

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 30 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26790003

研究課題名(和文) 界面での力学刺激によるキラリティーの誘起

研究課題名(英文) Induction of chirality by dynamic stimuli at the air-water interface

研究代表者

与那嶺 雄介 (Yonamine, Yusuke)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・学術研究員

研究者番号：50722716

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、界面を用いてマクロな力学刺激と1分子の構造変化の関係を定量化し、その知見を用いて、力学刺激による単分子のキラリティー制御を行うことを目的とした。まず、気-水界面に1,1'-ビ-2-ナフトール(BINOL)誘導体の単分子膜(Langmuir膜)を形成させ、単分子膜の圧縮により分子内の二面角が閉じ、CDスペクトルが変化することを確認した。圧力と分子の占有面積のプロット(-A曲線)から、開閉に要するエネルギーを見積もり定式化を行い、シミュレーションによる理論的裏付けも得た。開閉は圧縮・拡張により可逆的に制御できることが分かった。前進的な研究としてDNAナノ構造体のLB膜にも取り組んだ。

研究成果の概要(英文)：In this research, we aimed to quantitatively link between macroscopic dynamic stimulus and one molecular structure change at the air-water interface, and implemented chirality control of one molecule. Firstly, we prepared a Langmuir film of 1,1'-bi-2-naphthol (BINOL) derivative and controlled the open-close movement reversibly by compression and expansion stimuli. The CD spectra shifted corresponding to the change of dihedral angles. Based on the -A curve, the energy of the conformational change was estimated and formulated. The results were supported by molecular dynamics simulation. We also developed a LB film system of DNA nanostructures.

研究分野：生体高分子

キーワード：気水界面 LB膜 キラリティー

1. 研究開始当初の背景

近年、刺激に応答して機能を発現する、スマートマテリアルの開発が活発に行われている。その刺激として、特に、pHの変化、光、熱、ゲスト-ホスト分子の特異性、等をトリガーとした系が構築・体系化され、バイオテクノロジー、医薬、有機光学材料など、幅広い分野で応用されている。

一方、これらの刺激に比較して、力学刺激(圧縮・引っ張り)に応答する材料は、薬品や特別な装置を必要とせず、根源的な方法で機能を発動できる利点がある。そのため誰でも手軽に、あるいは、電気が無いような場所でも使うことができ、より実用的な機能性材料として期待できる。しかし、刺激応答材料の分野において、力学応答材料は未だ体系化が進んでおらず、発展に遅れをとっている。これは、系に与えた力が1分子の構造変化としてどの程度使われたのか、定量化が困難であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、3次元空間でバルク材料に力を加えるような系ではなく、次元を1つ減らした2次元平面上で、より簡素化した力学応答のモデル系を構築し、力学刺激-応答を詳細に理解することを目指した。具体的には、不溶性単分子膜(LB膜)の手法を利用した。LB膜は分子レベルで規則正しく配列した構造をもち、1分子の厚みとマクロな広がりを持った平面結晶と言える。このような規則構造に加えた力は、各分子の運動に平均的に使われる。さらに、系内に存在する分子数は既知であるため、1分子に力がどの程度与えられたのかを算出できる。そのため、どの程度の力が、1分子の刺激応答に使われたのか、定式化が可能となる。

力学応答基として、2つのナフタレン環平面が1つの軸で結合した、1,1'-ビ-2-ナフトール(BINOL)構造に着目した。BINOLの2面は、分子が充分広い空間に存在している時は、分子内の立体反発を避けるため、垂直に近い状態で存在するが、固体膜のような密に詰まった状態では、圧縮するにつれて徐々に閉じて行く(図1)。本研究ではこの関係を利用して、圧縮による力学刺激とBINOLの二面角の構造変化の関係を理解し、さらに得られた知見を、界面におけるビナフチル誘導体のキラリティー制御に応用することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 軸不斉を持つ分子の合成と単分子膜の調製

