

## 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 25 年 2 月 15 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350065

研究課題名（和文） 強固ならせん主鎖構造を活用した機能性ポリイソシアニドの創製

研究課題名（英文） Synthesis of functional polyisocyanides using rigid helical structure of the main chain

研究代表者

鬼塚 清孝 (ONITSUKA KIYOTAKA)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：10244633

研究成果の概要（和文）：強固ならせん構造を形成するポリイソシアニドの側鎖に様々な機能性分子を集積させ、機能性ポリマーの創製を行った。側鎖に導入したクラウンエーテルに合うサイズのアルカリ金属塩を添加すると、側鎖間の静電反発により、らせん構造を保持できないことが示された。CD を使った方法では、光学活性で一方向に巻いたらせんのみ検出可能であるが、光学活性とは無関係な発光スペクトルによって、らせん構造の形成を確認できることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：Integration of functional molecules on the rigid helical structure of polyisocyanides leads to new functional polymers. Addition of suitable alkali metal ions to fit into the crown ether of the side chain on the helical polycyanide resulted in the deformation of the helix by electrostatic repulsion. We also found a new method to detect the helical structure by emission spectra.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2010年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2011年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
年度			
年度			
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

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：らせん、ポリイソシアニド、ポリマー、機能性ポリマー

## 1. 研究開始当初の背景

らせんは最も基本的な高分子二次構造の一つであり、核酸や蛋白質に代表される生体高分子でよく見受けられる。らせん構造には主鎖のアトロプ異性に由来する分子不斉があり、互いに鏡対称な関係にある右巻きらせんと左巻きらせんが存在する。生体高分子は一方向巻きのらせんとして存在しているものが多く、生命活動を司る高度な機能と密接に関係している。

一方、合成高分子のほとんどは溶液中でランダムな構造をとっており、安定にらせん構造を保持しているものは少ない。そのような例として、ポリ(トリチルメタクリレート)、ポリイソシアニド、ポリイソシアナート、ポリシラン、ポリアセチレンなどが挙げられる。近年の有機合成化学並びに、有機金属化学の飛躍的な発展に伴い、重合反応の高度な制御が可能となり、高分子化合物をかなり精密に合成できるようになった。らせん高分子の精

密合成についても大きく進歩が見られ、一方  
向巻きのらせん高分子を選択的に合成する  
ことも可能になってきた。

合成らせん高分子には、そのらせんのキラ  
リティーに基づいた独自の機能が期待され  
る。例えば、光学分割用キラル HPLC 固定相  
としての利用や、光学活性化合物との水素結  
合によるらせん誘起を利用した不斉認識ブ  
ローブへの応用など、いくつかの興味深い機  
能が既に報告されている。しかし、生体高分  
子を範とするらせんポリマーは高いポテン  
シャルを有しており、それと比較すると、既  
知の機能は端緒に過ぎず、新しい機能開発  
を目指した系統的な研究が待ち望まれている。

## 2. 研究の目的

以上のような背景から、本研究では代表的  
ならせん高分子の一つであるポリイソシア  
ニドを利用した新しい機能性高分子材料の  
開発を目指した基礎研究として、申請者ら  
が開発したリビング重合反応 (*Organometallics*  
**1994**, *13*, 3862; *Organometallics* **2006**, *25*,  
1270.) を駆使して、機能性側鎖置換基を有す  
るポリイソシアニドを精密に分子設計し、新  
たな特性・機能を引き出すことを目的とする。

## 3. 研究の方法

強固な  $4_1$  らせん構造を利用して側鎖機能  
性置換基を規則的に配列させた新しい高分  
子材料の開発を目指し、種々のカチオンを選  
択的に取り込むことが知られるクラウンエ  
ーテル、及び、特異な発光を示すピレンを有  
するイソシアニドモノマーの新規合成ルー  
トの開発を行う。

また、得られたモノマーが、本研究者らの  
開発したアセチレン架橋 Pt-Pd 二核錯体によ  
ってリビング重合し、分子量分布の狭いポリ  
イソシアニドを定量的に与えることを確か  
めたのちに、これらのポリマーが示す新たな  
機能の評価を行う。

