

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22350049

研究課題名(和文)らせん共役高分子を活用する分子「内部」光学活性場の構築と機能発現

研究課題名(英文) Construction and functional analysis of internal molecular asymmetric fields utilizing helical conjugated polymers

研究代表者

三田 文雄 (Sanda, Fumio)

関西大学・化学生命工学部・教授

研究者番号：70262318

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円、(間接経費) 4,050,000円

研究成果の概要(和文)：3,5-ジヨード-D-ヒドロキシフェニルグリシンを鍵化合物に活用し、らせん構造を形成する新規なポリ(フェニレン)誘導体を合成した。側鎖に反応性官能基を導入したポリマーの側鎖間連結反応により、極めて安定ならせん構造を形成する高分子の合成に成功した。種々の芳香環を導入することにより、様々な波長の蛍光発光を示す高分子を合成した。主鎖にアゾベンゼン部位を有するポリフェニレンエチニレンは、アゾベンゼン部位の光異性化に伴い、主鎖の高次構造を可逆的に変化させることを確認し、光スイッチングシステムへの応用の可能性を示した。ポリマーは固体状態でらせんの軸方向に配列することを見出した。

研究成果の概要(英文)：The author demonstrated the synthesis and chiroptical properties of various novel D-hydroxyphenylglycine-derived poly(phenyleneethynylene)s, as well as the photo-response and stabilization of the conformation by intramolecular crosslinking at the side chains. The key importance for helix formation for these polymers is amphiphilicity caused by the hydrophobic exterior and hydrophilic interior. *p*-Stacking between the phenylene moieties on the main chain and intramolecular hydrogen bonding between the amide/carbamate groups in the side chains also plays an important role in helix formation. Poly(phenyleneethynylene)s bearing azobenzene moieties in the main chains formed predominantly one-handed helically folded structures. The polymers underwent a reversible conformational change between folded and unfolded structures upon UV and visible irradiation.

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：共役高分子 光学活性高分子 光電気機能 ポリフェニレンエチニレン

1. 研究開始当初の背景

代表的な天然高分子であるタンパク質、DNAの精緻でエレガントならせん構造は、有機化学により明快に説明できる原理に基づいて構築されており、さらなる高次構造を形成して森羅万象の生命現象を担っている。タンパク質、DNAに限らず、モノマー単位が規則正しい角度で結合して主鎖を形成すると、その高分子は必然的にらせん構造をとる。らせんを形成する合成高分子として、ポリメタクリル酸エステル、ポリクロラル、ポリイソシアニド、ポリイソシアネート、ポリシラン、ポリアセチレンなどが報告されている。高分子がらせん構造を形成するためには、主鎖が適度な剛直性を有することが必要である。筆者らはこれまで、 π 共役に基づく剛直な主鎖を有するポリアセチレンの側鎖にアミノ酸をはじめとする光学活性置換基の導入とらせん構造の形成、ならびに、温度変化、溶媒置換によるらせん反転や、ランダムコイルへの転換といった刺激応答性について報告してきた[三田ら, 有機合成化学協会誌, 66, 757 (2008)]。

筆者らは、D-ヒドロキシフェニルグリシンから合成されるジヨードモノマーと、*p*-ジエチニルベンゼンとの菌頭-萩原カップリング重合により、対応するポリフェニレンエチニレンを合成している[図1, Sanda and coworkers, *Macromolecules* 42, 6115 (2009)]。生成ポリマーは、モノマーよりも一桁大きい比旋光度、主鎖の吸収領域に分裂型の円偏光二色性(CD)シグナルを示すことから、キラルな高次構造、すなわち一方向巻き優先のらせん構造を形成していることが分かる。希薄溶液中でポリマーのIRスペクトルを測定すると、アミドカルボニル基の吸収は、モノマーに比べて $12\text{--}17\text{ cm}^{-1}$ 低波数に観測されることから、側鎖アミド基間で分子内水素結合が形成され、らせん構造が安定化されていると考えられる。水素結合の存在は、ポリマーのアミド基プロトンの重水素交換反応が、モノマーよりも5倍程度遅いことから確認される。これまでに報告されているらせんポリ(フェニレンエチニレン)誘導体は、オリゴエチレングリコールなどの親水性の側鎖置換基と、疎水性の主鎖構造からなる両親媒性構造のため、親水性溶媒中でらせん構造を形成する[Moore and coworkers, *Chem. Rev.* 101, 3893 (2001)]。筆者らが見出した系は、それとはまったく逆に、疎水性の側鎖置換基と、親水性の水酸基を主鎖のフェニレン上に有しており、疎水性の溶媒中でらせん構造を形成する。ポリ(フェニレン)誘導体がこの様式でらせん構造を形成することを見出したのは、筆者らが世界初である。

