

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 1 日現在

機関番号：14603

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13709

研究課題名(和文) 光応答性フォルダマーの連結による刺激応答性ポリマーの創成

研究課題名(英文) Photoresponsive foldamers for building blocks of stimuli responsive polymers

研究代表者

中嶋 琢也 (NAKASHIMA, Takuya)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授

研究者番号：70379543

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ペプチド・タンパク質と同様の二次構造を形成するフォルダマーの分子骨格を提案し、その二次構造を外部刺激によりダイナミックに制御する分子システムの構築とポリマー化を目的とした。フォルダマーの基本骨格として、2-フェニルチアゾールがシス-シノイドコンホメーションで連結したヘリカルテトラチアゾールを開発した。これは、骨格中に光反応性の6電子系を有し、また、キラル基の導入により一方向巻きへのヘリカル構造を形成した。更に、フォルダマー側鎖基に発光性のペリレン、ピレンや金属錯体を導入し、光照射による分子の構造の大きな変化と発光特性変化を融合した分子システムを構築した。ポリマーへの導入も行った。

研究成果の概要(英文)：Photoresponsive helical tetra(2-phenylthiazole)s were synthesized. The tetrathiazoles impart a photoreactive 6-pai system in the main framework. The chirality of helical structure was also controlled by means of introduction of chiral side-chain unit. Strongly fluorescent units such as pyrene and perylene were introduced at the end units of foldamer and these steric interaction was readily controlled by photochromic reaction of tetrathiazole, giving rise to a modulation in circular polarized luminescence property. Non-chiral europium complexes were also introduced in the chiral foldamer, in which the polarized luminescence property was also modulated through a change in the chiral geometry of foldamer in connection with photochromic reaction. Finally, the foldamer framework was introduced in a polymer structure.

研究分野：機能物質化学

キーワード：フォトクロミック反応 円偏光発光 二次構造制御 高分子 キラル

1. 研究開始当初の背景

ペプチド、核酸はそれぞれペプチド結合、ホスホジエステル結合の繰り返しで複雑かつ多様な構造を与える。我々は、アリアル-アリアル単結合の単純な繰り返しにより多様な構造ライブラリーを構築するため、オルト位連結ヘテロ芳香族オリゴマーの開発を進めてきた。例えば、連結様式の異なるチアゾールテトラマー構造異性体において、分子内相互作用様式の違いにより、全く異なる二次構造（ヘリックス、平面ジグザグ）を与えることを報告した（図1）。また、同じく配列が少し異なる構造異性体が一巻きヘリックスを形成し、 6π 電子環状反応に基づく高い光反応性を示すことを報告した。つまり、多数の自由回転軸を有する柔軟な分子系にも関わらず、コンパクトに折り畳まれ光機能を発現する分子を開発した。

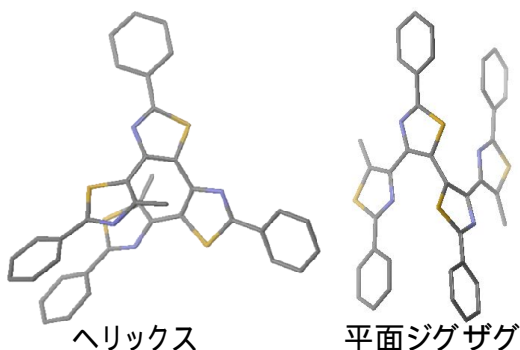


図1. テトラチアゾールフォルダマーの二次構造

2. 研究の目的

上記の高い構造制御性と光反応性を併せ持つテトラチアゾールフォルダマーを利用して、機能性ユニットを接続可能な刺激応答性の連結部位を創成することを目的とした。さらに、ポリマー骨格へ導入することにより、光、機械的刺激に応答する刺激応答性高分子の創成を目的とした。

