

平成30年10月26日

海外特別研究員最終報告書

独立行政法人 日本学術振興会 理事長 殿

採用年度 平成29年度

受付番号 377

氏名

氏名 豊

(氏名は必ず自署すること)

海外特別研究員としての派遣期間を終了しましたので、下記のとおり報告いたします。

なお、下記及び別紙記載の内容については相違ありません。

記

1. 用務地(派遣先国名) 用務地: フランス国立科学研究センター・ボルドー大学 (国名: フランス共和国)

2. 研究課題名(和文) ※研究課題名は申請時のものと変わらないように記載すること。

超分子のアプローチによるシリカ被覆ナノカーボンの創製と円偏光発光特性の評価

3. 派遣期間: 平成 29年 4月 1日 ~ 平成 30年 9月 27日

4. 受入機関名及び部局名

受入機関名: Institute of Chemistry & Biology of Membrane & Nano-object (CBMN) UMR5248

部局名: CNRS-University of Bordeaux

5. 所期の目的の遂行状況及び成果…書式任意 **書式任意(A4判相当3ページ以上、英語で記入)**

も可)

(研究・調査実施状況及びその成果の発表・関係学会への参加状況等)

(注)「6. 研究発表」以降については様式10-別紙1~4に記入の上、併せて提出すること。

1. キラルな分子集合体 (Hybrid nanohelix) の作成

本研究では、キラルな配向構造の構築を担う分子として、キラルな対イオンを有するジェミニ型界面活性剤 (16-2-16 tartrate, Fig. 1a) を用いた。16-2-16 L-(or D-) tartrate は既報に従い合成した^[1]。5 mL の 16-2-16 L-(or D-) tartrate 水溶液 (1.0 mM) をクラフト点 (43 °C) より十分に高い 60 °C で 20 分以上加熱した後、20 °C で 3 日間冷却することにより、らせん状分子集合体を得た (Fig. 1c, left)。0.1 mM の L-(or D-) tartaric acid 水溶液中でテトラエトキシシラン (TEOS) を予備水和させた TEOS 水溶液 (TEOS : water = 1:20 v/v) 5 mL を、らせん状分子集合体水溶液に加えて 20 °C で 18 時間静置した。4 °C の水を用いた遠心分離による洗浄により未反応の TEOS を除去し、Hybrid nanohelix (Hyb-helix-tart) 水分散液を得た (Fig. 1c, center)。また、4 °C の水の代わりに 4 °C の 100mM-KX (X = I, Br, Cl, F) 水溶液を用いて遠心分離による洗浄を行うことで、tartrate のハライドイオン置換 (Hyb-helix-X) を試みた。溶液中の余分な KX は、4 °C の水を用いた遠心分離による洗浄により除去した。得られた各 Hybrid nanohelix 水分散液は、それぞれ濃度を 2.0 mg mL⁻¹ に調整した後、4 °C で保管した。

水中で形成したらせん状分子集合体の形態は、シリカ被覆後及びKBrによる対イオン交換後も保持された (Fig. 1c)。L-Hyb-helix-Br の赤外 (IR) スペクトル測定から、L-Hyb-helix-tartにおいて1611 cm⁻¹に観測されるカルボキシレートの逆対称伸縮振動 ($\nu_a\text{CO}_2^-$) 由来のピークが消失していることがわかった (Fig. 2)。一方で、3000-2800 cm⁻¹付近に観測される、ジェミニ分子 (16-2-16) のトランス配座 (結晶状態) のアルキル鎖に由来するメチレンの非対称 ($\nu_a\text{CH}_2$) および対称 ($\nu_s\text{CH}_2$) 伸縮振動ピークにおいては、顕著な差異は見られなかった。また、Hybrid nanohelixの有機成分を60 °Cのメタノールで抽出した後、¹H-NMRスペクトル測定にて評価した。L-Hyb-helix-Brから得られた抽出物は、16-2-16部位に由来するピークは観測されたが、tartrateのキラル炭素に結合するプロトンに由来するピーク (4.36 ppm) は観測されなかった (Fig. 3)。抽出後のシリカ残渣を用いた元素分析 (EA) より、炭素成分が検出限界以下であったことから、ほぼ全ての有機分子がメタノールによって抽出されたことが確認された。以上の結果から、KBr水溶液を用いた洗浄により、ほぼ全てのtartrateアニオンがBr⁻アニオンに置換されたことがわかる。また、熱重量分析 (TGA) によるHybrid nanohelixの有機成分の定量を行なったところ、L-Hyb-helix-tartおよびL-Hyb-helix-tartの有機成分の重量減少はそれぞれ、有機成分が完全に残っていた場合の理論値 (30.7 wt%) に非常に近い、29.4 wt%および30.0 wt%であった。これらの結果より、シリカ壁内部の有機成分は、4 °Cの水および4 °CのKBr水溶液での洗浄後もほぼ完全に保持されていることが示唆される。

