

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月15日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550119

研究課題名（和文） 光可逆的水素結合性一次元超分子ポリマーの開発

研究課題名（英文） Development of photoreversible supramolecular polymer composed of hydrogen bonding

## 研究代表者

竹下 道範 (TAKESHITA MICHINORI)

佐賀大学・工学系研究科・准教授

研究者番号：40274534

研究成果の概要（和文）：フォトクロミックジアリールエテンにウレイドピリミジノン部位を有する化合物を開発した。光照射による、水素結合性超分子形成・解離の光スイッチを検討し、溶液中においては、光可逆的に粒子径が変化し、超分子の光可逆的スイッチを達成した。一方、超分子エラストマーフィルムを作成し、フィルム中でフォトクロミック反応を行うこと、フィルムは光照射によって曲がることを見だし、光アクチュエーターとして作用することを見いだした。

研究成果の概要（英文）：Photochromic diarylethenes having ureidopyrimidinone moieties have been developed. The formation and dissociation of the hydrogen bonded supramolecular polymers composed of the diarylethenes have been accomplished by photoirradiation in the solution. Furthermore, the elastomeric film containing the diarylethene moved by photoirradiation and we also found that the film can be used as a photoactuator.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：超分子、フォトクロミズム、水素結合、エラストマー、光アクチュエーター

## 1. 研究開始当初の背景

有機分子をナノサイズにするためには、 dendritic polymer のような分子量が大きな分子や、共有結合でモノマーを連結したポリマーの他に、分子量が小さな分子を集合させて超分子を形成する方法がある。その中でも、多点水素結合を用いた一次元超分子ポリマーは、ここ数年のうちに飛躍的に研究されてき

た（例えば、C. Schumuck, W. Wienand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 4363 (2001)、R. P. Sijbesma ら, *Chem Rev.*, **101**, 4071 (2001)ほか）。これは、一次元ポリマーの形成において、低分子化合物の間の連結に、ハードな共有結合の代わりにソフトな水素結合を用いることにより、周辺環境に敏感な超分子化合物を開発し、様々な分野へ応用しようという試みである。この

ような、非共有結合性相互作用を用いた超分子ポリマーは「ソフトマテリアル」とよばれている。

超分子においては、外部刺激によって形成と解離を行うことが可能なため、ナノメートルサイズの超分子とサブナノメートルサイズである低分子化合物のあいだのスイッチングが可能である。しかしながら、今までの研究は、超分子ポリマーを形成することが研究の主で、超分子ポリマーの形成を外部刺激によって制御することはわずかに報告されているのみである。超分子ポリマーの解離をおこなう不可逆な操作としては、極性溶媒を加えることによって、水素結合力を弱めることによる超分子の解離や、「ストッパー」と称する化合物を加えることによって、超分子ポリマーの会合度を下げる方法が報告されている (E. W. Meijer ら, *Chem. Commun.*, 1847 (1998))。

一方、我々は、分子光メモリー材料を志向したフォトクロミック材料の開発、フォトクロミック化合物を光スイッチとして用いた分子認識の光スイッチングなど、光を用いて分子の動きを制御する研究を行ってきた (例えば, *J. Org. Chem.*, 63, 6643 (1998))。フォトクロミック化合物をホスト分子として用いる研究においては、ゲスト分子としてグルコースやアルカリ金属イオンに対する親和性を光可逆的にスイッチすることを可能とした。一方、フォトクロミック分子をゲスト分子として用いる研究においては、シクロデキストリン中にフォトクロミック分子を包接することによる、光反応の制御などを行ってきた (例えば, *Chem. Commun.*, 1807 (1996))。このように、我々は現在まで、フォトクロミック分子をホスト又はゲスト分子として、他の分子との複合体形成の研究を様々な形で行ってきた。

ところで、超分子ポリマーにおいて、可逆的なスイッチはほとんど報告されていないが、わずかに、アゾベンゼンを導入した超分子ポリマーが 1 例報告されているのみである (M. S. Vollmer ら *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 1598 (1999))。一次元超分子ポリマーにおける、可逆的な超分子と低分子間のスイッチングは、最近我々が報告したジアリールエテン誘導体のみである (*Chem. Commun.* 761 (2005))。この論文においては、動的光散乱によって、超分子の大きさが光可逆的に変化することを報告した。そこで本申請研究では、さらにこの研究を発展させて光可逆的な粘度変化や、材料へ応用可能な光可逆的一次元超分子ポリマーの開発をおこなうという着想に至った。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、以下に示した 2 つの点を