3. 研究の方法

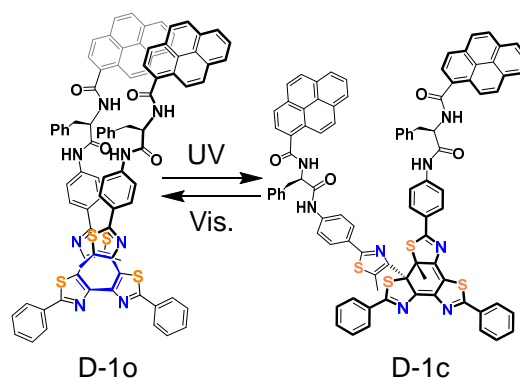
テトラチアゾールを基本骨格として、両末端のフェニル基に化学修飾を施し、機能ユニット、および、ポリマー主鎖骨格中への導入の足場とした。機能ユニットとしては、発光性のピレン、および、Eu(III)錯体を導入した。また、キラルな特性を発現するために、機能ユニットとテトラチアゾール骨格の連結部位にアミノ酸を導入し、ヘリックスの巻き方向を制御した。

4. 研究成果

(1) ピレン二量体の構造制御

中心骨格として光応答性のテトラチアゾールを有し、両端にピレンを導入した発光性分子 (D, L-1) を合成した。種々の手法により分子1の二次構造を評価し、発光のスイ

チング、特に、円偏光発光 (CPL) のスイッチング特性を実証した。



^1H NMR 測定から化合物1が実際にヘリカル構造を有し、二次構造中においてピレンユニット間のスタック構造を有する事が分かった。また、アミド結合におけるN-Hプロトンの低磁場シフトが観測され、分子内の水素結合によりコンパクトな二次構造が安定化されている事が分かった。CD スペクトル測定から、D-1o および L-1o がそれぞれ右巻き、左巻きヘリックスを形成している事が分かった（図2c）。UV 光照射に伴い、溶液は無色から青色に変化し、1cの形成に基づく吸収バンドを650 nmに与えた（図2b）。光反応は立体選択的に進行するため、ジアステレオマー形成に基づき、600 nm以上の領域にCDシグナルを与えた（図2d）。キラル HPLC 測定から、化合物1は100%のジアステレオ選択性で進行する事が分かった。

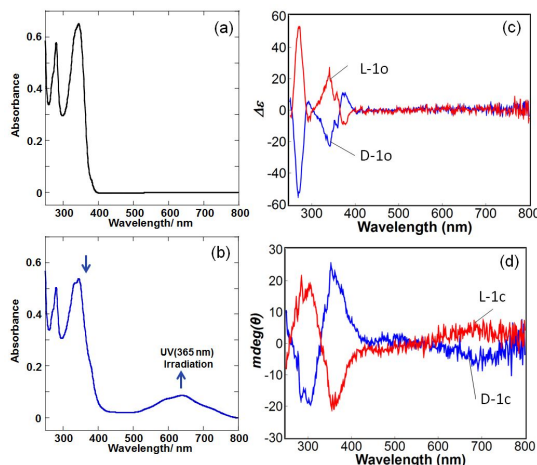


図2. 化合物1の光照射に伴う吸収(a, b)、CD(c, d)スペクトル変化(a, c) UV 光照射前、(b, d)照射後

一方、発光スペクトルにおいては、500 nmにピレンのエキシマー形成に基づく発光バンドが得られ（図3a）、コンパクトな二次構造形成によりピレンユニット間が近接して存在している事を強く示唆した。さらに、二つのピレンはキラルに挟れた配置を有するため、キラル構造に由来したCPL発光を与え

た(図3b)、発光の異方性因子(g 値)は0.01であった。UV照射による光反応に伴い、エキシマー発光は消光され、CPL強度も減少するCPLスイッチング効果を見出した(図3b)。