[1] N. Ryu, Y. Okazaki, K. Hirai, M. Takafuji, S. Nagaoka, E. Pouget, H. Ihara, and R. Oda, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 5800-5803.

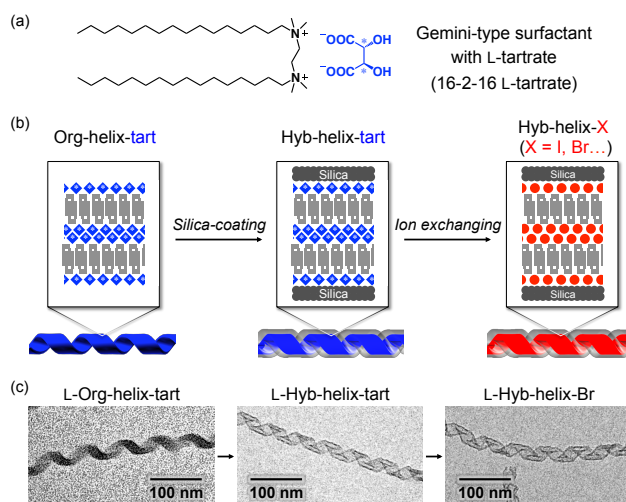


Fig. 1 (a) Chemical structure of 16-2-16 L-tartrate. (b) Preparation scheme of silica-coated organic nanohelices. (c) TEM images of the selfassembly of 16-2-16 L-tartrate, L-Hyb-helix-tart, and L-Hyb-helix-Br from the left to right.

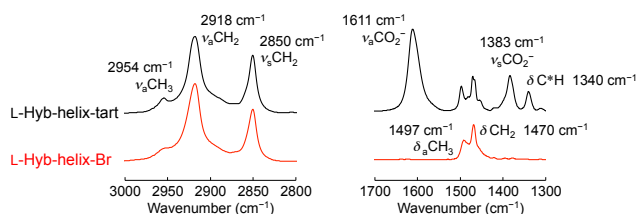


Fig. 2 IR spectra of L-Hyb-helix-tart (black line) and L-Hyb-helix-Br (red line) in the 3000-2800 cm⁻¹ (left) and 1700-1300 cm⁻¹ regions (right). Concentration of silica-coated self-assembled nanohelices was 20 mg mL⁻¹. All spectra were measured in D₂O with a path length of 50 μm at 20 °C.

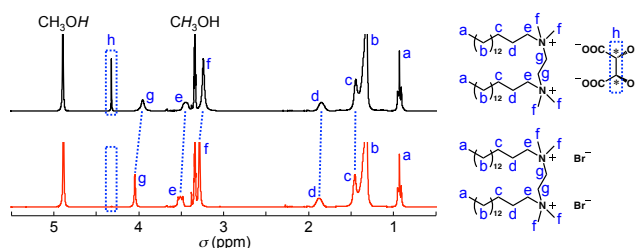


Fig. 3 ¹H-NMR spectra of organic components extracted from L-Hyb-helix-tart (top) and L-Hyb-helix-Br (300 MHz, CD₃OD, room temperature).

