

「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

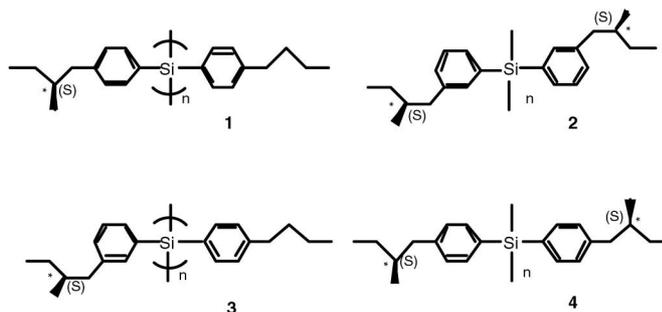
適切な側鎖基の導入により誘起された光学活性らせん高分子は、左右どちらかに偏ったらせん構造に示す。しかしその光学活性の符号を正から負へ、またらせん構造を左から右に変換するには通常、側鎖基などの不斉中心を*d*- から*l*-に(あるいはその逆に)変換しなければならない。最近私たちは、温度によりらせん巻き方向を右 左に可逆的にスイッチできる不思議な光学活性シリコン高分子(ポリシラン)を見いだした。本研究プロジェクトでは、らせん高分子の動的構造変化を用いた高次構造制御・増幅・高感度検出により、環境と人に優しいスイッチ/メモリ/センサー/分子認識機能を持つ高分子複合材料デバイスの実現と背後にあるサイエ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

今期は、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、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、機能薄膜化と特性制御、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、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、固体中におけるポリシラン固体のパッキング解析、他の光学活性らせん高分子の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。

2. 研究実施内容

(1) キラルアルキル置換数によるらせん巻き性変換

m-、*p*-位に(S)-2-メチルブチル基または*p*-位に*n*-ブチル基を有する4種類のジア



リルポリシランを合成し、その円二色 (CD) スペクトル特性を比較した。その結果、主鎖Si当たり 1 個のキラル基を持つ 1, 3 は、正のCD信号を与えるらせん巻き性になるのに対し、2 個を持つ 2, 4 は逆に負CD信号を与えるらせん巻き性をとる。すなわち側鎖のキラリティを変換することなく、キラル置換基の数のみでらせん巻き性を制御することに成功した。

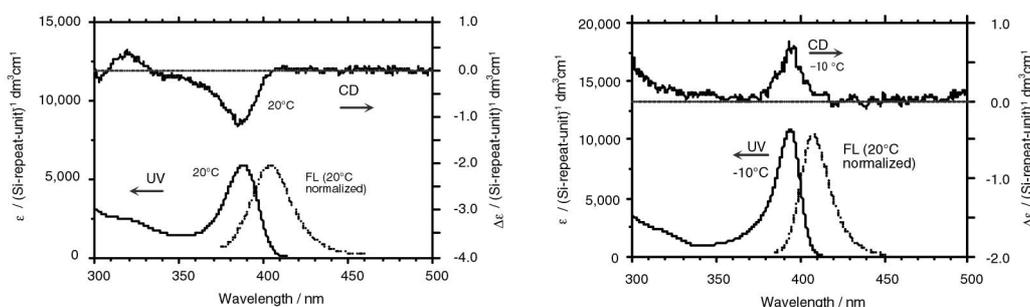


図 1 . ポリシラン 1 (左) とポリシラン 2 (右) の紫外・CD・蛍光スペクトル特性 (THF 中)

(2) キラルアルキル置換分率制御による温度誘起CDスペクトルスイッチ^[23]

光学不活性ポリ{ビス(p-n-ブチルフェニル)シラン}と 2 を 8 : 2 と最適化したランダムコポリマーにおいて、右らせん ← 左らせん転移によるCDスペクトルの反転特性が -10 で発現した (図 2)。

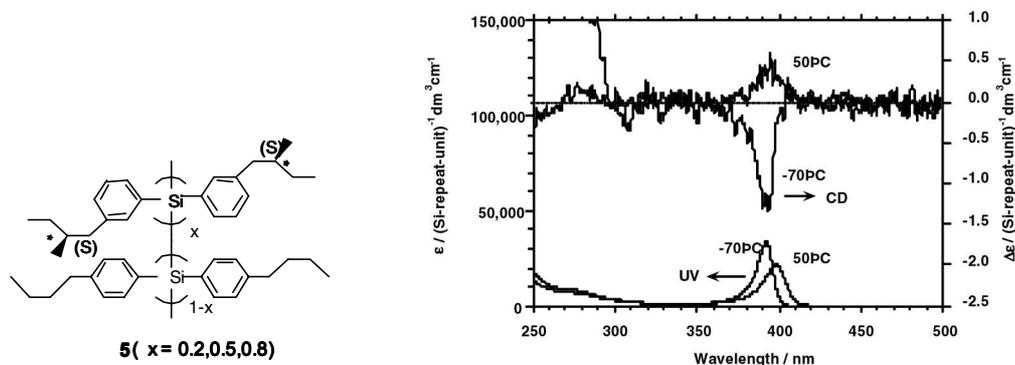


図 2 . ポリシラン 5 (x=0.2) の紫外・CD スペクトル特性 (-70 ならびに 20、イソオクタン中)

(3) 側鎖基キラリティの最適化によるらせん → らせん転移温度の制御

光学活性 (S)-3,7-ジメチルオクチル基 (光学純度 96%) とイソペンチル基を有するポリシラン (S-1) は、らせん → らせん転移に基づく CD スペクトルの反転が 20 で起きる (図 3 左)。一方、(S)-3,7-ジメチルオクチル基とイソブチル基を有するポリシラン (S-2) はそのような転移を示さない。しかしながらコポリマー化によって、転移温度を -70 から +80 と広範囲に制御することに成功した。

その際、モノマーが同一キラリティー (S-1/S-2) の場合には転移温度が非線形的に低下し、モノマーが逆のキラリティー (S-1/R-2) の場合には、転移温度が非線形的に上昇した (図3右)。

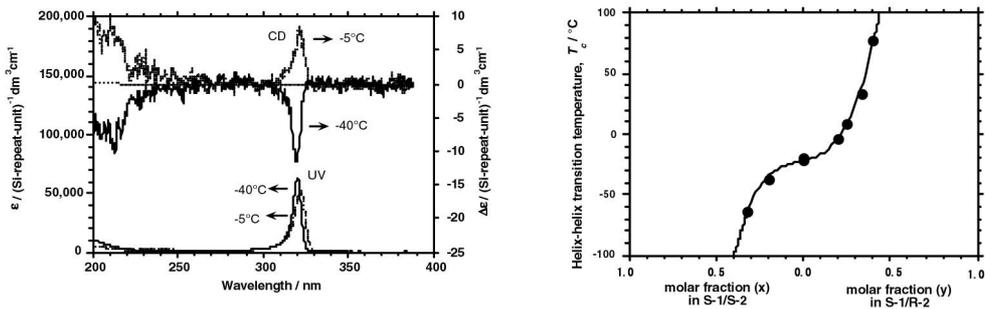
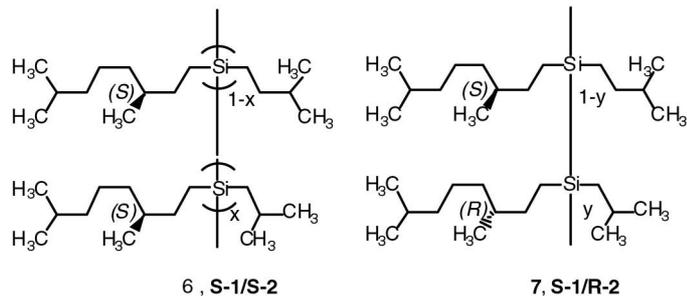


図3 . (左)ジアルキルポリシランS-1の紫外・CDスペクトル特性 (イソオクタン溶媒中、-5 と -40)と(右)コポリマー S-1/S-2、S-1/R-2のらせん-らせん転移温度と組成の関係。

(4) 側鎖キラリティーと溶媒の選択によるらせん-らせん転移温度の制御

上記3におけるコポリマーの知見をもとに、異なる側鎖キラリティーを持つポリシランホモポリマー(8)と同じ側鎖キラリティーを持つポリシランホモポリマー(9)を創製した。その結果8はイソオクタン中、0 かららせん-らせん転移を起こすが、溶媒の形状(分岐度)の選択により、転移温度を-23 から+10 まで制御できることを見いだした(図4)。一方、9は-80 から80 の温度範囲ではそのようならせん-らせん転移を示さなかった。

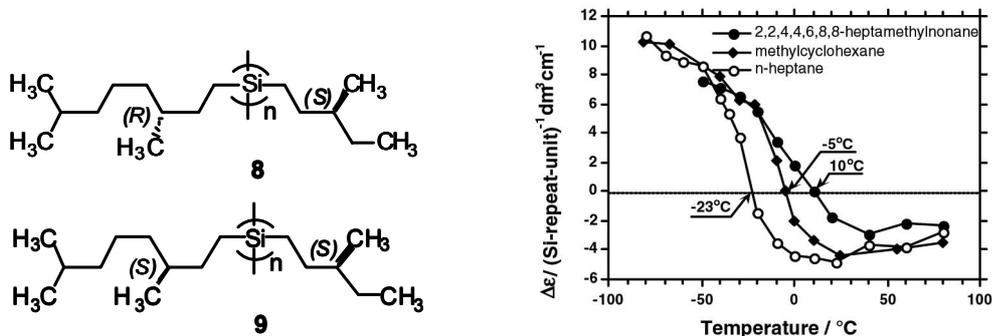


図4 . ポリシラン 8 のらせん-らせん転移温度の溶媒依存性。

- (5) 貧溶媒・良溶媒の添加順序とその比率の制御による光学活性スイッチ・メモリ溶媒効果による光学活性スイッチ・メモリ機能の発現と基本特性把握のため、ポリ(n-ヘキシル-p(S)-2-メチルブトキシフェニルシラン) (10) を創製し、ポリシラン溶液特性を調べた。その結果、キラル基があるにもかかわらず、10の分子分散THF(良溶媒)中ではCDシグナルを全く示さなかった。しかしその溶液にメタノール(貧溶媒)を室温で添加し凝集体を形成させると、分裂型のCDスペクトルを与えた。その分裂パターンは、メタノールとTHF溶液の添加順序によって完全に逆転した(図5)。メタノール/THFの比率を最適化することにより、温度刺激による可逆的なスイッチ機能や非可逆的な光学活性メモリ機能が発現した。

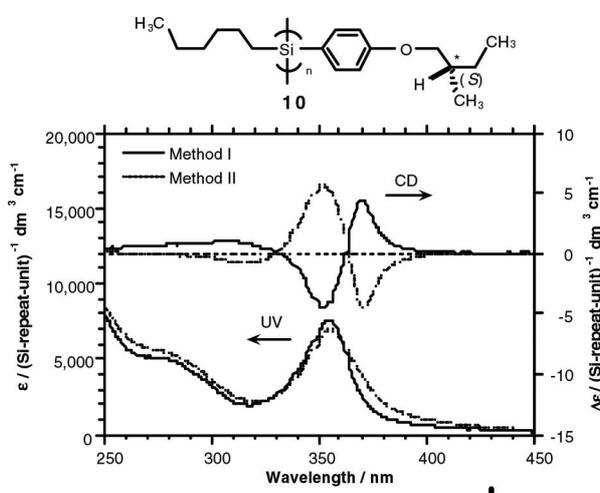
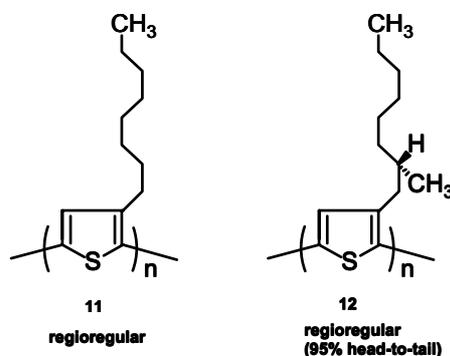


図5 . ポリシラン10凝集体の紫外・CDスペクトル特性(方法1:メタノール(45%)を10のTHF溶液(55%)に添加(実線)、方法2:10のTHF溶液(55%)をメタノール(45%)に添加(点線))

- (6) 二種類の高分子混合による光学活性反転制御

凝集体状態における光学活性スイッチ・メモリ機能発現とその基本特性を把握するため、アキラル側鎖ポリチオフェン(11)とキラル側鎖ポリチオフェン(12)凝集体の分散溶液CDスペクトル特性を調べた。11、12ともにクロロホルム中(良溶媒)ではCDシグナルを全く示さなかった。しかしその単独あるいは混合溶液にn-オクタノール(貧溶媒)を室温



にて添加し凝集体を形成させると、分裂型CDスペクトルを与えた。しかしながらその分裂パターンは11/12の混合比のみで決定され、12単独凝集体と

11/12=60/40混合凝集体では全く逆のCDスペクトルを示した(図6左)。11/12=20/80組成でCDスペクトルが消失した。恐らく11/12混合薄膜系にもこの知見は適用でき、将来、記録媒体としての応用が期待できる。

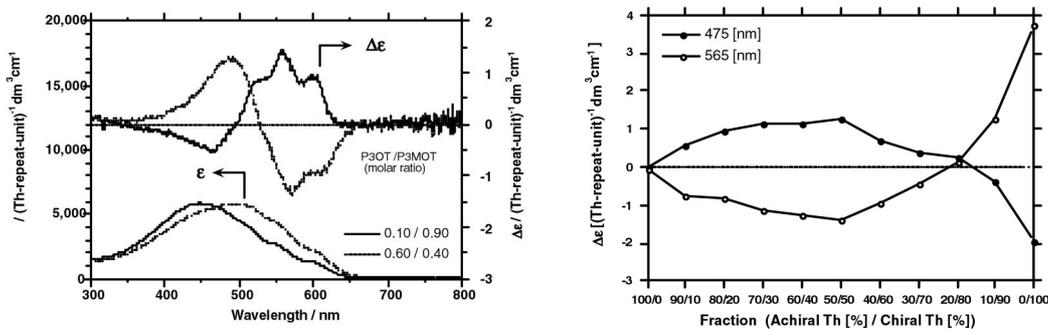
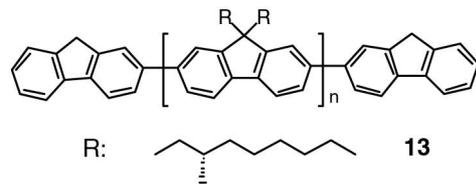


図6.(左)ポリチオフェン11/12=10/90, 60/40共凝集体の紫外可視・CDスペクトル特性と(右)CDスペクトル強度とポリチオフェン11/12共凝集体の組成の関係。

(7) 加熱急冷による光学活性反転増幅制御 - 光書込み・光読出し記録薄膜材料の可能性

実用的な見地から高密度記録が期待される近紫外吸収を有する光学活性記録薄膜材料の可能性とその基本特性を把握するため、キラル側鎖ポリフルオレン(13)を創製し、そのスピンコート膜のCDを日本分光J-725分光器を、円偏光発光(CPPL)は日本分光CPL-200分光器を用いて分光特性を調べた。その結果、スピンコートしたままのas deposit薄膜は、極めて弱いCDならびにCPPLしか示さないものの、一度200℃に加熱し0℃に1秒以内に急冷した膜では、CDスペクトル分裂パターンの反転とともにその強度が二桁近く増大した。また420nmにモノメリックおよび520nmにエキシマーに由来するPLと極めて大きなCPPLが観測された。

加熱冷却前後でCDならびにCPPLの信号強度変化は最大2°に達し、通常的光磁気記録方式(光カー効果)の変化分0.15°に



比べ、約一桁大きな特性が得られた。ポリフルオレンは光や熱、化学的試薬に対して極めて安定な高分子である。この結果から、次世代の紫GaNレーザー(波長380 - 410 nm)を用いたヒートモードによる書き込み、そしてCD・CPPL・PL強度をフォトンモードで読み出す高速かつ長寿命のWrite Once Read Many(WORM)オール光記録材料として適用可能である。

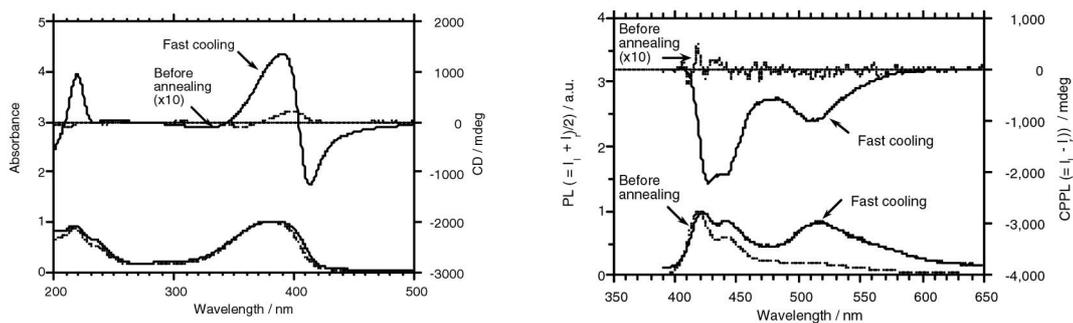


図7 . ポリフルオレン13スピンコート薄膜の（左）紫外可視・CDスペクトル特性と（右）蛍光・円偏光発光（CPPL）スペクトル特性（点線：as depositスピンコート膜、実線：200 ℃に加熱後、0 ℃に1秒以内に急冷した膜）。

(8) 分子量の精密制御によるサーモトロピックコレステリック (TCh*) 液晶相の発現 - 可視・近赤外円偏光波長フィルターの可能性

剛直棒状ポリ(n-デシル(S)-2-メチルブチルシラン) (14) (非らせん反転) の分子量と分子量分布の精密制御により、70 ℃以上でTCh*液晶相を発現させることに成功した。温度上昇とともに円偏光選択反射(透過)スペクトルが500nmから1500nmまで連続的に変化し、温度応答特性(降温、昇温過程ともに)も数秒以内であるなど(定常状態には2-3分で達する)これまでのTCh*高分子の中では2-3桁高速であった。おそらく液晶相形成の駆動力が、極性基を一切含まない弱いvan der Waals分子間・分子内相互作用のみで決定されるためと思われる。現在ポリシランの実用上の障害となっているのは、紫外光に対する安定性のみである。熱的耐性は十分クリアされる。このTCh*方式による円偏光波長フィルター特性は、紫外光より長波長側の可視・近赤外光域に発現するため、使用上の問題はない。実用的な観点からは、将来、室温動作の高速電場応答特性が望まれることから、さらに分子構造の修飾と分子量の最適化が必要である。さらに分子量分布1.1の狭分散試料では、高分子としては極めて稀なスメクチック相の形成も確認された。

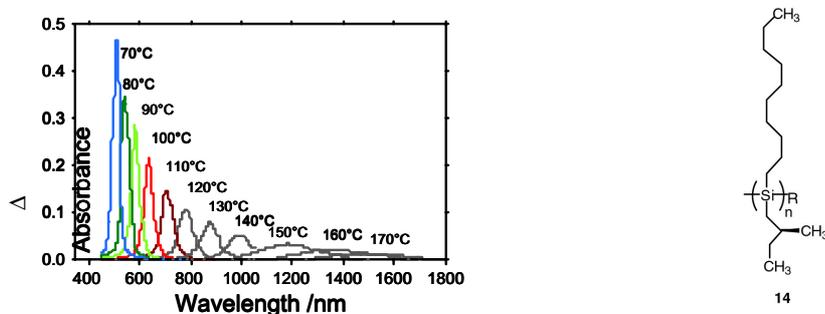
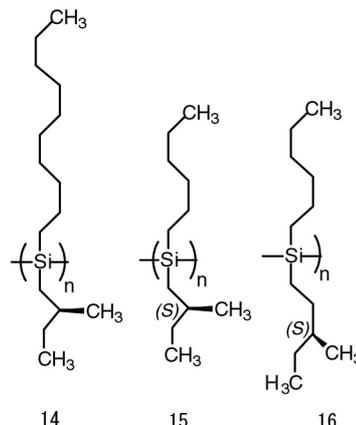


図8 . ポリシラン14薄膜のCDスペクトル特性の温度依存性 (Mw=11100, DPw=46, Mw/Mn=1.19)。

(9) 希薄溶液中におけるらせんポリシランの定量的な剛直性評価

キラルアルキル基を側鎖に持つ4種類の光学活性ポリシラン(8, 14 - 16)の剛直性を光散乱、沈降平衡、粘度測定により、回転半径と固有粘度を分子量の関数として決定した。さらにCDスペクトル強度を重合度と温度の関数として決定した。その結果、らせん反転8と非らせん反転14、15の剛直性にはさほど大きな違いは見られないが、いずれも持続長がイソオクタン中25で80 - 90nmと極めて長いことが明らかになった。この長さは2重らせんDNAの60nmよりも長く、1本鎖の高分子としては極めて



稀な本質的に剛直性の高いらせん高分子であると結論できた。一方、14、15と比較して側鎖基の不斉炭素が主鎖から一つ遠隔位置にある16では、持続長は約一桁小さく約6 nmであった。

(10) 有機ポリシランの分子構造とパッキング

ポリシラン薄膜の光電子機能を制御するには、固体中の高分子主鎖構造・側鎖構造を知る必要がある。主鎖・側鎖パッキング構造を種々仮定して求められたX線回折図と実測の粉末X線回折図を比較し、それらが一致するまでこの操作を数百回から数万回行う。このような方法によって、ポリジメチルシラン、ポリジエチルシラン、ポリジプロピルシラン、ポリジヘキシルシラン、ポリジオクチルシランなどの主鎖・側鎖パッキング構造を決定することができた。

(11) 高感度円偏光蛍光分光計を用いた希薄溶液中のらせん性高分子による円偏光蛍光検出

世界初の円偏光蛍光分光計の市販モデル(日本分光CPL-200)を用いることにより、キラル分子に由来する自然光励起における円偏光発光と未偏光発光の同時測定が可能となった。CD分光法はキラル分子の基底状態に関する情報が得られるのに対して、CPPL分光法はキラル分子の励起状態に関する情報が得られる。光学活性ポリフルオレン13を用いた主鎖らせん性に基づく希薄溶液中でのCPPL測定と数値処理により、感度は0.1mdeg以上、また $g_{CPPL} = 2 \times (I_l - I_r) / (I_l + I_r)$ で定義されるCPPL非対称性因子は 10^5 から 10^6 以上の感度を有していることを確認した。この値は同社のCD分光器と同程度であり、アクセサリも共通で使用できる。クライオスタットを用いた測定例を図10に示す。-80におけるCPPLの符号は負であり、長波長側のCDの符号と同一であり、長波長側に位置するらせん基底状態と励起状態の優先的な巻き性は同一であることが示される。しかし $g_{CD} = 2 \times (\epsilon_l - \epsilon_r) / (\epsilon_l + \epsilon_r)$ で定義されるCD非対称性因子と g_{CPPL} の絶対値を比較すると、後

者が前者より約30%小さな値を示すことから、基底状態と励起状態では左右らせん構造の偏りに少し差異があることが示唆される。

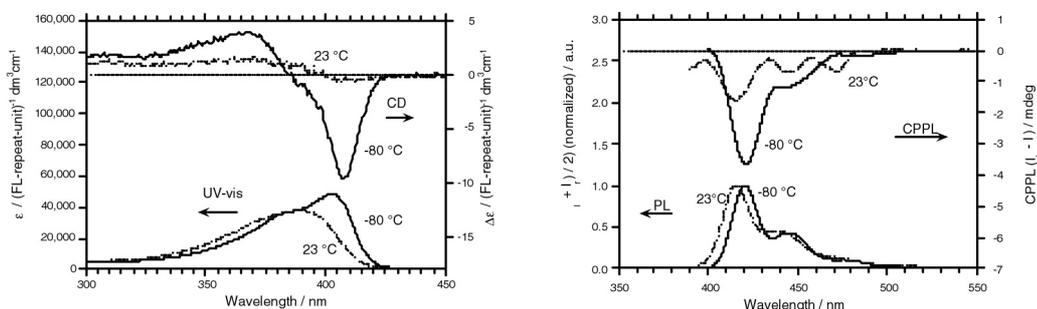


図10. THF希薄溶液中のポリフルオレン13の(左)紫外可視・CDスペクトルと(右)蛍光・円偏光発光(CPPL)スペクトル特性(どちらも点線:23℃、実線:-80℃)。

(12) ポリペプチドのらせん反転機構の解明

狂牛病、ヒトクロイツフェルトヤコブ病、アルツハイマー病は、タンパク分子の α -らせん構造が β -シート構造への相転移が原因で発病するとされている。タンパクに類似したポリ(β -フェニルプロピル-L-アスパルテート)のらせん構造が溶液中、固体膜中で温度上昇により右巻きから左巻きへ転移する現象はすでに知られていた。今回IR二色比、複屈折性、計算機実験などにより、転移現象は分子長軸方向の配向を維持したまま一次元ジッパー状に起こるが、側鎖基配向は転移前後で著しく変化し、左巻きらせんでは、許容される側鎖構造の数が増大していることを明らかにした。すなわち、らせん転移現象は左右らせん構造の側鎖基由来のエントロピー項に支配されている。

(13) その他のらせん高分子

溶液中において剛直性のらせん構造をとる1-ナイロンであるポリイソシアネートや水中で三重剛直らせん構造をとる天然多糖高分子シゾフィランの主鎖・側鎖基、マトリックス溶媒との相互作用の理解に大きな進展が見られた。

3. 主な研究成果の発表(論文発表)

国武雅司

“吸着自己組織化 吸着を利用した有機分子の二次元配列制御”

・日本油化学会誌 第49巻、1225-1232(2000)

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(12), 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, 17, 5-7(2000)
- 国武 雅司、田下英治、大平昭博、上村忍、坂田眞砂代、平山忠一
- “ ウエットプロセスを用いて作成された高配向吸着分子膜電位による吸着の熱力学的・速度論的制御 ”
- ・ 表面, 第38巻, 474-481(2000)
- 藤木 道也、Julian Koe、中島 寛、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. 23(1), 22-26(2001)
- Hiroshi Nakashima, Julian R.Koe, Keiichi Torimitsu, Michiya Fujiki
- “ Transfer and Amplification of Chiral Molecular Information to Polysilylene Aggregates ”
- ・ J. Am. Chem. Soc. Vol. 123. 4877-4848(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 ”
- ・ 電子情報通信学会技術研究報告OME2001-3(2001)
- 夏目朋子、佐藤尚弘、中島寛、藤木道也、Julian Koe
- “ 光学活性なアルコキシフェニル基を有するポリシランの相分離誘起円二色性について ”
- ・ Jasco Report Vol. 23(1), 40-43(2001)
- 蘆田裕一、佐藤尚弘、森野一英、前田勝浩、八島栄次、岡本佳男
- “ らせん記憶高分子ポリ((4 - カルボキシフェニル) アセチレン) のジメチルスルホキシド中での分子形態 ”
- ・ Jasco Report Vol. 23(1), 33-36(2001)
- Atsuyuki Ohshima, Takahiro Sato, Akio Teramoto
- “ Optically Labeled Dynamic Light Scattering for Ternary Solutions Containing Two Polymer Species ”
- ・ Macromolecules, Vol.26, 9769-9776(2001)
- A. Ohira, T. Ishizaki, M. Sakata, I. Taniguchi, C. Hirayama, M. Kunitake
- “ Formation of the ‘ nanotube ’ structure of b-cyclodextrin on Au(111) surfaces induced by potential controlled adsorption ”
- Coll. Surf. A : Physicochemistry and Engineering Aspects, Vol. 169, 27-33(2000)
- Julian R. Koe, Michiya Fujiki, Robert West, and Masao Motonaga
- “ Synthesis and Spectroscopic Characterisation of Heteroatom Polysilylenes : Poly(dialkoxysilylenes) and Evidence for Silicon sigma-oxygen n Mixing

Interaction ”

• Macromolecules Vol. 34, 706 -712(2001)

Julian Koe, Hiroshi Nakashima, Michiya Fujiki , Masao Motonaga

“ Cooperative Helical Order in Optically Active Poly(diarylsilylenes)”

Macromolecules Vol. 34, pp. 1082-1089(2001)