

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550133

研究課題名(和文) 主鎖に分子認識部位と動的軸性キラリティーを有する 共役らせん高分子の創製と応用

研究課題名(英文) Development of pi-conjugated helical polymers bearing both molecular recognition sites and dynamically axial chirality in the main chain

研究代表者

前田 勝浩 (MAEDA, KATSUHIRO)

金沢大学・物質化学系・准教授

研究者番号：90303669

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：動的軸性キラルなビフェニルユニットと分子認識部位として作用するクラウンエーテルの両方を主鎖骨格に有する 共役高分子を合成し、ビフェニルの動的軸性キラリティーをキラルな非共有結合相互作用を介して制御することにより、一方向巻きのらせん構造を有する 共役らせん高分子の合成を行った。その結果、ビフェニルユニットに誘起されたキラリティーが記憶として保持されるため、溶媒の種類等の外部刺激にตอบสนองして一方向巻きのらせん構造とランダム構造に可逆的な変化が可能なる「らせん構造の記憶」の現象を示す 共役らせん高分子の創製に初めて成功した。

研究成果の概要(英文)：Poly(biphenyleneethynylene-alt-phenyleneethynylene) derivatives bearing crown ether moieties as molecular recognition sites in the main chains were synthesized, and chirality induction in the obtained polymers upon complexation with optically active amino acids and amines and the stability of the induced helical conformation were investigated by using circular dichroism (CD) spectroscopy in order to construct novel helical pi-conjugated polymers. The obtained polymers folded into a preferred-handed helical conformation in chloroform-acetonitrile (1/9) upon complexation with chiral guests. After replacement of the chiral guests with achiral guests, the induced macromolecular helicity could be maintained and the polymer showed a reversible conformational change between preferred-handed helix and random coil in response to change in solvents. This is the first example of macromolecular helicity memory capable of reversible conformational change.

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：らせん 共役高分子 軸性キラリティー 記憶 光学活性 円二色性 クラウンエーテル 動的キラル

1. 研究開始当初の背景

らせん構造を有する合成高分子やそのキラルな超分子集合体には、汎用高分子とは異なり、キラル識別材料や強誘電性液晶材料等、そのらせんキラリティーに起因する機能の発現が期待できるので、その構築とらせん構造の片寄りの制御に関する研究が高分子や超分子化学の分野を中心に世界中で活発に行われている。我々はこれまでに、キラルな非共有結合的相互作用を利用する超分子化学的アプローチにより、ポリアセチレンなどの光学不活性な動的らせん高分子に望みの向きのらせんを自在に誘起できる手法を開発してきた (*Chem. Rev.*, 109, 6102 (2009))。さらに、光学活性な化合物の存在下で誘起されたらせん構造が、光学不活性な化合物で置換後もそのらせんキラリティーを記憶として保持できるという極めて特異な現象を発見している (*Nature*, 399, 449 (1999); *JACS*, 126, 4329 (2004))。

一方、 π 共役高分子は、導電性や発光性など電気的、光学的に π 共役系特有の性質を示すため、表示素子、非線形光学材料、太陽電池等、様々な応用が期待されているナノマテリアルの一つであり、幅広い分野で活発な研究が行なわれている。 π 共役高分子にらせん構造を賦与した π 共役らせん高分子は、らせん高分子と π 共役高分子の両方の性質を備えており、適切な分子設計や構造制御により、円偏光発光等の新しい機能を引き出せる可能性がある。しかし、これまでに両方の特徴を十分に活かした π 共役らせん高分子の例はほとんどないのが実情である。

ビフェニル化合物を構成する各フェニル基上の二つのオルト位置置換基が異なる場合、キラルになりうる回転異性体が存在する。特に、置換基が小さい場合にはフェニル基間の結合は自由に回転し、異性体間に平衡が生じるため動的軸性キラルな性質を示す。我々はこれまでに、カルボキシル基を導入した2,2'-ビフェノール誘導体を π 共役ユニットで連結した高分子が、光学活性アミンとの酸-塩基相互作用を介してビフェニルの動的軸性キラリティーを制御することにより、主鎖が一方向巻きに片寄ったらせん構造を形成している可能性が強いことを見出している (*Macromolecules*, 40, 1349 (2007))。1,1'-ビナフチルや2,2',6,6'-四置換ビフェニルなどの静的な光学活性軸不斉ユニットを主鎖に導入した共役系高分子がらせん構造を形成している可能性が以前に報告されているが、2,2'-ビフェノール等の動的軸性キラルユニットを主鎖骨格に利用して、そのねじれを制御することによりらせん高分子を構築した例はこれまでにほとんどない。

