

液晶中重合によるポリフェニルイソシアニドの
精密合成と磁場配向膜の作製

米原 卓哉

2023年 2月

筑波大学大学院博士課程

理工情報生命学術院

数理物質科学研究群博士論文

博士（工学）

液晶中重合によるポリフェニルイソシアニドの
精密合成と磁場配向膜の作製

米原 卓哉

応用理工学学位プログラム

物性・分子工学サブプログラム

目 次

第1章 序論

1.1	はじめに	1
1.2	光学活性高分子	1
1.3	らせん構造の光学活性高分子	2
1.4	ポリイソシアニド	3
1.4.1	ポリイソシアニドのらせん構造	3
1.4.2	ポリフェニルイソシアニドの反応多様性	4
1.4.3	イソシアニドモノマーの合成	5
1.4.4	フェニルイソシアニドの重合	6
1.4.5	フェニルイソシアニドのリビング重合	6
1.4.6	ポリイソシアニドによるリオトロピック液晶相の形成	7
1.5	液晶	8
1.6	反応溶媒としてのコレステリック液晶	8
1.7	液晶電解不斉重合法	9
1.8	電荷移動型キラリオンを形成する光学活性高分子電荷移動錯体	10
1.8.1	要約	10
1.8.2	はじめに	10
1.8.3	実験操作	12
1.8.3.1	<i>bis</i> EDOT の合成	12
1.8.3.2	<i>bis</i> EDOT の液晶電解不斉重合	12
1.8.4	結果と考察	13
1.8.4.1	重合過程における電流トラッキング	13
1.8.4.2	赤外線吸収スペクトル	14
1.8.4.3	偏光光学顕微鏡法	15
1.8.4.4	紫外可視吸収スペクトル	17
1.8.4.5	円偏光二色性	18
1.8.4.6	電子スピン共鳴	20
1.8.4.7	二重層重合	21
1.8.5	結論	23
1.9	液晶溶媒不斉重合法	23
1.10	高分子の配向膜	24
1.11	目的	24
1.12	参考文献	25

第2章 コレステリック液晶中リビング重合によるポリフェニルイソシアニドの合成と高分子磁場配向膜の作製

2.1	要約	35
2.2	はじめに	35

2.3	実験方法	36
2.3.1	リビング重合触媒 <i>o</i> -tol (dppe) Ni Cl の合成	38
2.3.2	キラルインデューサー(<i>S</i>)-BN、(<i>R</i>)-BN の合成	38
2.3.3	直鎖アルキル基導入型イソシアニドモノマー前駆体の合成	38
2.3.3.1	モノフェニルイソシアニドモノマー前駆体の合成	39
2.3.3.2	ビフェニルイソシアニドモノマー前駆体の合成	39
2.3.3.3	ターフェニルイソシアニドモノマー前駆体の合成	41
2.3.4	フェニルイソシアニドモノマーの合成	41
2.3.5	コレステリック液晶における重合システムの準備	42
2.3.6	磁場配向システム (VLMC 法)	42
2.3.7	放射光 X 線を用いた回折像	43
2.4	結果と考察	44
2.4.1	赤外線吸収スペクトル	44
2.4.2	コレステリック液晶におけるリビング重合	46
2.4.3	重合前後の液晶溶媒の様子	47
2.4.4	紫外可視吸収スペクトルと円偏光二色性スペクトル	51
2.4.5	共重合による主鎖伸長実験	53
2.4.6	ブロック共重合実験	55
2.4.7	コレステリック液晶のらせんピッチ	56
2.4.8	コレステリック液晶における非対称リビング重合性	57
2.4.9	ポリフェニルイソシアニドのらせん誘起力	57
2.4.10	磁場配向実験と解析	58
2.5	結論	67
2.6	化合物の評価	68
2.7	参考文献	78
第 3 章 キラルフェニルイソシアニドモノマーを用いたコレステリック自己導入		
型のポリフェニルイソシアニドの合成と高分子磁場配向膜の作製		
3.1	要約	81
3.2	はじめに	81
3.3	実験方法	82
3.3.1	リビング重合触媒 <i>o</i> -tol(dppe) NiCl の合成	83
3.3.2	分岐アルキル基導入型イソシアニドモノマー前駆体の合成	84
3.3.3	重合手順	85
3.4	結果および考察	85
3.4.1	重合結果	85
3.4.2	キラルモノマーによるらせん誘起	86
3.4.3	偏光光学顕微鏡法	86
3.4.4	紫外可視吸収スペクトルと円偏光二色性スペクトル	88
3.4.5	キラル側鎖を有するポリフェニルイソシアニドの液晶性	88

