

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620034

研究課題名(和文)らせん状の高分子動的鋳型によるカイラル型単層カーボンナノチューブ精製への挑戦

研究課題名(英文) Attempt at purifying chiral single-walled carbon nanotubes using a helical polymer as a dynamic template

研究代表者

太田 英輔 (Ohta, Eisuke)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20550320

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)：新規合成したポリマーについて、非極性溶媒中ではランダムコイル構造を、極性溶媒中では主鎖が折りたたまったらせん構造を取っていることがわかった。ポリマーの溶液に種々のキラル化合物をゲストとして添加したところ、CDスペクトルに明確な分裂型のシグナルが観測され、らせん不斉が誘起されていることがわかった。非常に興味深いことに、室温のときと高温(70℃)のときでCDスペクトルの符号の逆転が見られ、温度によって優先するらせん不斉が異なることがわかった。温度によるらせん不斉の逆転現象は、研究代表者の知る限りこれまで二例しか知られていない極めて珍しい現象である。

研究成果の概要(英文)：It was found that a novel polymer, which is newly synthesized in this work, forms random coil structure in apolar solvents and forms helical structure in polar solvents. Upon addition of chiral guest compounds into a solution of the polymer, vivid CD signals are observed, suggesting that a helicity of the polymer is induced by chiral guests. Interestingly, it is found that the sign of CD signals of the solution at room temperature and at 70 °C are the opposite. This observation shows that the induced helicity of the polymer is inverted upon temperature change. This kind of phenomenon is unusual and thus there are only two examples so far.

研究分野：有機化学

キーワード：ポリマー 高次構造 らせん形高分子 溶媒極性 キラル誘起 フォルダマー

1. 研究開始当初の背景

光・熱・化学的刺激などによって主鎖が特異な高次構造を形成する高分子は、刺激応答性機能性高分子材料の開発において重要な研究課題であり、中でもらせん形の高次構造を作るものはフォルダマーと呼ばれ、活発に研究がなされている。

2. 研究の目的

本研究では、カーボンナノチューブのような不溶性のゲスト分子をらせん構造の内部空孔に包摂して可溶化し、その精製を行うことを目指して新規刺激応答性高分子の開発を行った。その途上において、キラルなゲスト分子を包摂したときに高分子のらせん構造のキラリティが誘起され、かつそのキラリティが温度変化によって逆転するという極めて珍しい現象を発見したため、当初の研究計画を一部変更してその詳細を追究した。

3. 研究の方法

鈴木-宮浦カップリング法を用い、ジチエニルケトンとフェニレンスペーサーからなる新規高分子 **poly-1** (図1) を合成した。各種溶媒中で ¹H NMR スペクトルを測定し、**poly-1** のコンフォメーションについて検討した。種々のゲスト分子を添加して円二色性 (CD) スペクトルを測定し、温度を変化させながら **poly-1** の主鎖が形成するらせんのキラリティを調べた。