2. 研究の目的

本研究では、主鎖骨格に動的軸性キラルユニットと分子認識部位として配位可能なクラウンエーテルユニットの両方を有する新

規 π 共役高分子を合成し、その動的な軸性キラルユニットのねじれの向きを制御することにより、一方向巻きのらせん構造を有する新規な π 共役らせん高分子やそれらからなるキラルな超分子集合体を創製することを目的とした。本研究で合成される π 共役らせん高分子には、発光性や導電性など光学的・電気的に π 共役系特有の性質と主鎖骨格の動的キラルな特性を活かして、色調、発光、電気的特性の変化として外部刺激を検知可能なセンサーや円偏光発光の回転方向や発光波長を自在に制御可能な発光材料など、 π 共役高分子とらせん高分子の両方の特性を活かした新規物性および機能の開拓が可能になるものと期待される。

3. 研究の方法

(1) 2,2'-ビフェノールの動的な軸性キラリティーに着目し、錯形成可能なクラウンエーテルを分子認識部位、エチニル基等を重合性官能基として導入した2,2'-ビフェノール誘導体をビルディングブロックとして剛直な π 共役系で連結した高分子を合成し、クラウンエーテル部位と相互作用可能な光学活性アミノ酸の過塩素酸塩等の光学活性化合物を添加することにより、ビフェニルの動的軸性キラリティーが一方向に制御可能かどうかを円二色性(CD)・吸収スペクトル等を用いて検討した。

ビフェニル基に嵩高さの異なる置換基を導入したポリマーおよびそのモデル化合物を合成し、光学活性体との錯形成による動的キラリティー制御についてCDやNMR等を用いて詳細に検討した。

(2) 動的軸性キラルユニットを主鎖骨格に有する π 共役高分子へのらせん誘起と記憶

「らせん誘起と記憶」の概念を適用し、光学活性化合物との非共有結合相互作用によってポリマー主鎖に誘起されたらせん構造が、光学活性化合物を除去し光学不活性なアミンや金属イオンに置き換えた後も記憶として保持可能かどうかをCDスペクトル等を用いて検討した。

(3) 記憶されたらせん構造の安定性、ビフェニルのねじれの片寄りに関してCDやNMR等を用いて詳細に検討した。また、ビフェニルユニットを連結するリンカーの役割を果たす π 共役ユニットの構造の異なるポリマーを合成し、らせん形成に及ぼすリンカーの構造の影響などについて検討し、溶媒の種類によって可逆的なコンホメーション変化を示す「らせん構造の記憶」の現象に関して詳細な解析を行った。

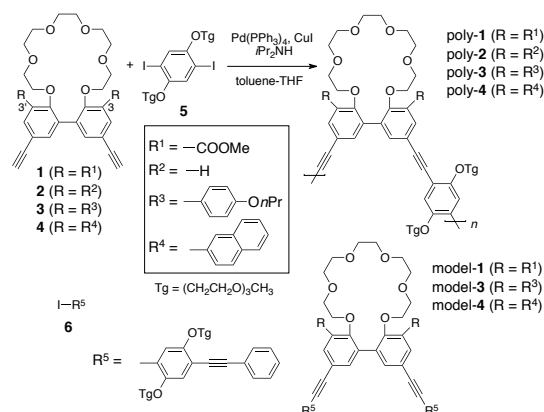
(4) 2,2'-ビフェノールの水酸基をクラウンエーテルで連結した動的軸性キラルなビフェニルユニットを直接連結した高分子や、動的らせんポリマーであるポリアセチレンの側鎖に本ユニットを導入したポリマーを合成し、本ユニットが一方向巻きらせん高分子

