

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名

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

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名（研究機関名・職名は研究参加期間終了時点）

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 教授）

主たる研究参加者

古川 昌司（九州工業大学教授）

渡辺 順次（東京工業大学教授）

ジュリアン・ロバート・コウ（国際基督教大学助教授）

寺本 明夫（立命館大学理工学部客員教授）

佐藤 尚弘（大阪大学大学院理学研究科教授）

国武 雅司（熊本大学工学部助教授）

松本 英之（群馬大学工学部教授）

3. 研究内容及び成果：

3-1 研究構想

代表者は、ある種のシグマ共役らせん高分子特に光学活性ポリシランが右巻らせんと左巻らせん転移現象（らせん反転と略）を示すことを見いだした。本発見をもとに、従来の高分子を超越した次代のらせん高分子の光学活性精密制御の確立を目指した基礎研究・要素技術研究を展開した。プロジェクトで取り上げたらせん高分子群はいずれも、微弱な物理的・化学的外場に対し、ドラスティックならせん構造変化を伴いながら、種々の情報処理を分子レベルで迅速に行い、その様子は光学活性信号などの非線形的な光学活性変化として現れる。本研究を通じて、らせん反転・非反転に関する高分子レベルでの理解が飛躍的に進み、種々の新規物性が顕在化するとともに、新機能の発現や新デバイスへの展開が可能となった。成果を以下に要約する。

3-2 研究成果

3-2-1 稀薄溶液系

凝集、液晶、超分子、結晶、薄膜系への展開を視野に入れ、稀薄溶液状態でポリシランのらせん反転・非反転に関する基本的知見を得た。

3-2-1-1 ジアルキルポリシラン系

多くの光学活性剛直ジアルキルポリシラン群を設計・合成し、温度によるらせん反転性の有無を検討し、イソオクタン中でらせん反転を示す5種類のホモポリマーを見いだした。らせん反転系のモノマー単位とらせん非反転系のモノマー単位のランダムコポリマー化により、 T_c を -70°C から $+80^\circ\text{C}$ まで広範囲に制御できた。また、クーン非対称性因子($\Delta \epsilon / \epsilon$)を用い、らせん高分子のらせん光学純度の定量的議論が可能にな

った。その結果らせん反転ポリシランはらせん構造に関して二重安定性を有すること、らせん反転現象はらせん反転温度を境に(右らせん100%と左らせん100%間のスイッチではなく)右らせん光学純度70%と左らせん光学純度60%の状態間をスイッチする現象であり、左右らせん状態が重ね合わさった状態であると理解された。溶媒分子の微小な分岐構造の違いを認識し、らせん反転温度が大きく変化し、らせん反転には溶媒和環境の違いが鋭敏に反映された。

3-2-1-2 ジフェニルポリシラン系

ジフェニルポリシラン系では、フェニル基上のキラルアルキル数が1個の場合正のCDを示すらせん構造を与え、2個の場合逆に負CD信号を示すらせん構造を与えた。側鎖キラリティーを変換することなく、フェニル基上のキラル基数のみでらせん巻き方向制御が可能になった。さらにコポリマー化によりフェニル基上のキラルアルキル分率を制御し、らせん反転特性(T_c : -10°C)を付与できた。

3-2-1-3 アルキルフェニルポリシラン系

アルキルフェニルポリシラン類では側鎖基の最適化により、主鎖らせん剛直性の制御に成功したが、ホモポリマー、コポリマーではともにらせん反転特性が得られなかった。しかしコポリマー系において顕著な一方向らせん増幅効果が認められた。

3-2-2 分子物性

側鎖基の異なるいくつかの光学活性ジアルキルポリシランについて、希薄溶液中での固有粘度と回転半径を分子量の関数として精密測定し、みみず鎖モデルに基づき、高分子鎖の剛直性を表わす持続長(q)を評価した。その結果、側鎖基の分岐位置によって、剛直高分子として知られるケブラーや2重らせんDNAよりも剛直なポリシラン($q=110\text{nm}$)から、ビニル高分子と大差ない屈曲性ポリシラン($q=2-3\text{nm}$)まで存在した。高分子鎖の剛直性は高分子の諸物性に重大な影響を与えるが、側鎖分岐構造の選択によってポリシラン物性を大幅に変化させることができ、得られた持続長よりポリシラン鎖の様々な物性が予測できるようになった。

