

「分子複合系の構築と機能」
平成 10 年度採択研究代表者

藤木 道也

(日本電信電話(株)物性科学基礎研究所 主幹研究員)

「らせん協調ハイパー高分子の創製と構造・物性・機能の相関」

1. 研究実施の概要

適切な側鎖基の導入により誘起された光学活性らせん高分子は、左右どちらかに偏ったらせん構造を示す。しかしその光学活性の符号を正から負へ、またらせん構造を左から右に変換するには通常、側鎖基などの不斉中心を *m* から *l* に(あるいはその逆に)変換しなければならない。研究代表者らは、温度によりらせん巻き方向を右⇄左に可逆的にスイッチできる不思議な光学活性シリコン高分子(ポリシラン)を見いだした。本研究プロジェクトでは、らせん高分子の動的構造変化を用いた高次構造制御・増幅・高感度検出により、環境と人に優しいスイッチ/メモリ/センサー/分子認識機能を持つ高分子複合材料デバイスの実現と背後にあるサイエンスの解明を目指している。

今年度も前年度に引き続き、①高分子鎖内外部の微少な物理的・化学的刺激に応答して、可逆的・非可逆的に左右のらせん構造や正負の光学活性を簡便にスイッチ・メモリする手法の開拓、②光学不活性状態から「あぶりだし」のように瞬時に光学活性状態を発現する手法の開拓、③機能薄膜化と特性制御、④走査型プローブ顕微鏡による表面における分子構造の直接観察と静的・動的特性の制御、⑤光学活性ポリシランを用いたヒートモードコレステリック液晶特性発現と構造解明、⑥他の光学活性らせん高分子の創成と構造解析などについて進展が見られた。これらの知見は、外場による非線形的な分子構造変化や増幅・固定など従来にはない制御手法の提供など新しい学問・技術分野の創出につながり、また産業界には社会の変革を促す新しいキラル材料・デバイス・装置を提供できるものと期待している。将来パラダイムシフトを伴う科学技術の発展に貢献できると期待している。

2. 研究実施内容

(1) 分子キラリティ識別ポリシラン

アルキル(アルコキシフェニル)ポリシラン:*n*-hexyl- (*p*-*n*-propoxyphenyl) Si は、キラル低分子(アルコール、アミン)の共存下、稀薄溶液レベルではCD不活性であるが、貧溶媒の添加によりマイクロ凝集体(大きさ 2-3 ミクロン)自身によるCDスペクトルが現れた。キラル分子の構造情報(不斉炭素と水酸基の距離など)がポリシラン凝集体に転写・増幅され、CD符号・強度として読取りができた。さらにキラル低分子の光学純度をCD符号・強度から定量することができた。今後簡便な分子キラリティーセンシング法として発展が期待できる。

(2) 光学活性ポリシラン鎖の剛直性

側鎖基の異なるいくつかの光学活性ジアルキルポリシランについて、希薄溶液中での固有粘度と回転半径を分子量の関数として精密測定し、みみず鎖モデルに基づき、高分子鎖の剛直性を表わす持続長(q)を評価した。その結果、側鎖基の分岐位置によって、剛直高分子として知られるケブラーや2重らせん DNA よりも剛直なポリシラン($q=110\text{nm}$)から、ビニル高分子と大差ない屈曲性ポリシラン($q=2-3\text{nm}$)まで存在した。高分子鎖の剛直性は高分子の諸物性に重大な影響を与えるが、側鎖分岐構造の選択によってポリシラン物性を大幅に変化させることができ、得られた持続長よりポリシラン鎖の様々の物性が予測できるようになった。

(3) 光学活性ポリシラン鎖のらせん構造

ポリシラン鎖を1次元協同系と見なし、最近導いた改良イジングモデルに基づいて統一的に説明した。実験と理論の比較より、各シランモノマー単位の左右らせん状態の自由エネルギー差とらせん反転の自由エネルギーを決定した。特にキララー-アキララランダム共重合体に対しては、イジングモデルに基づく新理論を構築し、実験との比較に用いた。