創製の有用なビルディングブロックとなることの一般性を調査した。

4. 研究成果

(1) 動的軸性キラルユニットを主鎖骨格に有する π 共役高分子の合成と軸性キラリティーの制御

2,2'-位をクラウンエーテルで連結したビフェノールの3,3'-位に嵩高さの異なる様々な置換基を導入したビフェニル誘導体**1-4**を合成し、芳香族ジヨード化合物**5**とのクロスカップリング反応をパラジウムと銅触媒を用いて行うことにより poly-**1-4**を得た。サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)より求めた数平均分子量(M_n)は、 1.3×10^4 (poly-**1**), 1.2×10^4 (poly-**2**), 2.1×10^4 (poly-**3**), 1.0×10^4 (poly-**4**)であった。また、**1**, **3**, **4**とモノヨード化合物**6**の菌頭反応により model-**1**, model-**3**, model-**4**をそれぞれ合成した。



アラニンの過塩素酸塩(L-Ala·HClO₄)存在下、クロロホルム(CHCl₃)-アセトニトリル(MeCN)混合溶媒中(3/1, v/v)で poly-**1-4** の CD 測定を行ったところ、3,3'-位に嵩高い置換基を導入した poly-**3** や poly-**4** は、poly-**1** よりも強い誘起 CD を示したが、プロトンを導入した poly-**2** は、ほとんど誘起 CD を示さなかった(Figure 1)。モデル化合物を用いて同様の条件下で測定を行ったところ、誘起される CD のパターンや強度の関係は、対応するポリマーの結果と一致した。このことから、L-Ala·HClO₄ 存在下、CHCl₃-MeCN (3/1)混合溶媒中で poly-**1-4** に対して観測された誘起 CD は、L-Ala·HClO₄ との錯形成によりビフェニルユニットのねじれが一方向に制御されたために発現したと考えられ、3,3'-位の置換基の嵩高さが大きな影響を及ぼすことが明らかになった。そこで、model-**1** と model-**3** について、L-Ala·HClO₄ 存在下における ¹H NMR 測定を行ったところ、ジアステレオマーに由来する分裂が観測された。その積分強度の比から、ビフェニルユニットのねじれの片寄り率は、約 30 (model-**1**)と 70%ee (model-**3**)と見積もられた。

Poly-**3** について、L-Ala·HClO₄ 存在下におけるキラリティー誘起の溶媒依存性を CHCl₃-MeCN 混合溶媒を用いて調べたところ、MeCN の割合が多いほど CD 強度の急激な増

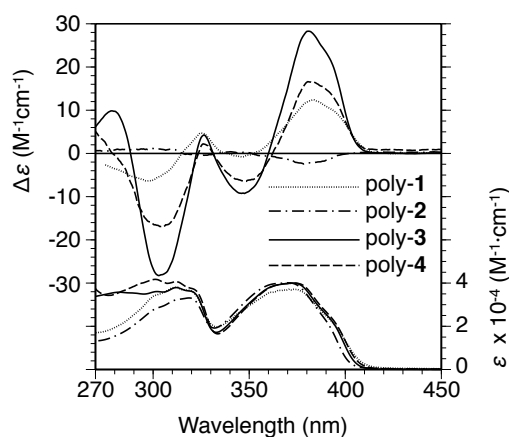


Figure 1. CD and absorption spectra of poly-**1-4** with L-Ala·HClO₄ (10 eq.) in CHCl₃-MeCN (3/1, v/v) at 25 °C after annealing at 55 °C for 5 h. ([poly-**1-4**] = 0.375 mM).

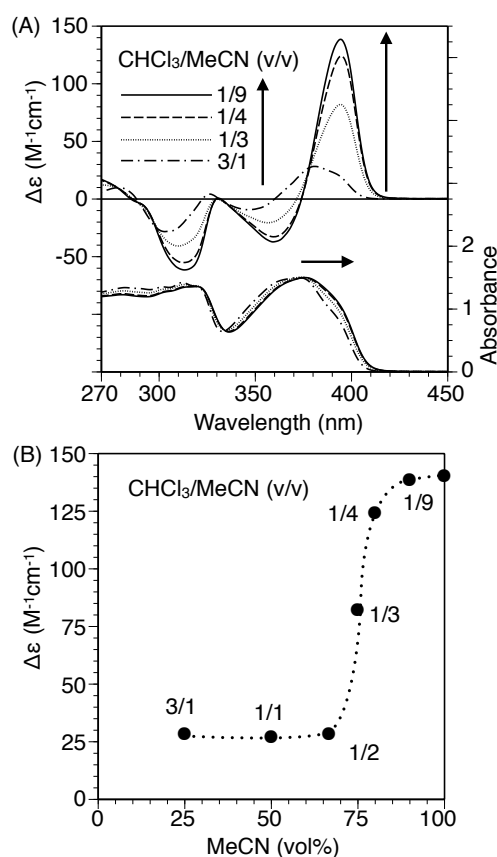
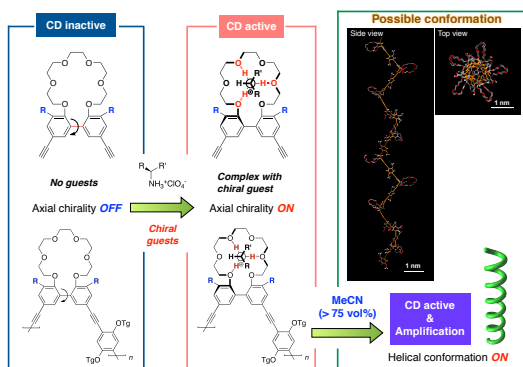