3-2-2-1 走査プローブ顕微鏡観察

らせん反転ポリシランの単一分子鎖および微視領域における会合形態の走査型プローブ顕微鏡観察を行った。単一分子鎖観察では、ポリシラン主鎖の剛直性を示す棒状構造をAFMにより確認した。一方、高分子量成分からなるポリシラン鎖会合体は一方向巻きの規則的な超らせん構造をとること、低分子量成分からはそのような構造形成がないことを明らかにした。らせん高分子における普遍的な現象であると考えられた。

3-2-2-2 結晶構造解析

らせん反転ポリシラン液晶・薄膜の光機能制御には、固体中の高分子側鎖構造の理解が必要である。実測の粉末X線回折図を用いた主鎖・側鎖パッキング構造解析により、固体で7/3らせん構造を取るポリジペンチルシラン、ポリジブチルシランでは、側鎖基

がらせん状に配列し、隣接鎖との立体反発を最小にしていることが明らかになった。

3-2-2-3 ジアルキルポリシランとらせんビニルポリマーとのブロックコポリマー系

安定な一方向らせん構造をとるポリ(トリフェニルメチルメタクリレート)とジアルキルポリシランのブロックコポリマーを合成し、ポリメタクリレートらせんブロックが温度可逆的にポリシランブロックにらせんを誘起した。

3-2-3 結晶系

3-2-3-1 ラダーポリシロキサン

三環式ラダーポリシランは、溶液中では左右らせん状態が等量存在し、動的に両者間を振動する二重らせん構造を持つ。結晶化操作により自発的キラル対称性が破れ、光学活性な不斉単結晶(PもしくはMのみ)が析出した。そこで絶対構造既知の結晶粒を種結晶とすることにより、望みとする片方のキラリティーを有する光学活性な不斉単結晶のみを単離できた。この結晶は131°Cで不可逆的に相転移し速やかにラセミ化を起こした。同様に四環ラダーポリシランは一方向らせん骨格を有した光学活性な空間群の結晶を与えた。二環・六環では正の、三環・四環では負の円二色コットン効果を示した。また、構造が完全に規制された固定鎖長の5環式及び7環式系ラダーポリシロキサン化合物を得た。これらのラダーポリシラン結晶は、透明な単結晶状態を保持したまま光学活性から光学不活性状態となるため、Write-Once型記録材料として利用可能である。

3-2-3-2 超分子系-包接化によるキラル対称性の破れ

光学不活性オリゴシランは溶液中では左右らせん状態が等量存在し、動的に両者間を振動する二重らせん構造を持つ。光学活性シクロデキストリンの包接化によりキラル対称性が破れ、水溶性の光学活性オリゴシラン複合体を得られた。水溶媒から薄膜が形成できることから環境に優しい光学活性膜が形成できる。

3-2-4 液晶系

3-2-4-1 サーモトロピック液晶

分子量と分子量分布が精密制御された剛直棒状光学活性らせんポリシランを用いることによって、Frenkel理論の実験的検証に初めて成功した。相転移挙動を温度、分子量、分子量分布の関数として深く理解し、剛直棒状高分子が自発的に示す自己組織化のメカニズムを明らかにした。

応用の見地から、70°C以上で発現したコレステリック液晶相は温度のみで円偏光選択反射(透過)波長を500nmから1500nmまで連続的で迅速な制御が可能となった。主鎖吸収帯より長波長域での機能発現のため、材料としての長期使用が可能になり、低粘性のため温度ヒステリシスもなく、温度応答特性も1-2秒以内と従来の光学活性高分子に比べ3-4桁高速であった。ヒートモードの高速可逆応答性の波長可変フィルタ・円偏光ノッチフィルター・熱線(近赤外線)カットフィルターとしての利用が可能である。

3-2-4-2 リオトロピック液晶

剛直らせん（非反転）ポリシラン濃厚溶液がリオトロピック液晶になることを見いだした。この液晶系の等方-液晶（コレステリック）相境界濃度を分子量の関数として理論的に求め、希薄溶液から求めた持続長から計算した相境界濃度と比較し、高分子量から低分子量までのすべての範囲をカバーできる、末端基の効果を取り入れた普遍的な新理論の構築に成功した。また、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した。