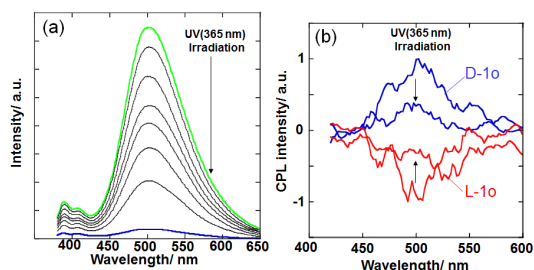


図3. 化合物1の光照射に伴う発光(a)、CPL(b)スペクトル変化

(2) Eu(III)二核錯体の二次構造制御

先述のピレンをEu(III)錯体で置換した化合物2を合成した。二つのEu核はそれぞれアキラルであるが、中心テトラチアゾール骨格によりキラルに配置されている。

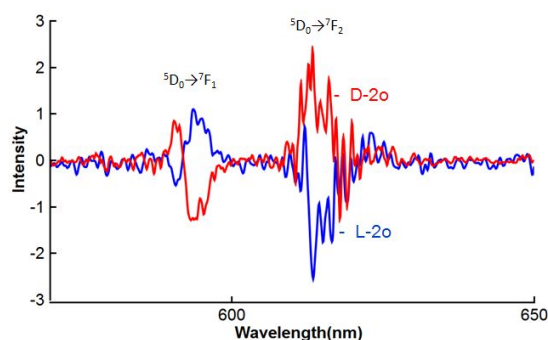
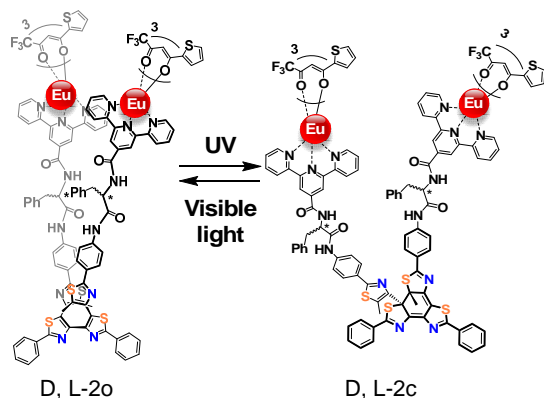


図4. 化合物2のCPLスペクトル

D, L-2oのCDスペクトルは先述のD,L-1oとほぼ同様であり、アミノ酸スペーサーのキラル構造により中心骨格のテトラチアゾールの巻き方向が制御されていることが明らかとなった。さらに、Eu(III)イオンのf-f遷移に基づく強い赤色発光を示した。絶対法により求めた発光量子収率は20%であった。さらに、CPL測定を行ったところ、アミノ酸ス

ペーサーのキラリティに対応して、ミラー型のCPLシグナルを与えた(図4)。発光の異方性因子は10%程度で先述のピレン二量体と比較して、10倍の値を与えた。

マススペクトルからEu(III)イオン周りは九配位構造を有し、局所的にはアキラルである。それに関わらずCPLを与えたという事実はアキラルな錯体核が近接し、更にキラルに配置されることで、Eu(III)イオン周りの配位構造に不斉構造が誘起されたことを示唆している。実際、このEu(III)イオン周りの配位構造に不斉が誘起されていることを確認するためにCDスペクトル測定を試みた。しかし、Eu(III)イオンのf-f遷移吸収のモル吸光係数の低さのため、CD測定には不向きである。そこで、より大きな吸光係数を有するNd(III)イオンをEu(III)の代わりに用いた。図5に示すように、Nd(III)イオン内のf-f遷移吸収帯にCDシグナルが誘起されており、希土類イオン周りの配位構造に不斉が誘起されている事が示唆された。