3.4.6	配向によるの微細構造の変化	90
3.5	結論	92
3.6	化合物の評価	93
3.7	参考文献	96
第4章 ポリフェニルイソシアニドの電解重合による3次元導電性ネットワーク構造を目指した高分子膜の作製		
4.1	要約	99
4.2	はじめに	99
4.3	実験方法	100
4.3.1	リビング重合触媒 <i>o</i> -tol(dppe) NiCl の合成	101
4.3.2	キラルインデューサー(<i>S</i>)-BN、(<i>R</i>)-BN の合成	101
4.3.3	チオフェン環導入型イソシアニドモノマー前駆体の合成	101
4.3.3.1	チオフェン末端のフェニルイソシアニドモノマー前駆体の合成	101
4.3.3.2	EDOT 末端のフェニルイソシアニドモノマー前駆体の合成	102
4.3.4	フェニルイソシアニドモノマーの合成	103
4.3.5	コレステリック液晶における重合システムの準備	103
4.4	結果および考察	104
4.4.1	重合結果	104
4.4.2	偏光光学顕微鏡法	105
4.4.3	紫外可視吸収スペクトルと円偏光二色性スペクトル	105
4.4.4	電解重合による高分子膜の調製	107
4.4.5	放射光 X 線回折実験	107
4.4.6	ポリフェニルイソシアニドの3次元導電性ネットワーク構造	108
4.5	結論	108
4.6	化合物の評価	110
4.7	参考文献	113
第5章 総括		
謝辞		

第1章

序論

1.1 はじめに

合成高分子は生体高分子のような自然に存在する高分子が形成する生体内のシステムを理解、模倣することを目的として研究されてきた。自然に存在する高分子の多くはその特異な構造と機能を有するための制御された立体配置を示す。たとえば DNA¹ やタンパク質² は生体内に存在する高分子であり、熱的あるいは速度的に制御された環境での反応によって立体構造を形成する。DNA¹ では二重らせん構造、いくつかのタンパク質² では α ヘリックス構造や β シート構造のような立体構造で存在し、分子間の相互作用がコンフォメーションを維持するための重要な役割を担う。分子間相互作用は高分子構造に含まれる様々な官能基によって調整される。このような背景から、合成高分子の構造や機能を期待した様々な構造のモノマーが研究されてきた。そして高分子構造はモノマー構造とは全く異なり、性質も異なる。高分子構造は一般的に糸まり状に複雑に絡み合った構造である。しかし自然に存在する高分子、特に生体高分子では構造制御されたらせん構造に代表される高次構造が実際に存在している。合成高分子は不斉重合（光学活性を有するモノマーの重合）が報告されて以降、精密合成が可能であることが広く知られるようになった。複雑な生体内環境から生じる制御された光学活性高分子のように、合成高分子でも制御された構造を形成し、加えてこれまでにないユニークな構造や機能性を示す高分子材料が期待される。また重合反応によって予想していたものと全く異なる性質や現象を高分子に見出すことも期待される。したがって合成高分子はその重要性をもって多くの関心のもと研究されている。

1.2 光学活性高分子

光学活性高分子の合成はキラル構造に基づく点で大きな関心を集めている。光学活性高分子の調製方法としては、光学活性モノマーの重合³、非対称選択的重合⁴、光学的に不活性な高分子とキラル分子との非共有結合的相互作用⁵などが挙げられる。キラルな分子構造は円二色性や旋光性分散などの光学活性、非線形光学応答性、キラルな認識・触媒特性などをもたらすため、将来的なバイオメテック技術への応用が期待される⁶⁻¹¹。実際に光学活性を有する polyaniline^{12,13}、polysilane¹⁴、polythiophene¹⁵などを主鎖とした光学活性高分子は、新規機能の開発や生体模倣技術として利用されている (Figure 1)¹⁶。また、光学不活性な poly(*n*-hexyl isocyanate)に対してキラル溶媒からキラリティーが移動することで、光学不活性な高分子への光学活性の誘導¹⁷が報告されている (Figure 2)。