3-2-5 薄膜系

3-2-5-1 単層型光学活性反転増幅固定化

らせん反転ポリシランの光記録材料への応用には、光学活性反転増幅を薄膜で実現する必要がある。そのための設計指針はなかったが、剛直らせんポリシランのサーモトロピック液晶解析をもとに、分子量が精密制御されたらせん反転ポリシランの溶媒キャスト薄膜の光学活性の温度特性を詳細に調べた。その結果、ポリシランの分子量制御により、キャストフィルムのCDスペクトル反転温度を容易に制御できることを確認した。その反転温度はDSC測定による一次相転移温度と一致した。さらに、光学活性反転温度以上にフィルムを加熱後、急冷・徐冷操作で、光学活性の反転と固定化の両方を実現した。キャストフィルムの加熱（60℃）および徐冷（30℃）/急冷（30℃）サイクル実験より、加熱 - 徐冷サイクルでは可逆なCD符号変化（スイッチ）が、加熱-急冷サイクルではCD符号の固定化（メモリー：分子量制御によりRewritableモードとWrite-Once-Read-Many-Timesモードを実現）が可能であった。このような光学活性ポリシランの固体薄膜は次世代のレーザー光源波長付近に鋭い単一の吸収波長を有することから、旋光度の大きな強度および符号変化を利用した光記録デバイス材料へ応用できる。

3-2-5-2 二層型光学活性反転増幅固定化

ポリシラン鎖末端基がSi-H構造であること、ポリシラン鎖末端部をガラスや金表面への固定化方法を見いだした。本知見をもとに光学活性らせんポリシランをガラス表面に固定化し光学不活性らせんポリシランと積層薄膜化すると、100℃の加熱処理により、光学活性ポリシランのらせん情報が薄膜全体に転写増幅した。加熱操作前後で光学活性信号が殆どゼロ状態から大きな信号強度変化を利用した光記録デバイス材料へ応用できる。

4. 事後評価結果

4-1. 外部発表（論文、口頭発表等）、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

論文発表は総説等を含め、国内32件、海外134件。口頭発表は、内容の重複しているものを除き海外59件、国内114件。特許出願は国内62件、海外5件であった。

4-2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

プロジェクト開始に当たっての戦略目標は、物理場（熱、光）、化学場（液晶、溶媒分子、キラル有機分子）、ポリシラン修飾表面を外部入力として、(1)らせん反転・非反転ポリシランの基礎的理解と機構解明、(2)らせん反転・非反転ポリシランの分子設計指針と創成、(3)溶液、凝集体、液晶、薄膜、固体表面における光学活性の反転・増幅制御法の提示、(4)らせんポリシランの固体液晶構造解析、(5)走査プローブ顕微鏡による光学活性ポリシランのナノ構造観察とらせん反転・非反転の相関、(6)光学活性の発生、増幅、反転を起こす新規高分子・オリゴマーの設計と創成、(7)新規光学活性の反転・増幅効果を有するパイ共役高分子系の設計と創成、(8)分子認識機能らせん高分子の応用の出口として、多チャンネル高感度検出型化学天秤（QCM）の試作などであった。これらについては、ほぼ達成されたと言って良いであろう。しかし、大部分のものは採択時にほぼわかっていたものであり、垂直的な発展、あるいはデバイスへの発展という面では若干の不満も残る。

4-3. その他の特記事項（受賞歴など）

代表者は採択時にはNTT物性科学基礎研究所に所属していた。CRESTは開かれたプロジェクトであり、民間会社からの参加と言うことで大いに期待された。しかし会社の方針転換で代表者の研究環境は極端に悪化し、転出を考えざるを得なくなった。結果として奈良先端科学技術大学院大学に移ることができて研究継続が可能になったのであるが、この間一年以上も研究活動が停滞せざるを得なくなった。代表者にとって不安と困難を伴い、プロジェクトにもその遂行が危ぶまれる状態となった。民間からの参加に疑問を呈さざるをえないのは残念であった。