明らかにすることである。

- (1) 光スイッチを持った水素結合性超分子ポリマーを開発し、光照射によって、超分子の形成・解離を行う (図 1)。

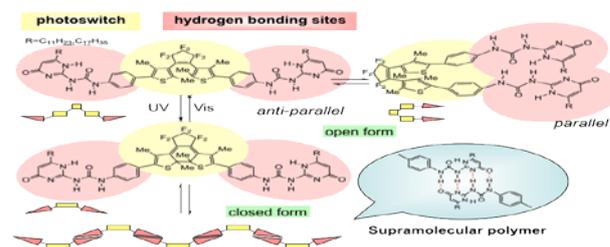


図 1 光可逆的水素結合性超分子の概念図

- (2) 水素結合性超分子ポリマーのエラストマーを作製し、光照射による形状変化をおこなって、光アクチュエーターとして作用するかを見極める。

以上の点を明らかにすることによって、今まで見いだされていない、光照射のみによって、超分子と単分子の間をスイッチする水素結合性超分子ポリマーを開発し、新しい材料としてのポテンシャルを見極めることを本研究の目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究は、以下の行程に従って進めた。(1) 光スイッチを持った水素結合性超分子ポリマーを与える化合物の設計、(2) 設計した化合物の合成、(3) 合成した化合物の評価  
以下詳細を示す

(1) 分子設計は、CPK モデルおよび、Spartan 化学計算プログラムを用いて行った。即ち、光照射前後によって、可逆的に超分子形成・解離を行う構造について検討し、光スイッチとしては、光照射によって可逆的に構造を変化させる、フォトクロミックジアリールエテンを用いることにした。また、ウレイドピリミジノン四点水素結合部位として、また、18-クラウン-6 エーテルとアンモニウムイオンを三点水素結合部位としてそれぞれ用いることによって、四点水素結合性超分子ポリマー、三点水素結合性超分子ポリマーを形成する分子を設計した。

(2) (1)において設計した分子を合成した。合成には既存の設備を用い、用いた試薬・ガラス器具等消耗品は、本研究費で手当てした。

(3) 合成した化合物の評価は、まず、NMR や質量スペクトルおよび HPLC を用いて、化合物の構造および純度の確認を行った。また、溶液中におけるフォトクロミック反応について、超高圧水銀灯および吸収スペクトル計を用いて検討した。溶液中における超分子形成・解離は、動的光散乱測定によって、光可逆性を検討した。また、振動式粘度計を用い

て、照射前後における可逆的な粘度変化を検討した。エラストマーを形成する化合物 (Meijer ら, *Adv. Mat.*, **12**, 874(2000)) と溶液中で混ぜ、スピナーを用いて成膜した。得られたエラストマーフィルムの照射による駆動を検討した。

#### 4. 研究成果

主な研究成果は、(1) 光スイッチを持った超分子ポリマーを開発した。(2) 光スイッチを持った超分子エラストマーを開発し、その光駆動に成功した。

##### (1) 光スイッチを持った超分子ポリマーの開発

水素結合は、共有結合と比較して結合エネルギーが小さいため、比較的マイルドな条件で結合・解離が可能である。我々は、光によって可逆的に構造を変化するフォトクロミックジアリールエテンに四点水素結合を行うことができる、ウレイドピリミジノン部位を有する化合物を合成した。また、その照射による、水素結合性超分子形成・解離の光スイッチを検討した。溶液中においては、光可逆的に超分子形成・解離を行うことができた。

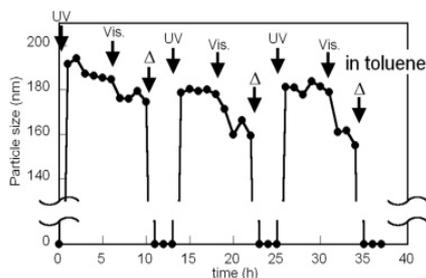


図 2 DLS を用いたトルエン中における光可逆的ポリマー形成・解離

たとえば、図 2 に示したように、トルエン中、室温において、紫外光照射によって、光スイッチであるジアリールエテンの光異性化反応に伴って、10nm 以下の超分子であったものが、200nm の大きさの超分子粒子となることが動的な光散乱測定によって明らかとなった。また、この溶液に可視光を照射すると、ジアリールエテンは速やかに元の開環体に戻り、それに伴って、粒子径も 10nm 以下に戻った。また、照射による溶液の粘度変化を検討した (図 3)。即ち、超分子が形成されていない紫外光照射前の状態では、粘度が低かったものが、紫外光照射によって、粘度が上昇した。

即ち、照射によって、モノマーと超分子ポリマーとのあいだで光可逆的に変換できることを明らかにした。

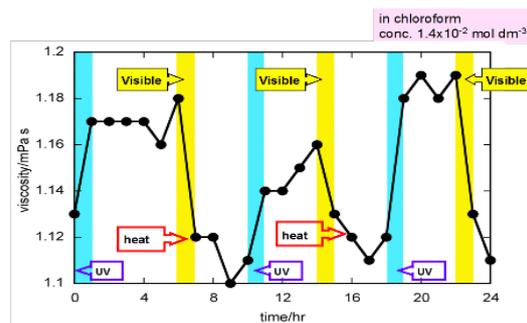


図 3 水素結合性超分子ポリマー溶液の光可逆的粘度変化

##### (2) 光スイッチを持った超分子エラストマーの開発し、その光駆動に成功した

水素結合性超分子エラストマーを形成する化合物 (Meijer ら, *Adv. Mat.*, **12**, 874(2000)) の溶液に、我々が開発した光スイッチをもった超分子化合物を混合し、スピナーでエラストマーフィルムを作製した。得られたフィルムは、図 3 に示したように、照射によって屈曲し、光駆動性を示した。この光駆動性は、サーモグラフィー測定により、全く温度変化を伴ってなかったため、熱的に進行していないことが明らかにされた。また、水中においても進行した。光駆動のメカニズムはまだ明らかとなっていないが、膜中に存在するフォトクロミック化合物の濃度勾配が関係しているものと考えている。即ち、照射を運動エネルギーに変換する「光アクチュエーター」を開発した。本研究は、水素結合性超分子ポリマーによって、光アクチュエーターを開発した最初の例となった。

