

令和 5 年 6 月 2 日現在

機関番号：13301
研究種目：若手研究
研究期間：2021～2022
課題番号：21K14671
研究課題名(和文) Development of Poly(diphenylacetylene) Based Novel 2D Chiral Materials with Controlled Nano-pattern
研究課題名(英文) Development of Poly(diphenylacetylene) Based Novel 2D Chiral Materials with Controlled Nano-pattern
研究代表者
DAS SANDIP (Sandip, Das)
金沢大学・ナノ生命科学研究所・特任助教
研究者番号：00873407
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：キラル高分子の秩序ある2次元結晶構造を固体基板上に構築するためには、らせん状高分子の構造解析を行うことが不可欠である。そこで、光学活性な置換基をアミド結合で結合させ、ヘリシティを記憶させたポリ(ジフェニルアセチレン)ポリマーのヘリカル構造を、高分解能原子間力顕微鏡(AFM)を用いて直接可視化しました。このPDPAsは、溶媒に触れることで高配向性熱分解グラファイト(HOPG)基板上で短距離の秩序ある2次元単分子膜に自己組織化し、そのらせんピッチと手まり(右巻きと左巻き)が分子分解能で初めて明らかにされた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において、世界で初めてポリジフェニルアセチレンの立体構造をAFMによって観察することができた。この結果は、キラル材料として有用なポリジフェニルアセチレンの分子設計に大いに役立つ。また、関連するポリジフェニルアセチレン誘導体の立体構造も明らかに出来たことから、その学術的意義は大変高い。また、本研究はAFM測定法の研究分野と高分子化学の研究分野との融合研究であり、学際的な観点からも意義は高い。

研究成果の概要(英文)：For the fabrication of ordered two dimensional (2D) crystal structure of chiral macromolecules on solid substrates through structural characterization of helical polymers are essential. To address the above issues, the helical structures of poly(diphenylacetylene)s (PDPAs) bearing optically active substituents linked through amide bonds and with a helicity memory have been visualised directly using high resolution atomic force microscopy (AFM). The PDPAs self-assembled into a short-range, ordered 2D monolayer on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) substrates upon exposure to solvent vapour, whose helical pitch and handedness (right- and left-handed) has been revealed for the first time with molecular resolution.

研究分野：高分子化学

キーワード：Helical Polymer Atomic Force Microscopy

1. 研究開始当初の背景

核酸やタンパク質など、天然に存在する生体高分子の多くは一方向巻きらせん構造を持っており、この構造が生体固有の機能に直結している。このようなヘリカル構造を持つ高分子の合成は、生物学的ならせん構造を模倣するだけでなく、新しい機能性キラル材料の開発にもつながるため、ここ数十年の間に大きな注目を集めるようになった。その中でもポリフェニルアセチレン(PPA)は、センシング、キラル分離など多用途があることから、最も多く研究されているヘリカルポリマーの一つである。

これまで、らせん状 PPA の精密合成の報告、および応用例は、ほとんどが溶液状態での研究に限られていた。一方、固体基板上的らせん状 PPA から形成される 2 次元キラル材料は、化学センシング、エナンチオ選択的触媒作用、キラル分子の生成・分離のための吸着剤などの分野への応用が期待され、大きな関心を集めている。しかし、この分野は比較的新しく、PPA の 2 次元キラル材料に関する報告はごくわずかしかない。例えば、八島らは、高配向性熱分解グラファイト (HOPG) 上にらせん状の PPA を 2 次元階層的に自己組織化することを初めて報告したが、この基板を用いる直接的な応用は報告されていない。[Yashima, et.al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006]。

最近、我々は、PPA よりも熱的・化学的に安定で非常に剛直な 共役ポリアセチレン：ポリジフェニルアセチレン (PDPA) という興味深いらせん状高分子を報告した。側鎖にカルボン酸を有する対称置換型 PDPA にキラルゲストを導入し、誘起されたらせん構造が、ゲスト分子を除去しても変化しない(記憶される)ことを明らかにしたものである。基板上に「ナノパターン」を制御した完全な 2 次元結晶構造を形成するためには、安定したらせん特性とポリマー鎖間の強い分子間相互作用が不可欠である。我々が報告した PDPAs は安定したらせん特性と高い剛性を持つため、2 次元結晶基板を形成する高分子として最適な候補となる。また、重合後の修飾技術によりフェニル基上の側鎖官能基を変化させることで、主鎖のらせん構造に影響を与えることなく、ポリマー鎖間の分子間相互作用を容易に調整することもできると期待される。しかし、PDPA は合成の難しさから、キラルポリマー/材料の分野で大きく実用化されるには至っていない。

