

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：33919

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05166

研究課題名(和文) 外部刺激を駆動力として伸縮運動する二重らせん高分子の創製と応用

研究課題名(英文) Development and Application of Double-Stranded Helical Polymers with Extension and Contraction Motions Triggered by External Stimuli

研究代表者

田浦 大輔 (Taura, Daisuke)

名城大学・理工学部・准教授

研究者番号：20622450

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、以下に示す成果を得た。(1) 外部刺激に応答して可逆的に伸縮運動する二重らせんホウ素ヘリケート(単量体)の段階的な高分子化を目指し、二量体(配位子)として、オクタフェノール誘導体を合成した。(2) 伸縮可能な二重らせん分子・高分子の基板への固定化を目指し、両末端にトリメチルシリルエチニル基を有する二重らせんホウ素ヘリケートを合成するとともに、その構造を保持したまま、エチニル基へと変換した。(3) 伸縮可能な二重らせん骨格からなるハニカム構造を有する二次元シートの作製を目指し、ベンゼン環の1,3,5位にテトラフェノール誘導体を導入した三分岐型分子(配位子)を合成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で目指す、外部刺激に応答して可逆的に伸縮運動する二重らせん高分子の創製と伸縮性材料への応用に関する報告例は皆無である。現状では、鍵となる配位子および二重らせんホウ素ヘリケートを合成した段階に過ぎないものの、今後、得られる成果は、精緻に構造の制御されたデオキシリボ核酸(DNA)が示す高度な機能発現に二重らせん構造が重要であることを実証するだけでなく、生体系をも凌駕する革新的な伸縮性キラル材料の開拓にも繋がると考えられることから、その学術的・社会的意義は極めて大きい。

研究成果の概要(英文)：In this work, the following results were obtained: (1) For stepwise synthesis of the double-stranded helical polymers composed of a monomeric spiroborate-based double-stranded helicate unit with reversible extension and contraction (elastic) motions induced by external stimuli, an octaphenol derivative was synthesized as the dimeric ligand. (2) For immobilization of the elastic double-stranded helical molecules and polymers on the substrates, a spiroborate-based double-stranded helicate bearing the trimethylsilylethynyl (TMSC-C) units at both terminals was synthesized and its TMSC-C units were converted to the ethynyl (C-C) units with maintaining its double-helical structure. (3) For preparation of the two-dimensional sheet with the honeycomb structure consisting of the elastic double-helical framework, a tri-branched molecule as the ligand was synthesized by introducing the tetraphenol derivatives at the 1,3,5-positions of the aromatic ring.

研究分野：超分子化学

キーワード：超分子 二重らせん

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

生体系では、デオキシリボ核酸 (DNA) が、特長的な右巻きの二重らせん構造を形成するとともに、生命活動の維持に必要な高度の機能を発現している。一方、これに倣い、類似の二重らせん分子・超分子・高分子の設計と合成のみならず、それらの構造制御や機能発現を目指した研究が世界中で活発に行われている [1]。研究代表者らはこれまでに、『らせんがバネである』という概念に基づき、様々な機能団を導入した二重らせんホウ素ヘリケートを合成するとともに、回転を伴う伸縮運動を制御することにも成功した。しかし、このユニークな伸縮運動を最大限に活かした実用的な機能性材料の開発という観点からは、二重らせんホウ素ヘリケートを高分子化する必要があり、さらに、化学反応のみならず、光などの物理的な外部刺激をも駆動力として、自在に伸縮可能な二重らせん高分子を創製すること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、化学的・物理的な外部刺激に応答して可逆的に伸縮運動する二重らせん高分子の合成およびその制御と機能化を目指すとともに、伸縮運動を巨視的な運動に変換可能なシステムの構築にも取り組む。すなわち、刺激応答性伸縮二重らせん高分子の簡便な合成手法を確立するとともに、二重らせん高分子の基板への固定化や二重らせん骨格を基盤とするハニカム構造を有する二次元シートの作製により、外部刺激による可逆的・微視的な伸縮運動に伴う変化を巨視的レベルに増幅可能な機能性材料 (分子リフト・人工筋肉・分離膜など) の開発にも挑戦する。

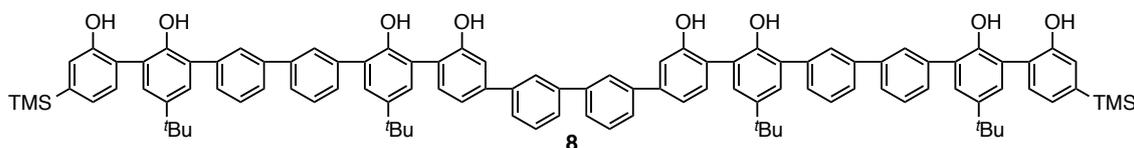
### 3. 研究の方法

本研究の鍵となる配位子および二重らせんホウ素ヘリケートの設計と合成については、従来の合成方法のみならず、新たな合成戦略にも基づき行った。また、配位子と二重らせんホウ素ヘリケートの構造の評価は、核磁気共鳴 (NMR) 分光法と電子スプレーイオン化質量分析法 (ESI-MS) により行った。研究成果の抜粋を以下に示す。

