



動的-静的特性を有するらせん高分子の合成と機能発現

前田勝浩 Katsuhiko MAEDA 西村達也 Tatsuya NISHIMURA

らせん高分子には、らせんキラリティに由来するユニークな機能の発現が期待できる。ジフェニルアセチレン類の重合により合成されるポリ(ジフェニルアセチレン)類(PDPA)は、らせん構造を形成することが報告されていたが、そのらせん構造の詳細や特性および重合機構などは未解明のままであった。本稿では、PDPAのらせん構造の解明と機能発現および重合機構の解明を含むPDPAの合成法の開発に関する筆者らの研究について紹介する。

はじめに

らせん構造を有する高分子は、著しい不斉増幅現象、らせんの巻き方向の反転に基づくキラル反転、らせんピッチの変化に基づく伸縮など、ほかの汎用高分子には見られない特性を示すことが知られている。ポリ(フェニルアセチレン)類(PPA)(図1左)は、代表的な合成らせん高分子の1つであり、これまでに一方向巻きのらせん構造を有する様々なPPAが合成され、その興味深い構造や機能が解明されてきた¹⁾。

一方、すべての主鎖炭素にフェニル置換基を有するポリ(ジフェニルアセチレン)類(PDPA)(図1右)は、PPAよりも優れた化学的・熱的安定性を有しており、多くのPPAが発光特性を示さないのに対して、溶液中だけでなく固体状態においても優れた発光特性を

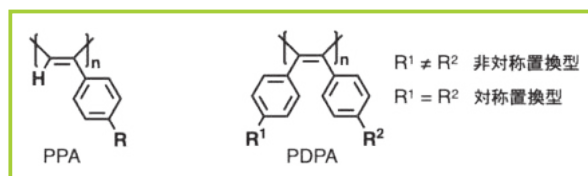


図1 PPA(左)とPDPA(右)の構造式

示すことが知られている²⁾。PPAと同様に、PDPAも剛直ならせん構造を形成することが報告されてはいるが、そのらせん構造の詳細だけでなく主鎖の1次構造(*cis/trans*立体規則性)に関しても未解明であった。また、PDPAは、タングステンなどの前周期遷移金属と共触媒からなる触媒系を用いたジフェニルアセチレン類(DPA)の重合によって合成できるが、その重合機構についても不明のままであった。

本稿では、PDPAのらせん構造の解明とその特性を活用した機能開発およびDPAの重合機構の解明を含むPDPAの合成法の開発について紹介する。

PDPAのらせん構造の解明とその特性を利用した機能開発

従来のPDPAのほとんどは、非対称置換型(図1)であるが、これらには位置規則性(頭-尾, 頭-頭, 尾-尾)が存在するため、NMR等による構造解析が複雑になる。そこで筆者らは、パラ位にヘプチルエステル基を有する対称置換型DPAを WCl_6 - Ph_4Sn 触媒で重合することにより、位置規則性を考慮する必要がない対称置換型PDPAを合成し、続くエステル基の加水分解により、側鎖にカルボキシ基を有するPDPA(poly-1)へと変換した(図2a)³⁾。Poly-1は、キラルアミン存在下、水中で加熱処理することにより、そのキラリティ

まえだ・かつひろ

金沢大学ナノ生命科学研究所 教授

〔経歴〕1998年名古屋大学大学院工学研究科博士課程修了, 博士(工学)。同年同大学助教, 2002年同大学講師, 07年同大学高等研究院特任講師, 08年金沢大学大学院自然科学研究科准教授, 15年同教授を経て, 17年より現職。〔専門〕高分子化学。〔趣味〕旅行, ドライブ。

E-mail: maeda@se.kanazawa-u.ac.jp



にしむら・たつや

金沢大学大学院自然科学研究科 准教授

〔経歴〕2004年名古屋大学大学院工学研究科応用化学専攻博士後期課程修了, 博士(工学)。05年日本学術振興会PD, 06年東京大学大学院工学系研究科助教, 16年より現職。〔専門〕高分子化学。〔趣味〕機械いじり。