2. 研究の目的

本研究では、以下の点について明らかにすることを目的としている：

- i) 電子求引性官能基を有するジフェニルアセチレンを効果的に重合するための理想的な触媒系の開発および高分子量の PDPA の合成
- ii) ナノパターンを精密に制御した完全な 2 次元結晶構造を固体基板上に形成できるか。キラル高分子が基板と強く相互作用し、固有のらせん構造を変化させるため、挑戦的な試みである。
- iii) 2 次元結晶構造のキラル特性の詳細な測定、特に AFM を用いた一分子直接観察の達成。
- iv) 特殊なヘリカルギャップを持つ 2 次元キラル材料を直接利用することで、酵素のキャビティ (図 2) のような活性部位として作用させることができるか、検討する。

3. 研究の方法

ジフェニルアセチレンは既報に従い合成した。重合はトルエン溶液に金属触媒と助触媒

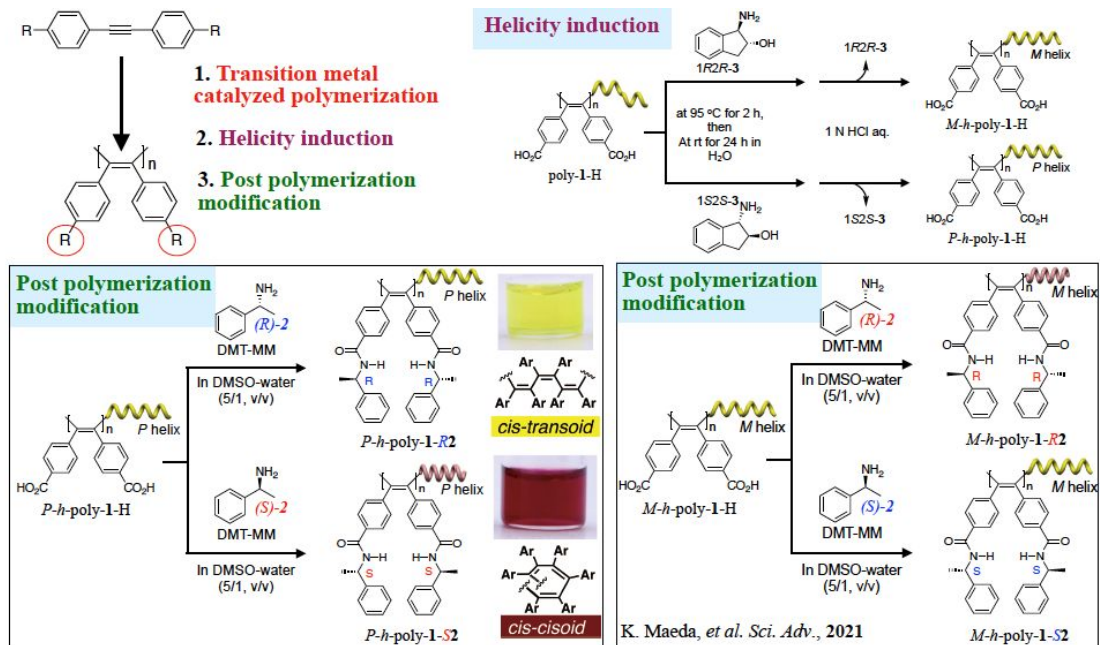


図1 らせん高分子の合成と溶媒極性による色変化

を加え、24時間攪拌して行った。得られたポリマーはメタノールに沈殿させ、メタノールで洗浄後、乾燥した。側鎖の修飾も既報に従い、加水分解 (poly-1-H)、らせん誘起 (*M*-or-*P*)-*h*-poly-1-H)、キラルアミンの縮合を行い、4種類の高分子を得た (*M*-or-*P*)-*h*-poly-1-(*S*or*R*2)。基板上における2次元結晶化は、ポリマーの希薄溶液をスピコートし、溶媒蒸気のもとアニールしてから乾燥させた。AFM測定はCypher (Oxford Instrument社)を用いて大気中で行った。