## 4. 研究成果

(1) クラウンエーテルを側鎖置換基とする  
ポリイソシアニドの創製と機能

クラウンエーテルを有する光学活性なイ  
ソシアニドモノマーはアミノ酸を用いるこ  
とで効率的に合成した。本研究者らが開発  
したアセチレン架橋 Pt-Pd 二核錯体を開始剤  
に用いて重合させたところ、分子量分布の狭  
いポリイソシアニドを定量的に得ることが  
できた。生成したポリマーの CD スペクトル  
は、主鎖イミノ基に由来する吸収帯におい  
て強い負の Cotton 効果が観測され、左巻  
きらせん構造を優先的に形成していること  
がわかった。また、生成したポリマーは水  
やアセトニトリル、トルエンなど種々の溶  
媒に可溶であり、溶媒の極性に依存してら  
せん構造が変化

することが明らかになった(図 1)。

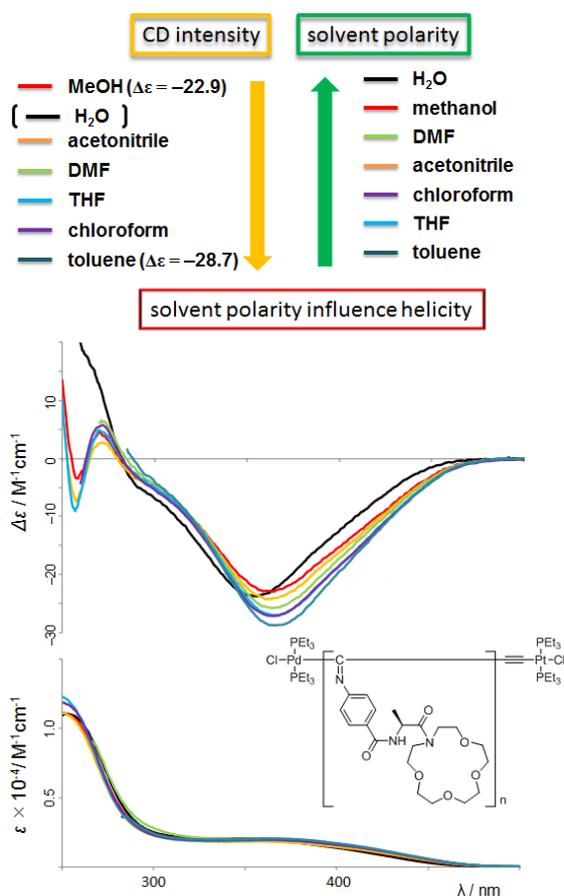


図 1. クラウンエーテルを側鎖置換基とす  
るポリイソシアニドの、異なる極性をもつ  
溶媒中における可視紫外吸収スペクトル及  
び、CD スペクトルの変化。

さらに、様々な金属塩を添加して、CD ス  
ペクトルの変化を追跡したところ、アセト  
ニトリル中では側鎖のクラウンエーテルに  
合うサイズのアルカリ金属塩を添加した時  
に Cotton 効果が大きく減少した(図 2)。

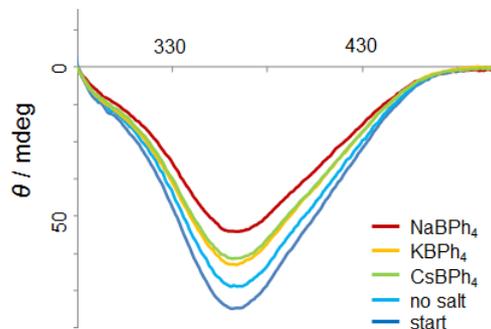


図 2. クラウンエーテルを側鎖置換基とす  
るポリイソシアニドの金属塩添加による CD  
スペクトルの変化。

この現象は、クラウンエーテルが金属カチオンを取り込むことによって隣接する側鎖間で静電的な反発が起こり、一方向巻きのをらせん構造を保持できなくなったためと考えられた(図3)。一方、水中で同様の実験を行っても、CD スペクトルに有意な変化は観測されず、クラウンエーテルを側鎖を持つポリイソシアニドの主鎖構造は溶媒の極性に大きな影響を受けることが裏付けられた。