Figure 2. (A) CD and absorption spectra of poly-**3** with L-Ala·HClO₄ (50 eq.) in CHCl₃-MeCN mixed solvents at 25 °C after annealing at 40 °C for 4 h and then at rt for 46 h. (B) Plots of the ICD intensities ($\Delta\epsilon_{1st}$) of poly-**3** with L-Ala·HClO₄ (50 eq.) versus the content of MeCN (vol%) in CHCl₃-MeCN mixed solvents at 25 °C.

大と長波長側へのシフトが観測された(Figure 2)。一方、model-**3** では CHCl₃ と MeCN の混合比の違いによる CD 強度への影響は観測されなかった。そこで、ポリマーに特徴的な誘起 CD の溶媒依存性の発現機構に関する知見を得るために、Ala の光学純度を変化させて CD 測定を行った。CHCl₃-MeCN (1/1)の混合溶媒中では、Ala の光学純度に対して誘起さ

れる CD の強度は線形関係を示したが、 $\text{CHCl}_3\text{-MeCN}$ (1/9)中では、正の非線形効果が観測された。したがって、MeCN 含量が多い混合溶媒中では、poly-3 に協同的なキラリティー誘起が発現していることが示唆された。また、 $\text{CHCl}_3\text{-MeCN}$ (1/9)混合溶媒中で poly-3 に誘起される CD 強度は、濃度依存性を示さなかった。以上の結果から、MeCN 含量の増加に伴う CD 強度の増大は、会合体の形成によるものではなく、ポリマーが一方方向巻きに片寄ったらせん構造を形成することに起因するものであることが明らかになった。



また、Ala 以外のアミノ酸の過塩素酸塩や他のキラリゲスト存在下でも強い誘起 CD が長波長領域に発現し、ゲスト分子の絶対配置とコットン効果の符号の間に良好な相関がみられた。したがって、poly-3 がアミノ酸、モノアミン、ジアミンなどの様々なキラリ化合物のキラリティーセンサーとして有用であることが明らかになった。

(2) 動的軸性キラリユニットを主鎖骨格に有する π 共役高分子へのらせん誘起と記憶

Poly-3 に誘起されたらせん構造の安定性を調べるために、 $\text{L-Ala}\cdot\text{HClO}_4$ 存在下、 $\text{CHCl}_3\text{-MeCN}$ (1/9)中で poly-3 に一方方向巻きに片寄ったらせん構造を誘起した後に、溶媒を減圧下で除去し、水で洗浄することによって $\text{L-Ala}\cdot\text{HClO}_4$ を完全に除去し、poly-3 を単離した。単離したポリマーを再び $\text{Gly}\cdot\text{HClO}_4$ を含む $\text{CHCl}_3\text{-MeCN}$ (1/9)混合溶媒に溶解したところ、 $\text{L-Ala}\cdot\text{HClO}_4$ が全く存在しないにもかかわらず、単離前とほぼ同じ強度の CD を示した。一方、 $\text{CHCl}_3\text{-MeCN}$ (1/1)に溶かすと、ビフェニルのねじれのみ由来する CD を示し、溶媒を除去した後に再度 $\text{CHCl}_3\text{-MeCN}$ (1/9)に溶解すると、一方方向巻きのらせん構造に基づくと考えられる強い CD を示した (Figure 3)。以上の結果は、 $\text{L-Ala}\cdot\text{HClO}_4$ 存在下、poly-3 に誘起されたビフェニルユニットのねじれの片寄りが、アキラルな $\text{Gly}\cdot\text{HClO}_4$ に置換することにより記憶として保持され、MeCN の含量が 75%以上の混合溶媒中では、一方方向巻きのらせん構造へと自発的に折りたたむことを示唆している (Scheme 1)。外部刺激によって可逆的なコンホメーションの変化が可能な誘起らせん構造の記憶の最初の例である。