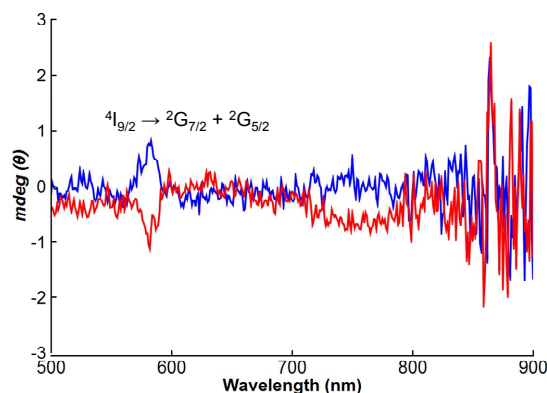


図5. 化合物2のNd(III)置換体のCDスペクトル

一方、UV照射により化合物2は光反応を起こし、2cを与える。2cにおいても発光が確認され、9%の発光量子収率を与えた。CPL測定においては、シグナルの消失を確認し、また、CD測定からもシグナルの消失を確認した。近接したEu(III)核間が離れることで、キラル配位構造が解消されたものと思われる。

(3) 刺激応答性ポリマーの合成

以上の2つの成果により、テトラチアゾールが特徴的な二次構造を形成し、光照射により構造を変換、それに伴う発光特性をスイッチングできることを示した。このような特徴的な二次構造を有するユニットを高分子主鎖骨格中に組みこめられれば、光、機械刺激に応答する刺激応答性ポリマーの創成が期待される。そこで、図6に示すスキームによりポリマー主鎖骨格への導入を試みた。ポリマー主鎖としてはポリウレタンを用いた。

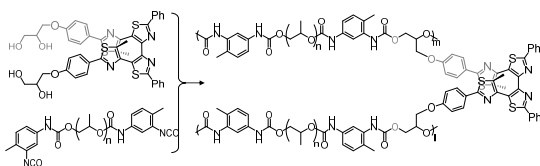


図 6. 刺激応答性ポリマーの合成模式図

水酸基とイソシアネート間のウレタン結合による重縮合反応を用いた。合成したポリマーは光により着色するフォトクロミック特性を維持している事が分かった。今後、機械刺激による開環反応の誘起（メカノクロミック特性）、光ならびに機械的刺激のクロストークにより連結部位の化学構造の制御、構造・物性を変調するポリマーの評価を進める。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

- Li, R.; Nakashima, T.; Kawai, T. A self-contained photoacid generator for super acid based on photochromic terarylene. *Chem. Commun.* **2017**, doi: 10.1039/C7CC01635B. (査読有)
- Kanazawa, R.; Nakashima, T.; Kawai, T. Photophysical Properties of a Terarylene Photoswitch with a Donor-Acceptor Conjugated Bridging Unit. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 1638-1646. (査読有)
- Li, R.; Nakashima, T.; Kanazawa, R.; Galangau, O.; Kawai, T. Efficient Self-Contained Photoacid Generator System Based on Photochromic Terarylenes. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16250-16257. (査読有)
- Iijima, S.; Nakashima, T.; Kawai, T. Stereoselective Photoreaction in P-Stereogenic Dithiazolylbenzo[B]Phosphole Chalcogenides. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 10048-10055. (査読有)
- Hashimoto, Y.; Nakashima, T.; Shimizu, D.; Kawai, T. Photoswitching of an Intramolecular Chiral Stack in a Helical Tetrathiazole. *Chem Commun (Camb)* **2016**, *52*, 5171-5174. (査読有)
- Galangau, O.; Delbaere, S.; Ratel-Ramond, N.; Rapenne, G.; Li, R. J.; Calupitan, J. P. D.; Nakashima, T.; Kawai, T. Dual Photochemical Bond Cleavage for a Diarylethene-Based Phototrigger Containing Both Methanolic and Acetic Sources. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 11282-11290. (査読有)
- Calupitan, J. P.; Nakashima, T.; Hashimoto, Y.; Kawai, T. Fast and Efficient Oxidative Cycloreversion Reaction of a Pi-Extended Photochromic Terarylene. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10002-10008. (査読有)
- Nakashima, T.; Tsuchie, K.; Kanazawa, R.; Li, R.; Iijima, S.; Galangau, O.; Nakagawa, H.; Mutoh, K.; Kobayashi, Y.; Abe, J.;