(4) 光学活性らせんポリシラン鎖のゆらぎ

らせん高分子鎖の内部回転ポテンシャル関数およびらせん反転部での主鎖の折れ曲がり角度を見積もる方法を確立した。この方法を剛直性の異なる2種類のポリシランに適用して、内部回転ポテンシャルと折れ曲がり角度、さらにはポテンシャルから見積もられる内部回転角ゆらぎの大きさを評価した。その結果、剛直性ポリシランの僅かな屈曲性は内部回転角ゆらぎによって決まっているが、屈曲性ポリシランの持続長にはらせん反転による寄与が重要であった。また得られた内部回転ポテンシャルは、分子力学計算より得られた結果と半定量的に一致した。

(5) 剛直性ポリシラン溶液のリオトロピック液晶性

剛直性ポリシランの濃厚溶液のリオトロピック液晶性を発見した(東工大では同一ポリシランがサーモトロピック・スメクチック液晶性を発見)。このリオトロピック液晶系の等方-液晶(コレステリック)相境界濃度を分子量の関数として理論的に求め、希薄溶液から求めた持続長から計算した相境界濃度と比較した。高分子量領域で両者はよく一致したが、低分子量領域では理論値は実験値を過小評価し、末端基の効果をとり入れた理論を構築した。

(6) ポリシランのサーモトロピックコレステリック・スメクチックA液晶性

ポリ(n -デシル-(S)-2-メチルブチルシラン)(剛直棒状、非らせん反転)の分子量と分子量分布を精密制御することにより、70°C以上で TCh*液晶相が発現した。温度上昇とともに円偏光選択反射(透過)スペクトルが 500 から 1500nm まで連続的に変化した。van der Waals 斥力のみで液晶相が形成され、粘性が低いため、温度応答特性も1-2秒以内と従来の TCh*高分子に比べ3-4桁高速であった。この温度制御型波長可変円偏光フィルターは紫外光より長波長側の可視・近赤外光域で機能するため、長期反復使用が可能である。さらに $M_w=20-50000$ (分子長 $L=13-25\text{nm}$)、分子量分布 1.1 程度の狭分散試料では、層に対して分子長軸が垂直に配列したスメクチックA相の形成(合成高分子として初めての例)が確認された。分子主鎖軸がシア方向に直交するのが特徴である。電界発光機能や分子認識機能を有する剛直高分子を非接触で任意の方向に配向した薄膜

作製の要素技術として発展する可能性がある。

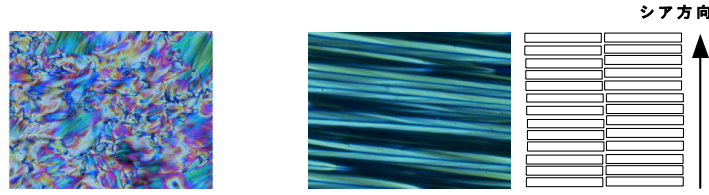


図1 剛直棒状らせんポリシランスメクチックA液晶相(フォーカルコニック)の偏光顕微鏡写真 (Mw = 20500、Mw/Mn=1.14、左からシア前、シア後 15 分後@120°C)。(主鎖軸はシア方向に直交、右のモデル図)

(7) 光学活性らせんポリシランの高解像度SPM観察

キャスト法や気液界面移し取り法によりSPM試料を作製し、非水溶性の光学活性ポリシランの観察を行った。タッピングAFMとSTMとの比較により、表面でのらせん高分子の吸着形態のみならず、吸着の強さが明らかになった。特に凝集構造中の二重らせん構造がSTMによって明瞭に画像化された。またタッピングAFM法により、HOPG上での多重らせん構造形成が明瞭に認められた。

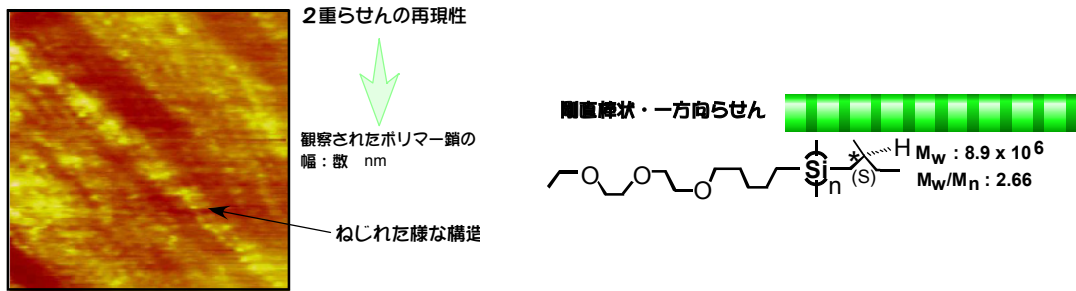


図2 らせん非反転剛直ポリシランの二重らせん構造(STM像)