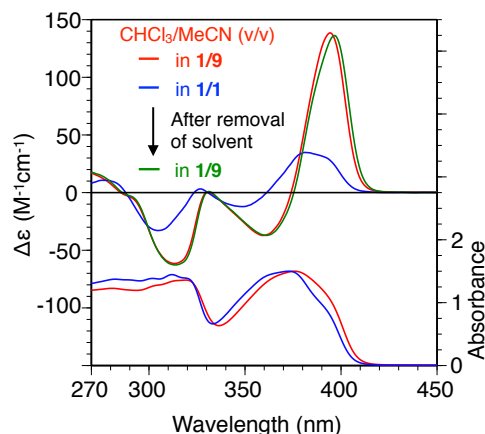
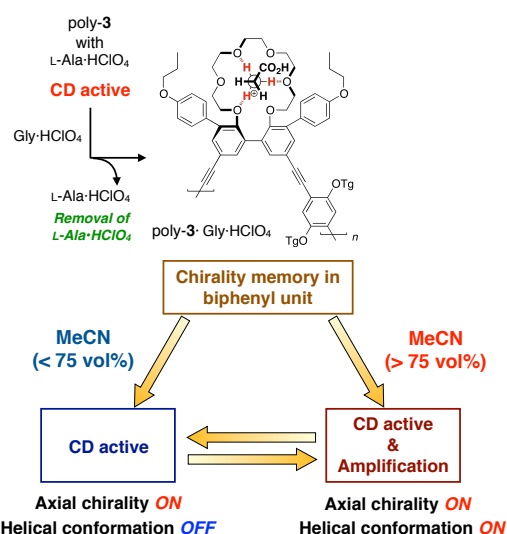


Figure 3. CD and absorption spectra of the isolated poly-3 (0.38 mM) with $\text{Gly}\cdot\text{HClO}_4$ (500 eq.) in $\text{CHCl}_3\text{-MeCN}$ mixed solvents at 25 °C.



Scheme 1. Schematic illustration of helicity induction and memory effect in poly-3.

(3) 記憶されたらせん構造の安定性、ビフェニルのねじれの片寄り、らせん形成に及ぼすリンカーの構造の影響

3-1. Poly-3 に記憶として保持されたキラリティーは、 $\text{CHCl}_3\text{-MeCN}$ (1/1, v/v)混合溶媒中では2日後に消失したが、 $\text{CHCl}_3\text{-MeCN}$ (1/9, v/v)混合溶媒中では 75%以上保持していた (Figure 4)。この結果は、ビフェニルユニットに記憶されたキラリティーは、ポリマーがらせん構造を形成することでより安定に長時間保持できることを示唆している。また、らせん構造を形成する $\text{CHCl}_3\text{-MeCN}$ (1/9, v/v)混合溶媒中では、25 °Cで30日間放置しても20%程度の CD を保持していた。さらに、低温下、 $\text{CHCl}_3\text{-MeCN}$ 混合溶媒中での安定を検討したところ、-10 °Cで30日間保存した後も溶媒の組成に関係なく CD 強度に減少は見られなかった。したがって、低温では記憶されたキラリティーは極めて安定に保持されることが明らかとなった。

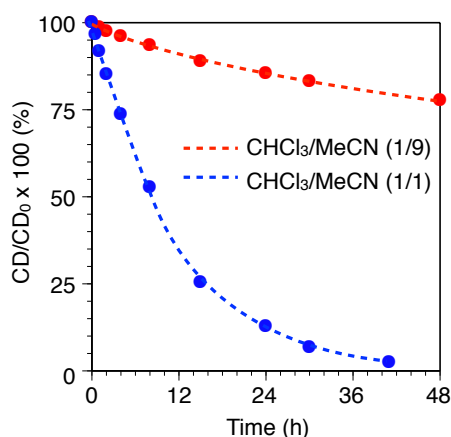


Figure 4. Time-dependent ICD intensity changes ($\Delta\epsilon_{1st}$) of the isolated poly-3 with Gly·HClO₄ ([Gly]/[poly-3] = 50, [poly-3] = 0.375 mM) in CHCl₃-MeCN (1/9, v/v) and (1/1, v/v) at 25 °C.