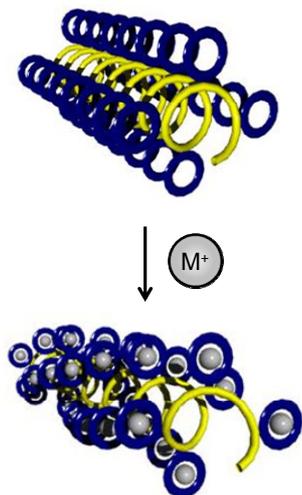


図 3. クラウンエーテルを側鎖置換基とするポリイソシアニドにアルカリ金属塩を加えた時の構造変化。

## (2) ピレンを側鎖官能基とするポリイソシアニドの創製と機能

ピレンを有する光学活性なイソシアニドモノマーの合成ルートを開拓した。これらのモノマーの前駆体であるアニリン誘導体を従来の方法で合成することが出来ず、種々検討した結果、対応するニトロベンゼン誘導体の加圧下での接触水素化が有効であることが分かった。このイソシアニドモノマーを、アセチレン架橋 Pt-Pd 二核錯体を用いて重合させたところ、分子量分布の狭いポリイソシアニドが定量的に得られることが分かった。

生成したポリマーの CD スペクトルから、主鎖イミノ基に由来する吸収帯に加えてピレニル基に由来する吸収帯で強い Cotton 効果が観測され、こちらのポリマーにおいても主鎖がらせん構造をとっていることが示された。このポリマーは有機溶媒中 340 nm の光で励起させたところ、ピレン由来の強い発光が観測された。しかしながら、450 nm 付近の発光強度は 360-400 nm 付近に比べて小さいことから、鎖間でエキシマーを形成しているピレンの割合はそれほど多くないと考えられる(図4)。

ピレンを導入した位置よりも、より主鎖近傍にある芳香環においてエキシマーの形成が見られるのかを調べるために、主鎖に結合

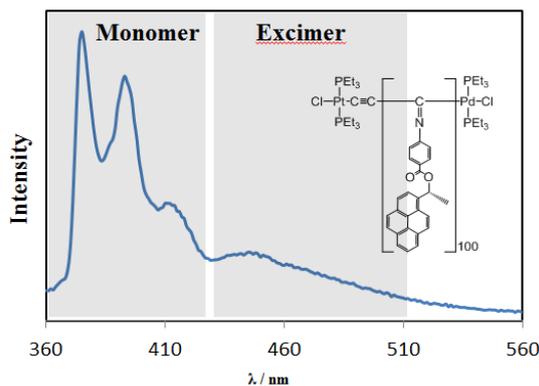


図 4. ピレンを側鎖官能基とするポリイソシアニドの発光スペクトル( $\lambda_{ex} = 340 \text{ nm}$ )。

したベンゼン環以外に芳香環をもたないポリアリーールイソシアニドの発光スペクトルを測定した。励起波長を 340 nm とすると、450 nm 付近に強い発光が見られ、モノマーユニット濃度で規格化したところその発光強度は重合度とともに増大したのち、ほぼ一定の値に収束した。本研究者は、らせん構造を評価する Cotton 効果の強度が、重合度とともに増大したのち、一定の値に収束することをすでに見出しており、発光と Cotton 効果の強度に相関関係にあることが明らかになった(図5)。

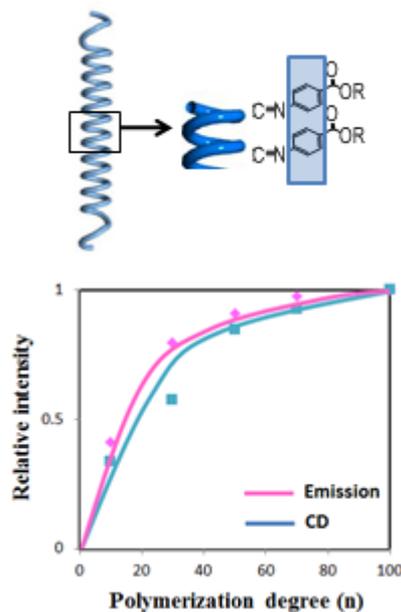


図 5. 重合度に対する Cotton 効果、及び、発光強度のプロット(重合度 100 における、それぞれの強度を 1 としたときの相対値を示す)。

以上のことから、今回観測された発光は、ポリイソシアニドの鎖の中央付近で強固なら

せん構造がとられている部分に於いて、近接するベンゼン環がエキシマーを形成したためだと解釈される。即ち、主鎖が強固ならせん構造をとることに伴い、側鎖置換基のうち、特に主鎖に直結した芳香環が、互いに近傍に集積することにより現れる新たな相互作用が、発光スペクトルによって確認できることが示された。