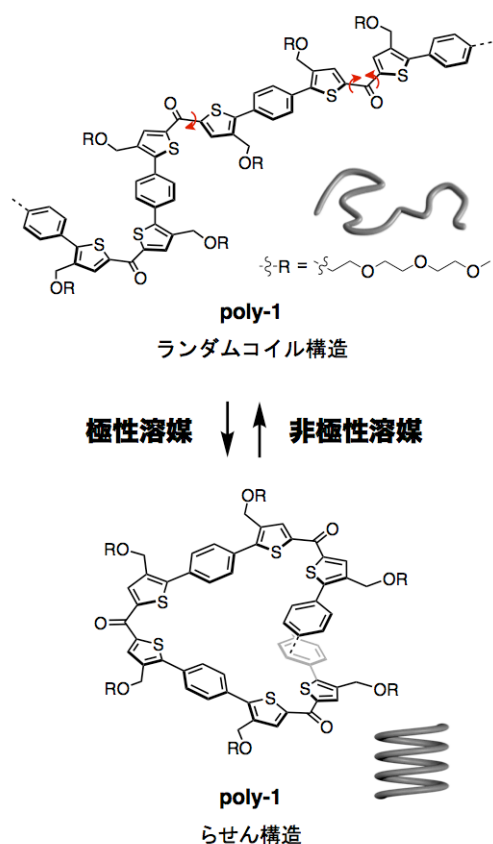


図1. 新規高分子 **poly-1** の構造とコンフォメーション変化。

4. 研究成果

¹H NMR スペクトル測定の結果、**poly-1** はトルエンやクロロホルムなどの低極性溶媒中ではシャープなシグナルを示すが、アセトニトリルやアルコールなどの極性溶媒中ではチエニル部やフェニレン部の主鎖部分に帰属されるシグナルが高磁場シフトし、極めてブロードなピークとして観測されることがわかった。このことから、**poly-1** は低極性溶媒中ではランダムコイル構造をとり、極性溶媒中ではらせん構造を形成していることが明らかとなった (図1)。UV-Vis 吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルからもこの結果は支持された。よって **poly-1** は、溶媒極性によって主鎖のコンフォメーションが変化し、極性溶媒中ではらせん構造をとる新規フォルダマーであるといえる。これは、極性溶媒中では **poly-1** の主鎖が疎溶媒性効果によって凝集しやすくなり、側鎖のトリエチレングリコール部位が外側を向いた構造を取るためと推測される。

極性溶媒中の **poly-1** に種々のキラルゲスト化合物を添加し、CD スペクトルを測定したところ、350-520 nm にかけて分裂型の Cotton 効果が観測された。ゲスト分子はこの波長領域にシグナルを示さないことから、これは **poly-1** の主鎖が作るらせん構造のキラリティが誘起された結果である。興味深いことに、測定温度を変えて測定したところ、25°C と 60°C では Cotton 効果の符号が逆転し、ほぼミラーイメージのスペクトルが観測された (図2)。この結果は、同じキラルゲストによるキラリティ誘起でありながら、温度によって誘起されるキラリティが反転していることを示している。これは、研究代表者の知る限り過去に2例しか存在しない極めて珍しい現象である。

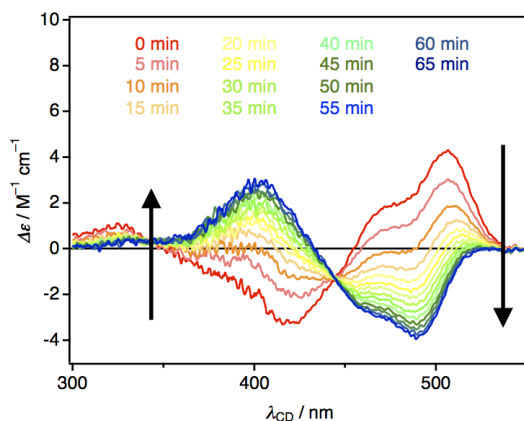


図2. (-)- α -pinene と **poly-1** を含む CH₃CN/H₂O (6/4, v/v) 溶液を 25°C から 60°C に昇温したときの CD スペクトルの経時変化。

現在、ゲスト化合物を添加した溶液の詳細な ¹H NMR 解析や動的光散乱解析、AFM 観察、理論計算などの手法を用いてこの現象の機序について研究を進めている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 16 件)

1. Cooperative Effects of *o*- and *m*-Methyl Groups on the Intramolecular Charge-Transfer Emission Properties of Dibenzoyl-methanaboron Difluorides (査読有)
Tanaka, M.; Muraoka, M.; Matsui, Y.; Ohta, E.; Ogaki, T.; Mizuno, K.; Ikeda, H.
Photochem. Photobiol. Sci. **2017**, in press.
DOI: 10.1039/C7PP00005G
2. Organic Molecular Layer with High Electrochemical Bistability: Synthesis, Structure, and Properties of a Dynamic Redox System with Lipoate Units for Binding to Au(111) (査読有)
Ohta, E.; Uehara, H.; Han, Y.; Wada, K.; Noguchi, H.; Katoono, R.; Ishigaki, Y.; Ikeda, H.; Uosaki, K.; Suzuki, T.
ChemPlusChem **2017**, in press.
DOI: 10.1002/cplu.201600649
3. Electron-Transfer Reactions Triggered by Uncharged or Cationic Photosensitizer: Methodology for Generation of *o*-Quinodimethane and Analysis of Back Electron-Transfer Process (査読有)
Matsui, Y.; Ikeda, T.; Takahashi, Y.; Kamata, M.; Akagi, M.; Ohya, Y.; Fujino, R.; Namai, H.; Ohta, E.; Ogaki, T.; Tero-Kubota, S.; Mizuno, K.; Ikeda, H.
Asian J. Org. Chem. **2017**, *6*, 458–468.
DOI: 10.1002/ajoc.201600570
4. Intramolecular Triple Cyclization Strategy for Sila- and Oxa-analogues of Truxene with Long-lived Phosphorescence (査読有)
Ogaki, T.; Ohta, E.; Oda, Y.; Sato, H.; Matsui, Y.; Kumeda, M.; Ikeda, H.
Asian J. Org. Chem. **2017**, *6*, 290–296.
DOI: 10.1002/ajoc.201600560
5. Remarkable Solvatofluorochromism of a [2.2]Paracyclophane-Containing Organoboron Complex: A Large Stokes Shift Promoted by Excited State Intramolecular Charge Transfer (査読有)
Tanaka, M.; Muraoka, M.; Matsui, Y.; Ohta, E.; Sakai, A.; Ogaki, T.; Yoshimoto, Y.; Mizuno, K.; Ikeda, H.
ChemPhotoChem **2017**, in press.
DOI: 10.1002/cptc.201600028
6. Adiabatic Process of Higher Electronically-Excited States: Luminescence from an Excited State Biradical Generated by Irradiation of Benzophenone-Substituted Cyclopropanes (査読有)
Matsui, Y.; Oishi, T.; Ohta, E.; Ikeda, H.
J. Phys. Org. Chem. **2017**, *30*, e3636.
DOI: 10.1002/poc.3636
7. Formation of a Trithia[5]helicene in an Unexpected Photoreaction of a Methyl-substituted Bis(dithienylethynyl)-thiophene through a Double Sequence of 6π -Electrocyclization/Aromatization (Dehydrogenation/Demethylation) (査読有)
Yamamoto, A.; Matsui, Y.; Ohta, E.; Ogaki, T.; Sato, H.; Furuyama, T.; Kobayashi, N.; Mizuno, K.; Ikeda, H.
J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **2016**, *331*, 48–55.
DOI: 10.1016/j.jphotochem.2015.10.012
8. Amorphous Solid Simulation and Trial Fabrication of the Organic Field-effect Transistor of Tetrathienonaphthalenes Prepared by Using Microflow Photochemical Reactions: A Theoretical Calculation-inspired Investigation (査読有)
Yamamoto, A.; Matsui, Y.; Asada, T.; Kumeda, M.; Takagi, K.; Suenaga, Y.; Nagae, K.; Ohta, E.; Sato, H.; Koseki, S.; Naito, H.; Ikeda, H.
J. Org. Chem. **2016**, *81*, 3168–3176.
DOI: 10.1021/acs.joc.6b00117
9. Room-Temperature Phosphorescence of Crystalline Metal-Free Organoboron Complex (査読有)
Sakai, A.; Ohta, E.; Matsui, Y.; Tsuzuki, S.; Ikeda, H.
ChemPhysChem **2016**, *17*, 4033–4036.
DOI: 10.1002/cphc.201600779
10. Fluorescence Behavior Associated with a Possible Intercolumnar Charge-transfer Interaction in the Crystalline State of a Dyad Consisting of Mesitylene and 1,4-Dicyano-2-methylnaphthalene Subunits (査読有)
Ohta, E.; Kobayashi, H.; Sakai, A.; Matsui, Y.; Sato, H.; Ikeda, H.
Rapid Commun. Photosci. **2015**, *4*, 31–33.
DOI: 10.5857/RCP.2015.4.2.31
11. New Fluorescence Domain “Excited Multimer” Formed upon Photoexcitation of Continuously Stacked Diaroyl-methanaboron Difluoride Molecules with Fused π -Orbital in Crystals (査読有)
Sakai, A.; Ohta, E.; Yoshimoto, Y.; Tanaka, M.; Matsui, Y.; Mizuno, K.; Ikeda, H.
Chem. Eur. J. **2015**, *21*, 18128–18137.
DOI: 10.1002/chem.201503132
12. Unexpected Formation of a Phenonium Ion-containing Salt by Single Electron-transfer Oxidation of a Cage Compound Possessing Triphenylamine Moieties (査読有)
Kuramoto, Y.; Matsui, Y.; Ohta, E.; Sato, H.; Ikeda, H.
Tetrahedron Lett. **2014**, *55*, 4366–4369.
DOI: 10.1016/j.tetlet.2014.05.103
13. One-pot Photochemical Synthesis of Novel Thienobis[1]benzothiophene with an Angularly-fused Structure that Promotes Unique Intermolecular S•••S Contacts in the Crystalline State (査読有)
Ogaki, T.; Ohta, E.; Yamamoto, A.; Sato, H.;

- Mizuno, K.; Ikeda, H.
Tetrahedron Lett. **2014**, *55*, 4269–4273.
DOI: 10.1016/j.tetlet.2014.05.096
14. Theoretical Study Demonstrating that Silylene Bridging Brings about LUMO Energy Lowering without Increasing the Reorganization Energy for Single Electron Transfer (査読有)
Ohta, E.; Ogaki, T.; Aoki, T.; Ikeda, H.
Chem. Lett. **2014**, *43*, 755–757.
DOI: 10.1246/cl.140023
15. The “Excited State C–C Bond Cleavage—Luminescence” Phenomenon of a Biphenyl-substituted Methylenecyclopropane Triggered by Intermolecular Energy Transfer from Triplet Benzophenone (査読有)
Matsui, Y.; Kido, T.; Ohta, E.; Ikeda, H.
Chem. Commun. **2014**, *50*, 13963–13966.
DOI: 10.1039/C4CC06847E
16. ジアロイルメタナートホウ素二フッ化物で見られる白色フォトルミネッセンス (査読有)
酒井敦史, 田中未来, 太田英輔, 池田 浩
化学工業 **2014**, *65*, 27–31.
- [学会発表] (計 10 件)
1. Metal-Free Room-Temperature Phosphorescent Crystals of Bis(4-iodobenzoyl)-methanoboron Difluoride: Enhancement of Intersystem Crossing Originating from Specific Packing Structure
The 26th IUPAC International Symposium on Photochemistry (Osaka, Japan, April 6, 2016)
E. Ohta, A. Sakai, S. Tsuzuki, Y. Matsui, and H. Ikeda
2. Structure and Photophysical Properties of Novel Trisila- and Trioxatruxenes
The 12th International Symposium on Organic Reactions and The 6th German–Japanese Symposium on Electrosynthesis (ISOR-12 and GJSE-6) (Kyoto, Japan, April 23, 2016)
E. Ohta, T. Ogaki, Y. Oda, Y. Matsui, and H. Ikeda
3. Theoretical Calculation and Synthetic Study on Si-Bridged π -Conjugated Skeletons
7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS7) (Sakai, Japan, September 2, 2015)
E. Ohta, T. Ogaki, T. Aoki, Y. Oda, Y. Matsui, and H. Ikeda
4. Theoretical Investigation on Structure and Electronic Properties of Si-bridged π -Systems
International CUTE Mini-Symposium on Computational Science (Tsu, Japan, October 6, 2015)
E. Ohta, T. Ogaki, T. Aoki, Y. Oda, Y. Matsui, and H. Ikeda
5. Theoretical Calculation and Synthetic Study on Si-Bridged π -Conjugated Systems

- The 2nd FZU–OPU Joint International Symposium on Photocatalysis, Photo-Functional Materials and Nano-Science & Technology (Fuzhou, China, November 7, 2015)
E. Ohta, T. Ogaki, T. Aoki, Y. Oda, Y. Matsui, and H. Ikeda
6. Theoretical Calculation and Synthetic Study on Si-Bridged π -Conjugated Systems
The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015) (Honolulu, United States of America, December 17, 2015)
E. Ohta, T. Ogaki, T. Aoki, Y. Oda, Y. Matsui, and H. Ikeda
7. Theoretical Study on the Formation of One-electron σ Bond Associated with Dynamic Structural Changes upon Reduction of Bis(diarylboryl)biphenyl
The International Symposium on Reactive Intermediates and Unusual Molecules (ISRIUM 2014) (Hiroshima, Japan, April 1, 2014)
E. Ohta, K. Nishimura, R. Yokoyama, A. Wakamiya, Y. Murata, and H. Ikeda
8. Theoretical Study on One-electron s Bond Appearing in the Radical Anion of 2,2'-Bis(diarylboryl)biphenyl
XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014) (Sapporo, Japan, July 14, 2014)
E. Ohta, K. Nishimura, R. Yokoyama, A. Wakamiya, Y. Murata, and H. Ikeda
9. Efficient One-pot Synthesis of a Thiophene-fused Aromatic Compound by Using Two-stage Cyclization–Dehydrogenation Photoreaction and Its MCD Property
Michinoku International Symposium on Porphyrins, Phthalocyanines and Functional p Molecules (MISPPF) (Zaoh, Japan, October 19, 2014)
E. Ohta, A. Yamamoto, N. Kishigami, N. Tsukahara, H. Sato, Y. Matsui, K. Mizuno, T. Furuyama, N. Kobayashi, and H. Ikeda
10. Theoretical Investigation on Electronic Properties and Synthetic Study of Si-bridged π -Conjugated Systems
International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic π -Molecules and Materials (CURO- π) (Uji, Japan, October 12, 2014)
E. Ohta, T. Ogaki, T. Aoki, Y. Oda, Y. Matsui, and H. Ikeda

6. 研究組織

(1)研究代表者

太田英輔 (OHTA, Eisuke)

大阪府立大学・工学研究科・助教

研究者番号：20550320