(8) ラダーポリシラン

絶対構造既知の結晶粒を種結晶として、三環式ラダーオリゴシラン(溶液中光学不活性)を結晶成長させると、同一の絶対構造を持つ不斉結晶が収率90%以上で誘導で

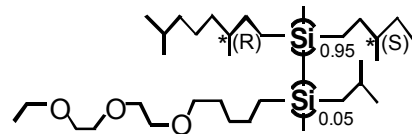
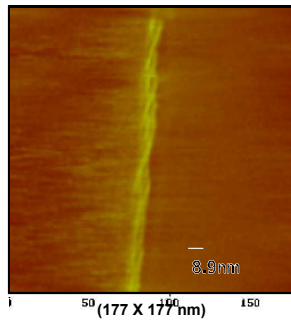


図3 らせん反転剛直ポリシランの多重らせん構造(タッピングAFM像)

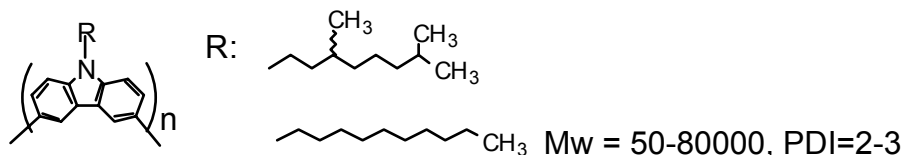
きた。最大3センチ程度の無色透明な結晶が得られた。その不斉結晶は 131°Cで光学不活性な結晶(空間群 C2/c)へ不可逆的に相転移した。四環ラダーポリシランの結晶構造は右らせんのケイ素骨格を有し、かつ光学活性な空間群の結晶であった。二環・六環では正の、三環・四環では負の円二色コットン効果を示した。光学活性アルキル基をケイ素上に導入し、ラダーオリゴシランのらせん構造が制御できた。