従来、らせん構造の確認には CD スペクトルを用いており、分子が光学活性で一方向巻きである必要があった。今回の発見は、モノマーとして、合成や入手が比較的容易なアキラルな化合物を用いたポリマーや、右巻きと左巻きらせんが混在するラセミ体でも、らせん構造の形成を簡便に検出できることを意味しており、今後の高分子設計・合成に極めて有効と言える。

#### 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 2 件)

- ① K. Onitsuka, A. Shimazu, F. Takei, S. Takahashi: "Multifunctional Initiator with Platinum-Acetylide Dendritic Core for Living Polymerization of Isocyanides" J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 19, 98-103 (2009). 査読有  
DOI: 10.1007/s10904-008-9237-5
- ② T. Kajitani, H. Onouchi, S. Sakurai, K. Nagai, K. Okoshi, K. Onitsuka, E. Yashima: "Latticelike Smectic Liquid Crystal Phase in a Rigid-Rod Helical Polyisocyanide with Mesogenic Pendants" J. Am. Chem. Soc. 133, 9156-9159 (2011). 査読有 DOI: 10.1021/ja201133d

[学会発表] (計 10 件)

- ① Tomoko Sekine, Taka-aki Okamura, Kiyotaka Onitsuka, Luminescent Properties of Helical Polyisocyanides with Stacking Aromatic Pendants, 9th SPSJ International Polymer Conference, 2012. 12. 13, Kobe International Conference Center
- ② Tomoko Sekine, Taka-aki Okamura, Kiyotaka Onitsuka, Luminescent Properties of Polyisocyanides with Aromatic Pendants, 5th International Symposium on Polymer Materials Science (ISPMS'12) & 8th Osaka University Macromolecular Symposium (OUMS'12), 2012. 11. 10, 大阪大学
- ③ 関根智子、岡村高明、鬼塚清孝、発光特性を有するらせん状ポリイソシアニドの

合成、第 61 回高分子討論会、2012. 9. 21、名古屋工業大学

- ④ 関根智子、岡村高明、鬼塚清孝、ピレンル基を有する様々なポリイソシアニドの精密合成と性質、第 61 回高分子学会年次大会、2012. 5. 29、パシフィコ横浜
- ⑤ 関根智子、岡村高明、鬼塚清孝、側鎖芳香族置換基の集積によるらせん状ポリイソシアニドの発光特性、第 60 回高分子討論会、2011. 9. 29、岡山大学
- ⑥ 関根智子、岡村高明、鬼塚清孝、ピレンを側鎖にもつポリイソシアニドの合成、第 57 回高分子研究発表会、2011. 7. 15、兵庫県民会館
- ⑦ 徳原進悟、鬼塚清孝、側鎖にクラウンエーテル有するポリイソシアニドの合成とその性質、日本化学会第 91 会春季年会、2011. 3. 26、神奈川大学
- ⑧ 関根智子、鬼塚清孝、ピレンを側鎖に有するらせん状ポリイソシアニドの合成とその性質、日本化学会第 91 会春季年会、2011. 3. 26、神奈川大学
- ⑨ 徳原進悟、鬼塚清孝、側鎖にクラウンエーテルを有するポリイソシアニドの合成、第 59 回高分子討論会、2010. 9. 16、北海道大学
- ⑩ 鬼塚清孝、遷移金属錯体を利用したらせん高分子の精密合成と機能、第 58 回高分子討論会、2009. 9. 17、熊本大学

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

鬼塚 清孝 (ONITSUKA KIYOTAKA)  
大阪大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号：10244633

##### (2) 研究分担者

岡村 高明 (OKAMURA TAKA-AKI)  
大阪大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号：90252569