

研究室名
17-3-5 機能分子化学研究室(林田研究室)
最近の研究課題とその取り組みの概要
芳香環を含む大環状化合物の総称であるシクロファンは、その分子内空洞の大きさや形状を自由自在に分子設計できる魅力的な人工ホストである。なかでも、大環状骨格に窒素原子を含むアザシクロファンはナフタレン誘導体などのゲスト分子に最適な分子内空洞をもち、かつ窒素原子を介して様々な機能性側鎖を導入することが可能である。例えば、親水性の糖鎖などを側鎖に導入することで、水溶性ホストとして機能させることができる。しかし、単純な水溶性シクロファンがゲストに対して示す結合力は概して弱く不十分なことが多い。そのため、標的ゲストを認識し捕捉させるためには、飛躍的な結合力の向上が必須となる。ところで、生体系における細胞接着などの細胞認識においては、認識素子のクラスタリングが重要な役割を果たしていることが多い。例えば、細胞表層に存在する糖鎖1つあたりが示すレセプターとの結合力は微弱であるが、糖鎖が集積することにより飛躍的にその結合力が向上する。つまり、2つのレセプターが集まれば、リガンドに対する結合力は2倍ではなくそれ以上に飛躍的に増大する。いわゆるクラスター効果として知られる現象である。これらに鑑みて、我々はクラスター効果の概念を分子設計に組み込んだ水溶性ホストの開発に取り組んでいる。これまでに、単環性水溶性シクロファンが有する元来のゲスト結合能は弱い場合が多いが、複数個の疎水性分子内空洞が集積したシクロファン多量体を分子設計して開発すれば、そのゲスト結合能を飛躍的に向上できることを明らかにした。更に共有結合で連結するシクロファン部位の個数を系統的に増やした場合にホスト機能がどのように向上するかを定量的に解析することにも成功した。最近の研究では、薬剤性ゲストの捕捉・放出を制御するために、pH、還元剤、温度などの外部刺激に応答する機能性部位を組み込んだホスト分子の開発などにも成功している。更にジスルフィド結合を用いてゲスト分子をシクロファンに共有結合させたホストゲストコンジュゲートも開発した。合成したホストゲストコンジュゲートは超分子会合体を形成し、還元応答的にゲスト分子を放出できることなども実証した。これら基盤ホストに係わる分子技術を展開させることで、更に精巧な分子認識能や新たな機能を発現させることを研究目的としている。 キーワード：分子認識・ホストゲストコンジュゲート・シクロファン・クラスター効果・薬剤送達・蛍光センシング・刺激応答
研究員の構成員
林田 修（教授）・博士（工学） 宮崎 隆聡（助教）・博士（理学）
2020年度の大学院生および卒論生の人数と研究テーマ
大学院生 M2：1名、M1：2名、4年次生：3名