2. Hybrid nanohelix のキラリティ評価

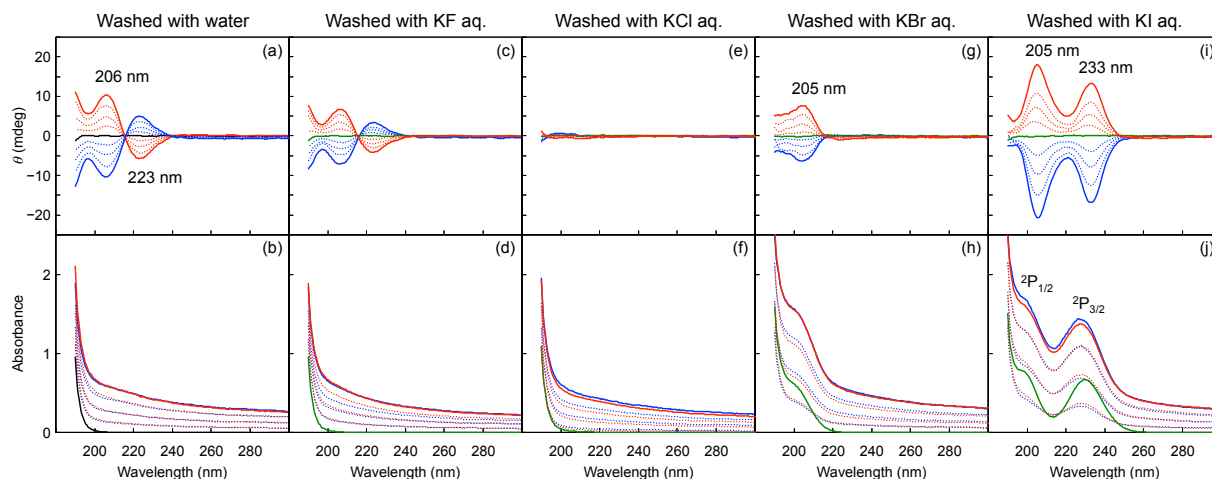


Fig. 4 CD and UV-vis absorbance spectra of various L-(red) and D-(blue lines) silica-coated self-assembled nanohelices in water ($0.05\text{--}0.20\text{ mg mL}^{-1}$) obtained by washing with (a and b) water, (c and d) 100 mM-KF, (e and f) 100 mM-KCl, (g and h) 100 mM-KBr, and (i and j) 100 mM-KI aqueous solutions, respectively. Black and green spectra represent water (b) and 0.05 mM-KX ($X = \text{F}$, (b); Cl , (f); Br , (h); I , (j)) aqueous solutions, respectively.