4. 研究成果

我々が開発した新しい重合触媒 ($WOC1_4$)を用いて重合を行ったところ、分子量5万の比較的長い高分子が得られた。キラル高分子の秩序ある2次元結晶構造を固体基板上に構築するためには、ヘリカル高分子の構造解析が不可欠である。そこで、光学活性な置換基をアミド結合で結合させ、らせん構造を記憶させたポリ(ジフェニルアセチレン)誘導体のCDおよびCPLを測定したところ、過去の報告と同様の光学特性を有することを

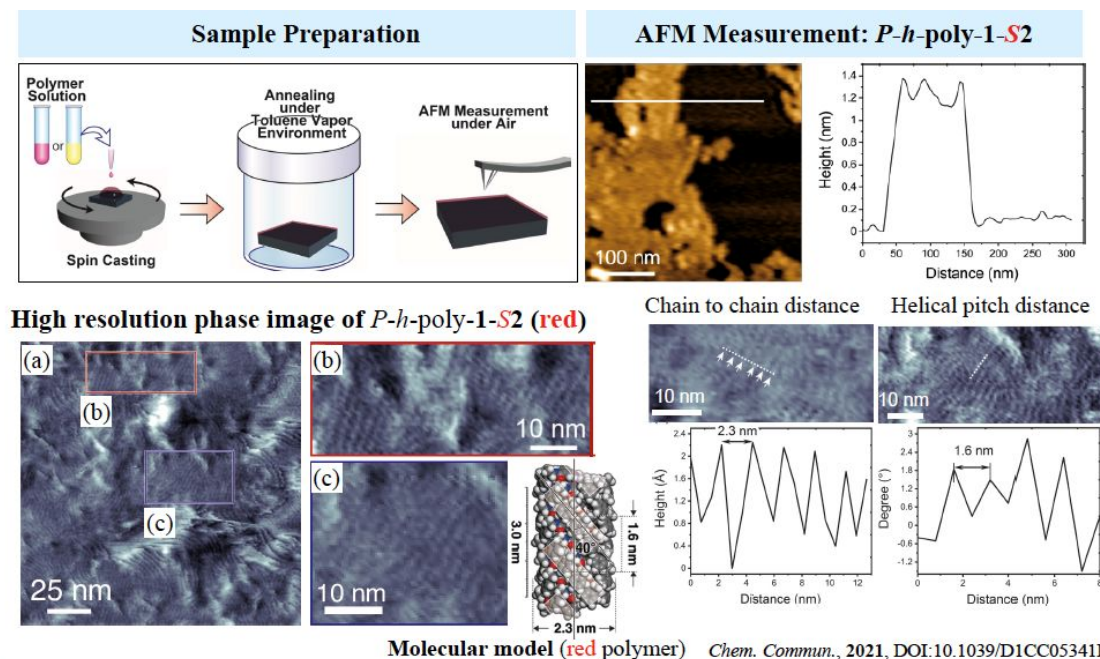


図2 赤色らせん高分子のAFM観察。AFMの分子像から左巻きであることが確認できた。

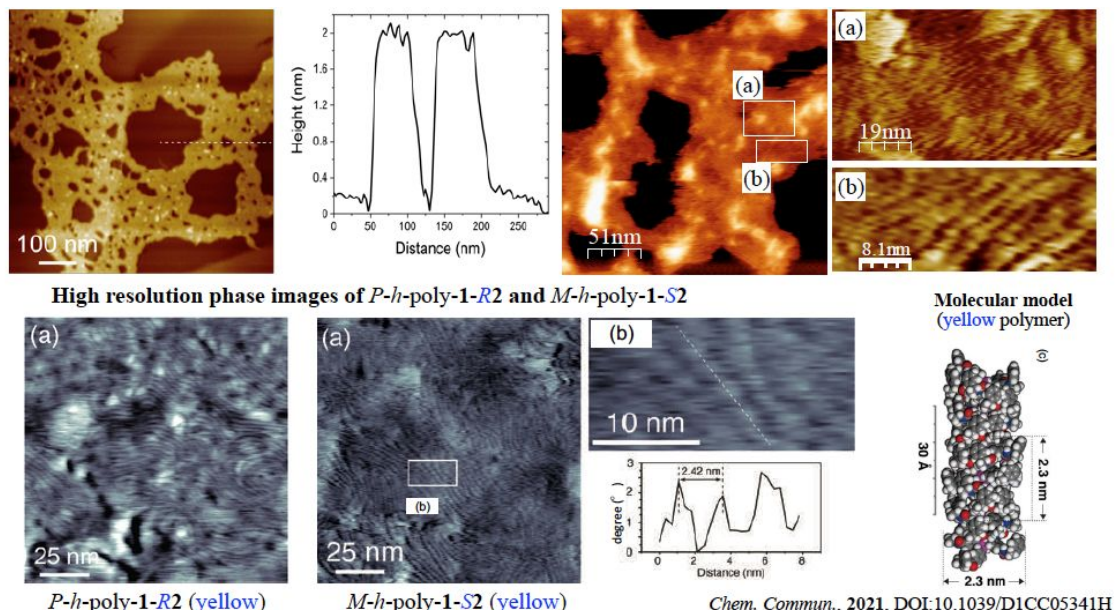


図3 黄色らせん高分子のAFM観察。AFMの分子像から巻き方向は確認できなかったが、らせんピッチは2.4 nmと、モデル計算のらせんピッチと一致した。

確認した。また、溶媒の極性によって、黄色から赤に溶液色が変化した。これは、らせんの巻き方向と側鎖の光学活性部位のジアステレオトピックな関係を反映した分子内水素結合の組替わりによる主鎖構造の変化が考えられているが、明確な証拠はこれまで得られていなかった。本研究ではこのPDPAのらせん構造、ピッチの変化による色変化を、初めて高分解能原子間力顕微鏡（AFM）を用いて直接可視化した。スピコートによりそれぞれの色のポリマーの薄膜を形成した後、溶媒蒸気により高配向性熱分解グラファイト（HOPG）基板上で短距離秩序の2次元単分子膜が自己組織的に得られた。大気化でAFM観察を行ったところ、そのらせんピッチと巻き方向（右巻きと左巻き）が分子分解能で初めて明らかにされた。図2に赤い溶液から作成したAFM像を示す。溶媒蒸気雰囲気下、アニールすることで一分子鎖の2次元結晶が基板上に形成した（図2右上）。配列したらせん高分子の表面を詳細に測定したところ、高分子鎖と分子内のらせんピッチが観察され、左巻きを形成していることが明らかになった。高分子鎖の間隔やらせんピッチの幅はモデル計算で得られた高分子鎖の太さ、らせんピッチとよく一致した。一方、分子内の水素結合を阻害する極性の高い溶媒を用いると、主鎖の構造が伸びて黄色に変化する。この溶液を用いて同様にAFM観察を行ったところ（図3）、2次元結晶は得られ高分子の配列やらせんピッチに由来する周期構造は得られたが、らせんの巻き方向に関する情報は得られなかった（図3右下）。これはモデル計算からも予想されたことだが、主鎖構造が伸びており、明確ならせん構造をトレース出来ていないことが原因として挙げられる。ただし、側鎖が形成するピッチはモデル計算と一致した。以上の結果をまとめ、ChemComm誌に論文を公開した。

