

機関番号：14301  
 研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2009～2010  
 課題番号：21750122  
 研究課題名(和文) 精密らせん高分子合成法に立脚した高効率発光・電荷輸送・エネルギー捕集材料の開発  
 研究課題名(英文) Exploration of efficient fluorescent, charge transfer, and energy harvesting materials based on the synthesis of well-defined helical polymers  
 研究代表者  
 長田 裕也 (NAGATA YUUYA)  
 京都大学・工学研究科・助教  
 研究者番号：60512762

研究成果の概要(和文)：側鎖にピレン部位を導入したポリキノキサリンを合成し、その蛍光発光特性と円二色性が溶媒依存的に変化することを見出した。また、側鎖としてクロロオクチル基と(S)-2-メチルブチル基を有するポリキノキサリンを合成することで、可視光領域に選択反射を有するポリキノキサリン薄膜の作成にも成功した。さらに、この選択反射光の掌性を異なる溶媒蒸気によるアニーリングによって可逆に制御することにも成功した。

研究成果の概要(英文)：Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s bearing pyrene units at their side chains have been synthesized. Helix sense selectivity and fluorescence intensity, which originated from pyrene excimer were dramatically changed depending on their solvents. Furthermore, poly(quinoxaline-2,3-diyl)s having chlorooctyl and (S)-2-methylbutyl side chains were also prepared. Thin films fabricated from the polyquinoxaline exhibited a selective reflection in the visible region. After solvent annealing, the reflection behavior of the polymer film was changed depending on the solvent.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
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：複合科学・高分子化学

キーワード：機能性高分子・らせん高分子

#### 1. 研究開始当初の背景

近年、有機化合物を利用した電子・光デバイス等の機能性材料の研究開発が活発に行われている。これらの有機機能性デバイスは従来の無機材料をベースとしたデバイスと比較して、軽量かつフレキシブルに成型することができ、印刷技術を応用した大面積化が可能等の多くの利点を有しており、我々の未来の生活を支える重要な技術であると考えら

れる。一方で、ポリペプチドやDNA等の生体高分子は、精緻な高次構造制御により情報伝達・分子認識・物質輸送などの高度な機能発現を達成している。生体高分子では一次構造である繰り返し単位ユニットの組み合わせを精密に制御し、さらに二次構造であるらせんの巻き方向・ピッチを制御することで高度な構造制御を行っている。このような概念に基づいた有機電子材料の高機能化につい

でも検討が進められており、繰り返し単位のシーケンス制御や一方向巻きらせんへの構造制御によって、新たな電子・光機能の発現が試みられており、材料科学の分野における重要な研究課題となりつつあった。

## 2. 研究の目的

本研究では、らせん高分子の高次構造制御に基づいた高機能化に関する方法論の確立を目的として研究を行った。一方向巻きらせんポリマーを足場とした有機材料の高次構造制御は、ポリアセチレン、ポリイソシアナート、ポリシラン等を主たる対象として、精力的な研究が行われてきたが、それらのポリマー主鎖は比較的柔軟であり、その構造を強固に保持することは困難であった。また、それらのらせんポリマーの重合では主に重縮合あるいは重付加が用いられているため、分子量制御やシーケンスの制御が困難であった。本研究では、遷移金属錯体を開始剤としたジイソシアノベンゼン誘導体のリビング重合によって得られるポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)類に着目し、その精密ならせん構造を生かした機能性高分子の開発を行った。

## 3. 研究の方法

本研究における具体的な検討項目は以下の通りであった。

- (1) 側鎖に機能性部位を有するポリキノキサリンの合成と光学特性評価
- (2) 光学活性ポリキノキサリンの集積化・自己組織化

まず(1)では、側鎖に蛍光団としてピレン環を修飾したポリキノキサリンを合成し、その蛍光発光スペクトルと円二色性スペクトルの測定を行った。続いて(2)では、側鎖としてキララルなアルキル基とクロロオクチル基を有するポリキノキサリンを合成し、その自己組織化挙動と選択反射特性について検討を行った。

## 4. 研究成果

(1) ピレン修飾ポリキノキサリンについての検討の結果、以下のような成果を得ることができた。まず tert-ブチルジメチルシリル基で保護されたヒドロキシ基を側鎖に有するモノマー1 と、アルキル鎖を有するモノマー2 の共重合を行い、前駆体となるポリキノキサリン3 を合成した。続いてシリル基の脱保護を行いヒドロキシ体4 としたのち、1-ピレンカルボン酸塩化物を反応させることで側鎖にピレン部位を有するポリキノキサリン5 を得た(図1)。