Hybrid nanohelix のキラリティ評価は、円二色性 (CD) スペクトル測定により行なった。L- (および D-) Hyb-helix-tart 水分散液の CD スペクトル測定を行ったところ、 240 nm 以下の吸収帯においてスプリット型の Cotton 効果が観測された (Fig. 3a and b)。観測された CD スペクトルの波形は、16-2-16 tartrate がキラルな二分子膜を形成した際の tartrate のカルボキシレート部位に由来する CD シグナルと非常に良く似ている。これらの結果から、16-2-16 分子および tartrate 分子のキラルな配列は、シリカ被覆後も保持されたと考えられる。また、tartrate を完全に除去し Br^- に置換した L-Hyb-helix-Br 水分散液は、水和した Br^- の charge-transfer-to-solvent (CTTS) 遷移由来の吸収帯 ($\lambda_{\text{max}} = 205\text{ nm}$) において、正の Cotton 効果を示した (Fig. 3g and h)。L-Hyb-helix-tart を KI 水溶液で洗浄して得られた L-Hyb-helix-I 水分散液は、水和した I^- の CTTS 遷移 ($^2\text{P}_{3/2}$, $^2\text{P}_{1/2}$) 由来の吸収帯 ($\lambda_{\text{max}} = 205\text{ nm}$, 233 nm) において、それぞれ正の Cotton 効果を示した (Fig. 3i and j)。また、D-Hyb-helix-Br および D-Hyb-helix-I 水分散液からは、それぞれ逆符号の CD シグナルが観測された。 Br^- および I^- はアキラルなイオンであることから、観測された CD シグナルは Hybrid nanohelix からキラリティ誘起されたことに由来すると考えられる。我々の知る限り、この結果は、単原子性アニオンの CD シグナルが観測された初めての例である。 Cl^- の場合は、 200 nm 以上の波長域において CD シグナルが観測されなかった (Fig. 3e and f) が、この結果は Cl^- の CTTS バンドがより短波長域 ($\lambda_{\text{max}} = 180\text{ nm}$) であることと合致する。一方、L- (および D-) Hyb-helix-tart を KF 水溶液で洗浄した場合、多少のシグナル強度の減少を伴うものの、元々 Hyb-helix-tart より観測されるスプリット型の CD シグナルからの変化は確認されなかった (Fig. 3c and d)。この結果は、KF 水溶液中での洗浄操作後も、tartrate が対イオンとして残存していることを示している。IR スペクトル測定より、 1611 cm^{-1} にカルボキシレートの逆対称伸縮振動 ($\nu_{\text{as}}\text{CO}_2^-$) 由来のピークが観測されたことも、この考察を強くサポートしている。これらの現象は、Hoffmeister 効果に代表されるアニオンの水和自由エネルギーの大小に従うカチオン-アニオン相互作用の違いによって説明できる ($\text{N-F} < \text{N-tart} < \text{N-Cl} < \text{N-Br} < \text{N-I}$)。

次に、単原子性アニオンにキラリティを誘起する Hybrid nanohelix システムのキラル源を明らかにするために、L-Hyb-helix-I 水分散液の昇温過程における温度依存性について CD、UV、IR スペクトル測定を用いて調査した。Fig. 5a and c に示す通り、 30°C (T_{c1}) 以下の温度では 233 nm 及び 205 nm において正の Cotton 効果が観測された。 45°C までの昇温に過程では、シリカのらせん形状形態 (Fig. 5e) 及びアルキル鎖の結晶性 (Fig. 6) において、著しい変化は見られなかった。しかしながら、 I^- の CTTS 吸収帯 ($^2\text{P}_{3/2}$) における著しい吸収強度の減少と、それに伴う Cotton 効果の消失が観測された。減少及び消失したピークは、再度 20°C に溶液を冷却した後も元に戻らなかった (Fig. 5c, d, and Fig. 7)。これらの結果より、ハライドイオンの CD シグナルは、界面活性剤 16-2-16 が tartrate を対イオンとする時に構築したキラルな配列 (キラルな結晶状態) が、シリカ被覆によってイオン交換後も保持され、そのキラルな配列から誘起されたことが示唆される。さらに 50°C (T_{c2}) 以上に昇温すると、 $^2\text{P}_{3/2}$ バンドの吸収強度は著しく増加した。これは、 I^- に水和している水分子の数が増加したことを示す。また、IR スペクトルのにおける $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ (2924 cm^{-1}) 及び $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ (2854

