

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：特定領域研究（計画研究）

研究期間：平成 17 年度～平成 20 年度

課題番号：17067008

研究課題名（和文）次世代共役ポリマーの設計，階層構造の構築，および機能評価

研究課題名（英文）Design of Next-Generation Conjugated Polymers, Construction of Hierarchical Structures, and Evaluation of Functions

研究代表者

増田俊夫（MASUDA TOSHIO）

福井工業大学・工学部・教授

研究者番号：60026276

研究成果の概要：N-アルキニルアミドのロジウム触媒による重合で得られたポリ(N-アルキニルアミド)類が、側鎖間の立体反発と水素結合により安定化されたらせん構造を形成することを見出した。ポリマーが示す 390 nm 付近の負のコットン効果は、ポリアセチレン主鎖の左巻きのらせん構造に由来することを、励起子キラリティー法により明らかにした。また、側鎖にアゾベンゼンを有するらせんポリアセチレンは階層構造を形成し、コレステリック液晶相を示すことを見出した。さらに、1-メチルプロパルギルアルコールおよびエステルは、側鎖間の立体反発により安定化されたらせんを形成することを見出した。ポリ(1-メチルプロパルギルアルコール)の水酸基を活用して、蛍光発光性、酸化還元性を示す機能性官能基を導入したらせんポリマー、らせんグラフトコポリマーの合成に成功した。置換ポリアセチレンに加え、主鎖にカルバゾールを含有する各種共役ポリマーを合成し、これらが蛍光発光性、光導電性を示すことを見出した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 17 年度	11,600,000	0	11,600,000
平成 18 年度	8,100,000	0	8,100,000
平成 19 年度	5,100,000	0	5,100,000
平成 20 年度	5,100,000	0	5,100,000
年度			
総計	29,900,000	0	29,900,000

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：高分子・高分子合成・ナノ材料・らせん・共役

## 1. 研究開始当初の背景

共役ポリマーは様々な機能を内包する機能性物質である。置換ポリアセチレンは代表的な

共役ポリマーであり、無置換のポリアセチレンと異なり、空気中で安定であり、側鎖の構造に応じ

た多様な共役系を提供する。分子間相互作用に基づく置換ポリアセチレンの超階層構造の構築により、新たな物性、機能の発現が期待される。この目的を達するためには、立体規則性・分子量分布・高次構造の高度な制御、機能性官能基の効率的な導入方法の開発が求められていた。

## 2. 研究の目的

本研究は、次世代共役ポリマーとして、種々の置換基を有するポリアセチレンならびに、カルバゾールを始めとする光電子機能性官能基を主鎖に有する共役ポリマーの合成方法の確立、階層構造の構築および機能評価を目的とした。

## 3. 研究の方法

各種置換アセチレンを合成し、それらのロジウム触媒による重合で得られた置換ポリアセチレンの構造と物性を評価した。また、ジエチニルカルバゾール誘導体と種々のジハロアールとの菌頭カップリング重合により、主鎖にカルバゾールを有するポリマーを合成し、光電子機能性を評価した。

## 4. 研究成果

### 4.1. 側鎖間の立体反発と水素結合により安定化されたらせんを形成する置換ポリアセチレンの合成

ペプチド、タンパク質の  $\alpha$ -ヘリックス構造は側鎖間の立体反発とアミド基間の水素結合 ( $>C=O \cdots H-N<$ ) により安定化されている。研究代表者らは、アミド基置換アセチレンをロジウム触媒により重合すると、主鎖の二重結合部が cis の立体規則性置換ポリアセチレンが得られること (図 1)、このポリマーはペプチドとは全く異なる主鎖構造を有しているにもかかわらず、 $\alpha$ -ヘリックスと同様に立体反発と水素結合により安定化された片方向巻き優先のらせんを形成することを見出した。

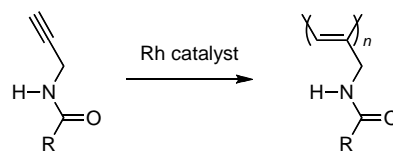


図 1. アミド基を有するアセチレンのロジウム触媒重合による cis-立体規則性置換ポリアセチレンの合成

CD および紫外・可視吸収スペクトル,  $^1H$  NMR スペクトルから、置換ポリアセチレンのらせん構造は 2 種類あること、分子力学・分子軌道法計算によるコンホメーション解析から、これらは主鎖の単結合部の二面角が  $70^\circ$  程度の強くねじれたものと、二面角が  $130^\circ$  程度の緩くねじれたものであることを確認した。強くねじれたらせんでは  $n$  番目と  $n+3$  番目の側鎖アミド基が分子内水素結合し、主鎖を取り巻くらせん状の水素結合のストランドを 3 本形成する。これに対して、緩くねじれたらせんでは  $n$  番目と  $n+2$  番目の側鎖アミド基が分子内水素結合し、主鎖を取り巻くらせん状の水素結合のストランドを 2 本形成する (図 2)。