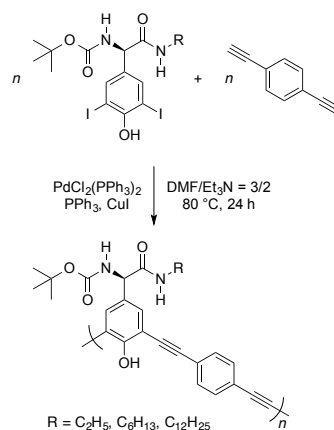


図1. D-ヒドロキシフェニルグリシン由来のポリフェニレンエチニレンの合成

2. 研究の目的

- 3,5-ジヨードヒドロキシフェニルグリシンを鍵化合物に活用し、らせん構造を形成する新規なポリ(フェニレン)誘導体を合成する。
- 生成高分子のらせん構造の内側の形成する光学活性場の解析ならびに低分子、他の高分子との相互作用を解明する。
- 生成高分子の不斉認識能、光・電気機能性の発現を図る。

3. 研究の方法

- 3,5-ジヨードヒドロキシフェニルグリシンを鍵化合物に活用し、らせん構造を形成する新規なポリ(フェニレン)誘導体を合成する。
- 生成高分子のらせん構造の「内側」の形成する光学活性場の解析ならびに低分子、他の高分子との相互作用を解明する。
- 生成高分子の不斉認識能、光・電気機能性の発現を図る。

4. 研究成果

研究背景に記した筆者らの成果を元に、本研究で得られた成果を以下に記す。

側鎖アミド基にペリレン構造を有するポリフェニレンエチニレン(図2)は、主鎖のフェニレンエチニレン由来の蛍光を全く発さず、側鎖ペリレン由来の蛍光のみを発した。この蛍光に対応する励起スペクトルを測定すると、主鎖と側鎖ペリレン両方からの吸収が確認される。主鎖および側鎖由来の蛍光の寿命はそれぞれ1 nsec, 2-5 nsecであり、主鎖から側鎖へのエネルギー移動が起こっていると考えられる。密度汎関数法(DFT)計算より、主鎖のフェニレンエチニレンと、側鎖のペリレンの分子軌道の重なりが確認され、このエネルギー移動はデクスター機構で進行していることが示唆された。

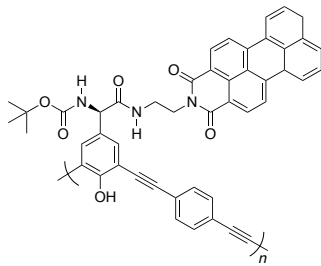


図 2. 側鎖にペリレン部位を有するポリフェニレンエチニレン.

D-ヒドロキシフェニルグリシン由来のポリフェニレンエチニレンの側鎖間水素結合は、水の添加により切断され、一方向巻き優先のらせん構造が崩壊した。らせん高分子を材料として活用するには、外部刺激に影響されない剛直性、熱安定性が肝要である。側鎖にジエンを有するポリフェニレンエチニレンのメタセシス反応を、希薄条件（モノマーユニット濃度 2 mM）で行うと、分子間架橋が進行することなく、分子内側鎖間架橋が選択的に進行する（図 3）。高極性の *N,N*-ジメチルホルムアミド中では、メタセシス反応前のポリマーのらせん構造は不安定であったのに対し、メタセシス反応により側鎖間が架橋されたポリマーのらせん構造は安定であった。テトラヒドロフランと水の混合溶媒中において、水の比率を増加させると、メタセシス反応前のポリマーの CD ピーク強度は著しく低下したのに対し、メタセシス反応後のポリマーの CD ピーク強度はほとんど変化しなかった。この結果からも、側鎖間架橋が極性溶媒中でのポリマーのらせん構造の安定化に寄与していることが分かる。

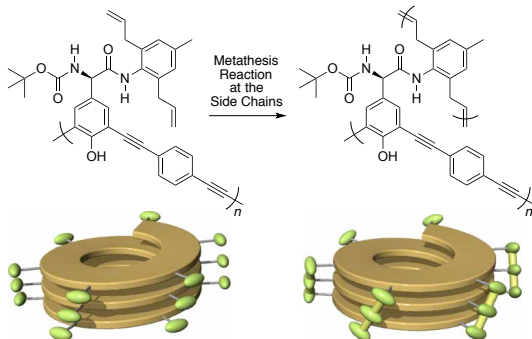


図 3. 側鎖間メタセシス反応によるポリフェニレンエチニレンのらせん構造の安定化.