cm^{-1}) における顕著なピークシフトは、16-2-16 分子のアルキル鎖が結晶状態から熔融状態に相転移を起こしたことを示唆している。

ハライドイオンの誘起 CD (ICD) の起源として考えられ得るメカニズムは、以下の2つである。

(1) 単原子性ハライドイオンの電子軌道の対称性崩れ、及び (2) ハライドイオンのキラルな配列によるエキシトンカップリング。今回観測された ICD のメカニズムを理解するために L-Hyb-helix-Cl 水分散液に KI 水溶液を加えてゆく in-situ イオン交換において、CD 及び UV スペクトルの変化を観測した (Fig. 8)。I Γ の $^2\text{P}_{3/2}$ 及び $^2\text{P}_{1/2}$ バンドの吸収強度が KI 水溶液の添加に伴って直線的に増加したことから、Cl Γ イオンは継続的に I Γ に置き換わったことが示唆される。また、I Γ の $^2\text{P}_{3/2}$ 及び $^2\text{P}_{1/2}$ バンドの CD シグナル強度は、KI 水溶液の添加に伴って直線的に増加し、最終的に飽和に到達した。ここで、もしハライドイオンの ICD がエキシトンカップリングに由来する場合、ある一定量 KI 水溶液を添加しても ICD が観測されない臨海濃度が確認されるはずである。加えて、この Hybrid nanohelix システムにおいてフリーの I Γ と対イオンとして Hybrid nanohelix に取り込まれた I Γ との間に、顕著なピークシフトが観測されなかった。それゆえ、今回観測されたハライドイオンの ICD は、単原子性ハライドイオンの電子軌道の対称性崩れに由来するものと考えられる。

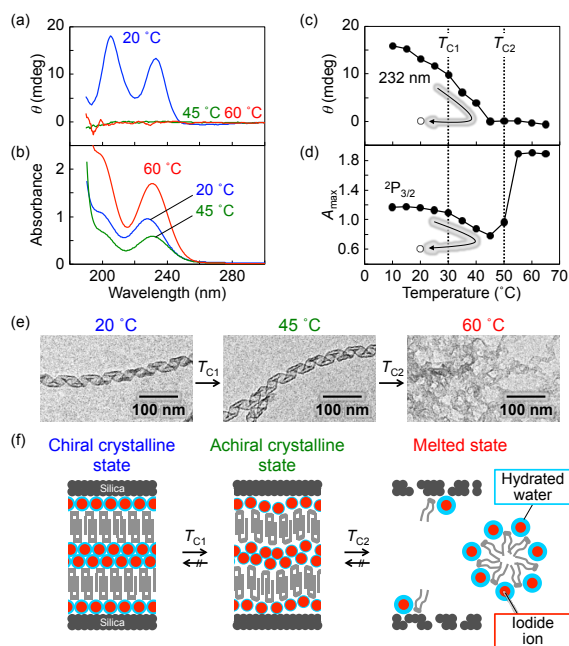


Fig. 5 (a) CD and (b) UV absorbance spectra of L-Hyb-helix-I in water at 20, 45, and 60 °C. Temperature dependence of (c) ellipticities at 232 nm, and (d) UV absorbance of the $^2\text{P}_{3/2}$ band. (e) TEM images of the dried samples of L-Hyb-helix-I in water at 20, 45 and 60 °C. (f) Schematic illustration of phase transition behavior of L-Hyb-helix-I in aqueous solution.

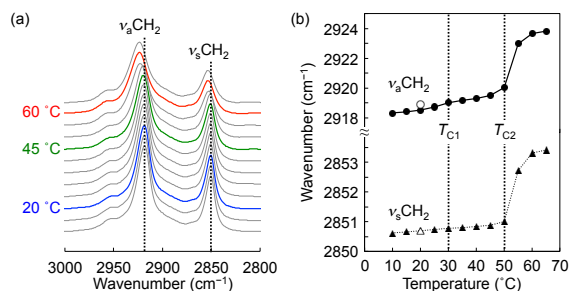


Fig. 6 (a) IR spectra of L-Hyb-helix-I in D_2O at various temperatures from 10 °C (bottom) to 65 °C (top). (b) Temperature dependence of IR absorption of $\nu_a\text{CH}_2$ and $\nu_s\text{CH}_2$ bands.