はじめに、単分子膜を作製するのに必要な、軸不斉を持つBINOL-R誘導体(図2左)を有機化学合成した。対照化合物として、BINOL-S誘導体の合成も行った。分子に導入する疎水

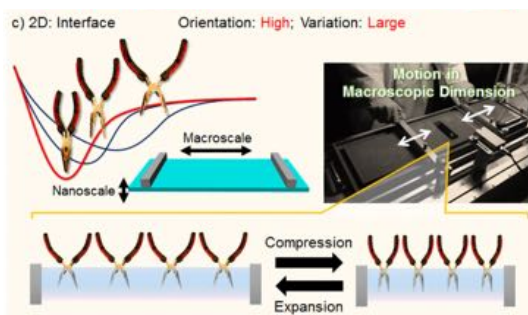


図1 本研究の概念図。「ペンチ」分子をマクロな力学的圧縮によって、閉じさせる。

性のアルキル基の長さ、親水性のエチレングリコール鎖の長さのバランスを調整し、最適化した。

(2) 単分子膜の π -A曲線およびCD測定

次に、合成した分子を水槽に展開し、安定な固体膜が形成するか確認した。これは、動的に力学刺激を与える上で、必要な性質である。続いて、単分子膜の圧力と分子の占有面積をプロットし(π -A曲線)、圧縮に用いた仕事 W を計算した。また、単分子膜のCD測定ができるように、条件を最適化した。具体的にはBINOL分子の単分子膜を石英基板に写し取り、コットン効果のシグナルが充分得られるか、確認した。次に、様々な圧力下で単分子膜を写し取り、圧力による分子の閉環に応じてCDスペクトルが変化することを確認した。また、ピーク波長のブルーシフトも起こるか着目した。

(3) BINOLの二面角とエネルギー状態の理論計算

まず始めに、DFT計算および(SCS)-MP2計算を用いて、二面角が閉じる際に必要なエネルギーを見積もった。次に、B3LYP/6-31G(d,p)を用いたTDDFT計算によって、BINOL誘導体が最安定に存在できる二面角を算出した。

(4) 実験値・理論値の比較による、二面角の構造変化の関係の理解

(2)で得られた π -A曲線およびCD測定の実験値と、(3)で得られた理論値を比較し、BINOL構造が閉じる際に用いられた力を見積もった。

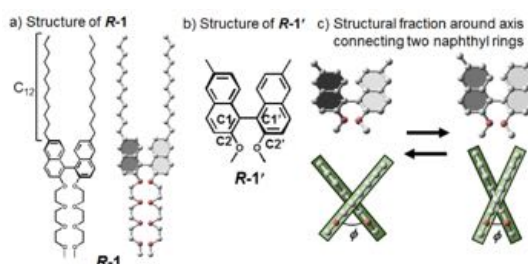


図2 BINOL誘導体の化学構造(左)と二面角の動きの模式図(右)。

4. 研究成果

(1) 軸不斉を持つ分子の合成と単分子膜の調製

単分子膜形成用の *R*-BINOL 誘導体の設計として、ビナフチル基を中心として、二面角の軸が界面と平行になるように、親・疎水基を付与した。具体的には、親水基としてテトラエチレングリコール基、疎水基として炭素数が 12 のアルキル基を用いた。また、*S*-ビナフチル基を開始化合物として用いることで、鏡像体である *S*-BINOL 誘導体も合成した。

得られた *R*-BINOL 誘導体を有機溶媒に溶解し、LB 膜作成装置の水槽上に滴下して Langmuir 膜の作製を行った。その結果、崩壊圧が 42 mN/m を示す安定な膜を形成することが分かった。また、膜が崩壊する前に拡張すると、可逆的な圧力の緩和が見られ、より詳細な解析が行えることが分かった (図 3)。

