

## 不規則で無定形な枝分かれ型高分子が高効率な円偏光をつくる

～らせん構造などの立体構造制御に依存しない高機能性キラル高分子の開発へ～

### ポイント

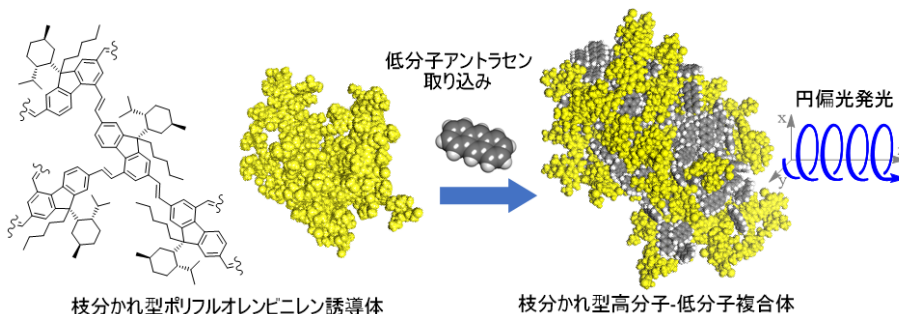
- ・不規則で無定形な枝分かれ型高分子が特定の相互作用を持たない低分子を大過剰に取り込み。
- ・取り込まれた低分子は液晶のように配列し、非常に効率の高い円偏光発光を示すことを発見。
- ・らせん構造などの高度な立体制御を必要としないキラル高分子材料新しい設計の可能性を示唆。

### 概要

北海道大学触媒科学研究所の中野 環教授と坂東正佳助教、同大学院総合化学院博士後期課程のウペンフェイ氏、カタンザロ大学のアドリアナ ピエトロパウロ准教授、金沢大学の前田勝浩教授、芝浦工業大学の永 直文教授らの研究グループは、立体構造が全く不規則な枝分かれ型（ハイパーブランチ型）構造<sup>\*1</sup>を有するポリフルオレンピニレン<sup>\*2</sup>誘導体が、分岐構造内部の隙間にアントラセンなどのキラル構造<sup>\*3</sup>を持たない一般的な発光性低分子化合物を、特定の相互作用無く、大量に取り込んで液晶のような配列を誘起し、高分子～低分子複合体が高効率な円偏光<sup>\*4</sup>発光を含む著しい光学的非対称性を示すことを発見しました（「キラリティートランスファー現象」<sup>\*5</sup>）。

高分子のキラル特性は分離、触媒、円偏光<sup>\*4</sup>発光等を含む機能に繋がるのものであり、これを発現させる高分子構造の設計は重要です。特に、一方向巻きの「らせん構造」<sup>\*6</sup>は医薬品原料などの分離材料として実用化もされており、最もよく研究され、らせん構造制御の基礎となる高分子主鎖の立体特異性<sup>\*7</sup>及び位置特異性<sup>\*8</sup>の高度な制御法が開発されており、キラル機能実現のために精密な立体構造制御が必須であると考えられています。これに対して、研究グループは主鎖の立体特異性が全く不規則でらせん構造等を一切持たない枝分かれ型の無定形（アモルファス）なポリフルオレンピニレン誘導体が顕著なキラル機能を発現することを見出しました。この高分子の立体化学は側鎖にキラル源として導入したメオメンチル基を除いて全くランダムです。それにも拘わらず、この高分子は特定の相互作用によらず内部に取り込んだ低分子にキラルな配列を誘起し、配列した低分子は非常に高い効率の円偏光を示します。この成果は、らせん構造や立体構造制御に依存しないキラル高分子材料開発の新たな方向性を示唆するものです。

なお、本研究成果は、2023年6月14日（水）公開の *Angewandte Chemie International Edition* 誌にオンライン掲載されました。また、研究コンセプトを示すグラフィクスが速報論文欄（Communications section）の表紙挿絵（frontispiece）に選ばれました。



枝分かれ型高分子の構造（左）、高効率円偏光発光を示す高分子-低分子複体（右）

## 【背景】

高分子材料は私たちの生活に不可欠の物質であり、汎用的なものから先端的な機能を発現するものまで様々な高分子が研究されています。先端機能の一つがキラル機能であり、ラセミ体の分割、不斉触媒、円偏光発光等が実現されています。高分子材料の物性・機能は一本一本の鎖の立体構造に強く影響され、キラル高分子についてこれまで最も重要な構造と考えられてきたのは「らせん構造」であり、医薬品中間体などの分離分割のために、らせん状高分子が実用化されています。このため、様々な高分子に対してらせん構造が制御され、また、らせん構造構築の基礎となる高分子鎖の立体特異性と位置特異性の精密制御法も開発されています。このような背景の元、人工のキラル高分子の研究においては、らせん構造以外の複雑で不規則な構造は、キラル高分子化学の中では重視されていませんでした。他方、天然のキラル高分子には、セルロースや DNA のように美しく完全に整ったらせん構造を有する物から、多糖類等にみられる複雑な分岐構造を有するものまで多様な構造が存在します。