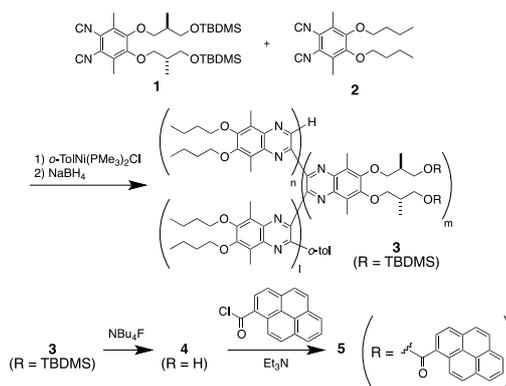


図1 ピレン修飾ポリキノキサリンの合成

このポリマーの CD スペクトル測定により、クロホルム中において片巻きのみならずらせん構造が誘起されていることが示唆され、またピレンのエキシマー発光に由来する 519nm の蛍光が観測された。一方、1,1,1-TCE 中では、CD シグナルが反転し、クロホルム中とは逆方向のらせんが誘起されると共に、エキシマー発光の蛍光強度が大きく減少するという現象が観察された(図2)。

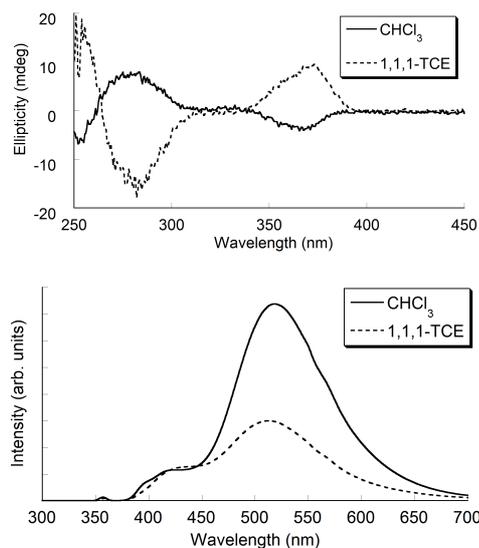


図2 ピレン修飾ポリキノキサリンのクロホルム中または1,1,1-トリクロロエタン中での円偏光二色性スペクトル(上)と蛍光発光スペクトル(下)

このポリマーのらせん構造は溶媒に依存して変化し、それに伴ってエキシマー発光挙動も大きく変化することを見出した。今後、この蛍光変化を応用した新規の分子センサーの開発に繋がるものと考えている。

(2) キラル側鎖をもつモノマー  $Q^*$ 、アキラル側鎖をもつモノマー  $Q$ 、8-クロロオクチル基を有するモノマー  $Q_{Cl}$  からそれぞれ  $x/y/z$  の組成比で構成されるキノキサリンコポリ

マー  $P(x^*/y/z)$  を合成した (図 3)。得られたコポリマーをガラス基板上に塗布することでポリマー薄膜を作製し、室温において 5 分間クロロホルム蒸気に曝す、いわゆる溶媒蒸気アニールを行うことで、 $P(50^*/25/25)$  の薄膜は 437 nm をピークトップとする選択反射を示し青色を呈した (図 4)。

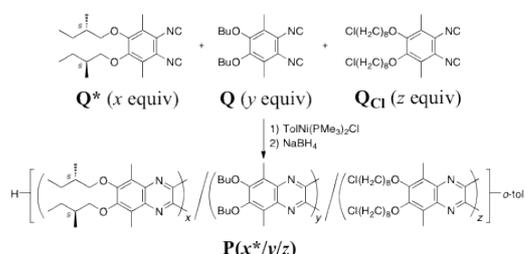


図 3 側鎖にクロロオクチル基を有する光学活性ポリキノキサリンの合成

また、組成比を変えることで反射波長を制御することができ、緑色、赤色の選択反射の発現にも成功した。ここで、 $Q_{Cl}$  をクロロ基のないノルマルオクチル基を有するモノマーに代えたところ、上記のような反射挙動を示さなかったことから、側鎖末端にクロロ基が必要であることが示唆された。

さらに、円偏光フィルターを通した観察によって、この薄膜が右円偏光を選択的に反射していることがわかった。この薄膜を 1,1,1-トリクロロエタンを用いて溶媒アニールした後、円偏光フィルターを通して観察したところ、アニール前とは逆の左円偏光を選択反射し、428 nm に極大波長を有することがわかった (図 4)。

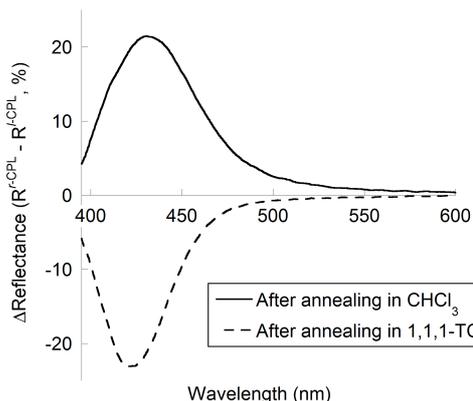


図 4 クロロホルム蒸気あるいは 1,1,1-トリクロロエタン蒸気によってアニールしたポリキノキサリン薄膜の円偏光差分反射スペクトル

ポリマーの組成比に応じて反射波長が変化するにも関わらず溶液中での吸収波長が変わらないことや反射光が円偏光であること

から、この選択反射はポリキノキサリンがコレステリック状に自己組織化することによって生じたものであると考えられた。

さらにクロロオクチル基の果たす役割を詳細に検討するためにポリキノキサリン 100 量体において、キラル置換基を有するモノマー  $Q^*$  の割合を固定し、ブチル側鎖を有するモノマー  $Q$  とクロロオクチル側鎖を有するモノマー  $Q_{Cl}$  の割合を変化させ、反射スペクトルの変化について検討を行った

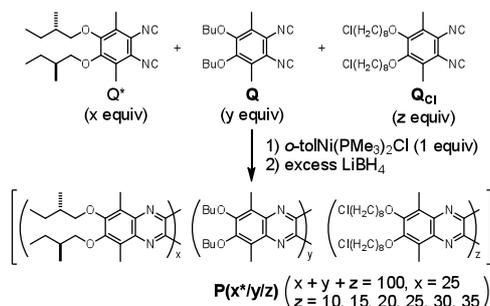


図 5 クロロオクチルモノマー  $Q_{Cl}$  の割合を変化させたポリキノキサリンの合成

$Q_{Cl}$  の割合が 15% ( $(z/(x+y+z))=0.15$ ) の場合には青色 (405 nm) の選択反射が得られ、25% では緑色 (528 nm)、30% では赤色 (607 nm) の選択反射を示し、 $Q_{Cl}$  の割合の増加につれて極大反射波長が長波長側へシフトすることが分かった (図 5)。 $Q_{Cl}$  の割合がさらに少ない場合 (10%) や多い場合 (35%) には可視領域における選択反射は観測されなかった。

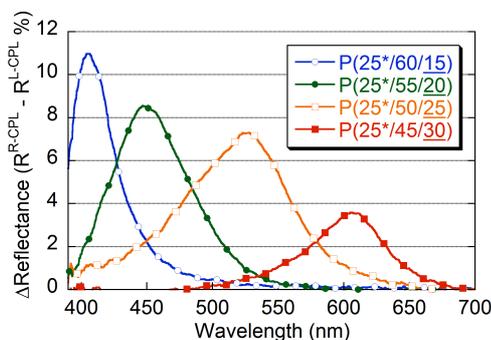


図 6 クロロオクチルモノマーの割合を変化させた場合の円偏光差分反射スペクトル

これらのポリキノキサリン薄膜の X 線回折測定によりクロロオクチル基を有するモノマー  $Q_{Cl}$  の割合が多くなるほど、ポリマー主鎖間の距離が長くなることが示唆されており、クロロオクチル側鎖はコレステリック状に配列した自己組織化構造のらせんピッチに影響を与え、ポリキノキサリン薄膜の可視領域での選択反射の発現に重要な役割を果たしていると考えられる。本研究においてキノキサリンコポリマーの自己組織化によって構

造色を発現させ、構成するモノマーユニットの組成比を変化させることで選択反射波長を制御することに成功した。さらにアニールに用いる溶媒に応じてその選択反射特性が変化することを明らかにした。今後、さらに選択反射効率を高め、熱や光などの様々な外部刺激によって応答する新規材料の開発に繋がると期待される。

#### 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)

Suginome, Control of Helical Chirality of Poly(quinaxaline-2,3-diyl)s Based on Postpolymerization Modification of the Terminal Group by Small Chiral Molecules, Yuuya Nagata, Satoru Ohashi, and Michinori, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2012**, *50*, 1564-1571, 10.1002/pola.25926 (査読有り)

Synthesis of poly(quinaxaline-2,3-diyl)s with alkoxy side chains by aromatizing polymerization of 4,5-dialkoxy-substituted 1,2-diisocyanobenzenes, Yuuya Nagata and Michinori Suginome, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2011**, *49*, 4275-4282, 10.1002/pola.24871 (査読有り)

[学会発表] (計 11 件)

(国内学会)

側鎖にピレン部位を有するポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)の合成とその蛍光特性, 長田裕也・西川剛・杉野目道紀, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 25 日, 慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス, 1J1-55

クロロオクチル側鎖を有するキラルポリキノキサリン薄膜の波長/円偏光選択反射: 共重合比と機能の相関, 長田裕也・田中瞬・高木圭介・杉野目道紀, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 25 日, 慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス, 1J1-56

可視領域に選択反射を有するポリキノキサリンの合成とその光学薄膜特性, 長田裕也, 高木圭介, 杉野目道紀, 日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月 11 日, 日本化学会第 91 春季年会(2011)講演予稿集, 2E1-03

可視領域に選択反射を有するポリキノキサリン薄膜とその不斉構造制御, 長田裕

也・高木圭介・田中瞬・杉野目道紀, 第 60 回高分子討論会, 2011 年 9 月 29 日, 岡山大学津島キャンパス, 2B02

イオン液体構造を有するポリキノキサリンの合成と光学的特性, 長田裕也, 杉野目道紀, 第 59 回高分子年次大会, 2010 年 05 月 28 日, パシフィコ横浜, 3C07

(国際学会)

Helix sense selectivities of poly(quinaxaline helix sense selectivities of poly(quinaxaline -2, 3-diyl)s and their selective reflections of visible light, Yuuya Nagata, Keisuke Takagi, Shun Tanaka, and Michinori Suginome, Symposium on molecular chirality ASIA 2012, 2012/05/17, Fukuoka, Japan, OP-05

Helix Sense Selectivities of Poly(quinaxaline-2, 3-diyl)s and Selective Reflections of Their Thin Film, Yuuya Nagata, The International Symposium on Organometallic Chemistry 2011 (ISOMC 2011), 2011/11/11, Osaka, Japan

Synthesis and Helix Sense Selectivities of Poly(quinaxaline-2, 3-diyl)s Exhibiting Selective Reflection of Visible Light, Yuuya Nagata, The 1st International Kyoto Symposium on Organic Nanostructures (IKSON-1), 2011/11/10, Kyoto, Japan

Synthesis and Helix Sense Selectivities of Poly(quinaxaline-2, 3-diyl)s Bearing Chiral Side Chains, Yuuya Nagata, Tetsuya Yamada, Michinori Suginome, the 23rd International Symposium on Chiral Discrimination (Chirality 2011; ISCD-23), 2011/07/10, Liverpool, United Kingdom, 213

Synthesis and optical properties of poly(quinaxaline-2, 3-diyl)s bearing imidazolium salt pendants, Yuuya Nagata, Michinori Suginome, 22nd International Symposium on Chirality (Chirality 2010; ISCD-22), 2010/07/12, Sapporo, Japan, PA-79

Poly(quinaxaline-2, 3-diyl)s Bearing Imidazolium Salt Pendants: Synthesis and Optical Properties, Yuuya Nagata, Michinori Suginome, 18th International Conference on Organic Synthesis,

2010/08/01, Bergen, Norway, 516

〔図書〕（計1件）

Yuuya Nagata and Michinori Suginome,  
Polymeric Chiral Catalyst Design and  
Chiral Polymer Synthesis (Edited by  
Shinichi Itsuno), Wiley, 2011, 223-266

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

長田 裕也 (NAGATA YUUYA)  
京都大学・工学研究科・助教  
研究者番号：60512762

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

該当なし