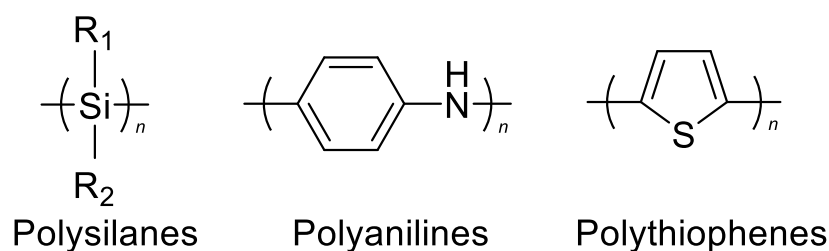
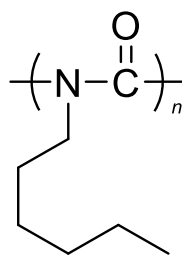


Figure 1. ポリシラン、ポリアニリン、ポリチオフェン



Poly(*n*-hexyl isocyanate)s

Figure 2. 直鎖ヘキシル基が導入されたポリイソシアネート

1.3 らせん構造の光学活性高分子

光学活性高分子の中には光学活性が高分子のらせん構造に由来するものがある。このようならせん高分子が合成できることは、自然に存在する精密ならせん高分子に対する革新的なアプローチである。そして高分子が糸まり状ではなくらせん構造を誘起する原理の理解と模倣に加え、新たならせん高分子の精密合成による機能性の付与にも関心が集まっている。1970年代以降、このような光学活性を有するらせん高分子は R. J. M. Nolte¹⁸、Y. Okamoto¹⁹、M. M. Green²⁰らのグループによって先駆的に報告されてきた。

らせん高分子が合成できることは1955年に G. Natta らによって報告された結晶状態でらせん構造を形成するアイソタクチックポリプロピレンの発見²¹以来認知され、およそ80年にわたり様々な合成らせん高分子が報告されてきた (Figure 3)。最初のアイソタクチックポリプロピレンは溶液中でらせん構造を維持できず、らせんの左巻きと右巻きが同じ割合で混合したラセミ体で得られた。

らせん骨格が共有結合で構成されたらせん高分子は静的らせん高分子と動的らせん高分子に分類される^{22,23}。それらはらせん骨格の反転に必要なエネルギー障壁の程度により区別され、側鎖の高さと高分子骨格の剛直さに大きく依存する。光学活性を有する静的らせん高分子においては、キラルモノマー、キラル開始剤、キラル触媒のいずれかのキラリティーを利用して片巻きを誘起した高分子の合成が報告されている。動的らせん高分子においては、M. M. Green らは1980年代後半、M. Fujiki らは1990年代に、硬い棒状のポリイソシアネートとポリシランがそれぞれ動的らせん高分子であることを実証した^{17,24}。こうしたらせん高分子の挙動はらせん反転やらせんピッチの変調などの特徴に関与する。加えて、M. M. Green は、らせん状高分子における非線形のキラル増幅機構に関する *sergeant soldier effect*²⁵ および *majority rule*²⁶ を提唱した。これらは共有結合および非共有結合のらせん系に適用できる普遍的な概念であり、キラルまたはアキラルな小さい分子のらせん集合体が1つのらせん方向を強く誘起する現象を説明する。

