

B606

ポリシランのスイッチ・メモリ、センシング機能

NTT 物性科学基礎研究所 ○中島寛、藤木道也、鳥光慶一/CREST 本永雅郎/大阪大学 佐藤 尚弘、夏目 朋子

[目的] 最近、光学活性らせん高分子では、外部刺激に対する主鎖らせん性のダイナミクス(らせんの反転・記憶)を自在に操作し、それに伴う Chiroptical 特性が機能的に制御されている。今回我々は、ポリ(アルキル-アルコキシフェニルシラン)凝集体において、様々な外部刺激(溶媒極性・添加順序、熱、キラル低分子)にตอบสนองする誘起円二色(CD)スイッチ・メモリ・センシング機能を見出した。

[実験] ポリシラン **1** の構造式を右図に示す。**1** は対応するジクロロシランをジグリム存在下、Na 脱塩縮合により得た。トルエン/エタノールの分別沈殿により高分子量成分を単離した。凝集体は **1**-THF またはトルエン溶液に貧溶媒である MeOH を混合して作製した。UV-Vis/CD 吸収スペクトルは 20°C で測定した。

[結果と考察] Fig. 1 に溶媒滴下順序を変えて作製した **1** 凝集体の UV/CD スペクトルを示す。**1** は側鎖にキラル置換基を有しながら THF 希薄溶液中では CD 不活性である。しかし THF/MeOH 混合溶媒中でマイクロ凝集体を形成すると顕著な誘起 bisignate CD スペクトルが出現する。さらに THF/MeOH 混合溶媒の組成変化や溶媒添加順序の操作により CD の符号を簡単にスイッチさせることができる (Fig. 1)。これはポリシラン凝集体形成により発現する高次構造のキラリティーが溶媒極性に依存してフレキシブルに変化することを示す。またこれらキラル凝集体の CD スペクトル温度依存性では、50°C でシグナルが消失し、-10°C でプロファイルを保持した CD シグナルが再出現する。高温で解離したキラル凝集体が、低温で再配向する温度応答メモリ機能である。一方、側鎖キラル置換基をもたないアキラルなポリシラン類では、外部からキラル低分子を添加して凝集体を作製すると、350nm 付近に顕著な CD ピークを出現させる。その符号は、キラル低分子の左右不斉情報がポリシラン凝集体に転写され、完全に鏡像関係にある正(R 体)または負(S 体)のコットン効果を示す。ポリシラン凝集体でのキラルセンシング機能の発現である。

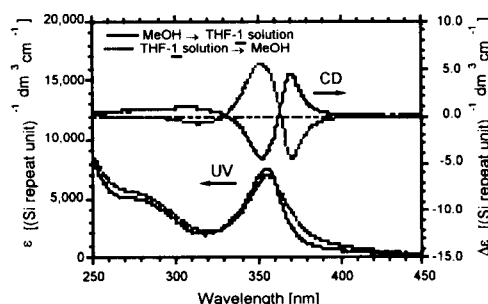
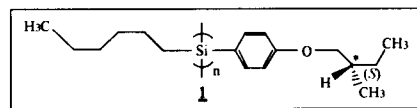


Fig. 1 UV/CD spectra at THF/MeOH 55%/45% by reverse solvent addition order method of **1** aggregates at