### 4. 研究成果

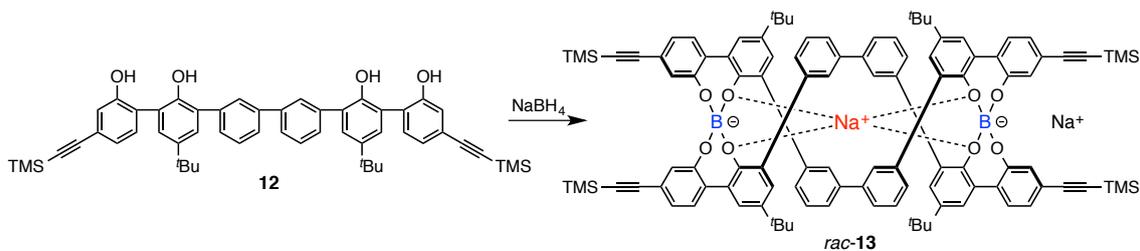
(1) 本研究では、逐次的ではなく、段階的な高分子化を目指す。まず、既報に従って、4段階の反応を経て、両末端にプロモ基が置換され、中央にビフェニル部位を有するジアニソール誘導体 (**1**) を得た [2]。次に、**1** とトリメチルシリル (TMS) 基を有するアニソール誘導体 (**2**) [3] の鈴木・宮浦クロスカップリングにより、トリアニソール誘導体 (**3**) を合成するとともに、一塩化ヨウ素 (ICl) を用いて、**3** の TMS 基をヨウ素化することで、化合物 (**4**) を得た。その後、**4** と化合物 (**5**) の鈴木・宮浦クロスカップリングにより、ヘキサアニソール誘導体 (**6**) を合成した。さらに、**2** [3] と **6** の鈴木・宮浦クロスカップリングにより、両末端に TMS 基が置換され、中央にビフェニル部位を有するオクタアニソール誘導体 (**7**) を得た。最後に、三臭化ホウ素 ( $\text{BBR}_3$ ) を用いて、**7** のメトキシ (OMe) 基を脱メチル化することで、オクタフェノール誘導体 (**8**) (配位子) (Chart 1) を合成した。今後は、**8** と水素化ホウ素ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ ) の反応により、二重らせんホウ素ヘリケート (単量体) からなる二量体の合成について検討する。

Chart 1. Chemical Structure of an Octaphenol Derivative (**8**)



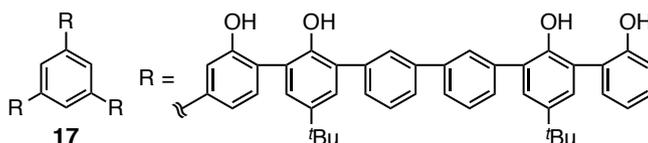
(2) 本研究では、伸縮可能な二重らせん分子・高分子の基板への固定化を目指す。まず、既報に従って、9段階の反応を経て、両末端にヨード (I) 基が置換され、中央にビフェニル部位を有するテトラフェノール誘導体 (**9**) を合成した [2,3]。次に、**9** のヒドロキシ基をメトキシメチル (MOM) 基で保護した化合物 (**10**) とトリメチルシリルアセチレンの菌頭・萩原クロスカップリングにより、両末端にトリメチルシリルエチニル ( $\text{TMSC}\equiv\text{C}$ ) 基を導入した化合物 (**11**) を得た後、MOM 基を脱保護することで、両末端に  $\text{TMSC}\equiv\text{C}$  基が置換され、中央にビフェニル部位を有するテトラフェノール誘導体 (**12**) (配位子) (Scheme 1) を合成した。また、**9** とトリメチルシリルアセチレンの菌頭・萩原クロスカップリングにより、**12** が得られることも分かった。さらに、**12** と  $\text{NaBH}_4$  の反応および  $\text{Na}^+$  イオンのテンプレート効果によるメソ-ラセモ変換 [2] を経て、両末端に  $\text{TMSC}\equiv\text{C}$  基を有する二重らせんホウ素ヘリケート (*rac*-**13**) を合成した (Scheme 1)。また、炭酸カリウムを用いて、TMS 基を脱保護したところ、その構造を保持したまま、エチニル ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) 基へと変換可能であることも明らかとなった。今後は、*rac*-**13** の可逆的な伸縮運動について調査するとともに、クリック反応による基板への固定化が可能かについても検討する。

### Scheme 1. Synthesis of a Spiroborate-Based Double-Stranded Helicate (*rac*-13)



(3) 本研究では、伸縮可能な二重らせん骨格からなるハニカム構造を有する二次元シートの作製を目指す。まず、既報に従って、4段階の反応を経て、**1**を得た [2]。次に、**1**と**2**[3]の鈴木・宮浦クロスカップリングによって得られる**3**と2-メトキシフェニルボロン酸の鈴木・宮浦クロスカップリングにより、片末端にTMS基が置換され、中央にビフェニル部位を有するテトラアニソール誘導体(**14**)を合成した。さらに、IClを用いて、**14**のTMS基をI基に変換することで、片末端にI基が置換され、中央にビフェニル部位を有するテトラアニソール誘導体(**15**)を得た。次に、**15**と1,3,5-フェニルトリボロン酸トリス(ピナコール)エステル(ピナコール)の鈴木・宮浦クロスカップリングにより、ベンゼン環の1,3,5位にビフェニル部位を有するテトラアニソール誘導体を導入した化合物(**16**)を合成した。最後に、 $\text{BBr}_3$ を用いて、**16**のOMe基を脱メチル化することで、テトラフェノール誘導体からなる三分岐型分子(**17**) (配位子) (Chart 2)を得た。今後は、**17**と $\text{NaBH}_4$ の反応により、二重らせん骨格を基盤とするハニカム構造を有する二次元シートの作製が可能かについて検討する。

Chart 2. Chemical Structure of a Tri-Branched Molecule (**17**)



#### 参考文献

- [1] E. Yashima, N. Ousaka, D. Taura, K. Shimomura, T. Ikai, K. Maeda, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13752.  
 [2] D. Taura, K. Shimizu, C. Yokota, R. Ikeda, Y. Suzuki, H. Iida, N. Ousaka, E. Yashima, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 12084.  
 [3] K. Miwa, K. Shimizu, H. Min, Y. Furusho, E. Yashima, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 4470.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------