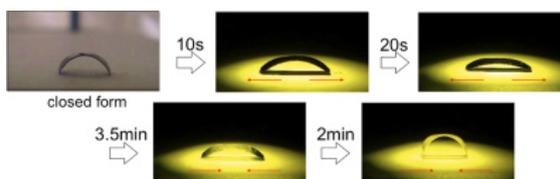


図 4 超分子エラストマーフィルムの可視光照射による光屈曲

#### 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 9 件)

- ① M. Takeshita, H. Jin-nouchi, Syntheses and Fully Diastereospecific Photochromic Reactions of Thiophenophan-1-enes Having Chiral Bridges, 査読有, *Chem. Eur. J.* **2012**, 印刷中.
- ② I. Gallardo, G. Prats, G. Guirado, M. Takeshita, Bidirectional Redox Molecular Switches: Electron-induced Cyclization and Cycloreversion Processes in Metacyclophanes, 査読有,

*Chem. Eur. J.* **2012**, 印刷中.

- ③ M. Takeshita, S. Yamaguchi, Synthesis and Photochromic Properties of [2.2]Thiophenophan-8-ene-1,2-diol, 査読有, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 646.
- ④ M. Takeshita, M. Hayashi, T. Miyazaki, A Fully Photoreversible Supramolecular Polymer Having a Diarylethene Photoswitch, 査読有, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 82.
- ⑤ M. Takeshita, H. Jin-nouchi, Fully diastereospecific photochromic reaction of a thiophenophan-1-ene, 査読有, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3994.
- ⑥ S. Aloïse, M. Sliwa, Z. Pawlowska, J. Dubois, O. Poizat, G. Buntinx, A. Perrier, F. Maurel, S. Yamaguchi, M. Takeshita, Bridged Photochromic Diarylethenes Investigated by Ultrafast Absorption Spectroscopy: Evidence for Two Distinct Photocyclization Pathways, 査読有, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7379.
- ⑦ I. Gallardo, G. Guirado, G. Prats, M. Takeshita, Electronically triggered conversion between metacyclophan-1-ene and dihydropyrene molecular systems, 査読有, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 1502.
- ⑧ M. Takeshita, C. Tanaka, T. Miyazaki, Y. Fukushima, M. Nagai, Synthesis and Photochromic Properties of Thiophenophan-1-nes Having Polyether Bridge, 査読有, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1433.
- ⑨ M. Takeshita, H. Jin-nouchi, J. Ishikawa, Syntheses and Photochromic Properties of Metacyclothiophenophan-1-enes, 査読有, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 982.

[学会発表] (計 35 件)

- ① Michinori Takeshita, Photo-responsive supramolecular polymer having a diarylethene photoswitch, International Symposium on Stimuli-Responsive Materials (基調講演), Hattiesburg, USA, 2011 年 10 月 25 日
- ② Michinori Takeshita, Stereospecific Photochromic Reactions of Cyclophan-1-enes, Third Japanese-French Joint Seminar on Organic Photochromism, 横浜、2010 年 10 月 21-22 日
- ③ Michinori Takeshita, Diastereospecific Photochromic Reactions of Thiophenophan-1-enes, IUPAC Photochemistry, フェラーラ(イタリア)、2010 年 7 月 11-16 日
- ④ Michinori Takeshita, Syntheses and photochromic properties of thiophenophan-1-enes bearing polyether bridges, The IV joint International Symposium on Macrocyclic & Supramolecular Chemistry, マーストリヒト(オランダ)、2009 年 6 月 21-25 日
- ⑤ Michinori Takeshita, Photodriven Supramolecular Polymer Composed of a Diarylethene

Photoswitch and Multiple Hydrogen Bonding Sites, International Conference on Materials for Advanced Technologies, Singapore, 2011 年 6 月 11 日  
他 30 件

[図書] (計 1 件)

竹下道範, チオフェノファン-1-エン類のフォトクロミズム、フォトクロミズムの新展開と光メカニカル機能材料、シーエムシー出版、**2011**

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)  
なし

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)  
なし

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
取得年月日 :  
国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

<http://extwww.cc.saga-u.ac.jp/~michi/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹下 道範 (TAKESHITA MICHINORI)

佐賀大学・工学系研究科・准教授

研究者番号 : 40274534

(2) 研究分担者

なし ( )

研究者番号 :

(3) 連携研究者

なし ( )

研究者番号 :