

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23750229

研究課題名(和文) 生体分子の相互作用場を基盤にした蛍光性らせん超分子の構造転移と光機能制御

研究課題名(英文) Structural transformation and optical property of fluorescent helical supramolecule formed by non-covalent interactions as utilized in the biological molecular system

研究代表者

坂尻 浩一 (SAKAJIRI, Koichi)

東京工業大学・理工学研究科・特任准教授

研究者番号：90402213

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：研究代表者が見出した媒体に応じて超分子構造(分子が非共有結合性相互作用によって構築する集合体)を転移させることにより多彩な蛍光色を呈する新奇な現象について、分光学的な測定を中心とした実験と理論による多角的な検討を通して、当該有機化合物群(アミノ酸アルキルエステルを置換基として有する水素結合性のディスク状フェニルエチニルベンゼン誘導体)が形成する超分子構造と光学特性を制御する要因を明らかにした。また超分子らせん構造の巻き方向が反転する現象の究明を行った。媒体の誘電率に応じてアミノ酸部位のコンホメーションを変化させる仕組みが重要であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Recently, I found that hydrogen-bonded disk-like (phenylethynyl)benzene derivatives with chiral amino acid alkyl ester groups exhibit unique behaviors. Concretely, their molecules form the supramolecular helical columns having fluorescent properties. In some cases, they show supramolecular helix-sense inversion involving conformational changes. In addition, this morphological transformation is accompanied by a significant change in fluorescent color, which varies over a wide visible range. In this work, these unprecedented behaviors were elucidated by the spectroscopic results and theoretical analyses.

研究分野：キラル高分子・超分子

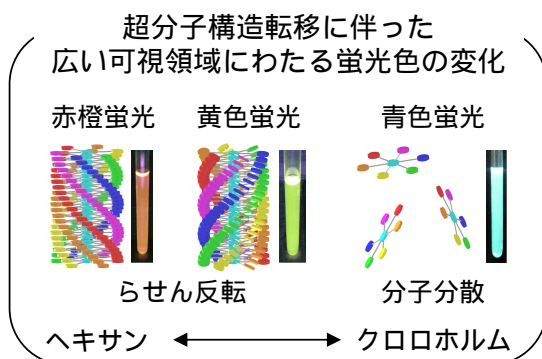
キーワード：らせん構造 超分子 蛍光 構造転移 らせん反転 液晶

1. 研究開始当初の背景

生体の機能を担う DNA やポリペプチドなどの生体高分子はらせん構造を形成している。これらの生体高分子の構造や機能を模倣し、有用な材料を開発することは重要な課題として認識されている。実際に、高分子から低分子にわたって、らせんを含むキラルな構造を構築する研究が活発に行われている。

研究代表者は本研究課題の提案にあたり、事前に新奇な現象を示すらせん超分子を見出ししていた。具体的には、初めて C_6 対称な水素結合性円盤状分子を合成し、形成される超分子構造が媒体に応じて多様に変化することによって多彩な蛍光色を呈するという新現象である。

本研究課題では、このような現象を示す同族化合物群について、超分子構造と光学特性を制御する要因の解明に取り組み始めた。

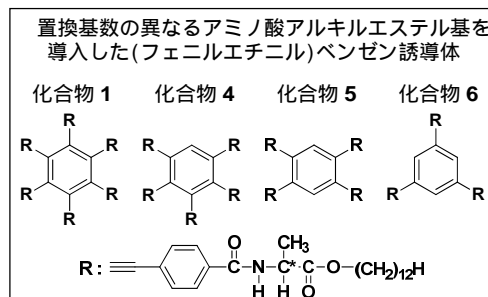
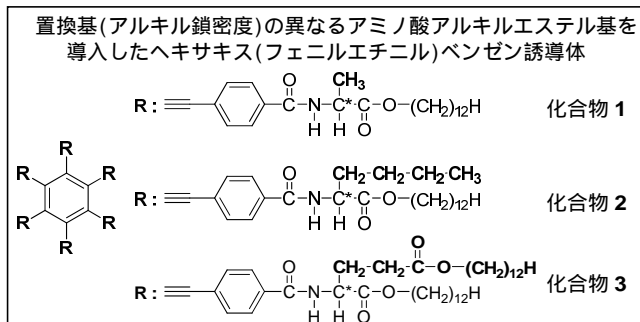


2. 研究の目的

研究代表者は、DNA やポリペプチドのらせん構造が長距離規則性をもち、また剛直で棒状な特長により液晶を発現するためのメソゲンとして機能することに注目し、生体らせんに匹敵した自己組織力と規則性をもつ機能性らせん超分子(分子集合体)の開発に取り組んでいる。らせん構造は効率的な空間充填、長距離規則性は高秩序化、液晶性は高配向化を可能にする点で有効であり、有機機能材料を著しく飛躍させ得る。

