

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 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究 B

研究期間：2010 年～2012 年

課題番号：22750137

研究課題名（和文） π 共役マクロサイクルと DNA からなる超分子複合体の構築とその機能化研究課題名（英文） Development and Functionalization of Supramolecular Complex of π -Conjugated Macrocycles and DNA

研究代表者：磯田恭佑

東京理科大学・理学部第一部化学科・助教

研究者番号：20568620

研究成果の概要（和文）：

π 共役マクロサイクルと DNA からなる超分子複合体の構築とその機能化を試みた。本研究では、DNA 包摂を行うための π 共役系分子の合成を行った。 π 共役マクロサイクルはフェニルアセチレン骨格を有し、溶解性を付与させるために外側にはアルキル基を修飾した。また、内側には様々な置換基の導入が可能であるエステル部位を導入した。 π 共役マクロサイクルは溶液中および固体状態で発光特性を有することが明らかとなった。今後、 π 共役マクロサイクルを拡張し、内側にアミンを導入することで DNA の包摂を試みる予定である。

研究成果の概要（英文）：

I attempt the development of supramolecular complexes composed of π -conjugated macrocyclic molecules and DNA, which are expected to exhibit the new functional properties. π -Conjugated macrocycle composes of phenylacetylene moieties tethering alkoxy chains to be dissolved in various organic solvents. In the inner of π -conjugated macrocycle, ester moieties are substituted because an ester group can turn into the carbonic acid available for various reactions with alcohol amine group. To the best of our knowledge, this is the first report on the π -conjugated macrocycle containing phenylacetylene moieties having ester groups at the inner position. π -Conjugated macrocycle shows fluorescent behavior between in the solution and in the solid states.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 22 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
平成 23 年度	500,000	150,000	650,000
平成 24 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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：超分子化学・有機化学・自己組織化・機能性材料・DNA

1. 研究開始当初の背景

π 共役分子に自己組織化能を付与し、分子間の π 電子雲の重なりを有する分子集合体の構築およびその秩序構造をナノからマ

イクロメートルの範囲で制御することは、異方的な電荷輸送材料の創出の観点から重要である。中でも、芳香族からなる大環状分子である π 共役マクロサイクルは、直鎖

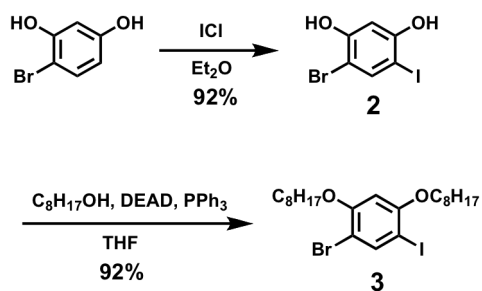
状 π 共役ポリマーより吸光係数が高く、分子構造を自在に設計することが可能である。さらに、広い π 共役平面を有するため、優れた 1 次元の正孔輸送材料として機能することが期待されている。しかし、 π 共役マクロサイクルは内側の大きな空孔を埋めるように歪んだ集合構造を形成するため、分子間の π 電子雲の重なりが抑制され、電荷輸送が困難となる問題がある。

2. 研究の目的

本研究では、「環状 π 共役マクロサイクルと直鎖状 DNA からなる超分子複合体の構築とその機能化」を目的とした。包接複合体は、外側にマクロサイクルの π 共役部位が、内側には DNA の核酸塩基対が、それぞれ独立にスタックした 1 次元の電荷 (正孔および電子) 輸送パスを有し、同時に 2 種の電荷輸送が可能な分離積層構造を形成すると考えた。

3. 研究の方法

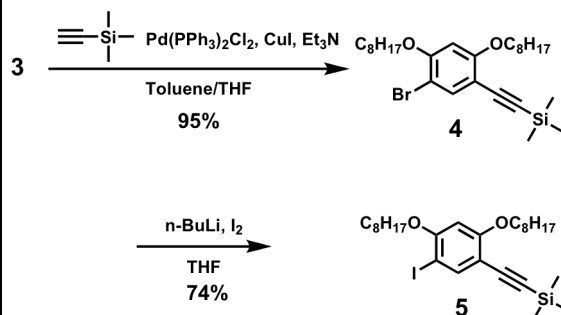
初めに研究目的の π 共役マクロサイクルの合成にとりかかる前に、小さい空孔を有する π 共役マクロサイクル **1** の合成を行った。化合物 **3** は、4-bromo-resorcinol を出発原料にし、ヨウ素化(92%)、光延反応によるアルキル基の導入(92%)により得た(Scheme 1)。次に、**3** への trimethylsilylacetylene 基の導入を菌頭



Scheme 1. **2** および **3** の合成

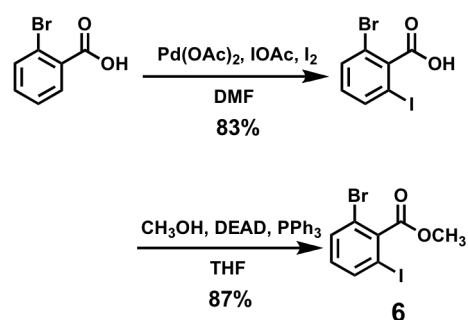
カップリング反応により行い、**4** を 95% で、**4** へのリチオ化によるヨウ素の導入を行うことで **5** を 74% で得た(Scheme 2)。

