

様式 F - 7 - 2

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）実績報告書（研究実績報告書）

1. 機関番号

1	4	6	0	3
---	---	---	---	---

 2. 研究機関名 奈良先端科学技術大学院大学
3. 研究種目名 挑戦的萌芽研究 4. 補助事業期間 平成27年度～平成28年度
5. 課題番号

1	5	K	1	3	7	0	9
---	---	---	---	---	---	---	---
6. 研究課題名 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

7. 研究代表者

研究者番号	研究代表者名	所属部局名	職名
7 0 3 7 9 5 4 3	ナカシマ タクヤ	物質創成科学研究科	准教授
	中嶋 琢也		

8. 研究分担者

研究者番号	研究分担者名	所属研究機関名・部局名	職名

9. 研究実績の概要

本研究では、合成化合物であり、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。

昨年度までに、分子のフォールディング状態の光制御により、分子内の π -スタッキングを可逆的に制御した分子システムの構築に成功している。本年度は、スタッキング部位に発光団のピレンを導入し、更に、フォールディングの巻き方向（右巻き、左巻き）を制御した円偏光スイッチング分子の開発を行った。この分子は、光照射前は、ピレン間のキラルスタックによりエキシマー由来の円偏光発光を示すが、光照射により、二次構造が変化し、円偏光発光が消失する。

更に、ピレンの部位にアキラルな9配位希土類錯体を導入した二核性のキラル錯体を作成し、光照射に伴う2つの希土類錯体のキラル配置変化により、円偏光発光の変調を導いた。更に、円偏光発光の指標である異方性因子は、先述のピレン系分子に比較して10倍程度の増強に成功した。これは、局所的にはアキラル構造を有する2つの希土類錯体をキラル配置することで、円偏光発光が得られる初めての例であり、学術的に意義深く、更に、それを動的変調することに成功したことは応用面でも期待がもてる。

最後に、キラルな二次構造を導入したポリマーの合成を行った。合成したポリウレタン系の高分子が光応答性を示すことを確認した。

10. キーワード

- (1) フォトクロミック反応 (2) 円偏光発光 (3) 二次構造制御 (4) 高分子
- (5) キラル (6) (7) (8)

(注)・印刷に当たっては、A4判(縦長)・両面印刷すること。

(1/6)

11. 研究発表

〔雑誌論文〕 計(5)件/うち査読付論文 計(5)件 (最終年度分)

/うち国際共著論文 計(1)件 (最終年度分) /うちオープンアクセス 計(0)件 (最終年度分)

著者名		論文標題				
J. Kumar, T. Kawai, T. Nakashima		Circularly polarized luminescence in chiral silver nanoclusters				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
Chem. Commun.	有	53	2 0 1 7	1269	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1039/c6cc09476g						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著者名		論文標題				
R. Kanazawa, T. Nakashima, T. Kawai		Photophysical Properties of a Terarylene Photoswitch with a Donor - Acceptor Conjugated Bridging Unit				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
J. Phys. Chem. A	有	121	2 0 1 7	1638-1646	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1021/acs.jpca.7b00296						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著者名		論文標題				
Y. Hashimoto, T. Nakashima, D. Shimizu, T. Kawai		Photoswitching of an intramolecular chiral stack in a helical tetrathiazole				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
Chem. Commun.	有	52	2 0 1 6	5171-5174	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1039/c6cc01277a						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

(課題番号: 15K13709)

(注)・印刷に当たっては、A4判(縦長)・両面印刷すること。

(2/6)

著者名		論文標題				
R. Li, T. Nakashima, R. Kanazawa, O. Galangau, T. Kawai		Efficient Self-Contained Photoacid Generator System Based on Photochromic Terarylenes				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
Chem. Eur. J.	有	22	2016	16250-16257	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1002/chem.201603768						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著者名		論文標題				
O. Galangau, S. Delbaere, N. Ratel-Ramond, G. Rapenne, J. P. D. C. Calupitan, T. Nakashima, T. Kawai		Dual Photochemical Bond Cleavage for a Diarylethene-Based Phototrigger Containing both Methanolic and Acetic Sources				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
J. Org. Chem.	有	81	2016	11282-11290	該当する	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1021/acs.joc.6b02256						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

〔学会発表〕 計(8)件/うち招待講演 計(3)件 (最終年度分) /うち国際学会 計(4)件 (最終年度分)

発表者名	発表標題	
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	
学会等名	発表年月日	発表場所
日本化学会第97春季年会(招待講演)	2017年03月16日～ 2017年03月19日	慶応大学日吉キャンパス・神奈川県横浜市

発表者名	発表標 題	
橋元祐一郎・中嶋琢也・河合壯	Photo-switching of Circularly Polarized Luminescence Based on Photochromic Foldamer	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
日本化学会第 9 7 春季年会	2017年03月16日 ~ 2017年03月19日	慶応大学日吉キャンパス・神奈川県横浜市

発表者名	発表標 題	
T. Nakashima	Circularly Polarized Luminescence in Soft Materials	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
IUMRS-ICYRAM-2016 (招待講演) (国際学会)	2016年12月11日 ~ 2016年12月15日	インド・ベンガルル

発表者名	発表標 題	
T. Nakashima	Emergence and Control of Circularly Polarized Luminescence through Hierarchical Structural Control in Chiral Dye Systems	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
9th Asian Photochemistry Conference (招待講演) (国際学会)	2016年12月05日 ~ 2016年12月08日	シンガポール

発表者名	発表標 題	
Y. Hashimoto, T. Nakashima, T. Kawai	Photo-control of Circularly Polarized Luminescence with Photochromic Tetra-thiazole	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
9th Asian Photochemistry Conference (国際学会)	2016年12月05日 ~ 2016年12月08日	シンガポール

発表者名	発表標題	
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	
学会等名	発表年月日	発表場所
第6回CSJ化学フェスタ	2016年11月14日～ 2016年11月16日	タワーホール船堀・東京都江戸川区

発表者名	発表標題	
橋元祐一郎・中嶋琢也・河合壯	Photoswitching of an intramolecular chiral stack in a photochromic tetra-arylene	
学会等名	発表年月日	発表場所
2016年光化学討論会	2016年09月06日～ 2016年09月08日	東京大学駒場キャンパス・東京都目黒区

発表者名	発表標題	
T. Nakashima, Y. Hashimoto, T. Kawai	SWITCHING OF CIRCULARLY POLARIZED LUMINESCENCE WITH LIGHT	
学会等名	発表年月日	発表場所
The 26th IUPAC international symposium on photochemistry (国際学会)	2016年04月04日～ 2016年04月08日	大阪市中央公会堂・大阪府大阪市

〔図書〕 計(0)件 (最終年度分)

著者名	出版社		
書名	発行年	総ページ数	

12. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

〔出願〕 計(0)件 (最終年度分)

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	出願年月日	国内・外国の別

〔取得〕 計(0)件 (最終年度分)

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	取得年月日	国内・外国の別
				出願年月日	

13. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計(0)件 (最終年度分)

国際研究集会名	開催年月日	開催場所

14. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

(1) 国際共同研究：-

15. 備考

--