

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：50104

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750261

研究課題名（和文） π 共役らせん高分子を活用した新規キラルセンサー材料の開発研究課題名（英文） Fabrication of Novel Chiral Sensor Consisting of π -conjugated Helical Polymer

研究代表者

堺井 亮介（SAKAI RYOSUKE）

旭川工業高等専門学校・物質化学工学科・准教授

研究者番号：90507196

研究成果の概要（和文）：産学問わず大変重要なキラル分析に関して、今日強く求められている簡便かつ迅速な分析技術を確立するために、 π 共役ポリマーを活用した新規キラルセンサーの開発を検討した。本研究により、キラル化合物の添加により、そのキラリティーに依存して異なる色調変化を示す π 共役ポリマーの合成に成功した。また、ポリマー構造を調節することで、キラルセンシングにおける感度や選択性が調節できることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Development of novel chiral sensor consisting of π -conjugated polymer was investigated in this research in order to provide an innovative methodology for simple and quick detection of chirality. We achieved to fabricate various π -conjugated polymers that can show brilliant colorimetric response dependent on the chirality. The sensitivity and selectivity in the chiral recognition ability was clarified to be tunable with the molecular design of the employed conjugated polymer.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード： π 共役系ポリマー、キラル、比色分析、超分子化学、ホスト・ゲスト相互作用、ポリアセチレン

1. 研究開始当初の背景

我々の豊かな生活を支える物質や製品には多数のキラル（光学活性）物質が利用されている。医薬品をはじめ、食品添加物、農薬やエレクトロニクスなどの多岐にわたる産業、そして有機化学を初めとする学術分野において、キラル物質は幅広く取り扱われている。キラル物質を扱う上で最も重要なことは、キラリティー（絶対配置）およびその光学異性体純度（ee%）を識別することである。例えば、医薬品の場合、キラリティーの差により薬が毒にもなり得るためキラル分析が厳密化されており、その開発過程では膨大な

数のキラル分析が行われている。

現在、キラル分析にはキラルカラムを装着した液体クロマトグラフィーが一般に利用されるが、長時間に及ぶ分析時間や煩雑な試料調製などが問題視されている。キラル物質の重要性を勘案すると今後もさらに無数のキラル分析が行われることは明白であり、迅速かつ簡便なキラル分析を実現する革新的手法の開発が産学問わず幅広い領域で強く求められている。

このような背景のもと、それぞれの光学異性体に対して異なる色調や蛍光を示すキラルセンサーの開発が検討されている。例えば、

最近 Anslyn らは L-ヒスチジンに対して薄緑色、D 体には青色を示すキラル銅(II)錯体の合成に成功している。しかし、これは特定のヒスチジン濃度に限られており、それ以外の濃度領域では両者とも同一色となり識別不能となる。このように、課題の重要性から類似の検討は少なくないが、感度や選択性に課題を抱えており、実際の使用に適用できるものは未だ開発されていない。

2. 研究の目的

本研究では、 π 共役せんポリマーを活用し、キラル物質のキラリティーとその光学異性体純度を異なる色で示す高分子センサーを開発する。これまでポリマーベースのキラルセンサーはほとんど知られていないが、ポリマーを基盤とすることで多数のレセプター部位を側鎖に配列することが可能であり、より高い結合能が実現できる。さらに、主鎖骨格として π 共役ポリマーを採用することで、協同効果に由来する情報の増幅が期待できる。さらに、材料的要求を容易に満たすことが可能なポリマーを基盤としているため、実際のセンサー材料への応用についても利点がある。

3. 研究の方法

本研究では、 π 共役ポリマーの色調変化を基盤としたキラルセンサーを開発する。具体的には、キラルレセプター部位を導入した π 共役ポリマーを合成する。さらに、得られたポリマーのキラリティーを、紫外可視吸収スペクトル (UV-Vis) 測定により詳細に評価する。この際、特に感度やキラリ認識能に焦点を合わせ、得られた研究成果を基に再度分子設計し、センサーポリマーの最適化を行う。これら一連の検討を通して、キラリティーに対して異なる色調を示す π 共役ポリマーが新規なキラル分析用のセンサーとして適用できることを実験的に証明する。

4. 研究成果

キラリセンサーの基盤物質には、外部刺激により色調変化を示すポリジアセチレンやポリアセチレンを用いた。一例として、ここではポリジアセチレンからなるキラリセンサーについて記述する。