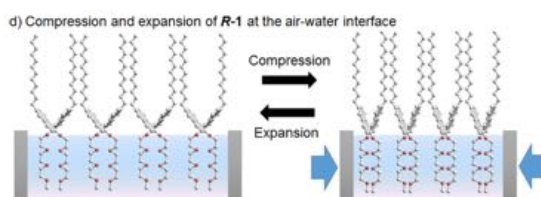


図 3 BINOL 誘導体による Langmuir 膜の形成の模式図。圧縮・拡張により可逆的に、任意の相状態へ調整可能。

(2) 単分子膜の π -A 曲線および CD 測定

続いて (1) の手法で得られた単分子膜を石英基板に移しとり、CD スペクトル測定を試みた。その結果、BINOL 分子が強いコットン効果を示すことが分かり、単分子膜にも関わらず、解析に十分な S/N 比のスペクトルが得られた。鏡像異性体である *S* 体の場合は、CD スペクトルが反転していることが確認できた。 π -A 曲線を基に、様々な圧力の状態で膜を移しとり (図 4 左)、CD スペクトルの変化を評価した結果、高圧になるにつれてシグナル強度が増加し、ピークトップがレッドシフトしていることが分かった (図 4 右)。

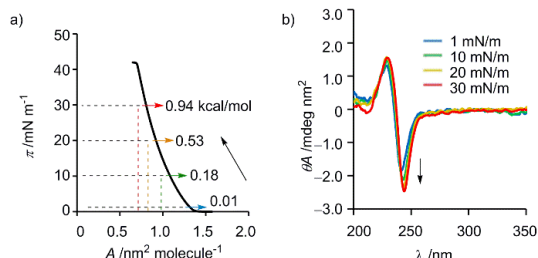


図 4 *R*-BINOL 誘導体の π -A 曲線 (左) および各圧力で移し取った単分子膜の CD スペクトル (右)。

(3) BINOL の二面角とエネルギー状態の理論計算

DFT および (SCS)-MP2 計算によって、BINOL 誘導体の二面角が変化するために必要なエネルギーを算出し、プロットした。その結果、二面角が 90° をとる時に最安定であり、 20°C での

熱エネルギーが $kT = 0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ であることを考慮すると、BINOL 誘導体は -110° から -70° の間で揺らいでいることが示唆された (図 5 左)。続いて、B3LYP/6-31G(d, p) を用いた TDDFT 計算により、BINOL 誘導体の理論的な CD スペクトルを、様々な二面角の場合でプロットした (図 5 右)。この結果から、二面角が閉じる (90° 以下; cisoid) 場合は 230 nm 付近の負のコットン効果が強くなり、二面角が開く (90° 以上; transoid) 場合は、正に反転することが示された。

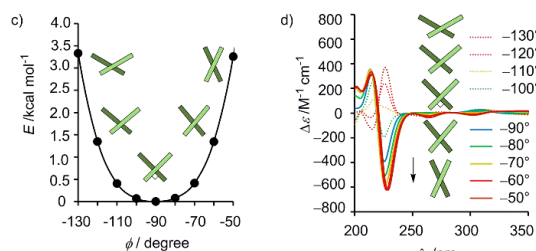


図 5 (左) 二面角が変化する際に必要なエネルギーの理論値。(右) 各二面角の構造を形成した場合の、BINOL 誘導体の CD スペクトル (理論値)。

(4) 実験値・理論値の比較による、二面角の構造変化の関係の理解

(2) の実測値と (3) で得られた理論値の CD スペクトルを比較した結果、単分子膜を 1 mN/m から 30 mN/m まで圧縮した際に、BINOL 誘導体の二面角は -90° から -80° まで閉じたことが分かった。図 5 左の関係を基に、二面角をエネルギーに変換することで、この過程で使用したエネルギーを得た。一方、マクロな圧縮に用いたエネルギーを、 π -A 曲線を積分して算出し、気-水界面上の BINOL 分子数で割ることで 1 分子あたりに与えたエネルギーを求めた。得られた値をグラフにプロットすることで、両者の関係を対応させることができた (図 6 左)。さらに、Langmuir 膜を圧縮後、再び拡張すると、閉じた二面角が可逆的に開くことが分かった。この操作は 10 回繰り返すことができ、気水界面の流動的な性質に起因すると考えられる。