本研究では、らせん構造等の整った構造を形成しない、不規則な枝分かれ型構造を有するポリフルオレンビニレン誘導体が、単独では特段のキラル機能を示さないものの、特定の相互作用も無く大過剰の低分子化合物を内部に取り込み、低分子に対してキラル配列を誘起し、複合体として著しいキラル光学特性を示すことを見出しました。

## 【研究手法】

キラルな置換基であるネオメンチル基を側鎖に導入した枝分かれ型のポリフルオレンビニレン誘導体を合成し、これにアントラセン等の低分子化合物を取り込ませたうえで、キラル構造研究の重要な手がかりとなる円偏光二色性(CD)スペクトルを溶液中、固体薄膜中及び懸濁液中で測定しました。また、溶液中での相互作用については核磁気共鳴(NMR)スペクトルからも詳しい知見を得ました。さらに分子動力学計算により低分子が高分子の内部にどのように入り込むのかを理解し、加えて、量子化学計算により高効率な円偏光発光の原因となる構造を調べました。

## 【研究成果】

まず、CD スペクトル研究より、枝分かれ型ポリフルオレンビニレン誘導体は溶液中でも固体薄膜中でもらせん構造等の制御構造を持たないことを示しました。次に、枝分かれ型ポリフルオレンビニレン誘導体とアントラセン等の低分子を溶液としてガラス基板上で固体薄膜に成型して CD スペクトルを測定したところ、キラリティートランスファー現象に基づいて、高分子ではなく主に低分子に基づく強い信号が観測されました。さらに、アントラセンを取り込んで生成する複合体薄膜は極めて効率の高い円偏光発光特性を示しました。また、枝分かれ型高分子は自身の量に対して5倍以上の低分子を取り込むことができ、過剰の低分子に対してもキラリティートランスファー現象を起こします(キラリティー増幅)。

当初、高分子に取り込まれた低分子は結晶として存在するのではないかと考えましたが、透過型電子顕微鏡(TEM)観察、プローブ顕微鏡観察及びX線回折測定でも純粋な低分子の結晶はほとんど見つかりませんでした。そこで、キラル特性を示すのは低分子間の配列ではないかと推定し、偏光顕微鏡で固体薄膜を観察したところ、液晶分子に見られるものに似た光学模様が観察され、キラルな分子配列が枝分かれ型高分子の内部で誘起されることが示唆されました。さらに、NMR スペクトル測定での緩和時間と分子の拡散係数測定から、枝分かれ型高分子は固体薄膜化する以前に溶液中でも低分子を取り込んでおり、内部の低分子の分子の運動を制限することを見出しました。一般に分子間の複合化により著しい特性が発現する場合には、分子間に互いの形を認識するような特定の相互作用があ

り、また、水素結合や $\pi$ スタッキングなどの超分子的相互作用があることが多いのですが、本研究での枝分かれ型高分子の低分子取り込みは全く非特異的であり、スペクトル研究から $\pi$ スタッキングなどの超分子的な吸着相互作用は見つかりませんでした。

加えて、分子動力学計算から、枝分かれ型高分子は内部に相当に大きな空間を持っており、その内部に低分子を取り込むことができることを見出しました。また、高分子内部のアントラセン分子が確かに円偏光の原因であることを励起状態での *ab initio* ダイナミクス計算及び DFT 計算により明らかにしました。

### 【今後への期待】

枝分かれ型ポリフルオレンビニレンがなぜ低分子を大量に取り込めるのか、また、どのようにして低分子のキラルな分子配列を誘起するのか、詳しいメカニズムはまだ分かっていません。今後、これらの点についての知見を得るため、また、本研究で見出した不規則な枝分かれ型高分子の機能にどの程度の一般性があるのかを知るために、枝分かれ型高分子の化学構造をより一般的なビニルポリマーへと展開し、さらに、キラル源基導入の位置を鎖の側鎖から枝分かれの分岐点、鎖の末端部分等へと変え、枝分かれ型高分子の構造特長の中の何が興味深い現象の原因なのかを探求していきたいと思えます。

本研究は、らせん構造を中心とするキラル高分子化学の主な潮流とは全く異なる方向性を持ち、究極の構造の制御を目指す立場からは、枝分かれ型高分子は、「整っていない」、「だらしない」、「素性の良くない」ものに見えるものです。しかし、本研究の不規則枝分かれ型高分子はらせん等高度制御構造をもつ高分子に勝るとも劣らないキラル特性を示します。本研究の成果は、物質・材料の合成を常識的に必須と考えらえる構造要因や手法とは異なる観点から考えることにより、新しい展開を見出すことが可能であることを示しており、機能性高分子研究の格段の発展の端緒となり得るものです。