目的とするポリジアセチレンの合成は固相重合により行った。ジアセチレンモノマーのジクロロメタン溶液 (10 mg/mL) を暗所で自然乾燥し、白色固体を得た。この固体に 254 nm の紫外光を 10 分間照射することでポリジアセチレンを得た (図 1 参照)。得られたポリジアセチレンはその主鎖共役構造により紫色を呈していた。また、得られたポリジアセチレン固体は水および有機溶媒に不溶であり、目的とするセンサー材料への応用が十

分可能あることが示唆された。

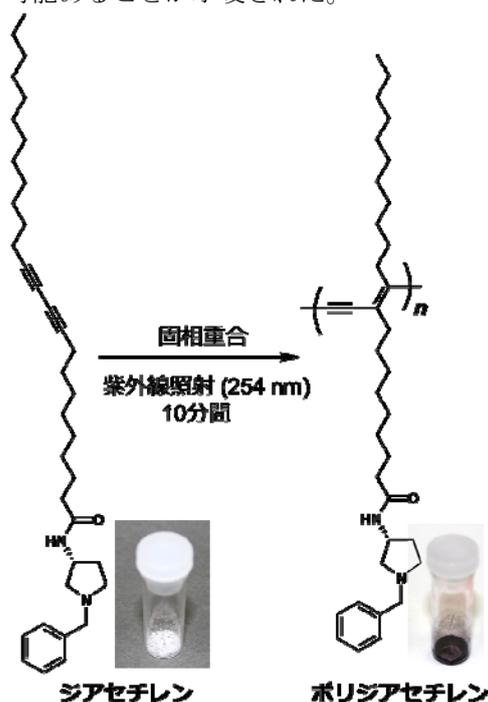


図 1. 紫外線照射 (254 nm) によるポリジアセチレンの固相合成。ポリジアセチレンは共役主鎖構造に由来した紫色を示す。

得られたポリジアセチレンのキラリセンシング能を評価するために、ポリジアセチレン固体 (10 mg) にマンデル酸のエタノール溶液 (2 mol/L, 1 mL) を加え、ポリマーの色調変化を評価した。D-マンデル酸を添加した場合、ポリマー固体の色調は瞬時に赤橙色へと変化した (図 2 参照)。一方、L-マンデル酸に対しては、赤色への色調変化が確認された。従って、このポリマーはマンデル酸のキラリティーを認識し、異なる色調変化を示すことが明らかとなった。すなわち、このポリジアセチレンを用いることでマンデル酸のキラリティーを色調から決定することが可能である。

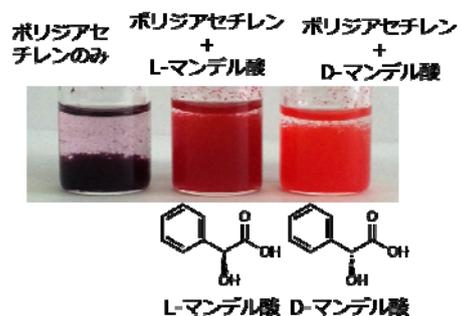


図 2. マンデル酸のキラリティーに依存したポリジアセチレンの色調変化 (左: ポリジアセチレンのみ、中: ポリジアセチレン + L-マンデル酸、右: ポリジアセチレン + D-マンデル酸)。

また、目視による色調変化とともに、紫外可視吸収スペクトルにおいても、明瞭なスペ

クトルの差が確認された。650 nm 付近の吸収に大きな変化が観察されたことから、この色調変化はポリマー主鎖の共役鎖長の変化に基づくことが明らかとなった。

さらに、当該ポリジアセチレンは、D 体と L 体の混合比に依存して異なる色調を示すことがわかった。従って、このポリジアセチレンの色調変化を利用することで、上述の様な定性的なキラル分析に加え、マンデル酸の光学純度についても定量的に評価できることが明らかとなった。

また、ポリジアセチレンのキラルセンシング能はマンデル酸に限定されるものではなく、様々なキラル物質に対しても適用可能である。例えば、ポリジアセチレンはジビパロイル酒石酸やカンファースルホン酸などに対しても明瞭な色調変化を示した。