研究テーマ ・ 機能性ホストの合成と性質 ・ 機能性ホストの分光学的研究 ・ 機能性ホストの蛍光特性 ・ 機能性ホストの会合特性 ・ 蛍光センシング分子の合成と性質 ・ 蛍光センシング分子の合成と評価 ・ 蛍光センシング分子の分光学的研究
教員の担当科目 林田 修：（学部）化学 A、化学 B、自然界と物質の化学、生活と環境の化学、ナノサイエンス入門、構造有機化学、機能新素材科学、化学実験、ナノ材料科学実験 I、ナノ科学応用実習、卒業論文、化学特別研究 （大学院）ナノ化学特論Ⅱ、ナノ化学講究Ⅰ、ナノ化学講究Ⅱ、ナノ化学特別実験 宮崎 隆聡：（学部）基礎化学演習、化学実験、基礎有機化学実験、ナノ材料科学実験Ⅰ
教員の所属学会 林田 修：日本化学会、有機合成化学協会、アメリカ化学会、ホストゲスト・超分子研究会 宮崎 隆聡：日本化学会、有機合成化学協会
最近 5 年間の学術論文 O. Hayashida, S. Imamura, T. Miyazaki, Self-aggregation, temperature-responsive agglutination, and pH-induced disaggregation of amphiphilic cyclophane dimer having a PEG linkage, Chem. Lett., 2022, 51, 859-861. O. Iwanaga, K. Fukuyama, S. Mori, J. T. Song, T. Ishihara, T. Miyazaki, M. Ishida, H. Furuta, Ruthenium(IV) N-confused porphyrin μ-oxo-bridged dimers: acid-responsive molecular rotors, RSC Advances 2021, 11, 24575-24579. T. Miyazaki, S. Watanabe, S. Oka, O. Hayashida, Relationship between aryl groups and proton stimuli-responsiveness of 4,4'-diaminodiphenylmethane-based fluorescent sensor including diarylmalimide, Fukuoka University Science Reports, 2022, 52, 1-6. (査読無し) T. Miyazaki, M. Watanabe, T. Matsushima, C.-T. Chien, C. Adachi, S.-S. Sun, H. Furuta, T. J. Chow, Heptacene: Synthesis and its hole-transfer property in stable thin films, Chemistry A European Journal, 2021, 27, 10677-10684. O. Hayashida, T. Tomita, T. Miyazaki, Self-aggregation, temperature-responsive agglutination, and pH-induced disaggregation of amphiphilic cyclophane dimer having a PEG linkage, Chem. Lett., 2021, 50, 1611-1613. O. Hayashida, Y. Tanaka, T. Miyazaki, Synthesis and guest-binding properties of pH/reduction dual-responsive cyclophane dimer, Molecules. 2021, 26, 3097-3106. O. Hayashida, K. Shibata, Stimuli-responsive supramolecular coaggregation and disaggregation of host-guest conjugates having a disulfide linkage, J. Org. Chem. 2020, 85, 5493-5502.

- O. Hayashida, H. Tanaka, Guest capture and separation by temperature responsive cyclophane-PNIPAM conjugates, *Chem. Lett.* 2020, 49, 605-608.
- S. Kusano, Y. Ichikura, K. J. Fujimoto, S. Konishi, Y. Yamada, O. Hayashida, Exciton-coupled circular dichroism-based glucose and galactose selective sensing in aqueous media with an anthracene-appended benzoxaborole dimer, *Chem. Lett.* 2020, 49, 764-767.
- O. Hayashida, T. Sueoka, Synthesis, aggregation, and stimuli-responsive diaaggregation of an amphiphilic cyclophane having an alkyl disulfide moiety, *Fukuoka University Science Reports*, 2020, 50, 101-107. (査読無し)
- O. Hayashida, C. Nada, K. Shibata, Synthesis, guest-binding, and effective fluorescence quenching behaviors of a dabsyl-appended cyclophane tetramer, *Fukuoka University Science Reports*, 2020, 50, 13-19. (査読無し)
- S. Kusano, S. Miyamoto, A. Matsuoka, Y. Yamada, R. Ishikawa, O. Hayashida, Benzoxaborole catalyst for site-selective modification of polyols, *Eur. J Org. Chem.* 2020, 1598-1602.
- S. Kusano, K. Matsumoto, O. Hayashida, Modular design for fluorophore homodimer probes using diethylenetriamine as a common spacer, *Org. Biomol. Chem.* 2019, 17, 3599-3603.
- O. Hayashida, C. Nada, S. Kusano, Synthesis of branch-type cyclophane tetramers having a multivalently enhanced guest-binding ability, *Adv. Chem. Eng. Sci.* 2019, 4, 76-86.
- S. Kusano, S. Konishi, Y. Yamada, O. Hayashida, Synthesis of water-soluble anthracene-appended benzoxaboroles and evaluation of their cis-1,2-diol recognition properties, *Org. Biomol. Chem.* 2018, 16, 4619-4622.
- S. Kusano, S. Konishi, R. Ishikawa, N. Sato, S. Kawata, F. Nagatsugi, O. Hayashida, Synthesis of water-soluble triazinophanes and evaluation of their molecular recognition properties, *Eur. J. Org. Chem.* 2017, 12, 1618-1623.
- O. Hayashida, K. Nishino, S. Kusano, Synthesis of A Cysteine-Linked Cyclophane Dimer Having Two Rhodamine Moieties and Its Reduction-Responsive Degradation as Studied by Fluorescence Spectroscopy, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2017, 87 (3), 267-274.