本研究では、世界で初めてポリジフェニルアセチレンのらせん構造を可視化し、また、モデル計算と比較することで、主鎖のらせん構造の巻き方向を確定することが出来た。今後、より長い高分子を作成し、側鎖のナノパターン（～5 nm）を、用途に応じて精密に制御する予定である。最終的には、さまざまな精密重合や不斉触媒など、高度なキラル材料として応用していく。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yurtsever Ayhan, Das Sandip, Nishimura Tatsuya, Rodriguez Rafael, Hirose Daisuke, Miyata Kazuki, Sumino Ayumi, Fukuma Takeshi, Maeda Katsuhiro	4. 巻 57
2. 論文標題 Visualisation of helical structures of poly(diphenylacetylene)s bearing chiral amide pendants by atomic force microscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 12266 ~ 12269
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1CC05341H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Sandip Das, Ayhan Yurtsever, Tatsuya Nishimura, Rafael Rodriguez, Daisuke Hirose, Kazuki Miyata, Ayumi, Sumino, Takeshi Fukuma, Katsuhiro Maeda
2. 発表標題 Direct Visualisation of Helical Structures of Poly(diphenylacetylene)s Bearing Chiral Amide Pendants by High-Resolution Atomic Force Microscopy
3. 学会等名 MC2021 Hiroshima
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 PCT/JP2021/034658	発明者 Katsuhiro Maeda, Sandip Das	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、034658	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------