さらに、ポリジアセチレンのみならず、キラルウレアレセプターを有するポリアセチレンもまた優れたキラルセンシング能を示した。上述のポリジアセチレンがカルボン酸のセンシングに有効であったのに対し、このポリアセチレンはカルボキシレートなどのキラルセンシングに有効であった。例えば、フェニルアラニンのテトラブチルアンモニウム塩の添加により、ポリアセチレンの黄色溶液は瞬時に色調変化を示した。L 体の場合は赤色、D 体では紫色であり、明確な差が確認された。以上の結果から、センサーポリマーの分子設計を調節することで、多種多様なキラル物質のセンシングが可能となることが明らかとなった。

以上のように、様々な分子設計を施した π 共役ポリマーを合成し、キラリティーに依存した色調変化を示すことを明らかにした。言い換えれば、これらのポリマーを利用することで、色調変化からキラリティーを簡便に識別可能であることを意味している。従って、本研究で目的としたキラルセンサーの開発に成功したと言える。また、本研究を通して、ポリマーの化学構造とキラル認識能の関係性を把握することができた。これらの知見は、さらなるキラルセンサーの開発にとっても非常に有用である。今後も本研究を継続し、キラルセンサー材料への応用を図る。

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 10 件)

- ① C. Zhang, F. Liu, Y. Li, X. Shen, X. Xu, R. Sakai, T. Satoh, T. Kakuchi, Y. Okamoto "Influence of stereoregularity and linkage groups on chiral recognition of poly(phenylacetylene) derivatives bearing L-leucine ethyl ester pendants as chiral stationary phases for HPLC" *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 51, 2271-2278 (2013). 査読有 DOI: 10.1002/pola.26611
- ② R. Sakai, E. B. Barasa, N. Sakai, S.-i. Sato, T. Satoh, T. Kakuchi "Colorimetric Detection of Anions in Aqueous Solution Using Poly(phenylacetylene) with Sulfonamide Receptors Activated by Electron Withdrawing Group" *Macromolecules*, 45, 8221-8227 (2012). 査読有 DOI: 10.1021/ma301767g
- ③ T. Satoh, R. Ihara, D. Kawato, N. Nishikawa, D. Suemasa, Y. Kondo, K. Fuchise, R. Sakai, T. Kakuchi "Precise Synthesis of Clickable Poly(*n*-hexyl isocyanate)" *Macromolecules*, 45, 3677-3686 (2012). 査読有 DOI: 10.1021/ma300555v
- ④ R. Sakai, A. Nagai, Y. Tago, S.-i. Sato, Y. Nishimura, T. Arai, T. Satoh, T. Kakuchi "Fluorescence Turn-On Sensing of Anions Based on Disassembly Process of Urea-Functionalized Poly(phenylenebutadiynylene) Aggregates" *Macromolecules*, 45, 4122-4127 (2012). 査読有 DOI: 10.1021/ma300481j
- ⑤ H. Misaka, E. Tamura, K. Makiguchi, K. Kamoshida, R. Sakai, T. Satoh, T. Kakuchi "Synthesis of end-functionalized polyethers by phosphazene base-catalyzed ring-opening polymerization of 1,2-butylene oxide and glycidyl ether" *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 50, 1941-1952 (2012). 査読有 DOI: 10.1002/pola.25969
- ⑥ C. Zhang, X. Shen, R. Sakai, M. Gottschaldt, U. S. Schubert, S. Hirohara, M. Tanihara, S. Yano, M. Obata, N. Xiao, T. Satoh, T. Kakuchi "Syntheses of 3-arm and 4-arm star-branched polystyrene Ru(II) complexes by the click-to-chelate approach" *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 49, 746-753 (2011). 査読有 DOI: 10.1002/pola.24487
- ⑦ C. Zhang, F. Liu, Q. Geng, S. Zhang, X. Shen, R. Kakuchi, H. Misaka, T. Kakuchi, T. Satoh, R. Sakai "Synthesis of a novel one-handed helical poly(phenylacetylene) bearing poly(L-lactide) side chains" *Eur. Polym. J.*, 47, 1923-1930 (2011). 査読有 DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2011.07.003
- ⑧ T. Satoh, M. Tamaki, T. Taguchi, H. Misaka, T. H. Nguyen, R. Sakai, T. Kakuchi "Synthesis of novel hyperbranched polymer through cationic ring-opening multibranching polymerization of 2-hydroxymethyloxetane" *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 49, 2353-2365 (2011). 査読有 DOI: 10.1002/pola.24664
- ⑨ R. Sakai, N. Sakai, T. Satoh, W. Li, A. Zhang, T. Kakuchi "Strict size specificity in

colorimetric anion detection based on poly(phenylacetylene) receptor bearing second generation lysine dendrons" *Macromolecules*, 44, 4249-4257 (2011). 査読有 DOI: 10.1021/ma200710r