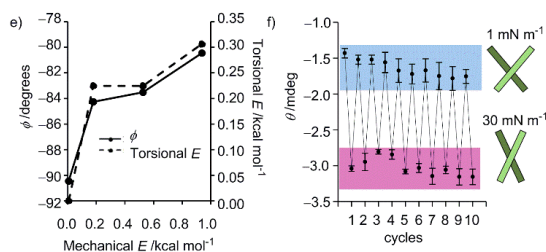


図 6 (左) 力学的に与えたエネルギーと、二面角を閉じる際に必要なエネルギーのプロット図。(右) 単分子膜を繰り返し圧縮・拡張した時の二面角の可逆的变化。

以上のように本研究では、BINOL 誘導体の二面角をマクロな力学的刺激により、 -90° から -80° まで閉じることを示した。LB 膜のシス

テム・CD 測定による実測と、DFT・MD 計算による理論的解析を組み合わせることで、1 分子の構造変化に必要なエネルギーを算出することができた。このように、3 次元的な空間から次元を一つ落とした 2 次元界面を利用することで、マクロに与えた力学的エネルギーを、1 分子レベルの構造変化に変換することが可能である。このような定量的な理解は、例えば、力に応じて駆動する分子マシンのエネルギー効率を評価する際に必須の知見であり、マクロとナノを結びつける、革新的なナノサイエンスの根本的基盤となると、強く期待できる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Y. Yonamine, K. Cervantes-Salguero, K. Minami, I. Kawamata, W. Nakanishi, J. P. Hill, S. Murata and K. Ariga, “Supramolecular 1-D polymerization of DNA origami through a dynamic process at the 2-dimensionally confined air-water interface”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 12576-12581 (2016). 査読有。
- ② Y. Yonamine, K. Cervantes-Salguero, W. Nakanishi, I. Kawamata, K. Minami, H. Komatsu, S. Murata, J. P. Hill and K. Ariga, “In situ 2D-extraction of DNA wheels by 3D through-solution transport”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 32122-32125 (2015). 査読有。
- ③ D. Ishikawa, T. Mori, Y. Yonamine, W. Nakanishi, D. L. Cheung, J. P. Hill, and K. Ariga, “Mechanochemical Tuning of the Binaphthyl Conformation at the Air-Water Interface” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 8988-8991 (2015). 査読有。

[学会発表] (計 4 件)

- ① 与那嶺 雄介 他、「脂質修飾による車輪状 DNA 構造体の動的構造」、第 2 回分子ロボティクス若手の会、平成 27 年 8 月 1 日、東京工業大学田町キャンパス 5 階 (東京都・港区)
- ② Y. Yonamine, et al. “Novel behavior of a lipid-modified DNA wheel structure”, 平成 27 年 5 月 27-29 日、札幌コンベンションセンター (北海道・札幌市)
- ③ 石川 大輔、与那嶺 雄介 他、「分子構造変化に伴う結晶形成・分解の力学的コントロール」、日本化学会第 95 回春季年会、平成 27 年 3 月 26 日、日本大学理工学部船橋キャンパス (千葉県・船橋市)
- ④ D. Ishikawa, Y. Yonamine, et al. “Formation of microcrystals by mechanical compression of Langmuir

monolayer”, MANA International symposium 2015, 平成 27 年 3 月 11 日、エポカルつくば (茨城県・つくば市)

[図書] (計 1 件)

M. Bardosova and T. Wagner, “Nanomaterials and Nanoarchitectures: A Complex Review of Current Hot Topics and their Applications”, Chapter 3: K. Ariga, Y. Yonamine, and J. P. Hill, “Functional Nanomaterials Prepared by Nanoarchitectonics-Based Supramolecular Assembly”, pp.45-61, Springer Science (2015).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

与那嶺 雄介 (YONAMINE, Yusuke)

九州大学・工学研究院化学工学部門・学術研究員

研究者番号：50722716