3-2. Model-3 でも同様の実験を行うことで poly-3 との比較を行った。また、Gly·HClO₄ による置換を行わず単離した化合物を溶解して測定した場合と Gly·HClO₄ による置換を行った場合をそれぞれ測定することにより、アキラルなゲストで置換することによる安定性への影響を調べた。Gly·HClO₄ による置換を行わなかった系では、model-3 は溶媒による差はほとんど見られず、キラリティーが消失する速度は poly-3 のいずれの混合溶媒中よりも早く、らせん構造を形成しない CHCl₃-MeCN (1/1, v/v) 混合溶媒中と差が見られた。また、poly-3 では、らせん構造を形成する CHCl₃-MeCN (1/9, v/v) 混合溶媒中の方がより安定に保持された。一方、Gly·HClO₄ による置換を行った系では、置換しない場合と比べ、それぞれに記憶されたキラリティーの安定性は飛躍的に向上した。Model-3 の異なる溶媒間での結果を比較すると、MeCN の含量が多い混合溶媒中の方が、キラリティーは早く消失した。これは MeCN の含量が多い混合溶媒中では、ゲストとクラウンエーテル間の相互作用が MeCN によって阻害されるためにゲストが配位していない場合と同様に、ラセミ化がより早く進行したためであると考えられる。また、CHCl₃-MeCN (1/1, v/v) 混合溶媒中でのポリマーとモデル化合物のキラリティーの消失速度はほぼ一致し、Gly·HClO₄ 添加による安定化効果は高分子化による安定化の効果よりも大きいことが示唆された。興味深いことに、model-3 では CHCl₃-MeCN (1/9, v/v) 混合溶媒中の方がより早くキラリティーが消失したのに対し、poly-3 では CHCl₃-MeCN (1/9, v/v) 混合溶媒中の方がより安定に保持されることがわかった。これらの結果は、Gly·HClO₄ による置換を行うことでビフェニルユニットに誘起されたねじれの片寄りが記憶として保持でき、さらにポリマーが一方向巻きのらせん構造を形成することによりビフェニルユニットの反転が起こりにくくなることを示唆して

いる。

3-3. グリシンよりもナトリウムイオンで置換する方が、記憶がより安定に保持されることがわかった。ナトリウムイオンに置換した場合、25°C で 5 日間放置しても 95%以上の CD 強度を保持していた。

3-4. L-Ala·HClO₄ 存在下、poly-3 をらせん構造を形成する CHCl₃-MeCN (1/1, v/v) 混合溶媒中で誘起した後、らせん構造を形成しない CHCl₃-MeCN (1/1, v/v) 混合溶媒に溶解し CD を測定すると、最初から CHCl₃-MeCN (1/1, v/v) 混合溶媒中で誘起した CD よりも 34%程度 CD 強度が増大することがわかった(Figure 5)。つまり、ポリマーがらせん構造を形成することにより、ビフェニルに誘起されるねじれの片寄りが、より一方向に片寄る不斉増幅現象が発現することを明らかにした。

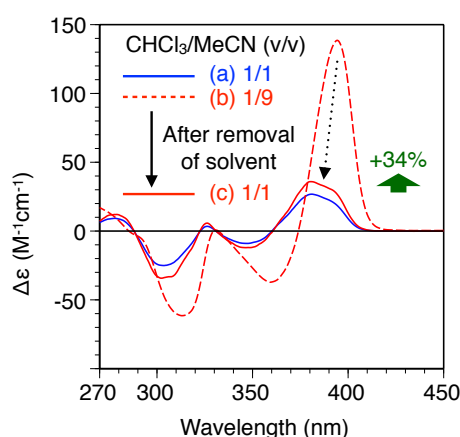


Figure 5. CD spectra of poly-3 with L-Ala·HClO₄ (50 eq.) after annealing at 40 °C for 4 h and then at rt for 46 h in CHCl₃-MeCN (1/9, v/v) (a), after removal of solvent and then in CHCl₃-MeCN (1/1, v/v) (b), and poly-3 with L-Ala·HClO₄ (50 eq.) after annealing at 40 °C for 4 h and then at rt for 46 h in CHCl₃-MeCN (1/1, v/v) (c) at 25 °C. [poly-3] = 0.375 mM.