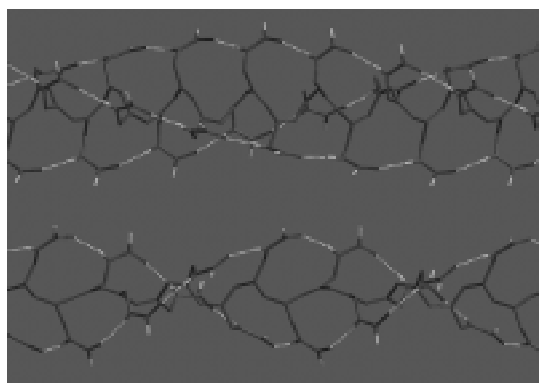


図 2. アミド基を有する cis-立体規則性置換ポリアセチレンの 2 種類の安定らせん構造

### 4.2. 置換ポリアセチレンのらせんの巻き方向の決定と制御

研究代表者らは、側鎖にポルフィリンを有する置換ポリアセチレン (図 3) を合成し、このポリマーが示す  $390\text{ nm}$  付近の負のコットン効果は、

ポリアセチレン主鎖の左巻きのらせん構造に由来することを、側鎖ポルフィリンの Soret 帯由来の誘起 CD に基づく励起子キラリティー法により明らかにした。

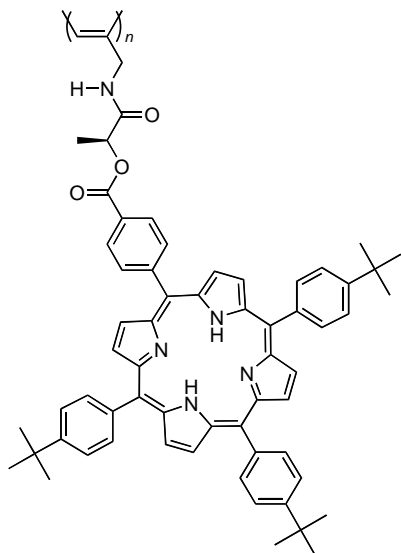


図 3. 側鎖にポルフィリンを置換したポリアセチレン

一般にキラルモノマーとアキラルモノマーのランダム共重合体のらせんの巻き方向はキラルモノマーの単独重合体と同一であり、キラルモノマーユニットの組成比から予測されるよりも大きなコットン効果を示す。この不斉増幅現象は、ポリイソシアネートの共重合系で報告されて以来、多くのらせんポリマーにおいて見出されている。これに対して、研究代表者らは、一連のキラルモノマーとアキラルモノマーの共重合を検討中に、図 4 に示す共重合体のコットン効果の符号が共重合組成比によってはキラルモノマーの単独重合体のそれとは逆になることを見出した。研究代表者らは、この興味深い現象が、キラルモノマーの不斉中心がポリアセチレン主鎖から離れているために、両者の相互作用が小さく、側鎖間の相互作用がらせんの巻き方向を支配して発現することを、改良型 Ising モデルに基づいた解析により明らかにした。

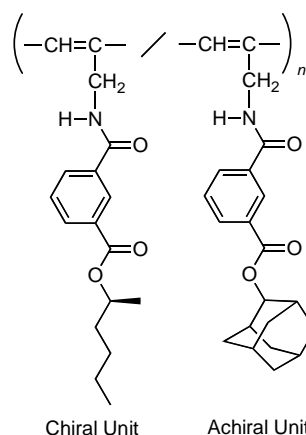


図 4. 光学活性置換アセチレンと光学不活性置換アセチレンの共重合体

#### 4.3. 液晶性および光応答性を示す置換ポリアセチレンの合成

剛直な構造のポリマーはランダムな構造のポリマーに比べて分子が配向しやすく、置換基によっては液晶構造を形成する。側鎖にアゾベンゼンを有するらせんポリアセチレンの 1,1,2,2-テトラクロロエタン溶液は図 5 のように、テキスチャーピッチ 5.0  $\mu\text{m}$  の明確なコレステリック液晶相を示した。このパターンは剛直ならせんポリアセチレンにより形成される二次元の液晶相が一定角度ずつずれて積層した階層構造に起因すると思われる。このポリマーのアゾベンゼン部位は紫外および可視光線の照射により、可逆的に trans から cis へ、cis から trans へ異性化した。主鎖のらせん構造は側鎖アゾベンゼン部位の trans - cis 間の異性化には影響されず安定であった。なお、trans-アゾベンゼン部位は側鎖アミド基間の水素結合同様に、規則正しいらせんストランドを形成し、その励起子キラリティーにもとづくコットン効果を示したが、紫外光照射により異性化した cis-アゾベンゼン部位は立体障害が大きく、らせんストランドを形成しなかった。

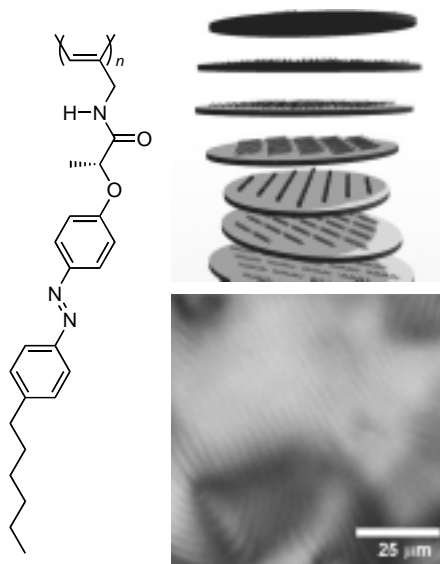
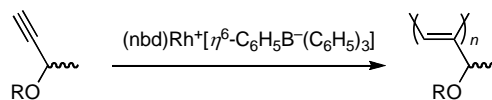


図5. 側鎖にアゾベンゼンを有する置換ポリアセチレンの階層構造による液晶相の形成

#### 4.4. 側鎖間の立体反発により安定化されたらせんを形成する置換ポリアセチレンの合成

研究代表者らは、極めて簡単な構造の光学活性アセチレンモノマーである 1-メチルプロパルギルアルコールが、ロジウム双性イオン型錯体触媒により効率よく重合し、主鎖の二重結合が cis に制御された置換ポリアセチレンを与えることを見出した(図6, R = H)。(S)-1-メチルプロパルギルアルコールの比旋光度は  $-45^\circ$  であったのに対し、ポリマーは  $+1,534^\circ$  と極めて大きい比旋光度を示し、主鎖の吸収領域である 310 nm に明確なコットン効果を示した。光学異性体の (R)-1-メチルプロパルギルアルコールから得られるポリマーはミラーイメージのコットン効果を示した。これは両ポリマーのらせんの優先巻き方向が互いに逆向きで、主鎖に隣接した光学活性炭素の不斉がらせんの巻き方向を決定していることを示している。



R = H, COR'

図6. ポリ(1-メチルプロパルギルアルコール)およびポリ(1-メチルプロパルギルエステル)

1-メチルプロパルギルアルコールの水酸基をエステル化した 1-メチルプロパルギルエステルも同様に一方向巻き優先のらせん置換ポリアセチレンを与えた(図6, R = COR')。側鎖にアントラセンを有するポリマーは、主鎖の吸収領域に加え、270 nm 付近のアントラセンの吸収領域にも励起子キラリティーに基づく強い分裂型のコットン効果を示すことから、主鎖が巻き方向の偏ったらせん構造を形成するとともに側鎖もらせん状に配列していると考えられる。これらのポリマーの Mark-Houwink-Sakurada 式 ( $[\eta] = kM^a$ ) における粘度指数 (a) の値は THF 中 40 度でいずれも 1.0 以上と大きく、ポリマーの主鎖は非常に剛直であることが分かった。従来報告されている一置換アセチレンポリマーのはらせん構造を形成しない場合 0.6 程度であるのに対し、らせん構造を形成するポリマーの a は 1.0 程度と大きいことから、ポリ(1-メチルプロパルギルエステル)も剛直ならせん構造を形成していると考えられる。