2-bromobenzoic acid を出発原料にして、



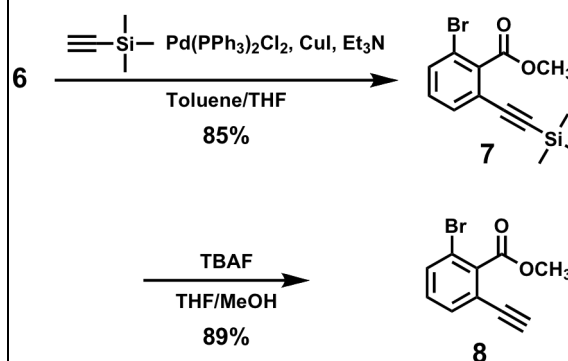
Scheme 2. **4** および **5** の合成

ヨウ素導入を 83% で、エステル化を 87% で行うことで化合物 **6** を得た(Scheme 3)。



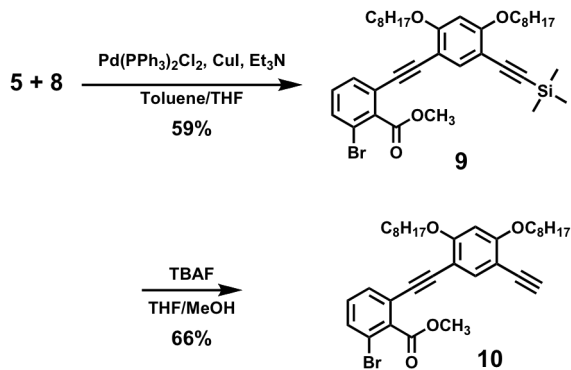
Scheme 3. **6** の合成

次に、trimethylsilylacetylene 基の導入を菌頭カップリング反応により行い、TMS 基の脱保護を tetrabutylammonium fluoride を用いて行うことで、**8** を 89% で得た(Scheme 4)。さらに、**6** と **8** を菌頭カップリング反



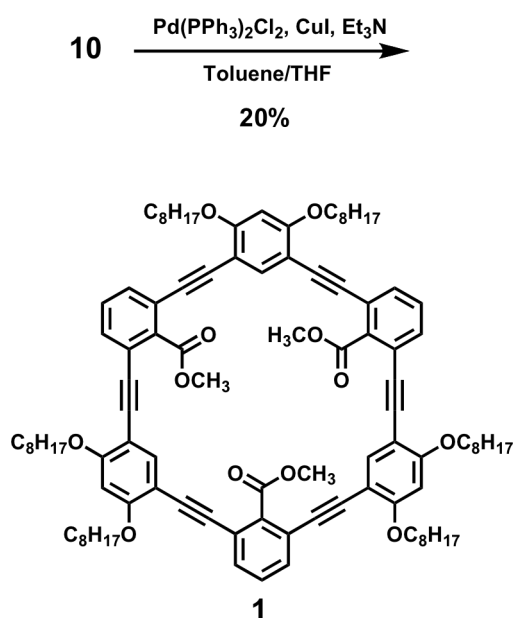
Scheme 4. **7** および **8** の合成

応により結合した後、tetrabutylammonium fluoride を用いた TMS 基の脱保護により、**10** を得た(Scheme 5)。最後に、**10** の菌頭



Scheme 5. **9** および **10** の合成

ホモカップリング反応により、 π 共役マクロサイクル **1** を 20% で得た。これらの化



Scheme 6. **1** の合成

合物の帰属、同定は ^1H NMR および ^{13}C NMR 測定により行った。この π 共役マクロサイクル **1** はサイズが小さいため、DNA とのコンプレックス形成を行うことができなかった。しかし、 π 共役マクロサイクル **1** は内側にエステル基を有する π 共役マクロサイクルである。エステル基は、様々な反応への応用が可能となるため、非常に価値のある新規 π 共役マクロサイクルであると考えている。 π 共役マクロサイクル **1** は溶液状態および固体状態に

において発光を示すことが明らかとなった。

現在、さらに大きな π 共役マクロサイクルの合成を行っており、合成後に DNA とのコンプレックス形成を行なっていく予定である。また、本研究を通して様々な π 共役マクロサイクルに組み込むことが可能な分子骨格も発見できたため、今後はフェニルアセチレン系にとどまらずに研究を遂行していく予定である。

4. 研究成果

DNA とのコンプレックス形成には至らなかったが、新たな π 共役マクロサイクルおよび π 共役骨格の発見および機能化に結びつく研究を行うことができた。 π 共役マクロサイクルはフェニルアセチレン骨格を有し、溶解性を付与させるために外側にはアルキル基を修飾した。また、内側には様々な置換基の導入が可能であるエステル部位を導入した。 π 共役マクロサイクルは溶液中および固体状態で発光特性を有することが明らかとなった。今後、 π 共役マクロサイクルを拡張し、内側にアミンを導入することで DNA の包摂を試みる予定である。

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. Synthesis and Characterization of Electron-accepting Nonsubstituted Tetraazaacene Derivatives, Kyosuke Isoda, Masaharu Nakamura, Toshinori Tatenuma, Hironori Ogata, Tomoaki Sugaya, and Makoto Tadokoro* *Chemistry Letters* (The Chemical Society of Japan), **2012**, *41*, 937–939. (査読有)

[学会発表] (計 3 件)

1. 阿部友記・磯田恭佑・田所 誠、液晶性 Tetraazaacene 誘導体の自己組織化とその性質(2012年11月9日第21回有機結晶シンポジウム、東京工業大学、東京)

2. 磯田恭佑・阿部友記・田所 誠、液晶性 *N*-Heteroacene 誘導体の合成とその性質(2012年9月19日第61回高分子討論会、名古屋工業大学、愛知)

3. 磯田恭佑・田所 誠、Tetraazaacene 誘導体の合成とその性質(2012年3月27日第92回日本化学会、慶応義塾大学、神奈川)

6. 研究組織

(1)研究代表者

磯田 恭佑 (ISODA KYOSUKE)

東京理科大学理学部第一部化学科助教
(H23-24)

独立行政法人理化学研究所特別研究員
(H22)

研究者番号：20568620