3-5. 軸性キラルなビフェニルユニットを連結する剛直な π 共役系であるフェニレンエチニレンユニットをパラ体からメタ体に変えると、らせん構造を形成しなくなることが示唆され、本ポリマーのらせん形成にはリンカー部位の構造の選択が重要であることが明らかになった。

(4) クラウンエーテルで連結した動的軸性キラルなビフェニルユニットの一方向巻きらせん高分子創製のためのビルディングブロックとしての一般性の検討

2,2'-位をクラウンエーテルで連結したビフェノール誘導体 **3** を酸素雰囲気下、塩化銅触媒を用いて酸化カップリング重合することにより、ビフェニルユニットのみを直接連結したポリ(ビフェニレンエチニレン)を合成し、同様のらせん誘起と記憶が可能かどうかについて検討したところ、可逆的コンホメーション変化を示す「らせん構造の記憶」の現象が発現することが明らかとなった。また、動的らせんポリマーであるポリアセチレンの側鎖に **3** のユニットを少量導入することに

よって、「らせん誘起と記憶」が可能であることも実証した。以上の結果は、本ユニットを利用することにより、様々な主鎖骨格の動的らせん高分子においても「らせん誘起と記憶」の現象を発現できる可能性を示唆している。したがって、本研究で合成したクラウンエーテルで連結した動的軸性キラルなビフェニルユニットが、一方向巻きのからせん高分子創製のためのビルディングブロックとして有用であることが実証された。

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 Shimomura, K.; Ikai, T.; Kanoh, S.; Yashima, E.; Maeda, K., Switchable enantioseparation based on macromolecular memory of a helical polyacetylene in the solid state, 査読有, *Nat. Chem.* **2014**, 6 (5), 429-434, DOI:10.1038/nchem.1916.

② Maeda, K.; Wakasone, S.; Shimomura, K.; Ikai, T.; Kanoh, S., Helical polymer brushes with a preferred-handed helix-sense triggered by a terminal optically active group in the pendant, 査読有, *Chem. Commun.* **2012**, 48 (27), 3342-3344, DOI:10.1039/C2CC00024E.

[学会発表] (計 5件)

① 岸本玲奈、前田勝造、井改知幸、加納重義、主鎖にビフェニルクラウンエーテル部位を有する共役高分子の合成とコンホメーション制御、第62回高分子討論会、2013年9月11～13日、金沢大学

② 前田勝造、南川知哉、井改知幸、加納重義、側鎖にビフェニルクラウンエーテル部位を有するポリアセチレン誘導体へのらせん誘起とその記憶、第62回高分子学会年次大会、2013年5月29～31日、京都国際会館

③ 前田勝造、動的特性を有するらせん高分子のキラリティー制御と不斉増幅現象、第61回高分子討論会(招待講演)、2012年09月19～21日、名古屋工業大学

④ 前田勝造、持田博紹、井改知幸、加納重義、分子認識部位としてクラウンエーテルを有するポリ(ビフェニレンエチニレン)誘導体へのキラリティー誘起とその安定性、第61回高分子学会年次大会、2012年05月29～31日、パシフィコ横浜

⑤ 持田博紹、井上翔、前田勝造、井改知幸、加納重義、主鎖に分子認識部位としてクラウンエーテルを有するポリ(ビフェニレンエチニレン)誘導体の合成とキラリティー誘起、第42回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2011年11月6日、信州大学

[図書] (計 1件)

① 前田勝造、化学同人、合成らせん高分子、「CSJ」カレントレビュー第14号、『キラリテイ(キラル化学)―その起源から最新のキラル材料研究まで』第8章(日本化学会編)、2013、

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前田 勝造 (MAEDA, Katsuhiko)
金沢大学・理工研究域物質化学系・准教授
研究者番号：90303669

(2) 研究分担者

なし

研究者番号：

(3) 連携研究者

井改 知幸 (IKAI, Tomoyuki)
金沢大学・理工研究域物質化学系・助教
研究者番号：90402495