- ⑩ H. Misaka, R. Sakai, T. Satoh, T. Kakuchi "Synthesis of high molecular weight and end-functionalized poly(styrene oxide) by living ring-opening polymerization of styrene oxide using the alcohol/phosphazene base initiating system" *Macromolecules*, 44, 9099-9107 (2011). 査読有 DOI: 10.1021/ma202115w

[学会発表] (計 17 件)

- ① 堺井亮介 「共役高分子を活用した化学センサーの開発」 化学系学協会北海道支部 2013 年冬季研究発表会、2013 年 1 月 29 日～30 日、札幌
- ② 戸子台遙光・酒井直哉・梅田哲・津田勝幸・佐藤敏文・覚知豊次・堺井亮介 「スレオニン由来アミド基を有するポリ(フェニルアセチレン)によるキラルセンシング」第 47 回 (2012 年度) 高分子学会北海道支部研究発表会、2013 年 1 月 29 日、札幌
- ③ 菊地真依子・前谷枝保・梅田哲・津田勝幸・佐藤敏文・覚知豊次・堺井亮介 「グアニジニウム基を有するポリジアセチレンのアニオン検出能の評価」第 47 回 (2012 年度) 高分子学会北海道支部研究発表会、2013 年 1 月 29 日、札幌
- ④ 前谷枝保、中村亮介、堺井亮介、梅田哲、津田勝幸、佐藤敏文、覚知豊次 「側鎖にアンモニウムカチオンを有するポリジアセチレンのアニオン検出能の評価」 第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 18 日～20 日、名古屋
- ⑤ 中村亮介、堺井亮介、梅田哲、青山陽子、津田勝幸、佐藤敏文、覚知豊次 「側鎖にキラルアミノ基を導入したポリジアセチレンによるカルボン酸のキラル識別能の評価」 第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 18 日～20 日、名古屋
- ⑥ 中村亮介、堺井亮介、梅田哲、津田勝幸、佐藤敏文、覚知豊次 「キラルアミノ基を導入したポリジアセチレンによるカルボン酸のキラル識別」日本化学会北海道支部 2012 年夏季研究発表会、2012 年 8 月 4 日、旭川
- ⑦ R. Sakai, A. Nagai, Y. Tago, S. Sato, T. Satoh, T. Kakuchi, "Synthesis of urea-functionalized poly(phenylenebutadiynylene) as a turn-on fluorescent probe for anion sensing", 243rd ACS National Meeting & Exposition, San Diego, CA, USA, March 25-29, 2012.
- ⑧ N. Sakai, R. Sakai, T. Satoh, T. Kakuchi, "Colorimetric anion detection by

urea-functionalized poly(phenylacetylene)s bearing L-amino acids as a pendant", 243rd ACS National Meeting & Exposition, San Diego, CA, USA, March 25-29, 2012..

- ⑨ 中村亮介、堺井亮介、梅田哲、青山陽子、津田勝幸、佐藤敏文、覚知豊次 「側鎖にキラルアミノ基を有するポリジアセチレンの合成とキラル識別能の評価」 第 46 回 (2011 年度) 高分子学会北海道支部研究発表会、2012 年 1 月 31 日、札幌
- ⑩ 前谷枝保、中村亮介、堺井亮介、梅田哲、津田勝幸、佐藤敏文、覚知豊次 「4 級アンモニウム基を有するポリジアセチレンのアニオン検出能の評価」 第 46 回 (2011 年度) 高分子学会北海道支部研究発表会、2012 年 1 月 31 日、札幌

[図書] (計 1 件)

- ① R. Sakai, T. Kakuchi "New Functional Polymers using Host-Guest Chemistry". *Functional Polymers by Post-Polymerization Modification*, ed. by Theato, P. and Klok, H. A., Wiley-VCH, 217-236 (2012).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堺井 亮介 (SAKAI RYOSUKE)
旭川工業高等専門学校・物質化学工学科・
准教授
研究者番号：90507196

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし