

## 2. らせんのマジックショー (らせんを知る・創る・観る・操る)

研究代表者 日本電信電話 (株) 藤木道也

### [1] 研究の目標と概要

旋光性や円二色性を示す高分子を光学活性高分子という。特に適切な側鎖基などの影響により誘起されたらせん高分子は、左右どちらかに偏ったらせん構造に示し、その結果として光学活性になる。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。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。これ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・装置を提供できるのではないかと考えた。

本研究プロジェクトではこのような期待のもとに、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。具体的には、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高分子鎖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による液晶特性発現と構造解明、⑥固体中におけるポリシラン固体のパッキング解析、⑦他の光学活性らせん高分子の構造解析などを進めている。さらに⑧光学活性高分子材料の最適化を図るため、分子キラリティに関する基礎実験を進めている。

### [2] 研究の内容

#### 1. キラルアルキル置換数によるらせん巻き性変換<sup>[1]</sup>

$m$ -,  $p$ -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。

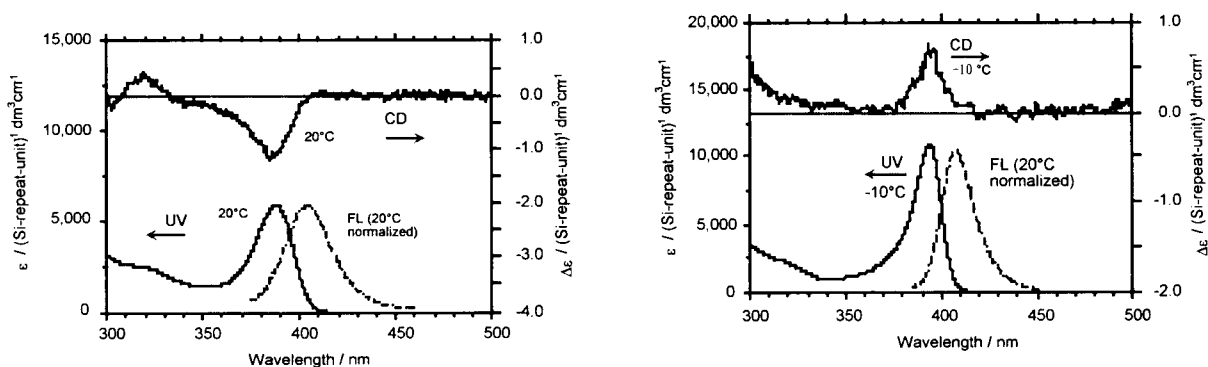
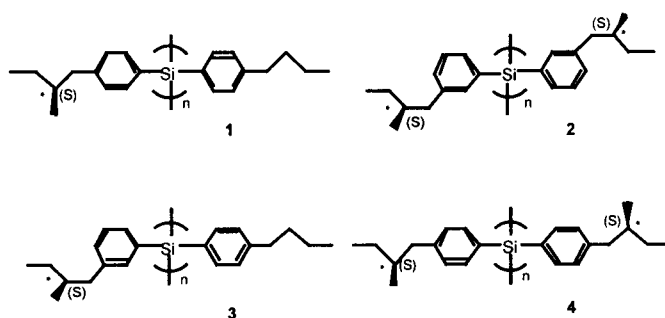


図1. ポリシラン1 (左) とポリシラン2 (右) の紫外・CD・蛍光スペクトル特性 (THF中)。

#### 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<sup>[2,3]</sup>

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 $-10^{\circ}\text{C}$ 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 ( $-70^{\circ}\text{C}$  ならびに  $20^{\circ}\text{C}$ 、イソオクタン中)。

### 3. 側鎖キラル性の最適化によるらせん—らせん転移温度の制御<sup>[4]</sup>

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  $-20^{\circ}\text{C}$  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  $+80^{\circ}\text{C}$  と広範囲に制御することに成功した。その際、コモノマーが同一キラル性 (S-1/S-2) の場合には転移温度が非線形的に低下し、コモノマーが逆のキラル性 (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)。

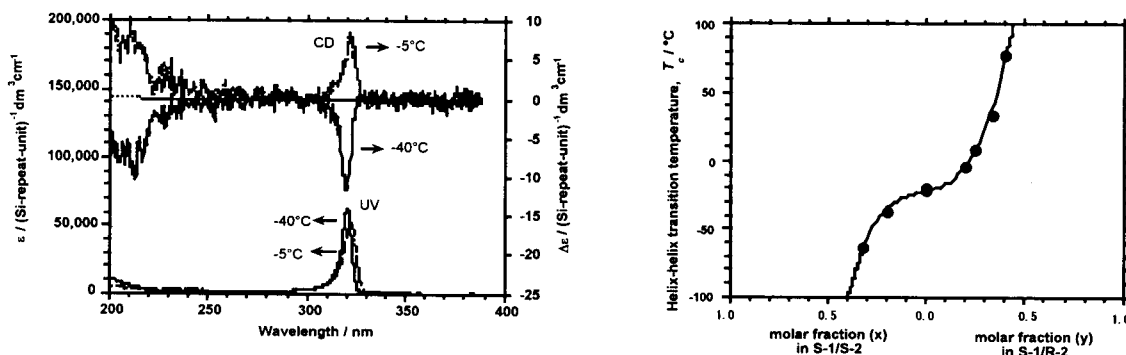
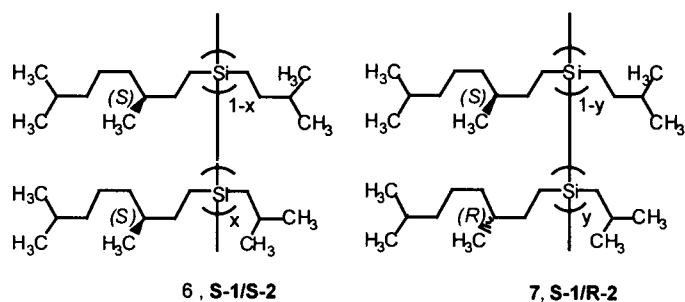


図 3. (左) ジアルキルポリシラン S-1 の紫外・CD スペクトル特性 (イソオクタン溶媒中、 $-5^{\circ}\text{C}$  と  $-40^{\circ}\text{C}$ ) と (右) コポリマー S-1/S-2、S-1/R-2 のらせん—らせん転移温度と組成の関係。

### 4. 側鎖キラル性と溶媒の選択によるらせん—らせん転移温度の制御<sup>[5,6]</sup>

上記 3 におけるコポリマーの知見をもとに、異なる側鎖キラル性を持つポリシランホモポリマー (8) と同じ側鎖キラル性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、 $0^{\circ}\text{C}$  でらせん—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  $-23^{\circ}\text{C}$  から  $+10^{\circ}\text{C}$  まで制御できることを見いだした (図 4)。一方、9 は  $-80^{\circ}\text{C}$  から  $80^{\circ}\text{C}$  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。

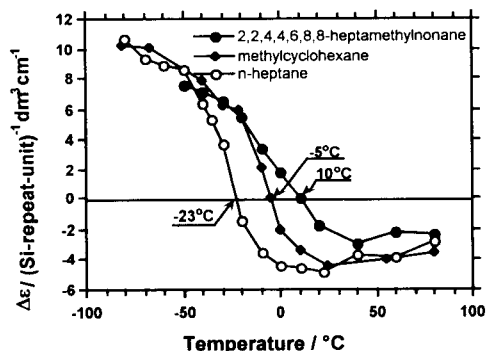
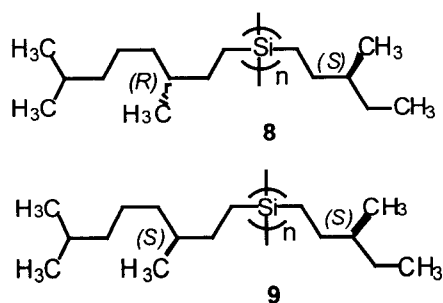


図4. ポリシラン **8** のらせん—らせん転移温度の溶媒依存性。

### 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<sup>[7]</sup>

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。

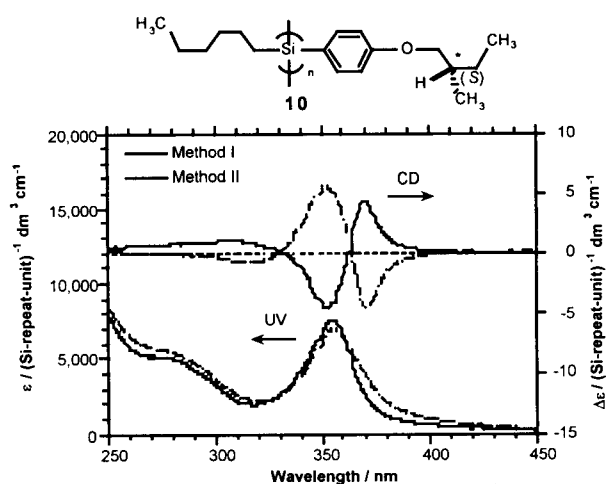
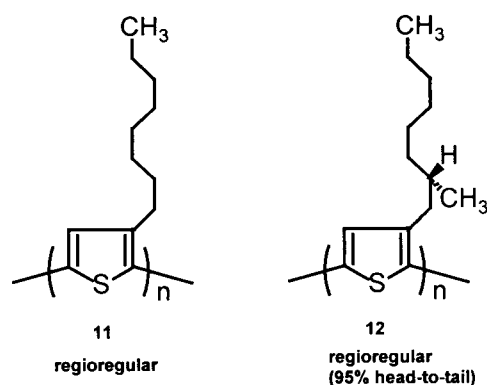


図5. ポリシラン **10** 凝集体の紫外・CDスペクトル特性 (方法1: メタノール(45%)を**10**のTHF溶液(55%)に添加 (実線)、方法2: **10**のTHF溶液(55%)をメタノール(45%)に添加 (点線))。

### 6. 二種類の高分子混合による光学活性反転制御<sup>[8,9]</sup>

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。



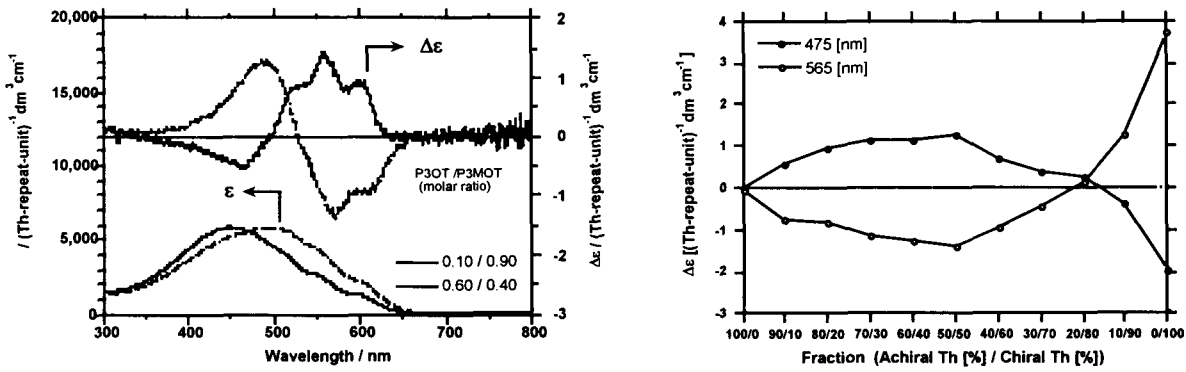
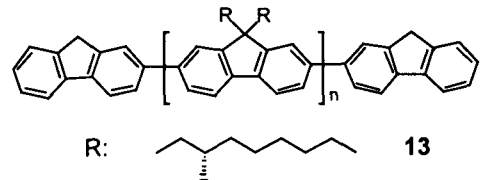


図6. (左) ポリチオフェン  $11/12=10/90, 60/40$  共凝集体の紫外可視・CDスペクトル特性と (右) CDスペクトル強度とポリチオフェン  $11/12$  共凝集体の組成の関係。

7. 加熱急冷による光学活性反転増幅制御 - 光書き込み・光読み出し記録薄膜材料の可能性<sup>[10-12]</sup>

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、通常の光磁気記録方式(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GaInレーザー(波長380-410nm)を用いたヒートモードによる書き込み、そしてCD・CPPL・PL強度を光子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。

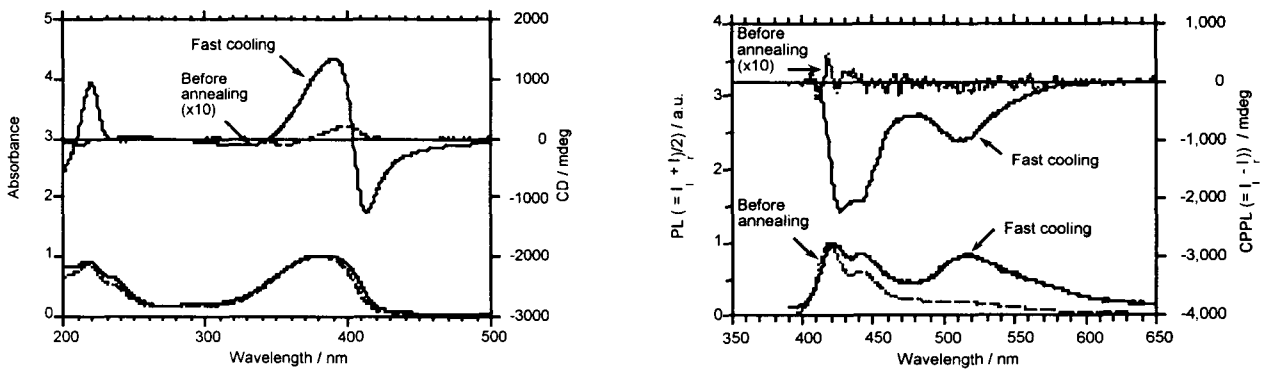


図7. ポリフルオレン13スピコート薄膜の(左)紫外可視・CDスペクトル特性と(右)蛍光・円偏光発光(CPPL)スペクトル特性(点線: as deposit スピコート膜、実線:200℃に加熱後、0℃に1秒以内に急冷した膜)。

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<sup>[13-15]</sup>

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。

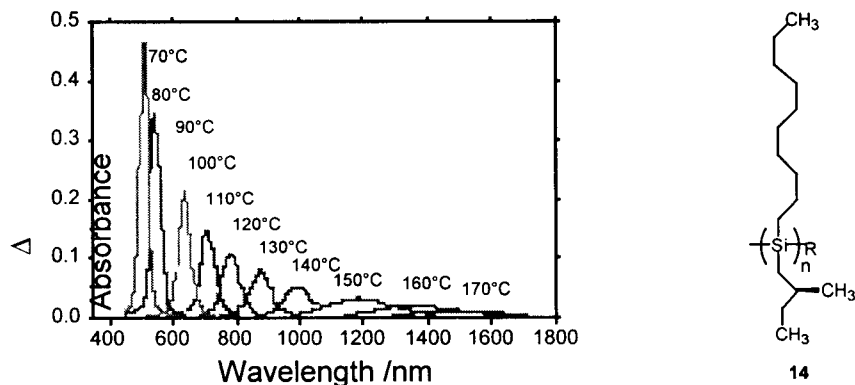
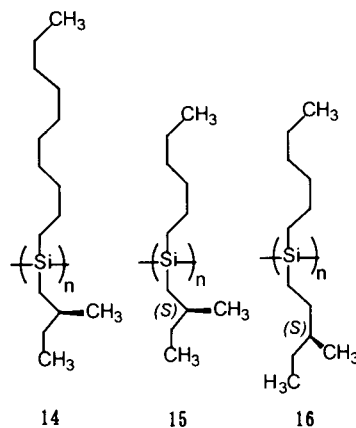


図8. ポリシラン 14 薄膜のCDスペクトル特性の温度依存性 ( $M_w=11100$ ,  $DP_w=46$ ,  $M_w/M_n=1.19$ )。

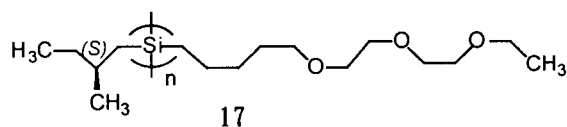
9. 希薄溶液中におけるらせんポリシランの定量的な剛直性評価<sup>[6]</sup>

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°C 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 6nm であった。



10. グラファイト基板上における剛直性らせんポリシランの走査型トンネル顕微鏡 (STM) 観察<sup>[16]</sup>

超高分子量 ( $M_w=800$  万) のエタノールに可溶性光学活性らせんポリシラン (17) を高配向グラファイト基板 (HOPG) 上でSTMを用いて分子構造を詳細に観察した。その結果、17 はHOPG上では測定レンジ ( $2\mu m \times 2\mu m$ ) 内では巨視的にまっすぐな棒構造をとっていた (図9左)。拡大するとらせん性Si主鎖と思われる左らせん構造の像と、その周囲の側鎖基に由来する右らせん状の像が得られている (図9右)。一本鎖か複数鎖のバンドルか現在確定できていないが、少なくとも原子間力顕微鏡 (AFM) 観察からは<sup>[17-19]</sup>、剛直棒状光学活性らせんポリシラン類は固体基板上ではかなり真っすぐな構造をとりやすいことから、一本鎖ではないかと期待している。今後、左らせん、右らせんを有する両ポリシランのSTM観察を行う予定にしている。



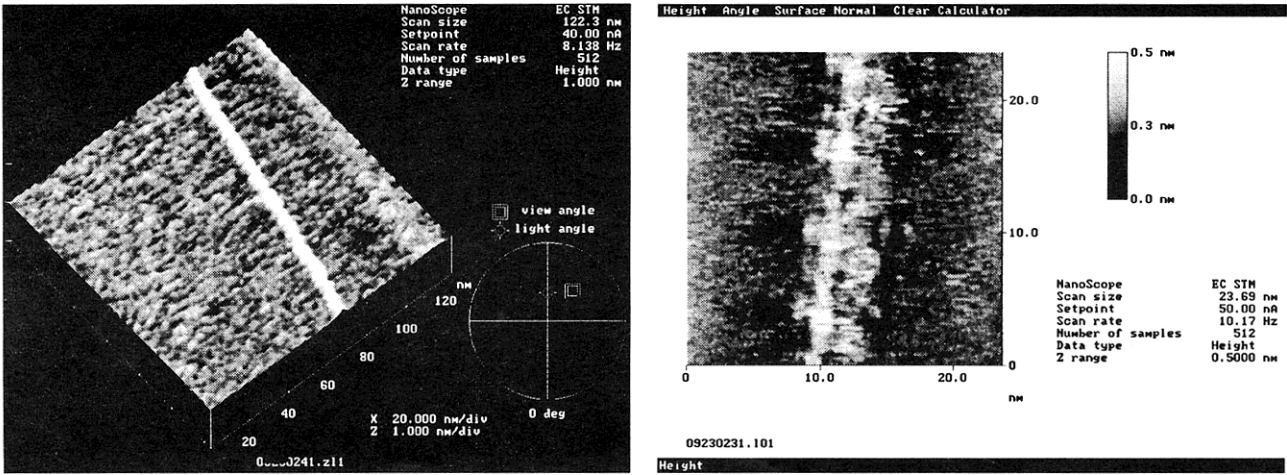


図9. ポリシラン 17 の1分子のSTM像 (左 120nmX120nm) と (右 25nmX25nm)。

11. 有機ポリシランの分子構造とパッキング<sup>[20]</sup>

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。

12. 高感度円偏光蛍光分光計を用いた、希薄溶液中におけるらせん性高分子からの円偏光発光検出<sup>[10]</sup>

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  $g_{CPPL} = 2x(I_l - I_r) / (I_l + I_r)$  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。

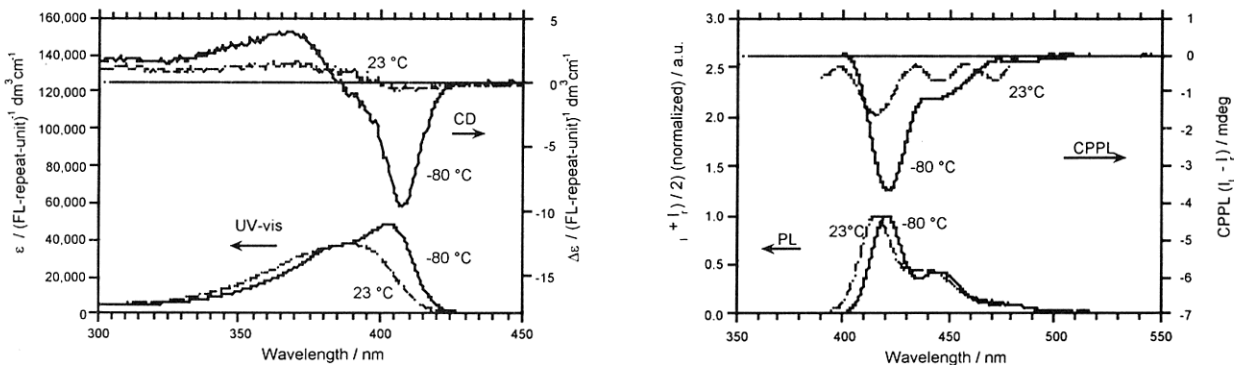


図10. THF希薄溶液中のポリフルオレン 13 の (左) 紫外可視・CDスペクトルと (右) 蛍光・円偏光発光 (CPPL) スペクトル特性 (どちらも点線: 23℃、実線: -80℃)。

### 13. ポリペプチドのらせん反転機構の解明<sup>[21]</sup>

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 $\alpha$ -らせん構造が $\beta$ -シート構造への相転移が原因で発病すると言われている。タンパクに類似したポリ ( $\beta$ -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。

### 14. 分子キラリティの本質の理解<sup>[22]</sup>

光学活性高分子材料の高性能化・最適化を意図して光学活性キラル分子の基本に立ち返って基礎実験を進めている。

### 15. その他のらせん高分子<sup>[23]</sup>

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。

#### [まとめ]

共役高分子であるポリシラン、ポリチオフェン、ポリフルオレンに光学活性スイッチや光学活性メモリ機能を付与し、らせん構造や円二色吸収・発光を内外部の刺激により制御するいくつかの手法を提案した。これらのポリマーやポリペプチド、ポリイソシアネート、シゾフィランの基礎研究を通じて、その背後にあるサイエンスが少しずつ解明されようとしている。また、実用的な観点から、長寿命で高速応答が可能なスイッチ/メモリ/記録薄膜材料系をいくつか報告した。

[謝辞] 本研究は、日本電信電話(株)、立命館大学、大阪大学、熊本大学、東京工業大学、九州工業大学、科学技術振興事業団、CREST 事務所の多くの関係者の方々のご協力そして努力と熱意の結果です。紙面を借りてここに深く感謝いたします。

#### [参考文献]

- [1] J. R. Koe, M. Fujiki, and H. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9734.
- [2] (a) J. R. Koe, M. Fujiki, and H. Nakashima, *Chem. Commun.* **2000**, 389. (b) Editors's choice, *Science* **2000**, *287*, 2117.
- [3] J. R. Koe, M. Fujiki, M. Motonaga, and H. Nakashima, *Macromolecules* (accepted).
- [4] M. Fujiki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3336.
- [5] M. Fujiki, J. R. Koe, H. Nakashima, M. Motonaga, K. Terao, and A. Teramoto, submitted to *J. Am. Chem. Soc.*
- [6] K. Terao, Y. Iwamoto-Terao, A. Teramoto, N. Nakamura, T. Sato, and M. Fujiki, submitted to *J. Am. Chem. Soc.*
- [7] H. Nakashima, M. Fujiki, J. R. Koe, and M. Motonaga, *J. Am. Chem. Soc.* (accepted)
- [8] M. Fujiki, H. Nakashima, and J. R. Koe, 7th Int'l Symp. Circular Dichroism (CD99) (1999, Aug, Mierki, Poland).
- [9] 藤木、中島、コウ、張、本永、特願 2000- 107154.
- [10] H. Tang, M. Fujiki, M. Motonaga, and K. Torimitsu, 221st ACS National Meeting (2001, Apr, San Diego, US), *Polym. Prepr.* (submitted).
- [11] 藤木、中島, 電気通信, **2000**, *63* (642), 14.
- [12] 藤木、唐、特許出願中.
- [13] 渡辺、藤木、亀江、特願平 11- 352030.
- [14] M. Fujiki, H. Kamee, J. Watanabe, Pacificchem2000 (2000, Dec, Honolulu).
- [15] 亀江、渡邊、藤木 (本シンポジウムポスター発表)
- [16] 国武、大平、藤木、中島 (未発表データ)
- [17] M. Fujiki, S. Toyoda, C-H. Yuan, and H. Takigawa, *Chirality*, **1998**, *10*, 667.

- [18] K. Ebihara, S. Koshihara, M. Yoshimoto, T. Maeda, T. Ohnishi, H. Koinuma, and M. Fujiki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1997**, *36*, L1211.
- [19] K. Furukawa, K. Ebata, and M. Fujiki, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1033.
- [20] 古川 (本シンポジウムポスター発表)
- [21] (a) K. Sakajiri, K. Satoh, K. Yoshioka, S. Kawauchi, and J. Watanabe, *J. Mol. Struct.*, **1999**, *477*, 175 (b) 坂尻、渡邊 (本シンポジウムポスター発表) .
- [22] M. Fujiki, 12th Int'l Symp. Chiral Discrimination (ISCD2000) (2000, Sep, Chamonix).
- [23] (a) T. Sato, A. Teramoto ら, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 1549 (b) *Macromolecules*, **1999**, *32*, 8645 (c) submitted to *J. Phys. Chem.*