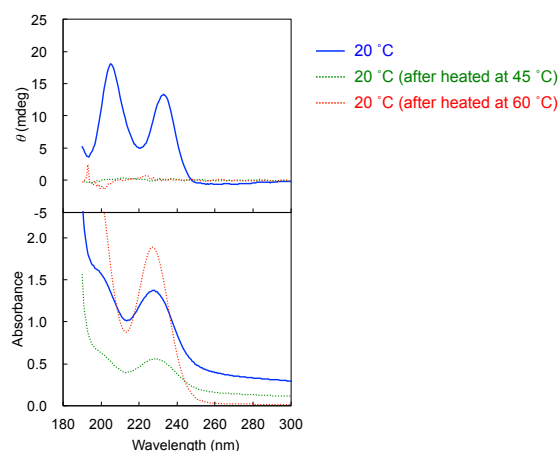


Fig. 7 CD (top) and absorbance (bottom) spectra of L-Hyb-helix-I (0.20 mg mL^{-1}) in water at (20 °C, blue line; 20 °C after heated at 45 °C, green dotted line; 20 °C after heated at 60 °C, red dotted line).

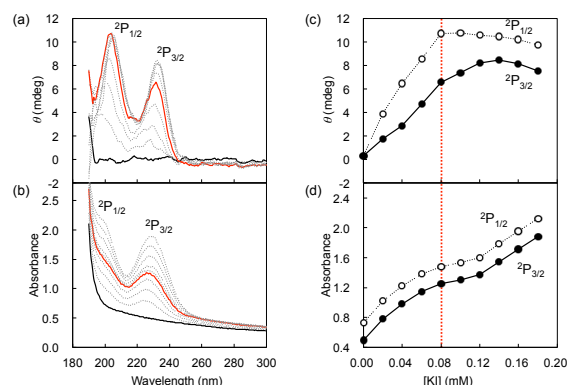


Fig. 8 (a) CD and (b) UV absorption spectra of the L-hyb-helix-Cl (0.20 mg mL^{-1}) in various concentrations of KI (0-0.18 mM) in water at 20 °C. Effect of concentration of KI on (c) the ellipticities and (d) the UV absorption of $^2\text{P}_{1/2}$ and $^2\text{P}_{3/2}$ bands.

3. ナノカーボン前駆体へのキラリティ誘起

ここでは、Hybrid nanohelix をキラルなナノテンプレートとして用い、様々な芳香族化合物へのキラリティ誘起を試みた。TPPS (0.01 mM) 水溶液に L- (および D-) Hyb-helix-Br 水分散液を加えると、水溶液の色が黄緑色から淡橙色へと変化した。UV-vis 及び CD スペクトル測定より、TPPS のモノマーに由来する吸収帯 ($\lambda_{\text{max}} = 433 \text{ nm}$) が消失し、短波長側に新たに出現した吸収帯 ($\lambda_{\text{max}} = 405, 416 \text{ nm}$) においてスプリット型の Cotton 効果 ($|g_{\text{CD}}| = 2.2 \times 10^{-3}$ at 424 nm) が観測された (Fig. 10a)。TPPS はアキラルな分子であることから、観測された CD シグナルは Hyb-helix-Br によって誘起された ICD と考えられる。また、L- (および D-) Hyb-helix-Br 水分散液を添加することによる同様の短波長シフトは、Indigo carmine (0.04 mM)、及び Congo red (0.04 mM) 水溶液においても確認された (Fig. 10b and c)。これらの結果から、本 Hybrid helix システムを用いることにより、様々なアニオン性多環芳香族類を集積し、キラリティを誘起することが可能であることを明らかにした。さらに、TPPS は蛍光性色素でもあることから、発光特性の評価も行なった。L- (および D-) Hyb-helix-Br を含む TPPS (0.01 mM) 水溶液に 420 nm の励起光を照射すると、円偏光発光 (CPL) を伴う赤色の発光が観測された (Fig. 11)。しかしながら、観測された励起状態の異方性因子 ($|g_{\text{lum}}| = 2 \times 10^{-4}$ at 670 nm) は基底状態の異方性因子 ($|g_{\text{CD}}| = 2.2 \times 10^{-3}$ at 424 nm) の約 10 分の 1 程度であった。以上の結果より、TPPS に誘起されたキラルな情報は、励起状態では基底状態の約 10 分の 1 程度に減少することが明らかになった。今後、キラルな情報の保持に与えるカーボン化の影響について、引き続き研究を進める。