本研究課題で対象とした化合物群はアミノ酸長鎖アルキルエステル基を導入したディスク状の(フェニルエチニル)ベンゼン誘導体である。当該誘導体は生体分子の特長を参考に、スタッキング、水素結合、疎水性相互作用が相乗的に働くことを期待し設計されている。置換基(アルキル鎖密度)、置換基数(対称性)、光学純度の異なる同族体を合成し、超分子構造と光学特性の環境依存性(溶媒の極性や幾何形状、濃度、温度などの種々の条件)を調査することにより、超分子構造と光学特性の相関を明らかにすることを目的として、本研究課題

を遂行した。



3. 研究の方法

(1) 合成

化合物 1 で確立済みの方法により合成を行い、精製を行った後に核磁気共鳴測定と元素分析により各化合物の同定を行った。

(2) 超分子構造と光学特性の評価

測定(溶媒組成依存性、濃度依存性、温度依存性)

無極性溶媒と極性溶媒の組成が異なる様々な混合溶媒を使用して、 $10^{-4} \sim 10^{-6} M$ の濃度範囲で、紫外・可視吸収(UV-Vis)、円偏光二色性(CD)、蛍光(FL)測定を行い、超分子構造の転移挙動(超分子らせんの反転やらせんの形成と解離挙動)とそれに伴う光学特性の変化(吸収波長や蛍光波長とその量子収率などの光学物性)を調査した。また、 $10^{-4} M$ 溶液の赤外吸収スペクトルを測定し、各超分子構造の水素結合力を評価した。

続いて、上記の結果に基づいて、超分子構造の転移挙動や光学特性に関して特徴的な条件を選択し、25 ~ 最高 100 の温度範囲で、各測定を行い、熱挙動(超分子構造の安定性や相転移)とサーモクロミズムを評価した。

理論的な検討

Wavefunction 社製 Spartan や gaussian を使用して、理論 UV-Vis スペクトル、ポテンシャルエネルギー等を計算し、実験結果を満足する可能なコンホメーションについて考察した。

4. 研究成果

(1) 研究計画 置換基に関する検討

化合物の疎水性相互作用の影響を明らかにするために、アルキル鎖密度が大中小と異なる 3 種類の化合物 1 - 3 を合成し、化

化合物の疎水性が超分子構造形成能力や光学特性などに及ぼす影響を明らかにした。

全ての化合物はクロロホルム濃厚溶液中でリोटロピック液晶を発現した。さらにアルキル鎖密度が最も高い化合物3では、サーモトロピック液晶を発現することを確認した。アルキル鎖密度の増大がサーモトロピック液晶という新たな性質を付与させることは意義深く、重要な知見である。

しかしながら、アルキル鎖密度の増大により希薄溶液中における超分子らせん構造の安定性は低下した。この結果は、種々の分光学的な測定から、アルキル鎖の組み合わせがヘキサキス(フェニルエチニル)ベンゼン誘導体の芳香族コアの積層を妨げていることに起因することがわかった。この結果から推察される通り、アルキル鎖密度の高い化合物は、媒体に応じて超分子構造を転移させる現象を示さなかった。一方で、幾何学的に嵩高い溶媒を用いた時、超分子らせん構造が不安定になる傾向を示し、媒体の幾何学形状が分子のスタッキングを阻害し、超分子構造形成に影響を与えることが明らかとなった。

代表的な結果として、サーモトロピック液晶を発現する化合物3の超分子らせん構造の安定性について説明する。

固体状態においては、図1の示差走査熱量測定(DSC)と偏光顕微鏡写真(POM)によって示されるように、室温を含む10℃~160℃の広い範囲で高秩序なヘキサゴナルカラムナー液晶を形成する。また赤外吸収スペクトルやX線回折測定等を通して、スタッキングや水素結合により安定な超分子らせん構造を形成していることがわかった。

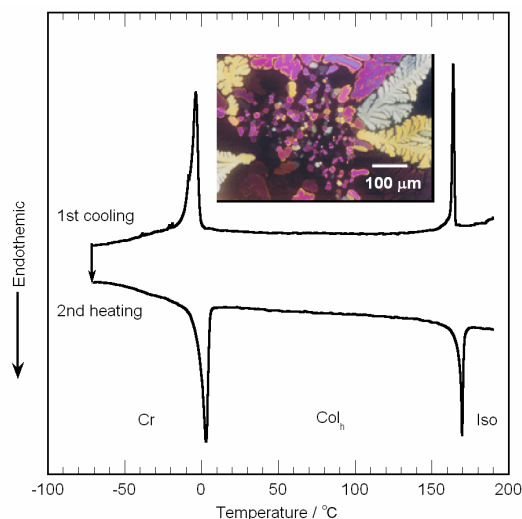


図1 DSCとPOM

一方、希薄な*n*-ドデカン溶液中(4.2×10⁻⁵M)では、図2のCDスペクトルの温度依存性によって示されるように、CDのピークは60で消失し、超分子らせん構造が崩壊することがわかった。最も安定な超