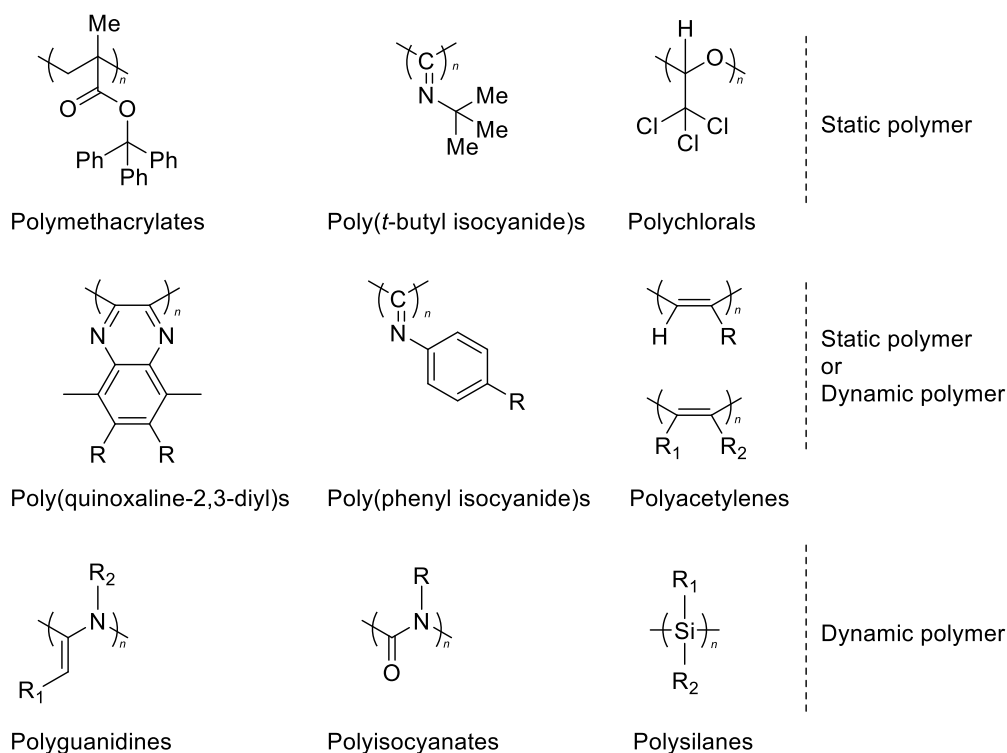


Figure 3. 代表的な静的または動的らせん高分子の主鎖構造

光学活性高分子の光学分割については 1979 年および 1980 年に Y. Okamoto らによってキラル配位子を用いたキラルな poly(triphenylmethyl methacrylate)^{19,27} が報告された。これは光学分割用のキラル固定相材料として応用された光学活性高分子の最初の例である。

1.4 ポリイソシアニド

1.4.1 ポリイソシアニドのらせん構造

ポリイソシアニドの骨格にコンフォメーションがあることは F. Millich ら²⁸によって示唆された。実際に光学分割された poly(*tert*-butyl isocyanide)の左右の光学回転は R. J. M. Nolte ら¹⁸によってクロロホルム溶液中で実証された (Figure 4)。嵩高い *tert*-butyl 基が存在しているため、この高分子は溶液中でらせん構造を維持し、静的らせん高分子に分類される。すなわち立体反発により骨格のらせん反転が容易でない程度の高い反転障壁を有する。

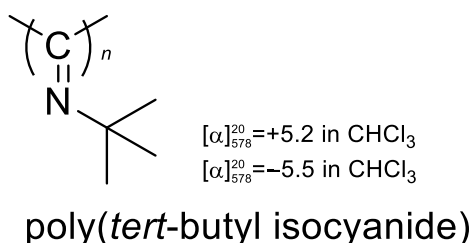


Figure 4. Poly(*tert*-butyl isocyanide)

1.4.2 ポリフェニルイソシアニドの反応多様性

ポリフェニルイソシアニドは側鎖にフェニル基を有する主鎖型らせん高分子であり、らせん骨格を形成するすべての炭素原子の近傍にフェニル基が存在する。フェニル基は嵩高い置換基であり、ポリフェニルイソシアニドのらせん誘起のための立体障壁として作用する。したがってポリフェニルイソシアニドの主鎖は、硬い棒状のらせん骨格を形成しており、溶液中でもらせん骨格を維持する。また、主鎖の剛直な棒状構造は濃厚溶液中で液晶構造のメソゲンとして機能することができる²⁹。これは分子の異方性に基づくもので、主鎖近傍のフェニル基の磁気異方性が剛直な棒状構造のポリフェニルイソシアニドに作用する。この特徴により NMR 研究において残余双極子カップリング測定のための配向媒体としての利用例が報告されている³⁰。

ポリフェニルイソシアニドは側鎖のフェニル基を介した様々な反応を選択できるため、モノマーの設計が広く検討できる。それゆえに主鎖については自身のらせん構造を他の高分子をつなげた共重合体を合成することで新たな機能性高分子を試みる研究や分子量を緻密に制御したリビング重合触媒の適用研究あるいはその触媒の開発が盛んにおこなわれている。一方で側鎖に期待される機能性を有した置換基を修飾することで、らせん構造を形成したときに周期的な置換基の配列に伴う新たな機能性の発現が見込まれる。また、置換基同士の接近による相互作用が新たな機能性高分子の開発へつながる可能性がある。この点でポリフェニルイソシアニドをらせん高分子の1つのモデルとして展開される基礎研究の分野では、より精密で構造明確な高分子合成が重要な価値を有する。

Z. Q. Wu らは、poly(3-hexylthiophene) と poly(decyl-4-phenylisocyanide) からなる poly(3-alkylthiophene)-*block*-poly(aryl isocyanide) のワンポット合成を最初に報告した (Figure 5)³¹。彼らは、polythiophene-*block*-poly(phenyl isocyanide) 誘導体の良溶媒と貧溶媒の混合溶媒中における多様な凝集形態とその pH 応答性について報告した³²⁻³⁵。加えて近年、ペプチド系抗生物質を構造に含む抗菌材料とらせん poly(phenyl guanidinium isocyanide) のブロック共重合体が報告された³⁶。パラジウム触媒によって重合され、巻き方向が制御されたこの高分子は左右で異なる抗菌活性を有する。

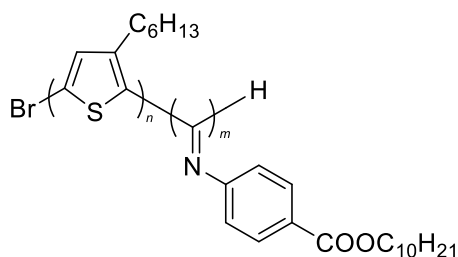


Figure 5. Polythiophene-*block*-poly(phenyl isocyanide)

E. Yashima らはニッケル触媒を用いたらせん方向を制御したキラルアラニンと長いアルキル鎖を有するポリフェニルイソシアニドの重合について報告した³⁷。キラルアミンに由来するキラル相互作用は重合時の溶媒極性や温度によって方向が制御されることを実証し、彼らは巻き方向を制御したポリフェニルイソシアニドが自己集合して、溶媒と混合することでコレステリック液晶になることを明らかにした (Figure 6)。また、K. Maeda、E. Yashima らはアルドール反応の触媒能を有するらせん方向を記憶したポリフェニルイソシアニドを報告した。これは片巻らせん高分子をニッケル触媒で調製し、機能性ペンドラントを側鎖に導入した不斉触媒としてのはじめての応用例である³⁸。

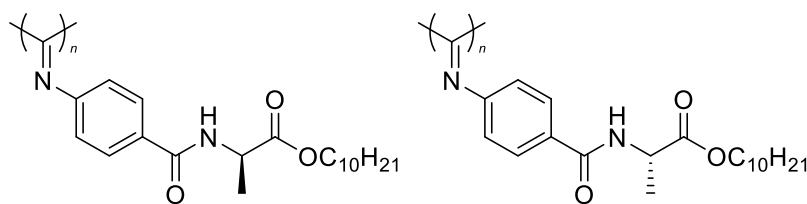


Figure 6. キラルアラニンと長いアルキル鎖を有するポリフェニルイソシアニド

Onitsuka らはアリーロジウム錯体を用いてオルト位に嵩高い置換基が導入されたポリフェニルイソシアニドを報告した (Figure 7)³⁹。この高分子はキラル側鎖を有しているため、キラルモノマーの重合反応である。オルト位置換基は形成されたポリフェニルイソシアニドのらせん主鎖に最も接近しており、彼らはオルト位置換基が片手らせん構造の選択性を向上させることを実証しこれを精密合成とした。

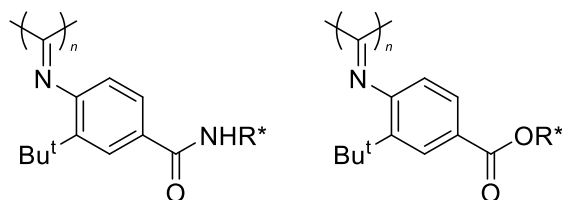
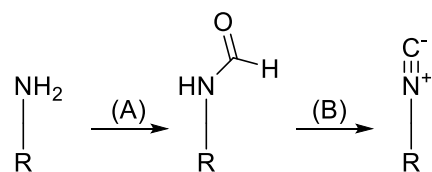