## 論文情報

論文名 Amplified Chirality Transfer to Aromatic Molecules through Non-specific Inclusion by Amorphous, Hyperbranched Poly(fluorenevinylene) Derivatives (無定形な枝分かれ型ポリフルオレンビニレン誘導体による芳香族分子の特定な相互作用の無い取り込みを通じた不斉増幅転写)

著者名 Pengfei Wu<sup>1,2</sup>, Adriana Pietropaolo<sup>3</sup>, Mariagrazia Fortino<sup>3</sup>, Masayoshi Bando<sup>1,2</sup>, Katsuhiko Maeda<sup>4</sup>, Tatsuya Nishimura<sup>4</sup>, Shuhei Shimoda<sup>1</sup>, Hiroyasu Sato<sup>6</sup>, Naofumi Naga<sup>5</sup>, Tamaki Nakano<sup>1,2,7</sup> ( <sup>1</sup> 北海道大学 触媒科学研究所, <sup>2</sup> 北海道大学大学院総合化学院, <sup>3</sup> University of Catanzaro, <sup>4</sup> 金沢大学, <sup>5</sup> リガク, <sup>6</sup> 芝浦工業大学, <sup>7</sup> 学際統合物質科学研究機構)

雑誌名 Angewandte Chemie International Edition (ドイツ化学会の一般化学に関する専門誌)

DOI doi.org/10.1002/anie.202305747

公表日 2023年6月14日(水) (オンライン公開)

## お問い合わせ先

北海道大学触媒科学研究所 教授 中野 環 (なかのたまき)

T E L 011-706-9155 F A X 011-706-9156 メール tamaki.nakano@cat.hokudai.ac.jp

U R L <http://polymer.cat.hokudai.ac.jp/>

## 配信元

北海道大学社会共創部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

## 【参考図】

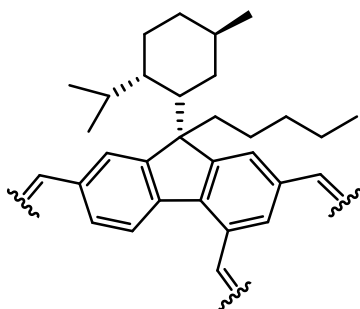


図1.側鎖にネオメンチル基有する枝分かれ型ポリフルオレンビニレン誘導体

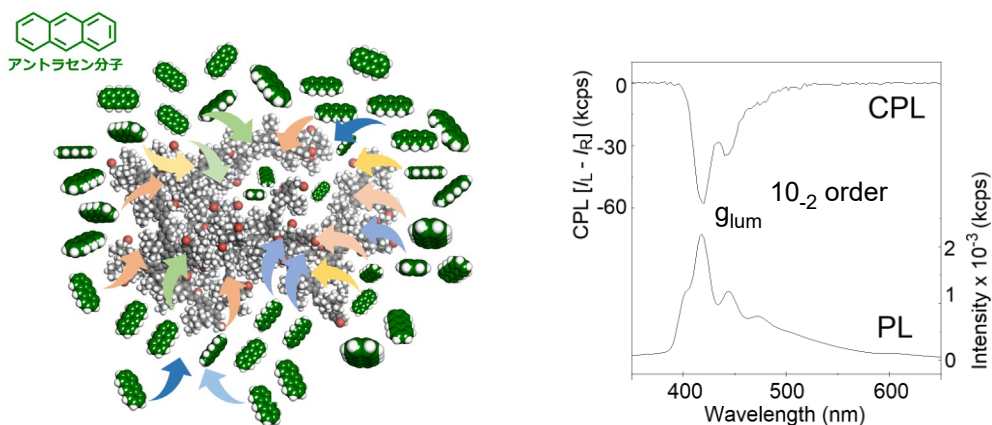


図 2. 枝分かかれ型ポリフルオレンビニレン誘導体内部空間へとアントラセンが入り込むイメージ (左) 及び高分子～アントラセン複合体の円偏光発光特性 (右)

### 【用語解説】

- \*1 ポリフルオレンビニレン … フルオレンとエチレン基が交互に繋がった発光性の導電性高分子。
- \*2 枝分かかれ型 (ハイパーブランチ型構造) … 高分子の構成単位一個から 3 本以上の手が出て繋がった構造。多糖類にはよくある構造だが、合成キラル高分子の例は限られている。
- \*3 キラル構造 … 人の左右の手のような関係にある鏡像対称的な立体構造。
- \*4 円偏光 … 電場 (磁場) の振動が円状に回って伝わる光。円偏子発光する LED はディスプレイのエネルギー消費抑制に役立つとされる。
- \*5 キラリティー転スファア現象 … ある物質のキラル構造情報が、別の分子へと転写される事。
- \*6 らせん構造 … 左右どちらか一方方向に巻いたねじれ構造。らせん階段やコイル状の「ばね」等に見られる。
- \*7 立体特異性 … 高分子の主鎖の不斉炭素の配置の均一性。側鎖が主鎖から突き出る向きの均一性。
- \*8 位置特異性 … 高分子を構成するモノマー単位が互いに結合する位置と向きの均一性。