分子らせん構造を形成する化合物1では、CDのピークは100でさえ、明瞭に確認でき、その強度()は約200M⁻¹cm⁻¹であることと比較すると、化合物3では、溶液中の超分子らせん構造の安定性は著しく低い。そこで、この課題を解決するために、追加研究課題(5)を設けた。

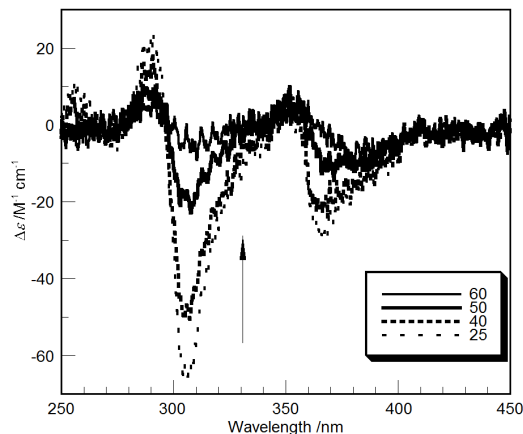


図2 化合物2のCDスペクトル

(2) 研究計画 置換基数に関する検討

化合物の会合力や共役系は置換基数によって異なるため、超分子構造と光学特性が著しく変化すると考えられる。そこで、置換基数の異なる化合物1、4-6を合成し研究計画と同様の検討を行った。

置換基数の増加により希薄溶液中における超分子らせん構造の安定性が向上した。種々の分光学的な測定から、置換基数の増加により、分子間水素結合力が強固に作用し、分子間の会合を安定化させていることが明らかとなった。

超分子らせん構造の巻き方向が反転する現象はテトラキス、ペンタキス、ヘキサキス(フェニルエチニル)ベンゼン誘導体において確認された。反転した超分子らせん構造についても、置換基数が多いほど安定であることがわかった。また共通する特徴として、超分子らせん構造の巻き方向を反転させる溶媒組成がほぼ同一であることがわかった。さらに超分子らせんを反転させる溶媒組成付近では、温度によっても超分子らせんが反転することを見出した。

典型的な例として、化合物5の温度による超分子らせん反転挙動について説明する。

図3は*n*-ヘキサン/クロロホルム(12.5/87.5v)溶媒中(4.2×10⁻⁶M)のCDスペクトルである。25と55では、ピークの正負が逆転している。すなわちらせんの巻き方向が反転していることを示す。しかも昇降温によって可逆に構造転移が起こることが明らかになった。熱力学的に安定な超分子らせん構造間のらせん反転現象は、これまでに報告例がなく、世界初である。このような現象を示す化合物群を見出した学術的な価値は大きい。

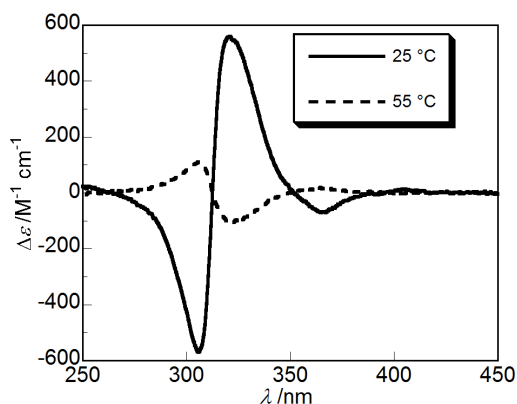


図3 化合物5のCDスペクトル

(3) 研究計画 光学純度に関する検討

一般に、互いに鏡像関係にある異性体の等量ラセミ混合物は、光学純度 100%の単体と異なる性質を示す。そこで、超分子構造転移や光学特性変化が最も顕著な化合物1について、ラセミ混合物を調製し、同様の検討を行い、光学純度の影響を明らかにした。

不思議なことに、超分子らせん構造を形成するL体の均一なn-アルカン溶液に、D体のn-アルカン溶液を加えたところ、凝集沈殿物が析出した。らせん構造を形成しないハロアルカン溶液ではこの現象は起こらなかった。D体とL体のn-アルカン溶液を混合することによって析出した凝集沈殿物は60度以上に加熱することによって再溶解し、室温に冷やすと再び凝集し、可逆的であった。種々の分光学的な測定から、溶解状態と凝集状態でD体とL体の超分子らせん構造は変わらず保持されていることがわかった。ポリペプチドやポリ乳酸などで見られるようなD体とL体の特有な分子認識によりステレオコンプレックスが形成されたと考えられる。

