

(報告書様式)

2017年1月27日

金沢大学先端科学・イノベーション推進機構協力会 御中

第1回 若手研究者奨励賞 研究実施報告書

所 属 理工研究域 物質化学系
職 名 准教授

ふりがな いかい ともゆき
氏 名 井改 知幸

研究実施報告書

(1) 研究テーマ名

らせん構造変換を基軸とする「スイッチング円偏光発光素材」の開発

(2) 研究の目的および要旨

本課題の目的は、「円偏光発光性能を自在に切替えることができる“スイッチング円偏光発光素材”」創製のための応用研究を推進することである。本課題が上首尾に完遂することは、“多次元ディスプレイ用光源”を始め、“記憶材料・セキュリティペイント”等の光情報に関連する近未来素材開発の幕開けを意味する。申請者は、本課題が将来の一大新産業創出につながる未開の種であると確信している。

(3) 採択されてからの研究の進捗状況

次に示す二つの戦略で研究を進めていった。

【合成らせん高分子を用いた戦略】

申請課題の実現を目指し、“蛍光性ユニットとしてピレニル基”を側鎖に導入したポリ(ビフェニルイリアセチレン)の合成を行った。これまで申請者が確立しているらせん構造制御技術を駆使することで、固体状態のポリマーに“片巻きらせん構造の誘起・記憶”、さらには“構築したらせん構造を反転すること”に成功した。しかし、得られたポリマーの蛍光発光性は極めて低く、当該材料を使って本課題を展開していくことは難しいと判断し、次に示す“バイオマスベースのらせん高分子を用いた戦略”で研究を進めることにした。 π 共役主鎖-側鎖間のエネルギー移動による消光が、本材料の低発光性の要因として考えられる。

【バイオマスベースのらせん高分子を用いた戦略】

天然に豊富に存在するセルロースやアミロース等の多糖類は、精密に制御された一方向巻きのらせん構造を有する光学活性高分子であり、それらを適切に化学修飾することで高速液体クロマトグラフィー用キラル固定相などに応用することができる。また、外部環境の変化により、らせん構造を変換ことができ、材料特性をチューニングできることも報告されている(*J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **44**, 5087 (2006))。本研究では、蛍光性ピレニルユニットを側鎖に導入した蛍光性セルロース誘導体を合成し、得られたポリマーが良好な円偏光発光性能を示すこと、さらには溶媒環境の変化に依存して、発光色及び円偏光発光度がチューニングできることを明らかにした。

(4) 研究の成果

微結晶性セルロースを出発原料に用いた五段階の反応により、グルコース環の6位にピレニルユニットを位置選択的に導入した **Ce-1** の合成を行った(図 1)。目的の誘導体が合成できていることを、 ^1H NMR 及び元素分析により確認した。**Ce-1** の蛍光スペクトルを良溶媒であるテトラヒドロフラン(THF)溶液中で測定したところ、480 nm 付近に最大蛍光波長を有し、青色発光性を示すことが分かった(図 2)。モデルポリマーやモデル分子との比較に基づいて、**Ce-1** の蛍光発光は、側鎖ピレニルユニット由来のモノマー及びエキシマー蛍光成分が混在しており、モノマー蛍光が優勢であることが分かった。この結果は、良溶媒中、6位に導入したピレニルユニットが、分子鎖内で効率的にエキシマーを形成できないことを意味している。また、THF 溶液中における **Ce-1** の円偏光発光スペクトルを図 2 上に示すが、その強度は低く、その非対称性因子(g_{lum})は 0.4×10^{-3} であった。一方、**Ce-1** の蛍光及び円偏光発光スペクトルをヘキサン(貧溶媒)を高比率 (75%, v/v) で含む溶液中で測定したところ、発光色が

黄緑色に変化するとともに、円偏光発光能が向上し、 g_{lum} 値は 1.1×10^{-3} を示した。種々の分光測定から、溶媒に依存したスペクトル変化は、分子間の会合に由来するものではなく、分子内のコンフォメーション変化によるものであることが分かった。THF/ヘキサン混合溶媒(25/75, v/v)中では、Ce-1の6位に導入されたピレニルユニットが疎溶媒相互作用によって、分子内で凝集し、エキシマーを形成したと考えられる。以上の結果より、良好な円偏光発光能の発現には、らせん状主鎖に沿って形成されるピレニルユニット間の分子内エキシマーが重要な役割を果たしていることが明らかとなった。これは、分子分散状態のセルロース誘導体から円偏光発光を観測した初めての例である。

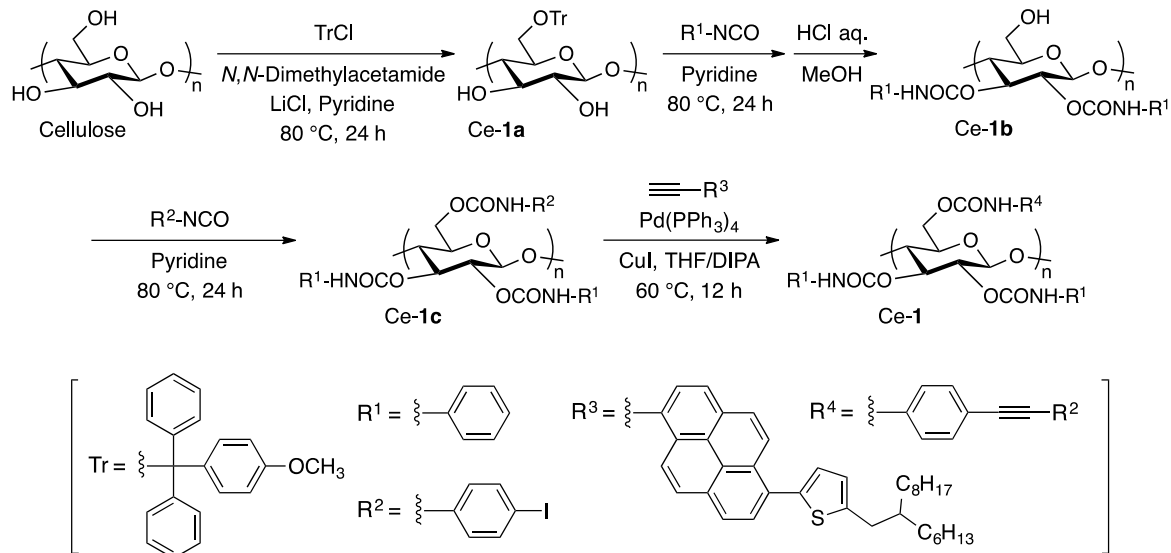


図 1. セルロース誘導体(Ce-1)の合成

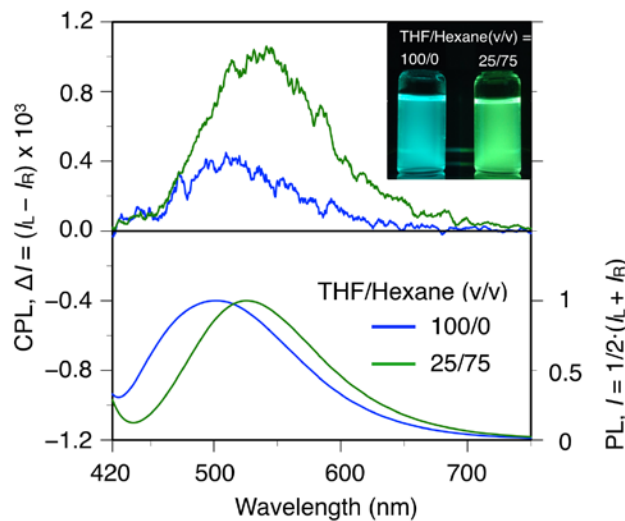


図 2. セルロース誘導体(Ce-1)の蛍光及び円偏光発光スペクトル

(5) 今後の研究の推進方策

以上の溶液系で得られた知見を踏まえ、固体状態における高次構造変化に基づく円偏光発光性能チューニングを試みる。また、糖骨格を変えることで、円偏光発光の巻き方向を逆転可能であるという予備的知見も得られている。糖骨格、蛍光側鎖の構造を系統的に変えた種々の材料を合成するとともに、バイオマス資源ベースのらせん状円偏光発光材料の開発を強力に推進する。

(6) 研究発表 (平成 27 年度、28 年度)

論文発表

1. The Dawn of Chiral Material Development Using Saccharide-Based Helical Polymers, Tomoyuki Ikai, *Polym. J.* in press.
2. Chromatographic Enantioseparation by Poly(biphenylacetylene) Derivatives with Memory of Both Axial Chirality and Macromolecular Helicity, Ryoma Ishidate, Tomoyuki Ikai, Shigeyoshi Kanoh, Eiji Yashima, Katsuhiko Maeda, *Chirality* in press.
3. Synthesis and Chiroptical Properties of a π -Conjugated Polymer Containing Glucose-Linked Biphenyl Units in the Main Chain Capable of Folding into a Helical Conformation, Tomoyuki Ikai, Syo Shimizu, Seiya Awata, Tomoya Kudo, Takayuki Yamada, Katsuhiko Maeda, Shigeyoshi Kanoh, *Polym. Chem.* **7**, 7522–7529 (2016).
4. Impact of a Minority Enantiomer on Polymerization of Alanine-Based Isocyanides with an Oligothiophene Pendant, Tomoyuki Ikai, Yuya Wada, Yugaku Takagi, Ken-ichi Shinohara, *Polym. Chem.* **7**, 7057–7067 (2016).
5. Development of Amylose- and β -Cyclodextrin-Based Chiral Fluorescent Sensors Bearing Terthienyl Pendants, Tomoyuki Ikai, Changsik Yun, Yutaka Kojima, Daisuke Suzuki, Katsuhiko Maeda, Shigeyoshi Kanoh, *Molecules* **21**, 1518–1529 (2016).
6. Chiral Fluorescent Sensors Based on Cellulose Derivatives Bearing Terthienyl Pendants, Tomoyuki Ikai, Daisuke Suzuki, Yutaka Kojima, Changsik Yun, Katsuhiko Maeda, Shigeyoshi Kanoh, *Polym. Chem.* **7**, 4793–4801 (2016).
7. Synthesis of Thieno[3,4-*b*]thiophene-Based Donor Molecules with Phenyl Ester Pendants for Organic Solar Cells: Control of Photovoltaic Properties via Single Substituent Replacement, Yuya Wada, Yuki Asada, Tomoyuki Ikai, Katsuhiko Maeda, Takayuki Kuwabara, Kohshin Takahashi, Shigeyoshi Kanoh, *ChemistrySelect* **4**, 703–709 (2016).
8. Supramolecular Helical Systems: Helical Assemblies of Small Molecules, Foldamers, and Polymers with Chiral Amplification and Their Functions, Eiji Yashima, Naoki Ousaka, Daisuke Taura, Kouhei Shimomura, Tomoyuki Ikai, Katsuhiko Maeda, *Chem. Rev.* **116**, 13752–13990 (2016).
9. Synthesis of Novel Glucose-Based Polymers and Their Application as Chiral Stationary Phases for High-Performance Liquid Chromatography, Tomoyuki Ikai, Takayuki Yamada, *Chin. J. Chromatogr.* **34**, 4–9 (2016).
10. Achieving High ON/OFF Ratio and Good Stability in Organic Nonvolatile Resistive Memory Devices with Polyisocyanide Bearing Oligothiophene, Yasushi Sakuragawa, Yugaku Takagi, Tomoyuki Ikai, Katsuhiko Maeda, Dao Toan Thanh, Heisuke Sakai, Hideyuki Murata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 03DC10 (2016).
11. Chiral Recognition Ability of an Optically Active Poly(diphenylacetylene) as a Chiral Stationary Phase for HPLC, Katsuhiko Maeda, Miyuki Maruta, Kouhei Shimomura, Tomoyuki Ikai, Shigeyoshi Kanoh, *Chem. Lett.* **45**, 1063–1065 (2016).
12. Synthesis of Optically Active Poly(diphenylacetylene)s Using Polymer Reactions and an Evaluation of Their Chiral Recognition Abilities as Chiral Stationary Phases for HPLC, Katsuhiko Maeda, Miyuki Maruta, Sakai, Yuki, Tomoyuki Ikai, Shigeyoshi Kanoh, *Molecules* **21**, 1487–1500 (2016).
13. Synthesis of Polyisocyanides Bearing Oligothiophene Pendants: Higher-Order Structural Control through Pendant Framework Design, Tomoyuki Ikai, Yugaku Takagi, Ken-ichi Shinohara, Katsuhiko Maeda, Shigeyoshi Kanoh, *Polym. J.* **47**, 625–630 (2015).
14. Thieno[3,4-*b*]thiophene–Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene-Based Polymers Bearing Optically Pure 2-Ethylhexyl Pendants: Synthesis and Application in Polymer Solar Cells, Tomoyuki Ikai, Ryotaro Kojima, Sinji Katori, Tomoyuki Yamamoto, Takayuki Kuwabara, Katsuhiko Maeda, Kohshin Takahashi, Shigeyoshi Kanoh, *Polymer* **56**, 171–177 (2015).
15. Macromolecular Helicity Induction and Memory in a Poly(biphenylacetylene) Bearing an Ester Group and Its Application to a Chiral Stationary Phase for High-performance Liquid Chromatography, Ryoma Ishidate, Kouhei Shimomura, Tomoyuki Ikai, Shigeyoshi Kanoh, Katsuhiko Maeda, *Chem Lett.* **44**, 946–948 (2015).
16. Efficient and Rapid Direct Transesterification Reactions of Cellulose with Isopropenyl Acetate in Ionic Liquids, Ryohei Kakuchi, Makoto Yamaguchi, Takatsugu Endo, Yoshiki Shibata, Kazuaki Ninomiya, Tomoyuki Ikai, Katsuhiko Maeda, Kenji Takahashi, *RSC Adv.* **5**, 72071–72074 (2015).

17. Influence of 4-Fluorophenyl Pendants in Thieno[3,4-*b*]thiophene- Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene-Based Polymers on the Performance of Photovoltaics, Tomoyuki Yamamoto, Tomoyuki Ikai, Shinji Katori, Takayuki Kuwabara, Katsuhiro Maeda, Tomoyuki Koganezawa, Kohshin Takahashi, Shigeyoshi Kanoh, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **53**, 1586–1593 (2015).

招待講演

1. 井改知幸, Synthesis of Polyisocyanides Bearing Oligothiophene Pendants: Higher-Order Structural Control through Pendant Framework Design, 第 65 回高分子学会年次大会, 神戸, 2016 年 5 月 26 日
2. 井改知幸, 天然物を出発原料に用いたキラル材料開発, 平成 28 年度北陸地区高分子若手研究会, 福井, 2016 年 11 月 11 日
3. Tomoyuki Ikai, Synthesis of π -Conjugated Polymers Containing Glucose-Linked Biphenyl Units and Their Chiroptical Properties, International Symposium on Polymer Materials 2015 in Harbin, China, 2015 年 7 月 10 日

(7) その他顕著な成果

- 第 25 回日本 MRS 年次大会奨励賞 受賞
- 平成 27 年度高分子研究奨励賞 受賞
- 平成 27 年度 Polymer Journal 論文賞-日本ゼオン賞
- 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム 平成 27 年度「秀でた 6 大利用成果」最優秀賞