

「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

(奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 高分子創成科学講座 教授)

「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 $m$ 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。

今年度は、

- (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発
- (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の発現手法の開発
- (3) 機能性薄膜化と光学特性の制御
- (4) 走査型プローブ顕微鏡による表面上の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・スメクティック液晶特性発現と特性制御、構造解明
- (6) フッ化アルキルポリシランの剛直らせん転移とFイオン、ニトロ化合物高感度検出機能、
- (7) 分子キラリティ識別ポリシラン複合系
- (8) 新規QCMセンサーの設計
- (9) キラリティーに由来するマイクロ構造とマクロ構造相関を実験と理論による解明

など、

高分子の光学活性の増幅・反転、基板への固定化などに大きな進展が見られた。

ポリシラン等のらせん反転が温度などによって制御できることを示し、具体的な応用への可能性も言及できるようになった。今後さらに精緻な分子システム設計により、固体薄膜での成果が上がるかと期待できる。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) 分子キラリティ増幅法

#### (1-1) ジアルキルポリシラン共凝集体の光学活性制御

ジアルキル光学活性ポリシランとジアルキル光学不活性ポリシランとの混晶系を構築し、両者の分子量依存性、混合比依存性を調べた。その結果、光学活性ポリシランが数%程度で、光学活性ポリシラン100%に相当する顕著な光学活性増幅効果を見いだした。本知見を元に、光情報記録媒体構築への指針が得られた。(特許出願済み)

#### (1-2) キラル物質とジアルキルポリシラン共凝集体の光学活性制御

光学活性キラル物質と光学不活性ジアルキルポリシランの共凝集体系を構築した。その結果、種々のキラル物質を高感度に増幅転写でき、顕著な光学活性の発生と増幅効果を見いだした。本知見を元に、高感度不斉識別・分離センサーへの指針が得られた。(特許出願済み)

#### (1-3) フッ素アルキル基導入ポリシランの創成と

剛直棒状らせん構造を取るフッ素アルキル基導入ポリシランの合成に成功した。Fイオン、ニトロ基含有分子の高感度検出が可能であることを見いだした。(特許出願済み)

#### (1-4) ポリフルオレン- $\pi$ 共役高分子の光学活性制御

光学活性ポリフルオレンコポリマーを創製した。少量(5%)の不斉基で非常に大きな光学活性増幅効果を確認した。研究の過程において、直径500nmに達する円環状ポリフルオレン分子を見いだした。フラレン、炭素ナノチューブに続く第3のナノマテリアルとして、例えば、高密度光情報記録媒体、ナノ磁石、ナノ半導体としての用途が期待される。(特許出願済み)

#### (1-5) ポリシランサーモトロピック液晶の光学活性制御

らせん性ジアルキルポリシランの分子量制御・分子量分布の精密制御により、種々の液晶相を自在に制御できるようになった。配向制御、薄膜内の分子鎖配列制御、動的特性も明らかになり、数msecの光スイッチ素子への応用も見えてきた。(特許出願済み)

#### (1-6) ビス(アルコキシアルキルフェニル)ポリシラン凝集体・薄膜の光学活性増幅制御

ビス(アルコキシアルキルフェニル)ポリシランを新規に設計創製し、凝集体・薄膜、貧溶媒の添加効果を調べ、強いCDスペクトルが誘起された。

#### (1-7) 溶液中のらせん高分子のらせん形態と高次構造形成に関する基礎研究

光学活性ポリフルオレン、相分離誘起円二色性を呈するポリシラン誘導体、酸-塩基複合体形成に伴うポリアセチレン誘導体の円二色性誘起、およびポリスチレンからなるポリ

マクロモノマーの液晶性について特性解析を行い、分子キラリティ増幅・反転系を構築するうえで重要な設計指針が得られた。

## (2) 分子キラリティ反転増幅法

### (2-1) ポリカルバゾール-パイ共役高分子の光学活性制御

光学活性ポリカルバゾールの合成に成功し、らせん構造や円二色スペクトル特性の反転制御に成功した。電気伝導性や紫外・可視発光など、電子材料、光材料として有望である。(特許出願済み)

### (2-2) DNA-パイ共役高分子ナノコンポジット複合体

DNAとパイ共役高分子(ポリチオフェン、ポリカルバゾール)を含む生体-有機高分子のナノ複合化に成功した。特殊な配列を有するDNAが、パイ共役高分子によってらせん反転を起こすことを見だし、DNAの塩基配列を決定できることを見出した。(特許出願済み)

## (3) ポリシラン鎖の固定化

### (3-1) ポリシラン鎖末端基構造決定

ポリシラン鎖末端基がSi-H構造を取っていることを見出した。ポリシラン鎖末端部をガラスや金基板などの表面に直接固定する方法を見出した。上記に示す光機能積層薄膜構築を実現するのに欠かせない技術である。(特許出願済み)

### (3-2) 有機ポリシランの構造解析

ポリシラン真空蒸着膜の配向制御などに関し、ポリジメチルシランの配向性に関しては、蒸着時の真空度によっても大きく変化することを見出した。

## (4) ポリシロキサン-有機高分子複合膜

ポリシロキサンとアルキルアニリン誘導体を含む有機高分子のナノ複合化に成功し、極めて高い海洋生物付着忌避活性を見出した。(特許出願済み)

## (5) 円環状光学活性ポリフルオレン

光学活性ポリフルオレンを創製研究の過程において、直径500nmに達する円環状ポリフルオレン分子を見出した。フラーレン、炭素ナノチューブに続く第3のナノマテリアルとして、例えば、高密度光情報記録媒体、ナノ磁石、ナノ半導体としての用途が期待される。(特許出願済み)

## (6) 高速高感度オフセット差動型QCM(水晶発振式化学天秤)装置

高速高感度QCM装置を実現するため、オフセット差動方式および温度補償回路により、マルチチャンネルセンサー、高速データ取り込みを可能にする装置構成を考案した。具体的には、QCM装置及び試料測定方法、フローセル型QCM装置および試料測定方法を考案し、特許申請を行った。

## (7) キラリティー由来のミクロ構造とマクロ構造相関解明

キラル棒状高分子はキラルな液晶、すなわちコレステリック液晶を形成する。高分子の形態とコレステリック構造には密接な相関がある。シゾフィラン水溶液について、まず三重らせんと水の構造を明らかにし、コレステリック構造との相関を詳細に調べ理論的に解

明した。ポリシランネマチック液晶にキラルポリシランをドーブし、誘起されるコレステリック構造がらせん反転に応じて変化する事を見出した。キラルグリシンを含むペプチドについても合成・予備CD測定も行った。

#### (8) ポリシラン、キラルポリチオフェン、らせんポリマーの表面観察

ポリシラン超薄膜の作成とスペクトル特性を検討した。キラルポリチオフェンの分光電気化学測定による酸化還元特性の解明した。また、プローブ顕微鏡を用いたらせんポリマーの形態の観察と制御を行った。

#### (9) はしご状（ラダー）シリコン化合物の合成と構造

##### (9-1) ラダーポリシロキサン

ラダーポリシロキサンは高い絶縁性や加工性を有するため、様々な分野で利用されている。しかし、市販品はその合成反応上、内部に多くの構造的な欠陥を有する。本研究では、構造の完全に規制されたラダーポリシロキサンの真の物性を調べるため、ラダーポリシロキサンのオリゴマーについて、合成、構造決定及び物性評価を行った。その結果、シクロテトラシロキサンテトラオールを鍵物質として、種々の環数を有するラダーポリシロキサンの合成が達成できた。

##### (9-2) ラダーポリシランの合成と構造

三環式ラダーポリシランは、結晶中または溶液中でねじれた二重らせん構造を有している。このらせんの軸性不斉は、不斉結晶化によって制御しうる事が明らかになった。結晶状態において、131℃に加熱すると速やかにラセミ化を起し、透明な単結晶状態を保ったまま光学活性を喪失するなどの固体物性を示し、記録材料としての可能性を見いだした。

#### (10) 包接錯体化による水溶性らせんオリゴシラン

水溶性らせんオリゴシランを得る目的で、シクロデキストリンの親水・疎水相互作用による包接能を利用して、オリゴシランとの包接錯体化によるオリゴシランのコンホメーション制御に成功した。その結果、オリゴシラン鎖はシクロデキストリンとの錯体形成によってらせん構造をとり光学活性になった。光学不活性（非らせん）オリゴシランが、安全で安価で食品添加物として利用されているシクロデキストリン（環状オリゴ糖）と混合するのみで、一方向にらせんが誘起された光学活性オリゴシラン複合体を形成することを見いだした。複合体は水に可溶であるため環境にやさしく、光・電子機能を有するオリゴシラン薄膜を、水溶媒から所望の厚みに容易に形成可能となる技術として期待できる。

#### 4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

##### (1) 論文発表

- Z-B. Zhang, M. Fujiki, M. Motonaga, H. Nakashima, K. Torimitsu, and H. Tang  
“Chiroptical Properties of Poly(3,4-bis{(S)-2-methyloctyl}thiophene)”  
*Macromolecules*, Vol. 35, pp. 941-944 (2002).
- T. Sato, K. Terao, A. Teramoto, and M. Fujiki

- “Conformational Fluctuations of Helical Poly(dialkylsilylene)s in Solution”  
*Macromolecules*, Vol 35, pp. 2141-2148 (2002).
- Z.-B. Zhang, M. Fujiki, H.-Z. Tang, M. Motonaga, and K. Torimitsu,  
 “The First High Molecular Weight Poly(*N*-alkyl-3,6-carbazole)s”  
*Macromolecules*, Vol. 35, pp 1988-1990 (2002).
- K. Okoshi, H. Kamee, G. Suzuki, M. Tokita, M. Fujiki, and J. Watanabe,  
 “Well-defined Phase Sequence Including Cholesteric, Smectic A, and Columnar  
 Phases, Observed in Thermotropic LC System of Simple Rigid-rod Helical  
 Polysilanes”  
*Macromolecules*, Vol. 35, pp 4556-4559 (2002).
- M. Fujiki, H.-Z. Tang, M. Motonaga, K. Torimitsu, J. R. Koe, J. Watanabe, T.  
 Sato, and A. Teramoto  
 “Thermo-Driven Chiroptical Switching Polysilane Featuring 2-Cyclopentylethyl  
 Side Group”  
*Silicon Chem.* Vol. 1, 67-72 (2002).
- T. Sato, K. Terao, A. Teramoto, and M. Fujiki,  
 “On the Composition-Driven Helical Screw-Sense Inversion of Chiral-Achiral  
 Random Copolymers”  
*Macromolecules*, Vol. 35, pp 5355-5357 (2002).
- H.-Z. Tang, M. Fujiki, and T. Sato,  
 “Thermally Driven Conformational Transition of Optically Active Poly[2,7-(9,9-  
 bis[(*S*)-2-methyloctyl]}fluorene] in Solution”  
*Macromolecules*, Vol. 35, pp 6439-6445 (2002).
- H.-Z. Tang, M. Fujiki, and M. Motonaga,  
 “Alkyl side chain effects of optically active polyfluorenes on their  
 chiroptical absorption and emission properties”  
*Polymer*, Vol. 43, pp 6213-6220 (2002).
- J. R. Koe and M. Fujiki  
 “Heteroatom Polysilylenes”  
*Silicon Chemistry*, Vol. 1, pp 77-87 (2002).
- S. Seki, Y. Matsui, Y. Yoshida, S. Tagawa, J. R. Koe, M. Fujiki, and  
 K. Torimitsu,  
 “Dynamics of Charge Carriers on Poly[bis(*p*-alkylphenyl)silane]s by Electron  
 Beam Pulse Radiolysis “,  
*J. Phys Chem. B* Vol. 106, pp 6849-6852 (2002).
- S. Furukawa and H. Ohta,  
 “Structure and orientation control of organopolysilane thin film

prepared by vacuum evaporation technique”,  
Transaction of the Materials Research Society of Japan, Vol.28,  
pp.47-50 (2003).

- K. Yoshiba, A. Teramoto, N. Nakamura, T. Sato,  
“Chiral Interactions in Polymer Liquid Crystals Reflecting Polymer Conformations: Triple-Helical Polysaccharide Schizophyllan and Poly( $\alpha$ -benzyl L-glutamate)”,  
*Macromolecules*, Vol. 36, pp 2108-2113 (2003).
- S. Uemura, M. Sakata, I. Taniguchi, C. Hirayama and M. Kunitake  
“In-Situ STM Observation of Coronene Epitaxial Adlayers on Au(111) Surfaces Prepared by the Transfer of Langmuir Films”  
*Thin Solid Films*, 409, 206-210 (2002).
- 寺本明夫  
“高分子史の見どころ「線状高分子のモデル化と理論化：旧レニングラード学派・リフソン・永井が開いた突破口”  
*高分子* Vol. 51, 149-151 (2002).
- S. Yoshitake, A. Ohira, M. Tominaga, T. Nishimi, M. Sakata, C. Hirayama, and M. Kunitake  
“Electrochemistry in Middle Phase Microemulsions”  
*Chem. Lett.*, 3, 360-361 (2002).
- Y. Ishikawa, A. Ohira, M. Sakata, C. Hirayama and M. Kunitake  
“Two-Dimensional Molecular Network Structure of Trimesic Acid Prepared by Adsorption-Induced Self-Organization”  
*Chem. Comm.*, 22, 2652- 2653 (2002).
- D. Kato, M. Masaike, T. Majima, Y. Hirata, F. Mizutani, M. Sakata, C. Hirayama, and M. Kunitake  
“Permselective Monolayer Membrane based on Two Dimensional Cross-linked Polysiloxane LB Films for Hydrogen Peroxide Detecting Glucose Sensor”  
*Chem. Comm.*, 22, 2616 -2617 (2002).
- D. Kato, M. Sakata, C. Hirayama, Y. Hirata, F. Mizutani and M. Kunitake  
“Selective Permeation of Nitric Oxide through Two Dimensional Cross-linked Polysiloxane LB Films”  
*Chem. Lett.*, 12, 2-3 (2002).
- S. Uemura, P. Samor, M. Kunitake, C. Hirayama and J. P. Rabe  
“Crystalline C60 monolayers at the solid organic solution interface”  
*J. Mater. Chem.*, 12, 3366-3367 (2002).
- 國武 雅司, 大平 昭博,

“吸着自己組織化による二次元分子パターン形成”

高分子, 51(4), 240-244 (2002).

- R. Tanaka, S. Kyushin, M. Unno, and H. Matsumoto,  
“Chiral crystallization of *anti*-dodecaisopropyltricyclo [4.2.0.02,5]  
octasilane”, *Enantiomer*, **7**, 157-159 (2002).
- M. Unno, A. Suto, and H. Matsumoto,  
“Pentacyclic Laddersiloxane”,  
*J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1574-1575 (2002).
- 藤木道也、  
“光学活性スイッチ・メモリー機能と分子キラリティ識別機能を有するポリシラン微粒子” “ナノ粒子の製造・評価・応用・機器の最新技術” (小泉光恵、奥山喜久夫、目義雄編)、シーエムシー、第5章、pp. 210-218 (2002).
- 藤木 道也  
“光学機能ポリシランコレステリック液晶”  
ケイ素化学協会誌, Vol. 16, pp. 4-7 (2002).

(2) 特許出願

H13年度特許出願件数 19件 (CREST研究期間累積件数 43件)