(4) 研究計画 らせん反転の原動力と機構の追究

上記の結果を総括し、超分子構造と光学特性の相関を明確にし、らせん反転現象について追究した。

種々の結果から、らせんの反転は媒体の誘電率変化によって引き起こされることが確定的となった。誘電率が増加した場合においても水素結合が維持できる会合力が必要であり、置換基数が4以上である当該誘導体がらせん反転現象を示す。量子化学計算を通して、らせん反転のメカニズムについて検討を行った結果、アミノ酸部位には複数の安定なコンホメーションが存在することが明らかとなった。誘電率に応じてアミノ酸部位のコンホメーションが変化することによって、このような超分子構造の転移が引き起こされるという推察に達することができた。

本項では、n-ヘキサン/クロロホルム系

の組成と温度による誘電率変化について理論的に検討した結果を説明する。

図4の理論的な誘電率変化に示されるように、全ての組成において、昇温によって誘電率は減少する。減少の程度は誘電率の高いクロロホルムの割合の増加により顕著になる。2本の黒い太線に挟まれた範囲で溶媒組成や温度による超分子らせんの反転現象を示し、実験結果と見事に対応した。

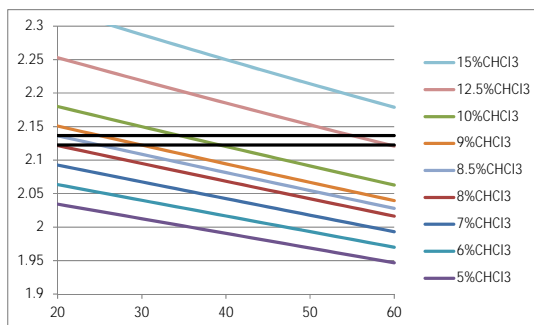


図4 誘電率変化

(5) 追加計画：サーモトロピック液晶性化合物群に関する検討

研究計画で見出したサーモトロピック液晶性を示す化合物3では、固体状態では室温を含む広い温度領域で高秩序なヘキサゴナルカラムナー液晶を形成したが、溶液中の超分子構造の安定性がよくなく、この課題を解決するために、置換基として導入する酸性アミノ酸の種類を変えて、溶液中及び固体状態における構造・物性の検討を行った。

酸性アミノ酸の位ではないカルボキシル基が超分子構造の水素結合とスタッキングを阻害していることが明らかとなり、アミノ酸不斉炭素から該カルボキシル基が離れている化合物を合成した。その結果、溶液及び固体状態ともに液晶を発現し、熱にも安定な超分子らせん構造を形成させることに成功した。

以上のように、当初目的に加え、追加課題の検討までに行い、満足な成果が上げられました。本研究報告書の書面をもって感謝申し上げます。

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 2 件)

(1) Koichi Sakajiri, Takahiro Hirama, Keiichi Yasuda, Shoichi Kutsumizu, and Junji Watanabe

「Supramolecular Helical Columnar Structures Formed by Hydrogen-Bonded Disk-Like (Phenylethynyl)benzene Derivatives with L-Alanine Pendant Groups: Helix Stability and Supramolecular Helical Sense

Inversion」
Bull. Chem. Soc. Jpn., 86, 940-946
(2013).

査読有

- (2) Koichi Sakajiri, Junichi Nakadate,
Chu-Chun Yen, and Junji Watanabe
「Stereocomplex Organized by Chiral
Recognition between L- and
D-Enantiomers of Poly(γ -alkyl
glutamate) with Short Alkyl Side Chain」
Polymer, 54, 583-588 (2013).

査読有

〔学会発表〕(計 4 件)

(1) 坂尻浩二

「アラニン残基を有するディスク状分子
の超分子らせんカラムナード構造とらせん
反転挙動」

第62回高分子討論会

2013年9月12日

金沢大学 角間キャンパス(石川県)

(2) Koichi Sakajiri

「Polar Liquid Crystal Formation in
Polyglutamate System」

13th Chitose International Forum on
Photonics Science and Technology

2012年10月12日

千歳科学技術大学(北海道)

(3) 坂尻浩二、渡辺順次

「ポリアスパルテートのヘリックスヘ
リックスヘリックス転移」

第61回高分子討論会

2012年9月20日

名古屋工業大学(愛知県)

(4) 坂尻浩二

「水素結合性スター型フェニルエチニル
ベンゼン誘導体の超分子構造転移と蛍光
特性」

第60回高分子討論会

2011年9月29日

岡山大学 津島キャンパス(岡山県)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者 坂尻 浩一

(東京工業大学大学院理工学研究科
特任准教授)

研究者番号: 90402213

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし