

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：15201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810068

研究課題名(和文) リボフラビンを用いた光学活性高分子・超分子群の合成と機能性キラル材料への応用

研究課題名(英文) Synthesis of riboflavin-containing optically active polymers and supramolecules and their application to chiral functional materials

研究代表者

飯田 拡基 (Iida, Hiroki)

島根大学・総合理工学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30464150

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)：天然由来のリボフラビン(ビタミンB2)を出発物質として用い、様々な低分子誘導体や高分子・超分子化合物を合成することに成功した。例えば、リボフラビン誘導体のカップリング反応により、共役系を拡張したリボフラビン二量体を得るとともに、それらを単位ユニットとして主鎖に導入した光学活性高分子を合成した。本研究で得られた種々の化合物はフラビン由来の共役構造に由来する特異な光学特性、酸化還元特性、触媒活性などを発現し、ユニークな機能性材料として応用できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A variety of small molecules, polymers, and supramolecules have been prepared from naturally occurring riboflavin (vitamin B2). For example, we succeeded in the synthesis of novel optically active polymers containing bis-riboflavins with an extended π -conjugated system, which could be obtained by a coupling reaction of monomeric riboflavin derivatives. The obtained riboflavin-derived compounds revealed unique optical and redox properties and catalysis originated from the π -conjugated system of flavin and could be applied to functional materials such as the optical sensor and polymeric catalyst.

研究分野：高分子化学

キーワード：リボフラビン 機能性高分子 超分子集合体

1. 研究開始当初の背景

ポリフィリンやフラビン類縁体は、生体内で極めて重要かつ多様な機能を発揮する天然由来のπ共役系有機分子であり、これらを基本骨格に有する分子や高分子、超分子は、魅力的な機能や物性を有する新材料となることが期待される。しかしながら、様々に応用され多くの成功例が報告されてきたポリフィリン類縁体に対し、フラビン類縁体はほとんど注目を集めてこなかった。

これまでに申請者は、天然由来の光学活性化合物であるリポフラビンに着目し、リポフラビン誘導体を用いた様々な有機触媒反応系を開発するとともに、リポフラビン構造を側鎖や主鎖骨格に導入した光学活性らせん高分子の合成に世界で初めて成功している。主鎖骨格にリポフラビンを導入した高分子は、溶液中で会合し、らせん状にねじれた超分子集合体を形成するとともに、不斉触媒やキラルセンシング材料としても応用できることを明らかにしていた。

2. 研究の目的

天然由来のリポフラビン(vitamin B₂)を出発原料として用い、新規なフラビン誘導体の合成・修飾化法を開発して、多彩な構造と特性を有する光学活性フラビン分子群を合成するとともに、これらを重合、あるいは非共有結合性相互作用を通じて自己会合させ、一方向巻きに片寄せらせん構造を有する高分子および超分子集合体を構築する。新たに付与した高次構造とフラビン固有の多様な特性を最大限に活用することにより、特異な機能を発現する、従来にないユニークな天然由来の機能性材料の創製に取り組む。

3. 研究の方法

(1)リポフラビンのリビチル基や含窒素芳香環の新しい修飾法を開発し、それらを最大限に活用することにより、拡張電子系などのユニークな構造と特性を有するフラビン分子群を合成する。

(2)申請者が開発したフラビン化合物の高分子化の手法ならびにらせん制御技術を駆使し、得られたフラビン分子モノマーの重合や、テンプレート分子の自己集合により、キラルな高次構造を有する光学活性高分子や超分子集合体を合成する。得られた高分子や超分子集合体の分子識別能やキラル光学特性を詳細に調べ、キラルな高次構造や集積化により生じる特異な機能・物性について検討を行う。

4. 研究成果

(1)種々のリポフラビン誘導体を酸化的カップリングさせることにより、フラビン環の8位がエチレン架橋で連結した光学活性ビスフラビン誘導体(1)が合成できることを見出した(図1)。得られたビスフラビン誘導体

は拡張された電子系を有し、単量体のフラビン誘導体とくらべて吸収波長が長波長シフトするとともに、紫外光照射下で鮮やかな黄色の蛍光を呈することが明らかとなった。さらに、得られたビスフラビンの3位を架橋することにより、ビスフラビン部位を有する高分子(poly-1)を合成することに成功した(図1)。またこのとき、重合条件により、環状オリゴマーが生成することを見出した。得られたビスフラビン含有高分子は、特異なキラル光学特性や酸化還元活性を示し、触媒やセンシング材料として応用できることを明らかにした。

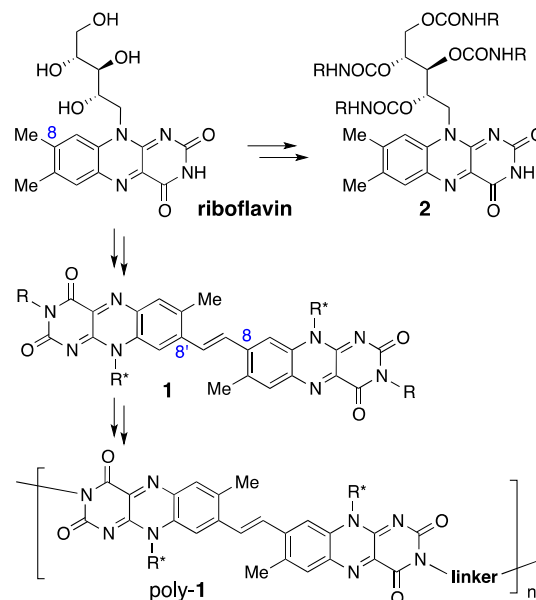


図1 リポフラビン誘導体の合成

(2)リポフラビンのOH基をカルバメートで保護することにより、種々のリポフラビントテラカルバメート誘導体(2, 図1)を合成し、得られた誘導体が有機溶媒中でゲルを形成することを見出した。プロトン性溶媒の添加によりゲル化が阻害されることから、テトラカルバメート誘導体は分子間水素結合を形成し、キラルな超分子集合体を形成していることが示唆された。

(3)リポフラビン部位を側鎖に導入したペリレンビスイミド誘導体を合成することに成功した。様々な溶媒中で吸収スペクトル測定を行った結果、貧溶媒の割合が増えるにつれて大きな淡色効果が見られ、ペリレンビスイミドが疎溶媒効果により自己集合したことが明らかとなった。円二色性(CD)スペクトル測定の結果、会合体が大きなコットン効果を示すことが分かり、一方向巻きに片寄せらせん状積層構造をとる超分子集合体を形成していることが示唆された。

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)

Takata, L. M. S.; Iida, H.; Shimomura, K.; Hayashi, K.; dos Santos, A. A.; Yashima, E. *Macromol. Rapid Commun.* 2015, 36, 2047-2054.
DOI: 10.1002/marc.201500456

Murahashi, S.-I.; Zhang, D.; Iida, H.; Miyawaki, T.; Uenaka, M.; Murano, K.; Meguro, K. Flavin-catalyzed aerobic oxidation of sulfides and thiols with formic acid/triethylamine, *Chem. Commun.* 2014, 50, 10295-10298.
DOI: 10.1039/C4CC05216A

〔学会発表〕(計 13 件)

渡部未来、酒井拓哉、飯田拓基、"カチオン性の有機分子触媒を対イオンとして有する硫酸化キチンの合成と応用"、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学、京都府、2016 年 3 月 24 日-27 日

雲井拓磨、飯田拓基、"天然由来のリボフラビンを出発原料とする 1,10-架橋型フラビン誘導体の合成とその酸化触媒能"、2015 年日本化学会中国四国支部大会、岡山大学、岡山県、2015 年 11 月 14 日-15 日

石川達朗、野村圭佑、飯田拓基、"イソアロキサジニウム塩の酸化触媒能におけるアニオン効果"、2015 年日本化学会中国四国支部大会、岡山大学、岡山県、2015 年 11 月 14 日-15 日

Y. Nakajima, S. Iwahana, H. Iida, and E. Yashima, "Optical Detection of an Organic Vapor with a Dimeric Riboflavin-Containing Redox Active Polymer", IUPAC 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering, Yokohama, Japan, October 18-22, 2015.

中島慶美、岩花宗一郎、飯田拓基、八島栄次、"Organic Vapor Sensing with a Redox Active Polymer Containing a Riboflavin-Dimer Unit as the Main-Chain", 日本化学会第 95 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、千葉県、2015 年 3 月 26 日-29 日

飯田拓基、機能性部位を導入したらせん高分子の合成とキラル材料への応用、京都大学化学研究院附属元素科学国際研究センター有機化学セミナー、京都大学化学研究所、2015 年 1 月 30 日

中島慶美、岩花宗一郎、飯田拓基、八島栄次、"リボフラビン二量体を主鎖に有す

る光学活性高分子の合成と有機化合物蒸気のセンシング"、第 45 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、中部大学春日井キャンパス、愛知県、2014 年 11 月 29 日-30 日

Y. Nakajima, S. Iwahana, H. Iida, and E. Yashima, "Synthesis and Application of a Novel Optically Active Polymer Containing a π -Conjugated Dimeric Riboflavin Derivative as the Main-Chain", 2014 International Symposium on Integrated Molecular/Materials Science and Engineering (IMSE2014), Nanjing, China, November 1-3, 2014.

Y. Nakajima, S. Iwahana, H. Iida, and E. Yashima, "Synthesis of a Novel Optically Active Polymer Containing a π -Conjugated Riboflavin-Dimer Unit as the Main-Chain and Its Application to Organic Vapor Sensing", Molecular Chirality Asia 2014 (MCA2014), Beijing, China, October 29-31, 2014.

中島慶美、岩花宗一郎、飯田拓基、八島栄次、"リボフラビン二量体を主鎖に有する機能性高分子の合成と有機化合物蒸気のセンシング材料への応用"、第 149 回東海高分子研究会講演会 (2014 年夏期合宿)、湯の山温泉湯元グリーンホテル、三重県、2014 年 9 月 5 日-6 日

中島慶美、岩花宗一郎、飯田拓基、八島栄次、"リボフラビン二量体を主鎖に有する光学活性高分子の合成と機能"、モレキュラー・キラリティ 2014、仙台国際センター、宮城県、2014 年 6 月 6 日-7 日

中島慶美、岩花宗一郎、飯田拓基、八島栄次、"リボフラビン二量体を主鎖に有する光学活性高分子の合成とセンシング材料への応用"、第 63 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場、愛知県、2014 年 5 月 28 日-30 日

飯田拓基、有機触媒部位を導入したらせん高分子の合成と不斉触媒および不斉識別材料への応用"、第 63 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場、2014 年 5 月 28 日

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ipc.shimane-u.ac.jp/fmchem/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

飯田 拡基 (IIDA, Hiroki)
島根大学・大学院総合理工学研究科・准教授
研究者番号：30464150