光応答性高分子は光メモリー、分子機械等への応用が期待される興味深い材料である。

アゾベンゼンは光照射により効率良くシス⇌トランス異性化することから、光応答性化合物として幅広く用いられている。トランスアゾベンゼンは紫外光照射によりシスアゾベンゼンに異性化し、シスアゾベンゼンは可視光照射あるいは加熱によりトランスアゾベンゼンに異性化する。トランスアゾベンゼンは平面であるが、シスアゾベンゼンは捩れており、異性化により分子の形状が大きく変化する。アゾベンゼンを有する高分子は、アゾベンゼン部位の光異性化に伴い、そのコンホメーションを変化させると予測される。側鎖にアゾベンゼンを有する D-ヒドロキシフェニルグリシン由来のポリフェニレンエチニレン（図 4, 上）は、非極性溶媒中で折り畳みらせん構造を形成し、光照射により可逆的にアゾベンゼン部位が異性化した。しかしながら、アゾベンゼンの異性化にともなう高次構造の変化は小さかった。側鎖アゾベンゼン部位の異性化が主鎖の捩れに及ぼす影響は小さいと考えられる。これに対して、主鎖にアゾベンゼン部位を有するポリフェニレンエチニレン（図 4, 下）は、アゾベンゼン部位の光異性化に伴い、主鎖の高次構造を大きく変化させた。

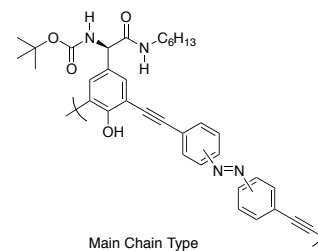
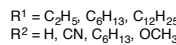
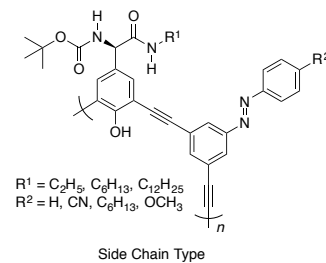


図 4. 側鎖および主鎖にアゾベンゼン部位を有するポリフェニレンエチニレン.

主鎖に *p,p'*-アゾベンゼン部位を有するポリフェニレンエチニレンの第一および第二コットンシグナルの *g* 値 ($g = \Delta\epsilon/\epsilon$) は、主鎖に *m,m'*-アゾベンゼン部位を有するポリフェニレンエチニレンよりも 1.7-2.1 倍大きく、

巻き方向の偏りがより大きかった。*p,p'*-型ポリフェニレンエチニレンは、*m,m'*-型ポリマーよりも 76 nm 長波長側に吸収極大波長を示したことから、*p,p'*-型ポリマーの主鎖共役はアゾベンゼンユニットを介してより広がっていると推測される。DFT 計算により構造最適化した *p,p'*-型ポリマーの安定コンホメーションを図 5 に示す。ZINDO/S 法によりシミュレートされる CD は正の励起子キラリティーに基づく分裂型のコットン効果を示し、実測のスペクトルパターンと良く一致したことから、このコンホメーションは妥当と考えられる。

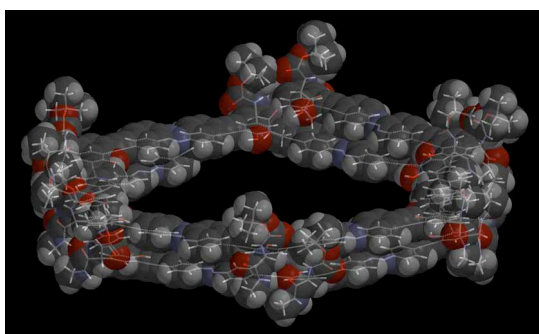


図 5. *p,p'*-アゾベンゼン部位を有するポリフェニレンエチニレンの安定コンホメーション。

筆者らは、光学活性ポリフェニレンエチニレンの合成方法として、ヒドロキシ安息香酸と L-アラニンから合成したジヨードモノマーとジエチニルアリレンモノマーのカップリングについても検討した。ポリマーの共役長は、ジエチニルモノマー由来の芳香環を変えることにより、自由に制御可能であった。芳香環が 1,4-フェニレンおよび 2,7-ナフチレン構造を有するポリマーは紫～青色、1,4-ナフチレン構造を有するポリマーは緑色、1,6-ピレニレン構造を有するポリマーは黄色の蛍光（量子収率 18–34%）を発した（図 6）。原子間力顕微鏡（AFM）観察により、1,4-フェニレン構造を有するポリマーは固体状態ではらせんの軸方向に配列することが示唆された（図 7）。