(9) らせん超分子

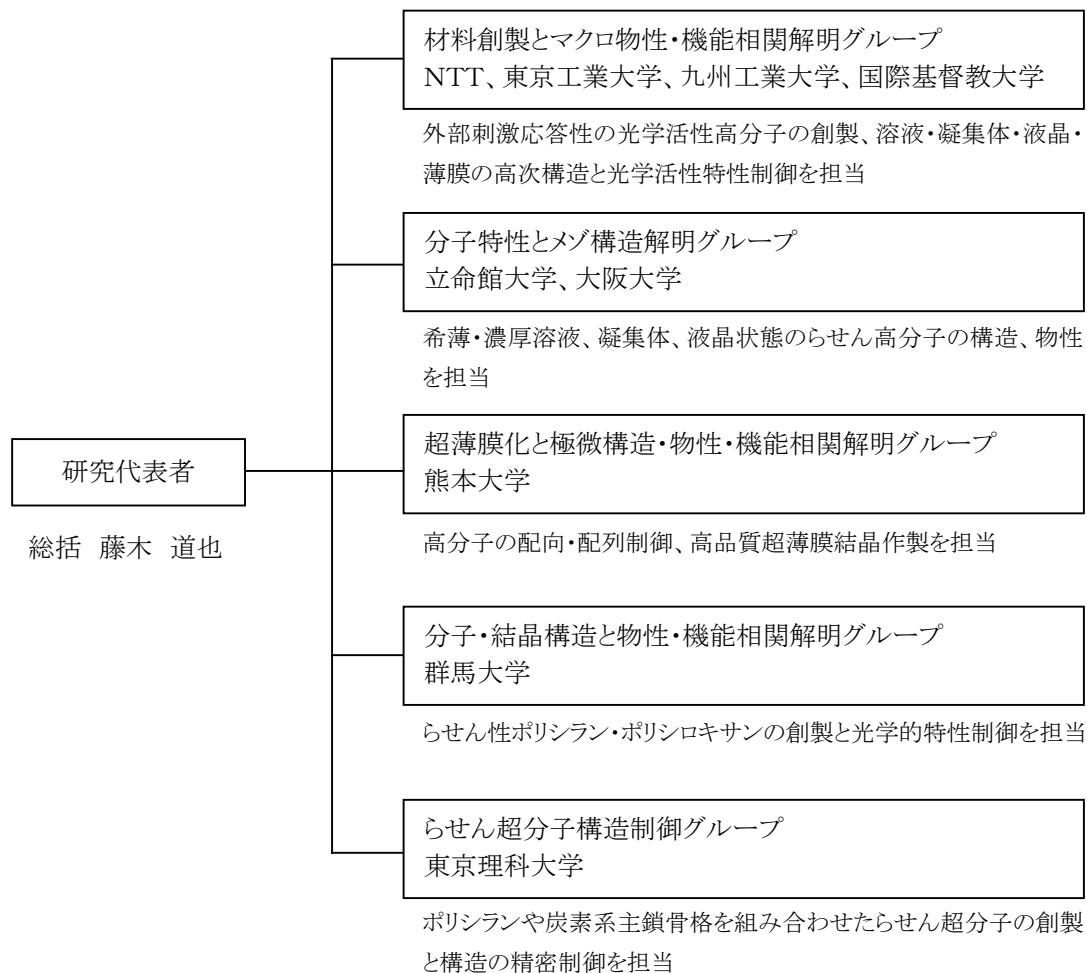
光学活性有機高分子鎖とポリシラン鎖とのブロック共重合体では、ポリシラン鎖に対するらせんが誘起可能である。マスクしたジシレンのアニオン重合法を用いてポリシランと、溶液中で安定な一方向らせん構造のポリ(トリフェニルメチルメタクリレート) (PTrMA) のブロック共重合体を合成した。温度可変CDスペクトル測定より、室温ではブロック共重合体中の PTrMA のみが一方向巻きのらせん構造をとり、低温では PTrMA らせんがポリシラン鎖にらせんを誘起し、ポリシラン鎖に基づく正のコットン効果が現れた。このらせん誘起は温度変化に対し可逆であり、固体状態でも観測された。自己集合過程におけるらせん状高次構造の構築により、新しいナノキラル物質として期待される。

(10) ポリカルバゾール

Ni(COD)/bpy を用いたジブromoカルバゾール縮合反応を改良し、高分子量ポリカルバゾール(分子量 5-8 万、従来は 2 千)の合成に成功した。今後電子材料として期待される。



3. 研究実施体制



3-1. 研究グループ名:材料創製とマクロ物性・機能相関解明グループ

氏名	所属	役職	担当する検討項目
藤木 道也	NTT	主幹研究員	グループリーダー らせん高分子材料の創製と構造・物性・機能相関
渡辺 順次	東京工業大学	教授	コグループリーダー 生体高分子・液晶高分子の構造・物性
古川 昌司	九州工業大学	教授	コグループリーダー 有機ポリシランの構造解析
ジュリアン・R・コウ	国際基督教大学	助教授	コグループリーダー ポリシラン高次構造制御

3-2. 研究グループ名:分子特性とメゾ構造解明グループ

氏名	所属	役職	担当する検討項目
寺本 明夫	立命館大学	客員教授	グループリーダー 分子特性解明
佐藤 尚弘	大阪大学	助教授	コグループリーダー メゾ構造解明

3-3. 研究グループ名:超薄膜化と極微構造・物性・機能相関解明グループ

氏名	所属	役職	担当する検討項目
国武 雅司	熊本大学 工学部	助教授	グループリーダー らせん高分子材料の超薄膜化と極微構造・物性・機能相関解明

3-4. 研究グループ名:分子・結晶構造と物性・機能相関解明グループ

氏名	所属	役職	担当する検討項目
松本 英之	群馬大学 工学部	教授	グループリーダー らせん構造ポリシラン及びポリシロキサン の創製と構造・物性・機能

3-5. 研究グループ名:らせん超分子構造制御グループ

氏名	所属	役職	担当する検討項目
三治 敬信	東京理科大学 理工学部	助手	グループリーダー

4. 研究成果の発表

(1) 論文発表

- Zhong-Biao Zhang and Michiya Fujiki, "Synthesis and Molecular Weight Dependent Optical Properties of Mono-alkoxy Substituted Polythiophenes", Polym. J., Vol. 33, pp 597-601 (2001).
- 藤木道也, "光学活性ジアルキルポリシランの創製と構造・物性・機能の相関" 有機合成化学協会誌, Vol.58, pp. 1178-1188 (2000).
- S. Uemura, M. Sakata, I. Taniguthi, M. Kunitake and C. Hirayama, "Novel "Wet Process" Technique Based on Electrochemical Replacement For the Preparation of Fullerene Epitaxial Adlayers" Langmuir, Vol. 17, pp. 5-7 (2001).
- Michiya Fujiki, Julian R. Koe, Hiroshi Nakashima, Masao Motonaga, Ken Terao, and Akio Teramoto, "Computing Handedness: Quantized and Superposed Switch and Dynamic Memory of Helical Polysilylene" J. Am. Chem. Soc. Vol. 123, pp 6253-6261 (2001).
- Michiya Fujiki, "Optically Active Polysilylenes: The State of the Art Chiroptical Polymers"

Macromol. Rapid Commun. Vol. 22, pp 539–563 (2001).

- 藤木道也、中島 寛、ジュリアン コウ、本永 雅郎，“スイッチする光学活性ポリシラン” JASCO レポート、Vol. 43(1), pp 22–26 (2001)
- Michiya Fujiki, “Experimental Tests of Parity Violation at Helical Polysilylene Level” Macromol. Rapid Commun. Vol. 22, pp. 669–674 (2001).
- Hiroshi Nakashima, Julian R. Koe, Kei-ichi Torimitsu, and Michiya Fujiki, “Transfer and Amplification of Chiral Molecular Information to Polysilylene Aggregates” J. Am. Chem. Soc. Vol. 123, pp 4847–4848 (2001).
- Zhong-Biao Zhang, Michiya Fujiki, Masao Motonaga, Hiroshi Nakashima, Kei-ichi Torimitsu, and Hongzhi Tang, “Chiroptical Properties of Poly(3,4-bis((S)-2-methyloctyl)thiophene)” Macromolecules, Vol. 35, pp. 941–944 (2002).
- Ken Terao, Yoshimi Terao, Akio Teramoto, Naotake Nakamura, Michiya Fujiki, and Takahiro Sato, “Temperature and Solvent Dependence of Stiffness of Poly(*n*-hexyl-[(*S*)-3-methylpentylsilylene]” Macromolecules, Vol. 34, pp 4519–4525 (2001).
- Zhong-Biao Zhang and Michiya Fujiki, “Synthesis and Molecular Weight Dependent Optical Properties of Mono-alkoxy Substituted Polythiophenes” Polym. J., Vol. 33, pp 597–601 (2001).
- Ken Terao, Yoshimi-Iwamoto Terao, Akio Teramoto, Naotake Nakamura, Michiya Fujiki, and Takahiro Sato, “**Conformational Transition in Poly(*n*-hexyl[(*S*)-3-methylpentylsilylene] in Dilute Solution: Temperature and Molecular-weight Dependence Detected by Circular Dichroism**” Macromolecules, Vol. 34, pp 6519–6525 (2001).
- 古川昌司、古賀勝、南野隆二、藤木道也，“対称及び非対称側鎖を持つ有機ポリシランの分子構造とパッキング”，信学技報 (Technical Report of IEICE) OME 2001-1, pp 1-6 (2001).
- 寺尾憲、寺尾良美、寺本明夫、中村尚武、寺川育世、夏目朋子、佐藤尚弘、藤木道也，“光学活性ポリシランの溶液中でのらせん構造”，信学技報 (Technical Report of IEICE) OME 2001-1, pp 7-12 (2001).
- 豊田誠治、藤木道也，“ポリシランの主鎖欠陥構造と紫外・可視発光相関”，信学技報 (Technical Report of IEICE) OME 2001-1, pp 19-24 (2001).
- 藤木道也、亀江宏幸、渡辺順次，“ポリシランコレステリック液晶による波長可変円偏光フィルター特性”，信学技報 (Technical Report of IEICE) OME 2001-1, pp 25-30 (2001).
- Akio Teramoto, Ken Terao, Yoshimi Terao, Naotake Nakamura, Takahiro Sato, and Michiya Fujiki, “**Interplay of the Main Chain, Chiral Side Chains, and Solvent in Polysilylenes: Poly((*R*)-3,7-dimethyloctyl-(*S*)-3-methylpentylsilylene)**” J. Am. Chem. Soc. Vol. 123, pp. 12303–12310 (2001).
- Akio Teramoto, “Cooperative conformational transitions in linear macromolecules undergoing chiral perturbations” Progress in Polymer Science, Vol.26, pp. 667–720 (2001)

- Michiya Fujiki, Masao Motonaga, Hong-Zhi Tang, Keiichi Torimitsu, Zhong-Biao Zhang, Julian R. Koe, Junji Watanabe, Ken Terao, Takahiro Sato, and Akio Teramoto, “A New Screw-Sense Switchable Polysilylene with Quantized and Superposed Helicities” Chem. Lett. pp. 1218-1219 (2001).
- Hongzhi Tang, Michiya Fujiki, Zhong-Biao Zhang, Keiichi Torimitsu, and Masao Motonaga, “Nearly Pure Blue Photoluminescent Poly[2,7-[9-[3,5-bis[3,5-bis(benzyloxy)-benzyloxy]benzyl]-9-(3,6-dioxaoctyl)]fluorene} in Film” Chem. Commun. pp. 2426-2427 (2001).
- Junji Watanabe, Hiroyuki Kamee, and Michiya Fujiki, “First Observation of Thermotropic Cholesteric Liquid Crystal in Helical Polysilane” Polym. J., Vol. 33, pp 495-497 (2001).
- Ken Terao, Yoshimi Terao, Akio Teramoto, Naotake Nakamura, Michiya Fujiki, and Takahiro Sato, “Temperature and Solvent Dependence of Stiffness of Poly[*n*-hexyl-[(*S*)-3-methylpentylsilylene]” Macromolecules, Vol. 34, pp 4519-4525 (2001).
- Tomoko Natsume, Lin Wu, Takahiro Sato, Ken Terao, Akio Teramoto, and Michiya Fujiki, “Chain-Stiffness and Lyotropic Liquid-Crystallinity of Polysilylene Bearing (*S*)-2-Methylbutyl and *n*-Decyl Substituents” Macromolecules, Vol. 34, pp 7899-7904 (2001).
- Takahiro Sato, Ken Terao, Akio Teramoto, and Michiya Fujiki, “**Conformational Fluctuations of Helical Poly(dialkylsilylene)s in Solution**” Macromolecules, Vol 35, pp. 2141-2148 (2002).
- Zhong-Biao Zhang, Michiya Fujiki, Hong-Zhi Tang, Masao Motonaga, and Keiichi Torimitsu, “The First High Molecular Weight Poly(*N*-alkyl-3,6-carbazole)s” Macromolecules, Vol. 35, pp 1988-1990 (2002).
- Hiroshi Nakashima and Michiya Fujiki, “Precise Control of Optical Properties and Global Conformations by Marked Substituent Effects in Poly(alkyl(alkoxyphenyl)silane) Homo- and Copolymers” Macromolecules, Vol. 34, pp 7558-7564 (2001).
- Zhong-Biao Zhang, Michiya Fujiki, Masao Motonaga, Hiroshi Nakashima, Kei-ichi Torimitsu, and Hongzhi Tang, “Chiroptical Properties of Poly(3,4-bis((*S*)-2-methyloctyl)thiophene)” Macromolecules, Vol. 35, pp.941-944 (2002).
- T. Sanji, K. Takase, and H. Sakurai, “Helical-sense programming through polysilane-poly(triphenylmethyl methacrylate) block copolymers” J. Am. Chem. Soc. Vol. 123, pp. 12690-12691(2001).
- J. R. Koe, M. Fujiki, H. Nakashima, M. Motonaga, “Helical Diarylpolysilanes: Effects of Higher Order Structure on Optical Activity”, I. Khan ed. ” ACS Advance in Chemistry Series, US (2002 March, ISBN 0-8412-3728-X).

(2) 特許出願

H13 年度特許出願件数: 6件 (CREST研究期間累積件数: 17件)