効果が観察され (図 4b)、この CD シグナルは、巨視的なファイバーが形成され、これによって疑似 CD シグナルが観測されていることが明らかになった。LD スペクトルの温度依存性を観察すると、LD 効果は 30 °C で消滅することが明らかになり、巨視的なファイバーは 30 °C 以上では形成されていないことが示唆された。そこで CD スペクトルの温度依存性を観察すると、90 °C から 30 °C の範囲で励起子カップル型の CD シグナルが観察され、オリゴチオフェン部分が一方方向にねじれ、キラルな超分子集合体が形成されていることが明らかになった (図 4a の右拡大図)。現在これらのオリゴチオフェン螺旋会合体の電荷輸送特性を調査中であり、高いホール輸送特性を有することがフラッシュホトリスマイクロ波伝導度測定によって明らかになっている。今後、これら螺旋構造体の光電デバイスへの応用が期待される。



1のAFM像 (height像)

BMx



1+BMxのAFM像 (phase像)

図 3. 1 と 1+BMx 錯体の AFM 像

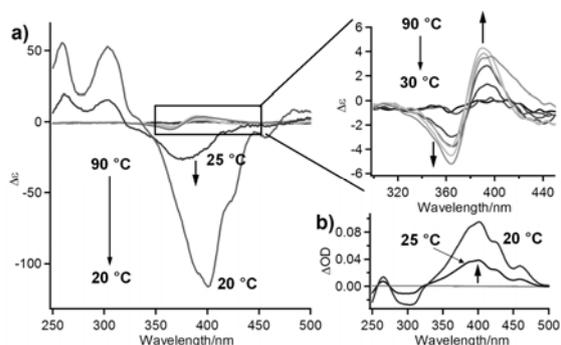


図 4. 1+BMx 錯体 (20 μM) の a) CD スペクトルと LD スペクトルの温度依存性 (90 °C から 20 °C に冷却)

(2) 2S をメチルシクロヘキサンに溶解させて CD スペクトルを測定すると、微弱な CD シグナルが観測された。吸収スペクトルより PBI 部位は πスタッキングを形成していることがわかったので、2S 単独では側鎖のキラリティーが集合体に反映されるような秩序だった集合体を形成していないことが示唆された (図 5)。この溶液にシアヌル酸 (CA) を加えていくと、CD シグナルの著しい増大が観察され、1/3 当量加えたところでその増加が止まった。このことから、2S と CA は 3 : 1 で会合し、秩序だった集合体構造をとっていることが示唆された。2R においても、同様の結果が得られた。

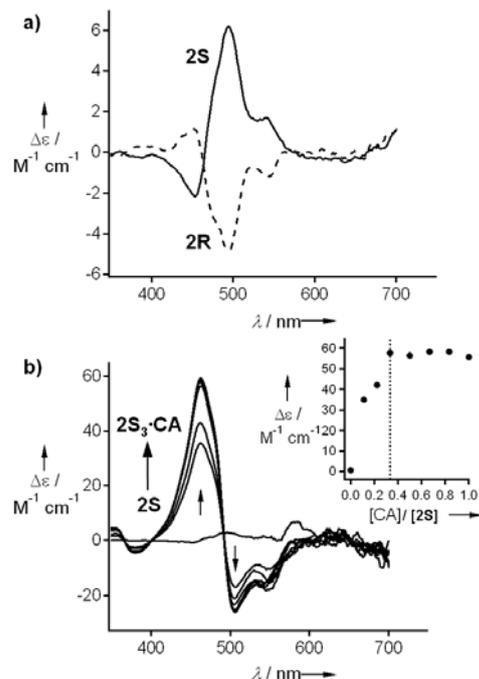


図 5. a) 2S と 2R の CD スペクトル (濃度 :

30 μM) および、b) CA の添加による **2S** (濃度: 30 μM) の CD スペクトルの変化

2S₃-CA の会合体を透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察すると、溶液の乾燥によって細いファイバーが太いファイバーへと組織化している様が可視化された (図 6)。もっとも細いファイバーは直径が 10nm にもみえないことが AFM 観察により明らかになり、このことから、ディスク状の会合体 **2S**₃-CA が積層していることが示唆された (図 2)。

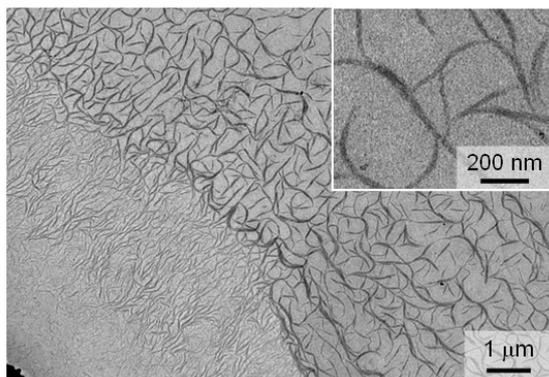


図 6. **2S**₃-CA 会合体の透過型電子顕微鏡像

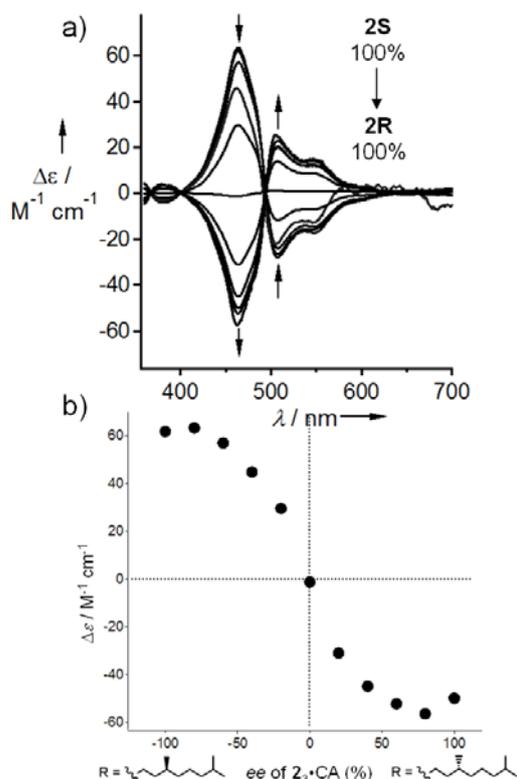


図 7. **2S** **2R**, CA によるキラル増幅実験. a) CA 存在下での、**2S** と **2R** の混合比を変化させたときの CD スペクトルの変化, b) 465nm における CD 強度を **2S** と **2R** の ee に対し

ロットしたもの

さらに、**2S**, **2R**, CA の 3 成分を混合することにより、Majority-rule に支配されたキラル増幅が起こるかどうかを調査した。CA の濃度を一定 ($3[\text{CA}] = [\text{2S}] + [\text{2R}]$) にし、**2S** と **2R** の混合比を変えて会合体を調製し、CD スペクトルを測定した。その結果、CD シグナルの強度はエナンチオ過剰率と比例関係にならないことが明らかになった (図 7)。これは、より多く存在するエナンチオマーが会合体の螺旋性を支配することを意味しており、この系において多数決の法則にしたがったキラル増幅が起こっていることが明らかとなった。これはペリレンビスイミド集合体において多数決の法則を発現させることができた初めての例である。

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 5 件)

- ① Tomohiro Seki, Atsushi Asano, Shu Seki, Yoshihiro Kikkawa, Haruno Murayama, Takashi Karatsu, Akihide Kitamura, Shiki Yagai, Rational Construction of Perylene Bisimide Columnar Superstructures with Biased Helical Sense, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3598–3608.
- ② Shiki Yagai, Marina Gushiken, Takashi Karatsu, Akihide Kitamura, Yoshihiro Kikkawa, Rationally controlled helical organization of a multiple-hydrogen-bonding oligothiophene: guest-induced transition of helical-to-twisted ribbons, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 454-456.
- ③ Shiki Yagai, Yujiro Nakano, Shu Seki, Atsushi Asano, Takashi Okubo, Takashi Isoshima, Takashi Karatsu, Akihide Kitamura, Yoshihiro Kikkawa, Supramolecularly Engineered J- and H-aggregation of a Dipolar Dye into Vesicular and Ribbonlike Nanostructures, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9990-9994.
- ④ Shiki Yagai, Tomohiro Seki, Haruno Murayama, Yusuke Wakikawa, Tadaaki Ikoma, Yoshihiro Kikkawa, Takashi Karatsu, Akihide Kitamura, Yoshihito Honsho and Shu Seki, Structural and Electronic Properties of Extremely Long Electron-Conductive Perylene Bisimide Nanofibers Formed through a Stoichiometrically-Mismatched

Complexation between Complimentary Multiple Hydrogen-Bonding Modules, *Small*, **2010**, 6, 2731-2740.