最近 5 年間の学術著書

- 御園 雅俊、林田 修：「大環状化合物の高分解能分光」福岡大学研究部論集、推奨研究プロジェクト成果報告書、8 巻 pp. 7-9 (2020)
- 塩路 幸生、林田 修、松原 公紀：「新規有機化合物による生体分子イメージング」福岡大学研究部論集、推奨研究プロジェクト成果報告書、5 巻 pp. 7-12 (2018)
- 林田 修、松原 公紀、草野 修平：「機能性分子によるクラスター効果の発現とその制御に関する研究」*Research*、22 巻 3 号 pp. 41-43 (2017)

最近 5 年間の学術国際会議での発表

O. Hayashida, K. Shibata, Y. Tanaka, T. Miyazaki, Stimuli-responsive supramolecular system using cyclophanes having a disulfide linkage, Pacificchem 2021, Online, 2021 年 12 月 O. Hayashida, K. Shibata, K. Nishino, Supramolecular properties of reduction-responsible water-soluble cyclophanes, 日化春季年会 100 回記念事業一超分子化学アジア会議, Kanazawa University, Kanazawa, 2020 年 3 月 O. Hayashida, K. Shibata, K. Nishino, Synthesis and reduction-responsible host-guest properties of functionalized water-soluble cyclophanes, CEMSupra 2019, Tokyo University, Tokyo, 2019 年 12 月 O. Hayashida, Syntheses and host-guest properties of functionalized cyclophanes, 2017 Global Research Efforts on Energy and Nanomaterials, Taipei, Chinese Taipei, 2017 年 12 月
最近 5 年間の代表者としての学外資金導入実績
宮崎 隆聡：日本学術振興会・科研費・若手研究・「Y 字型縮環多環芳香族化合物の合成と機能発現」・代表・320 万円（直接経費）・2020～2021 年 林田 修：日本学術振興会・科研費・基盤研究（C）・「複数の外部刺激に応答して薬剤の放出を放出すると共に蛍光を発する分解型多環状ホストの開発」・代表・330 万円（直接経費）・2019～2021 年 林田 修：日本学術振興会・科研費・基盤研究（C）・「薬剤の放出を蛍光で追跡するための多環状ホストの開発」・代表・380 万円（直接経費）・2016～2018 年 草野 修平：日本私立学校振興・共済事業団 学術振興資金 若手研究者奨励金「タンパク質間相互作用の制御を目指した自己組織化分子の開発」・代表・50 万円・2016 年 4 月～2017 年 3 月
最近 5 年間の代表者としての学内資金導入実績
宮崎 隆聡：福岡大学領域別研究部理工学研究部研究チーム・「分子集積体研究チーム」・2021 年度～2023 年度（分担者：林田 修） 林田 修：福岡大学推奨研究プロジェクト（一般）・「DDS への展開を目指した核酸結合型人工ホストの合成」・66 万円・2020 年度～2022 年度（分担者：福田 将虎） 古賀 裕二：福岡大学領域別研究部理工学研究部研究チーム・「クラスター効果を利用した新たな高効率超分子触媒の開発」・2017 年度～2019 年度（分担者：林田 修） 御園 雅俊：福岡大学推奨研究プロジェクト（一般）・「シクロファンの超高分解能レーザー光分解能分光」・60 万円・2017 年度～2019 年度（分担者：林田 修）
最近 5 年間の学会等学術団体における役職など
林田 修：日本化学会 代議委員、日本化学会九州支部 常任幹事、万有福岡シンポジウムアドバイザリーボード 宮崎隆聡：万有福岡シンポジウム 実行委員、The 10th Taiwan-Japan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules 実行委員、基礎有機化学討論会 実行委員、万有シンポジウム若手交歓会 幹事
最近 5 年間の一般向け論文と著書、行政報告書など

該当なし
最近5年間の一般（非学術）集会での発表論文
該当なし
最近5年間の学術団体以外の団体での啓蒙活動や社会貢献活動とその役職など
該当なし