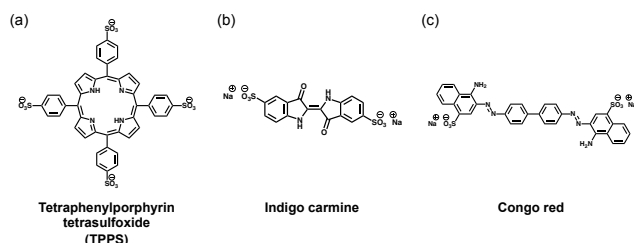


Fig. 9 Chemical structures of (a) Tetraphenylporphyrin tetrasulfoxide (TPPS), (b) Indigo carmine, and (c) Congo red.

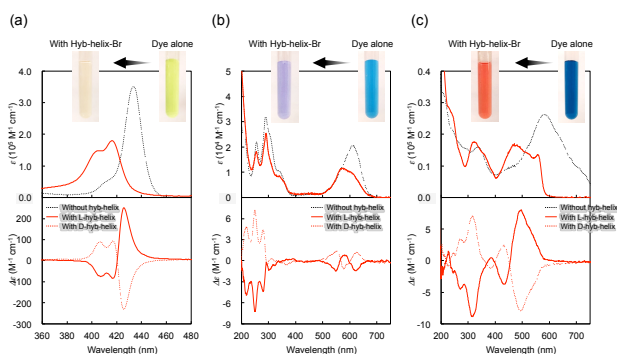


Fig. 10 UV-vis (top) and CD (bottom) spectra of (a) TPPS aq., (b) Indigo carmine aq., and (c) Congo red aq. without (black line) and with (red line) Hybrid helix aqueous suspension.

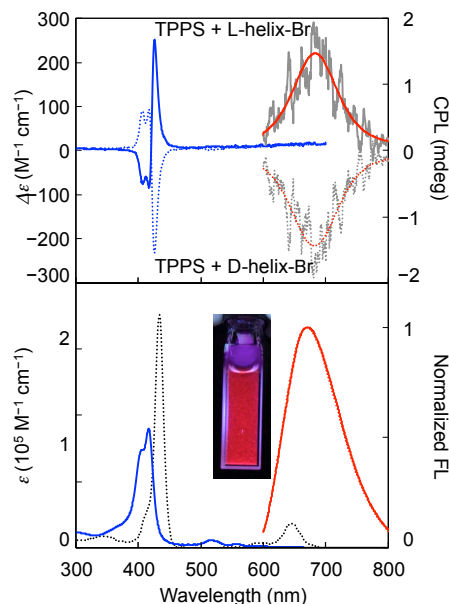


Fig. 11 CD and UV-vis spectra of TPPS aqueous solutions in the presence of L- and D-Hyb-helix-Br (blue line). CPL and fluorescence spectra of TPPS aqueous solutions in the presence of L- and D-Hyb-helix-Br (red line). The excitation wavelength was $\lambda = 420 \text{ nm}$. The insert image shows TPPS aqueous solution in the presence of L-Hyb-helix-Br under UV light.