Figure 7. オルト位に嵩高い置換基が導入されたポリフェニルイソシアニド

1.4.3 イソシアニドモノマーの合成

イソシアニドを簡便な合成方法として、クロロホルムを用いた Hofmann 反応^{40,41}が最初に適用された。水酸化ナトリウムを用いて、アミンから直接イソシアニドを得ることができる反応だが、一方で複数の副生成物が発生してしまうため低収率であるという特徴があった。その後 Ugi 反応⁴²⁻⁴⁴が報告されイソシアニドの合成に用いられるようになった。この反応はアミンのホルミル化反応と生成したホルムアミド化合物の脱水反応により目的のイソシアニドが合成される (Figure 8)。しかし、脱水反応の際には塩基の存在下、トリホスゲンや塩化ホスホリルなどの毒性の強い脱水試薬が必要である。X. Wang らは 2015 年に、トリフェニルホスフィンとヨウ素の組み合わせが、トリエチルアミンなどの第三級アミンの存在下で脱水能力を有するため、イソシアニドが合成できることを報告した⁴⁵。この反応は比較的温和な条件において室温程度で進行するほか、用いる試薬の毒性が低いことと安価に入手できることから最近頻繁に用いられる。これまでの報告例によればフェニルイソシアニドの合成でも同様の反応機構であることから、本論文では Ugi 反応を反応モデルとして選択した。



(A) Formylation (B) Dehydration

Figure 8. Ugi 反応によるイソシアニドの合成

1.4.4 フェニルイソシアニドの重合

主鎖型らせん高分子であるポリイソシアニドの精密合成には Ni 触媒、Pd 触媒、Rh 触媒が適応可能である。モノマー構造に十分に嵩高い置換基を有する場合、繰り返し単位間の立体反発によって主鎖がねじれ、らせん構造が形成される。R. J. M. Nolte らは、Ni(II)触媒活性を系統的に調べ、Ni(II)塩、NiCl \cdot 6H $_2$ O、Ni(acac) $_2$ 、Ni(ClO $_4$) \cdot 6H $_2$ O がイソシアニドの重合に優れた触媒となることを見出した。特に Ni(II)塩はイソシアニドの重合触媒として最も一般的であった。そして Ni 触媒による重合機構⁴⁶は、R. J. M. Nolte によって提案された。まず、Ni(II)は 4 つのイソシアニド配位子と 4 配位を形成する。次にアミンやアルコールなどの求核剤が Ni 中心を攻撃し、3 つのイソシアニド配位子と 1 つのカルベン配位子を形成する。活性のある炭素原子は隣接するイソシアニドの炭素を攻撃し、その伝播方向はイソシアニドの置換基が十分に嵩高い場合には、その立体反発によって決定される。このような配位挿入機構が繰り返されることでらせん構造が形成されたポリイソシアニドが合成される (Figure 9)。