- ⑤ Shiki Yagai, Hiroaki Aonuma, Shun Kubota, Yoshihiro Kikkawa, Takashi Karatsu, Akihide Kitamura, Sankarapillai Mahesh, Ayyaanpillai Ajayaghosh, Rational Design of Nanofibers and Nanorings through Complementary Hydrogen-Bonding Interactions of Functional π -Systems, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 8652-8661.

[学会発表] (計 3 1 件)

- ① 矢貝史樹、水素結合を基盤とした超分子モジュール化による機能性色素集合体の構築 (進歩賞受賞講演)、日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月、神奈川大学。
- ② 矢貝史樹、エキゾチック色素集合体の創製 (招待講演)、第 28 回千葉地域活動若手セミナー、2011 年 3 月、東京理科大学。
- ③ Shiki Yagai, Hydrogen-Bond-Directed Nanostructurization of π -Conjugated Oligomers, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), 2010 年 12 月, Honolulu.
- ④ 矢貝史樹、関朋宏、臼井麻里、廣野未紗希、高度に組織化されたペリレンビスイミド集合体の創製 (依頼講演)、第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月、北海道大学。
- ⑤ 矢貝史樹、後藤雄作、 π 共役超分子ポリマーのナノ構造制御 (依頼講演)、第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月、北海道大学。
- ⑥ Shiki Yagai, Self-Assembly of Functional Dyes Controlled by Complementary H-bonding Interactions, Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, 2010 年 7 月, Kyoto.
- ⑦ 矢貝史樹、多重水素結合によって構造制御された機能性色素集積体 (招待講演)、第 14 回液晶化学研究会シンポジウム、2010 年 6 月、東京大学。
- ⑧ Shiki Yagai, Structure and Function of Self-Assembled Functional Dyes by Hydrogen Bonding (Invited Lecture), Asian International Symposium-Photo Chemistry, 2010 年 3 月, Osaka.

- ⑨ 矢貝史樹、多重水素結合によって構造制御された機能性色素集積体 (招待講演)、化学生命工学専攻 2010 年度第 2 回談話会、2010 年 2 月、東京大学。

- ⑩ 矢貝史樹、水素結合によって構造制御された超分子色素集合体 (招待講演)、光生体超分子化学セミナー、2009 年 12 月、近畿大学。

- ⑪ Shiki Yagai, Functional Dyes Assemblies Nanostructured Through Directional Noncovalent Interactions (Invited Lecture), The 5th Sino-Japanese Symposium on Organic Chemistry for Young Scientists, 2009 年 10 月, Chengdu, China.

- ⑫ 矢貝史樹、機能性色素からなるエキゾチックナノ構造の創製 (招待講演)、光化学若手の会、2009 年 9 月、京都。

- ⑬ 矢貝史樹、機能性色素からなる新奇ナノ構造の創製 (招待講演)、第 3 回日本化学会関東支部大会、2009 年 9 月、東京。

- ⑭ 矢貝史樹、機能性分子を超分子ポリマー化して微小構造体を創る (招待講演)、高分子関東支部サマーキャンプ、2009 年 8 月、東京。

- ⑮ Shiki Yagai, Nanostructured functional dye assemblies through multiple hydrogen bonds (Invited Lecture), Frontiers in Nanoscience and Technology-Multi-dimension Seminar, 2009 年 3 月, JAIST.

- ⑯ 矢貝史樹、多重水素結合により制御された機能性色素の自己組織化 (招待講演)、京都大学若手シンポジウム 京都大学グローバル COE プログラム・グローバル COE 有機若手ワークショップ、2008 年 9 月、京都。

- ⑰ Shiki Yagai, Controlled Self-Assembly of Functional Dyes by Multiple Hydrogen Bonds (Invited Lecture), Fifth International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments, 2008 年 6 月, Kusatsu.

[図書] (計 2 件)

- ① 矢貝史樹、シーエムシー出版、他、液晶—構造制御と機能化の最前線 (加藤隆史監修) 2010, pp.94-102.

[その他]

ホームページ等

<http://www.eng.chiba-u.ac.jp/outProfile.tsv?no=1228>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

矢貝 史樹 (YAGAI SHIKI)

千葉大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80344969