E-mail: nishimura@se.kanazawa-u.ac.jp



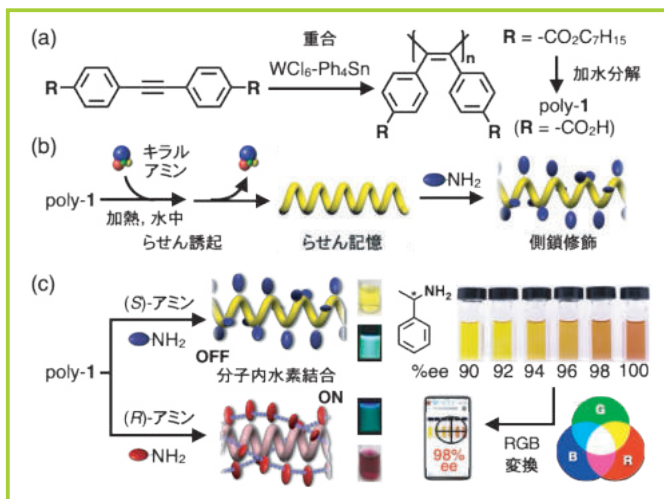


図2 (a) poly-1の合成。(b) poly-1へのらせん誘起・記憶，側鎖の化学修飾。(c) らせん状poly-1によるキラルアミンの比色キラル識別

に応答して一方向巻きのらせん構造を形成した（図2b）。また，誘起されたらせん構造は，キラルアミンを完全に除去した後も室温では安定に記憶として保持され，らせんキラリティのみに由来する明確な円偏光発光（CPL）を示した。さらに，室温での高分子反応によって，らせんの巻き方向を記憶として保持したまま側鎖に様々な置換基を導入することが可能であった。以上の結果は，PDPAが，側鎖フェニル基間の立体障害のため，室温では静的，高温では動的らせん高分子としての特性を有していることを示している。これらの特性を利用して，PDPAの1次構造（*cis*立体規則性）だけでなく2次構造（らせん反転障壁，らせんの巻き方向とその巻き方向過剰率）について，様々な分光学的測定結果と計算化学の両面から初めて明らかにすることができた³⁾。

一方向巻きのらせん構造を記憶として保持したpoly-1にキラル一級アミンを反応させ，アミド結合を介して側鎖に導入すると，側鎖アミド基間の分子内水素結合の違い（ON-OFF）によって主鎖がバネのように伸縮し，溶液色と蛍光強度が大きく変化することを見いだした（図2c）⁴⁾。この特長を活用すると，目視により様々な一級アミンのキラル識別が可能であった。また，溶媒の極性を最適化することにより，鏡像体過剰率（ee）のわずかな差（2%ee）でも色変化として識別し，RGB値への変換を介して，アミンのeeを特殊な分析装置を使用せずに高精度に決定できることも明らかになった。

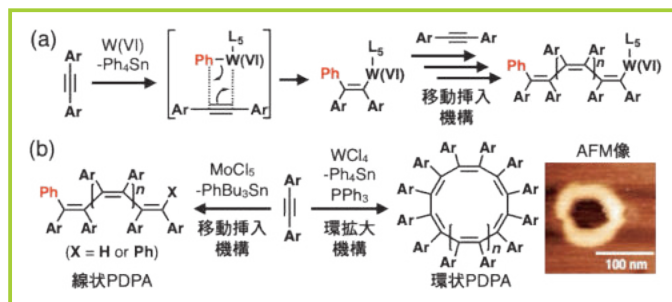


図3 (a) W(VI)-共触媒系によるDPAの重合機構。(b) W(IV)，Mo(V)-共触媒系によるDPAの重合機構

DPAの重合機構の解明とPDPAの合成法の開発

筆者らは，オリゴマーの質量分析等による詳細な解析から，W(VI)-共触媒系によるDPAの重合反応が，従来提唱されていた“メタセシス機構”ではなく“移動挿入機構”で進行することを明らかにした⁵⁾。これにより，重合機構の面からもPDPAの主鎖の1次構造が*cis*立体規則性であることが示唆された（図3a）。また，Ta(V)-共触媒系によるDPAの重合が，反応系内で発生した低原子価タンタル種とDPAから形成されるメタラシクロプロペン錯体を中間体として，環拡大機構で進行し，環状のPDPAが生成することを明らかにした⁶⁾。さらに，W(IV)-共触媒系とMo(V)-共触媒系によるエステル基などの官能基を有するDPAの重合によって，それぞれ環状と線状のPDPAを合成できることも明らかになった（図3b）⁷⁾。環状PDPAの形成は，重合機構の面からだけでなく，高配向性熱分解グラファイト上に塗布したポリマーを原子間力顕微鏡（AFM：WPIメンバーの浅川雅先生との共同研究）で詳細に観察することによって明確に確認された^{6,7)}。

おわりに

発光特性に加え，動的と静的の両方のらせん高分子の特性を有するPDPAには，従来のらせん高分子とは一線を画す新しい機能の発現が期待される。さらに，線状と環状のPDPAの両方を自在に合成できるようになったことから，そのモルフォロジーに基づく特異な機能発現にも大いに興味もたれる。

- 1) E. Yashima, K. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, 94, 2637.
- 2) Y.-J. Jin, G. Kwak, *Polym. Rev.* **2017**, 57, 175.
- 3) K. Maeda et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 7668.
- 4) K. Maeda et al., *Sci. Adv.* **2021**, 7, eabg5381.
- 5) M. Miyairi et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 14772.
- 6) S. Sueyoshi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 16136.
- 7) M. Miyairi et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, 62, e202302332.