ジエチニルターフェニレンモノマーの酸化カップリング重合で得られる *p,p'*-結合型ポリマー（図 8）は、単分子のらせん構造ではなく、キラルな会合に基づく CD シグナルを示した。一方、*m,m'*-結合のポリマーは、会合体を形成するものの、CD シグナルを示

さなかった。*p,p'*-体は主鎖単結合部の回転に伴うコンホメーションの動きが小さく、キラルな規則正しい会合構造を形成するのに対し、*p,p'*-体はコンホメーションの自由度が大きく、規則正しい会合体を形成できないと考えられる。

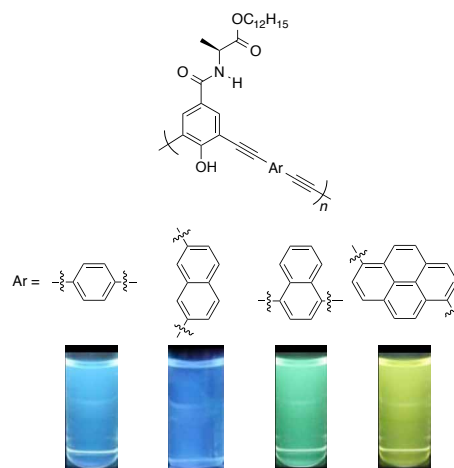


図 6. 種々の芳香環リンカーを有するポリフェニレンエチニレンの THF 溶液の蛍光（励起波長：365 nm）。

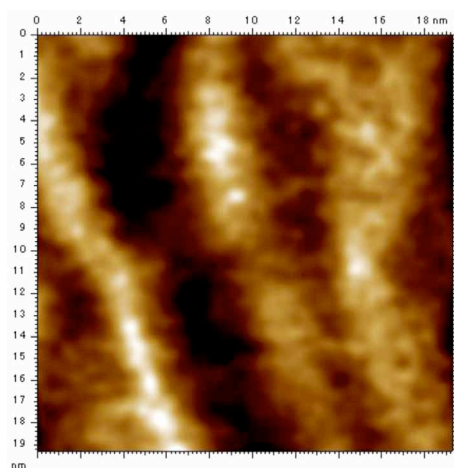


図 7. 1,4-フェニレン構造を有するポリマーの AFM 写真。

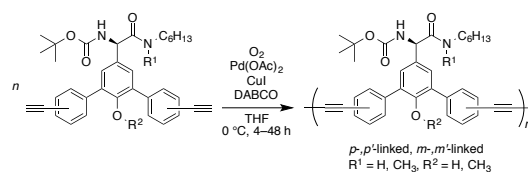


図 8. ジエチニルモノマーの酸化カップリング重合によるポリアリレンジエチニレンの合成。

金属を主鎖または側鎖に有する様々な高分子の合成が報告されており、ラテックス、ナノコンポジット、光導電性材料等への応用が研究されている。上述のらせん折り畳み構造を有するポリフェニレンエチニレンの主鎖に金属部位を導入することにより、不斉認識能、不斉誘起触媒能などの光学活性に基づく特性と、フォト・エレクトロルミネッセンス、太陽電池特性、非線形光学特性などの光・電気特性を併せ持つ材料の創成が期待される。筆者らはD-ヒドロキシフェニルグリシンから合成されるジヨードモノマーと、白金含有ジエチニルモノマーとの菌頭-蒜原カップリング重合により、対応するポリフェニレンエチニレンを合成した(図9)。p,p'-型ポリマーはTHF/トルエン = 1/9混合溶媒中でCD吸収を示し、DLSにおいても会合体の形成が認められなかったことから、単分子でらせん構造を形成していることが示唆された。

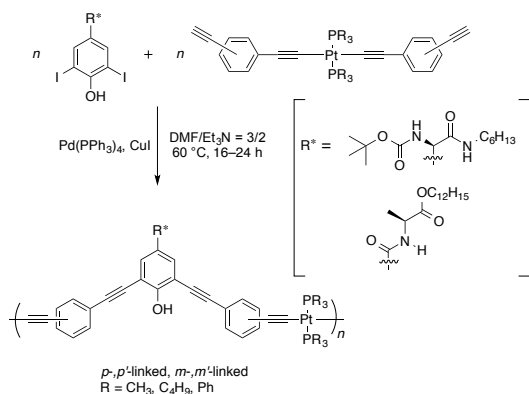


図 9. 主鎖に白金を有する光学活性ポリフェニレンエチニレンの合成.

5. 主な発表論文等 (下線は研究代表者)
[雑誌論文] (計 24 件)

- "New Approach to the Polymerization of Disubstituted Acetylenes by Bulky Monophosphine-Ligated Palladium Catalysts" Jesus Rodriguez Castanon, Natsuhiko Sano, Masashi Shiotsuki, and **Fumio Sanda**, *ACS Macro Lett.* **3**, 51-54 (2014). 査読有.
- "Synthesis of Optically Active Conjugated Polymers Bearing m-Terphenylene Moieties by Acetylenic Coupling Polymerization: Chiral Aggregation and Optical Properties of the Product Polymers" Yu Miyagi, Hiromitsu Sogawa, Masashi Shiotsuki, and **Fumio Sanda**, *Macromolecules* **47**, 1594-1603 (2014). 査読有.
- "Helix-sense-selective Polymerization of

Achiral Acetylene Monomer Catalyzed by Rh Zwitterionic Complexes with Tethered Chiral Amino and Ether Groups" Naoya Onishi, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko, Masahiro Teraguchi, Natsuhiko Sano, Toshio Masuda, Masashi Shiotsuki, and **Fumio Sanda**, *Chem. Lett.* **42**, 278-280 (2013). 査読有.

- "Polymerization of Phenylacetylenes Using Rhodium Catalysts Coordinated by Norbornadiene Linked to a Phosphino or Amino Group" Naoya Onishi, Masashi Shiotsuki, Toshio Masuda, Natsuhiko Sano, and **Fumio Sanda**, *Organometallics* **32**, 846-853 (2013). 査読有.
- "Synthesis and Photoresponse of Helically Folded Poly(phenyleneethynylene)s Bearing Azobenzene Moieties in the Main Chains" Hiromitsu Sogawa, Masashi Shiotsuki, and **Fumio Sanda**, *Macromolecules* **46**, 4378-4387 (2013). 査読有.
- "Synthesis of Optically Active Poly(m-phenyleneethynylene-aryleneethynylene)s Bearing Hydroxy Groups and Examination of the Higher Order Structures" Hiromitsu Sogawa, Masashi Shiotsuki, Takehiro Hirao, Takeharu Haino, and **Fumio Sanda**, *Macromolecules* **46**, 8161-8170 (2013). 査読有.
- "Synthesis of Novel Optically Active Poly(phenyleneethynylene-aryleneethynylene)s Bearing Hydroxy Groups. Examination of the Chiroptical Properties and Conjugation Length" Hiromitsu Sogawa, Yu Miyagi, Masashi Shiotsuki, and **Fumio Sanda**, *Macromolecules* **46**, 8896-8904 (2013). 査読有.
- "Synthesis of End-Functionalized Polyacetylenes Bearing Polar Groups Employing Well-Defined Pd Catalysts" Jesus Rodriguez Castanon, Keiko Kuwata, Masashi Shiotsuki, and **Fumio Sanda**, *Chem. Eur. J.*, **18**, 14085-14093 (2012). 査読有.
- "Stabilization of Higher-Order Structure of Poly(phenyleneethynylene)s by Metathesis Polymerization at the Side Chains" Akinobu Hashimoto, Hiromitsu Sogawa, Masashi Shiotsuki, and **Fumio Sanda**, *Polymer* **53**, 2559-2566 (2012). 査読有.
- "Stabilization of Higher-Order Structure of Poly(phenyleneethynylene)s by Metathesis Polymerization at the Side Chains" Akinobu Hashimoto, Hiromitsu Sogawa, Masashi Shiotsuki, and **Fumio Sanda**, *Polymer* **53**, 2559-2566 (2012). 査読有.
- "Characterization of the Polymerization Catalyst [(2,5-norbornadiene)Rh{C(Ph)=CPh₂}(PPh₃)]

- and Identification of the End Structures of Poly(phenylacetylene)s Obtained by Polymerization Using This Catalyst" Shohei Kumazawa, Jesus Rodriguez Castanon, Naoya Onishi, Keiko Kuwata, Masashi Shiotsuki, and **Fumio Sanda**, *Organometallics*, **31**, 6834-6842 (2012). 査読有.
- 12) "Molecular Weight Dependence of Helical Conformation of Amino Acid-Based Polyphenylacetylenes" Masashi Shiotsuki, Shohei Kumazawa, Naoya Onishi, and **Fumio Sanda**, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **49**, 4921-4925 (2011). 査読有.
- 13) "Synthesis of Polymers Bearing Proline Moieties in the Side Chains and Their Application as Catalysts for Asymmetric Induction" Atsushi Ikeda, Kayo Terada, Masashi Shiotsuki, and **Fumio Sanda**, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **49**, 3783-3796 (2011). 査読有.
- 14) "Synthesis of Hydroxyphenylglycine-derived Novel Poly(silylenevinylene phenyleneethynylene)s" Tokiko Ueda, Masashi Shiotsuki, and **Fumio Sanda**, *Polymer* **52**, 3570-3579 (2011). 査読有.
- 15) "Polymerization of Substituted Acetylenes and Features of the Formed Polymers" Masashi Shiotsuki, **Fumio Sanda**, and Toshio Masuda, *Polym. Chem.* **2**, 1044-1058 (2011). 査読有.
- 16) "Living Polymerization of Phenylacetylenes Catalyzed by Cationic Rhodium Complexes Bearing Tetrafluorobenzobarrelene" Masashi Shiotsuki, Naoya Onishi, **Fumio Sanda**, and Toshio Masuda, *Polym. J.* **43**, 51-57 (2011). 査読有.
- 17) "後周期遷移金属触媒による置換アセチレンの精密重合" 塩月雅士, 尾西尚弥, Jesus Rodriguez Castanon, 増田俊夫, **三田文雄**, 高分子論文集 **68**, 210-222 (2011). 査読有.
- 18) "Synthesis, Chiroptical Properties, and Photoresponsiveness of Optically Active Poly(m-phenyleneethynylene)s Containing Azobenzene Moieties" Hiromitsu Sogawa, Masashi Shiotsuki, Hideki Matsuoka, and **Fumio Sanda**, *Macromolecules* **44**, 3338-3345 (2011). 査読有.
- 19) "Synthesis of End-functionalized Poly(phenylacetylene)s with Well-characterized Palladium Catalysts" Masashi Shiotsuki, Atsushi Nakagawa, Jesus Rodriguez Castanon, Naoya Onishi, Tatsuro Kobayashi, **Fumio Sanda**, and Toshio Masuda, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **48**, 5549-5556 (2010). 査読有.
- 20) "Amino Acid-Functionalized Ethyl Cellulose: Synthesis, Characterization, and Gas Permeation Properties" Yoshitaka Ikeuchi, Fareha Zafar Khan, Naoya Onishi, Masashi Shiotsuki, Toshio Masuda, Yoshiyuki Nishio, and **Fumio Sanda**, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **48**, 3986-3993 (2010). 査読有.
- 21) "Recent Advances in Ring-Opening Metathesis Polymerization, and Application to Synthesis of Functional Materials" Sutthira Sutthasupa, Masashi Shiotsuki, and **Fumio Sanda**, *Polym. J.* **42**, 905-915 (2010). 査読有.
- など
- [学会発表] (計 81 件)
- 1) "主鎖に白金を含有する光学活性共役高分子の合成と特性" 宮城 雄, 曾川洋光, **三田文雄**, 第 63 回高分子学会年次大会, 名古屋国際会議場, 愛知, 2014 年 5 月 28~30 日.
- など
- [図書] (計 3 件)
- 1) "Substituted Polyacetylenes" **Fumio Sanda**, Masashi Shiotsuki, Toshio Masuda in *Conjugated Polymers: A Practical Guide to Synthesis*, Chapter 3, pp. 37-60. Klaus Müllen, John R. Reynolds, Toshio Masuda Eds. Royal Society of Chemistry (Cambridge, UK), 2013.
- など
- [産業財産権]
- 無し
- [その他]
- ホームページ等
<http://www2.itc.kansai-u.ac.jp/~sanda/index.html>
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
 三田 文雄 (Sanda, Fumio) 関西大学・化学生命工学部・教授
 研究者番号 : 70262318
- (2) 研究分担者
 無し
- (3) 連携研究者
 無し