紫外可視吸収スペクトルの吸収極大波長 ( $\lambda_{max}$ ) における吸光係数 (ε) と、CD スペクトルのモル吸光度 (MRE) との比である Kuhn の非対称因子 ( $g = MRE / \epsilon$ ) により、らせん高分子の巻き方向の定量的な議論が可能である。側鎖に様々な置換基を有するポリ(1-メチルプロパルギルエステル)の g 値は DMF 中 20 ~ 100 でいずれもほぼ一定であり、この温度領域ではらせんの巻き方向の偏りは一定に保たれていることが分かった。このことからポリ(1-メチルプロパルギルエステル)のらせん構造は極めて剛

直かつ安定と言える。

ポリ(1-メチルプロパルギルアルコール)の水酸基を活用して、蛍光発光性、酸化還元性を示す機能性官能基を導入しらせんポリマー、らせんグラフトコポリマーを合成した(図7)。水酸基のエステル化という簡便な手法で多種多様な官能基をらせんポリマーの側鎖に導入できることから、これらの官能基が規則正しく配列することによる新機能の発現が今後期待される。

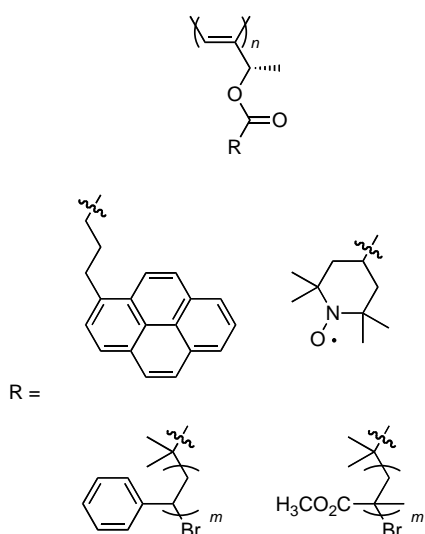


図7. 機能性官能基を有するポリ(1-メチルプロパルギルエステル)

#### 4.5. カルバゾール基を主鎖に有する共役ポリマーの合成と機能評価

3-エチニル-9-(4-エチニルフェニル)カルバゾールと種々のジハロアリアルとの菌頭カップリング重合により、ポリ(3,9-カルバゾリレンエチニレンアリレン)を合成した(図8)。いずれのポリマーも3-エチニル-9-(4-エチニルフェニル)カルバゾールよりも長波長側に極大吸収を示し、主鎖に共役が広がっていることが分かった。アクセプター性の強いアリレン基を有するポリマーは電荷移動に基づく蛍光発光を示した。ポリマーは9位窒素原子の酸化還元に由来する可逆的なサイクリックボルタモグラムを示した。

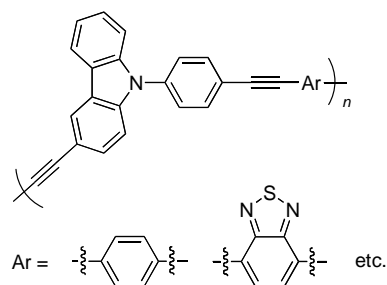


図8. ポリ(3,9-カルバゾリレンエチニレンアリレン)

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計44件)

- 1) J. Tabei, M. Shiotsuki, T. Sato, F. Sanda, T. Masuda, *Chem. Eur. J.*, **11**, 3591-3598 (2005).
- 2) J. Tabei, M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda, *Macromolecules*, **38**, 9448-9454 (2005).
- 3) Y. Suzuki, M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda, *Macromolecules*, **40**, 1864-1867 (2007).
- 4) T. Fujii, M. Shiotsuki, Y. Inai, F. Sanda, T. Masuda, *Macromolecules*, **40**, 7079-7088 (2007).
- 5) J. Qu, Y. Suzuki, M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda, *Polymer*, **48**, 6491 (2007).
- 6) J. Qu, T. Fujii, T. Katsumata, Y. Suzuki, M. Shiotsuki, F. Sanda, M. Satoh, J. Wada, T. Masuda, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 5431 (2007).
- 7) Y. Suzuki, M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda, *Chem. Asian J.*, **3**, 2075-2081 (2008).
- 8) 三田文雄, 増田俊夫, *有機合成化学協会誌*, **66**, 757-764 (2008).

など。

[学会発表](計49件)

[図書](計5件)

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

増田 俊夫 (MASUDA TOSHIO)

研究者番号 : 60026276

(2)研究分担者

三田 文雄 (SANDA FUMIO)

研究者番号 : 70262318