Kawai, T. Self-Contained Photoacid Generator Triggered by Photocyclization of Triangle Terarylene Backbone. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7023-7026. (査読有)

Li, R.; Nakashima, T.; Galangau, O.; Iijima, S.; Kanazawa, R.; Kawai, T. Photon-Quantitative 6pai-Electrocyclization of a Diarylbenzo[B]Thiophene in Polar Medium. *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 1725-1730. (査読有)

Galangau, O.; Nakashima, T.; Maurel, F.; Kawai, T. Substituent Effects on the Photochromic Properties of Benzothiophene-Based Derivatives. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8471-8482. (査読有)

〔学会発表〕(計 12 件)

Hashimoto, Y.; Nakashima, T.; Kawai, T. Photo-switching of Circularly Polarized Luminescence Based on Photochromic Foldamer, 日本化学会第 97 春季年会, 慶応大学(神奈川県横浜市) 2017 年 3 月 17 日

中嶋琢也, キラル自己組織化分子システムからの円偏光発光制御, 日本化学会第 97 春季年会, 慶応大学(神奈川県横浜市) 2017 年 3 月 16 日

Nakashima, T. Circularly Polarized Luminescence in Soft Materials, IUMRS-ICYRAM2016, Bangalore (India), 2016 年 12 月 12 日

Hashimoto, Y.; Nakashima, T.; Kawai, T. Photo-control of Circularly Polarized luminescence with Photochromic Tetra-thiazole, 9th Asian Photochemistry Conference, 南洋理工大学 (Singapore), 2016 年 12 月 7 日

Nakashima, T. Emergence and Control of Circularly Polarized Luminescence through Hierarchical Structural Control in Chiral Dye Systems, 9th Asian Photochemistry Conference, 南洋理工大学 (Singapore), 2016 年 12 月 7 日

橋元祐一郎, 中嶋琢也, 河合壯, フォトクロミックテトラアリーレンによるピレンの発光特性制御, 第 6 回化学フェスタ, タワーホール船堀(東京) 2016 年 11 月 15 日

Hashimoto, Y.; Nakashima, T.; Kawai, T. Photoswitching of an intramolecular chiral stack in a photochromic tetra-arylene, 2016 年光化学討論会, 東京大学(東京都) 2016 年 9 月 6 日

Nakashima, T.; Hashimoto, Y.; Kawai, T. Switching of Circularly Polarized Luminescence with Light, The 26th IUPAC international symposium on photochemistry, 大阪市中央公会堂(大阪市) 2016 年 4 月 5 日

Iijima, S.; Nakashima, T.; Kawai, T.

Diastereoselective Photo Cyclization of Diarylethenes Tuned by Intramolecular Noncovalent Interactions, 同志社大学 (京都府京田辺市) 2016 年 3 月 24 日

Li, R.; Nakashima, T.; Kawai, T. Photon-Quantitative 6π -Electrocyclization of a Diarylbenzo[b]thiophene in Polar Medium and Their Application for PAGs, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学 (京都府京田辺市) 2016 年 3 月 24 日

Hashimoto, Y.; Nakashima, T.; Kawai, T. Dynamic Control of Intramolecular π -Stacking with Photochromic Tetra-arylene, 2015 年光化学討論会, 大阪市立大学 (大阪市) 2015 年 9 月 9 日

Li, R.; Nakashima, T.; Kawai, T. Photon-Quantitative 6π -Electrocyclization of a Diarylbenzo[b]thiophene in Polar Medium, 2015 年光化学討論会, 大阪市立大学 (大阪市) 2015 年 9 月 9 日

〔その他〕

ホームページ等

http://mswebs.naist.jp/LABs/kawai/Personal/nakashima HP/index_nakashima.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中嶋 琢也 (NAKASHIMA, Takuya)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授

研究者番号：70379543