4. Hybrid nanohelix をキラルナノリアクターとして用いた多段階キラリティ誘起

ここでは、Hybrid nanohelix に誘起されたキラリティを利用し、さらなるキラリティ誘起（多段階キラリティ誘起）について検討を行った。多段階キラリティ誘起の一つ目の例として、Hyb-helix-I 水分散液の H_2O_2 添加によるキラルな Γ の in-situ 酸化反応を試みた。 I_2 に由来する新たに出て現した吸収帯において Cotton 効果 ($|g_{\text{CD}}| = 4 \times 10^{-4}$ at 398 nm) が観測された (Fig. 12a)。また、多段階キラリティ誘起の二つ目の例は、金属ハライドの作製において観測された。 CuSO_4 水溶液と KI 水溶液を混合することにより CuI および I_2 が得られることは良く知られている。まず、 CuSO_4 水溶液に L- (および D-) Hyb-helix-I 水分散液を添加した。この段階では紫外可視吸収スペクトルにおいて目立った変化は見られなかったが、さらに KI 水溶液を添加することにより、新たに出て現した 290 nm および 360 nm において Cotton 効果が観測された (Fig. 12b)。これらの結果より、 CuI および I_2 の生成反応を通じて L- (および D-) Hyb-helix-I がキラルなマイクロ環境を提供していたことが示唆される。また、反応後の CuI/I_2 の異方性因子 ($|g_{\text{CD}}| = 5 \times 10^{-4}$ at 318 nm, $3\text{--}4 \times 10^{-4}$ at around 400 nm) が反応前の Γ の値 ($|g_{\text{CD}}| = 5 \times 10^{-4}$ at 207 nm, 4×10^{-4} at around 235 nm) に近いことから、 Γ から CuI/I_2 を生成する反応においてキラルな情報の損失がほとんど無いと言える。さらに、L- (および D-) Hyb-helix- CuI に 290 nm の励起光を照射すると、円偏光発光 (CPL) ($|g_{\text{lum}}| = 2 \times 10^{-4}$ at 550 nm) を伴う黄色の発光が観測された (Fig. 12b)。以上の結果より、得られた L- (および D-) Hyb-helix- CuI においては、励起状態においても基底状態とほぼ同程度のキラルな情報が維持されることが明らかとなった。

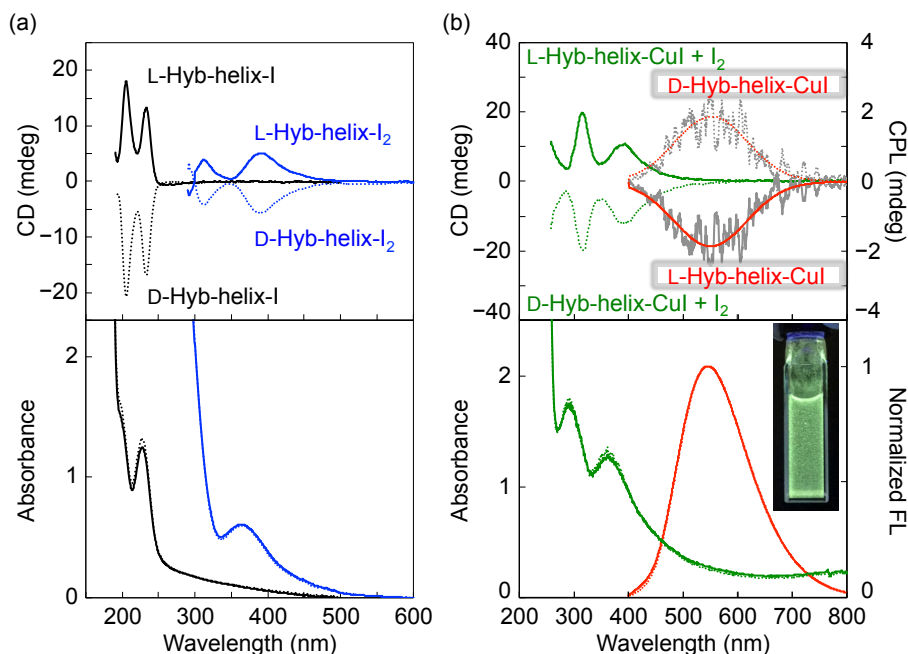


Fig. 12 (a) CD and UV-vis spectra of L- and D-Hyb-helix-I in water before (black) and after (blue) adding H_2O_2 aqueous solution. (b) CD and UV-vis spectra of CuSO_4 aqueous solutions after adding KI aqueous solution in the presence of L- and D-Hyb-helix-I (green line). CPL and fluorescence spectra of CuI with L- and D-Hyb-helix-I (red line). The excitation wavelength was $\lambda = 290$ nm. The inset image shows L-Hyb-helix- CuI in water under UV light.