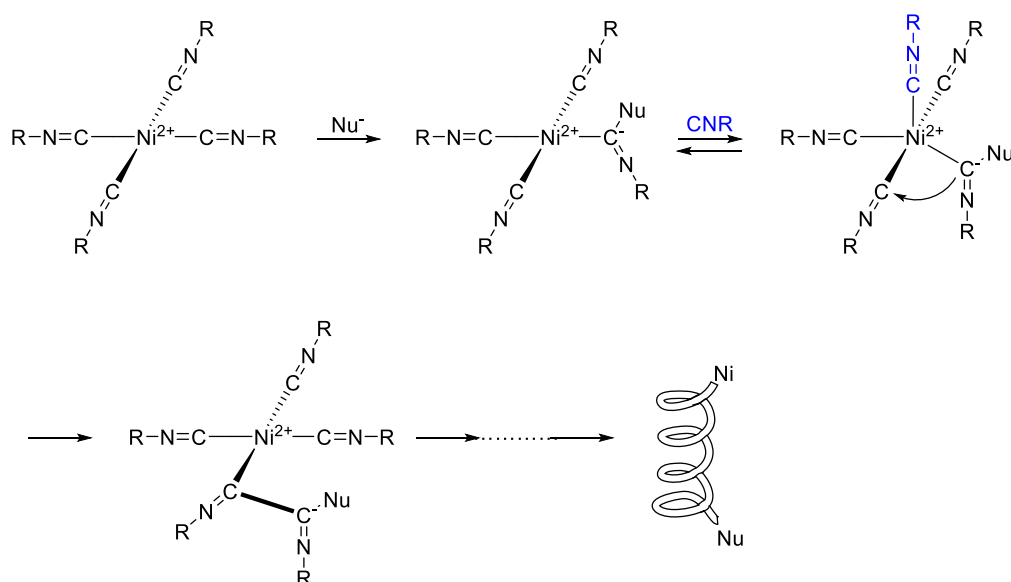


Figure 9. Ni 触媒を介したイソシアニドの Merry-go-round 型重合メカニズム^{47,48}

最近、X. Yan らは [Ph $_3$ C][B(C $_6$ F $_5$) $_4$] 触媒を用いたカルボカチオン重合機構によるイソシアニドの新規重合法を報告している⁴⁹。この触媒は非金属性触媒であるため、金属含有に由来する物性低下を防ぐことができ、生体応用の可能性を高めた。

1.4.5 フェニルイソシアニドのリビング重合

リビング重合では非常に狭い多分散性を有する高分子を得ることができる。近年、リビング重合の合成技術が進歩し、分子量が制御された分子量分布の狭い ($M_w/M_n \leq 1.1$) ポリイソシアニドが利用できるようになった。このような分子量の揃った高分子の物理的および光学的特性は分散性が低い点でより明瞭な分析結果をもたらすことが期待される。

主にポリフェニルイソシアニドに対する代表的なリビング重合触媒は、Ni 触媒、Pd 触媒、Rh 触媒である。中でも Ni 系触媒は空気安定性があり室温で用いることができ、比較的手に入りやすい

価格であるため検討する第一候補として妥当である。重合で得られるポリフェニルイソシアニドの分子量は高々50万程度まで成長させることが可能で、反応に要する時間は数分から数時間程度である。Pd系触媒を用いる場合はテトラヒドロフラン(THF)を用いた還流操作が必要な場合が多く、55°C程度の反応条件を必要とする。リビング重合による分子量の上限値はNi触媒系より低いものの、光学活性ポリフェニルイソシアニドの立体規則性やキロプティカルな性質はNi触媒系に比べて軒並み高く、高分子の材料特性に着目したポリフェニルイソシアニドを調製するうえで非常に適した触媒能を有する。Rh系触媒はトリフェニルホスフィンを助触媒として必要とする。この触媒系では特にNi触媒やPd触媒が適度適応されないような立体障壁の高いフェニルイソシアニドに対して有効で、フェニルイソシアニドの構造設計の多様性を促進する。

1991年、T. J. Deming、B. M. NovakらによってNiアリル錯体を用いたイソシアニドのリビング重合は初めて開発された^{50,51}。T. Iyodaらは、リビング重合を進めるアニリン付加型Ni四配位触媒を報告した⁵²。M. Suginomeらは、ポリアリールイソシアニドおよびポリキノキサリン-2,3-ジイル化合物に有効な、分子量が制御されかつ非常に狭い分散性を有するアリールNi錯体を報告した⁵³。最近、J. Leeらはホスフィンキレート化したニッケルアリール錯体が、電子豊富で立体障害を持つイソシアニドモノマーのリビング重合に有効であることを報告した⁵⁴。

S. Takahashi、K. Onitsukaらはアリールイソシアニドのリビング重合のためのPd-Pt μ -ethynediyl二核錯体を開発した⁵⁵。これによりアルキルイソシアニドの重合には活性を示さないが、アリールイソシアニドの重合には高いらせん選択性を示すための触媒が報告された。ただし空気不安定であり還流条件での重合が必要である。Z. Q. Wuらは、空气中で安定な新規アルキンPd(II)単核錯体を報告した⁵⁶。この触媒は電子豊富なフェニルイソシアニドのリビング重合に適しているが、電子豊富で立体障害のあるアリールイソシアニドには適用できない。一方で空気不安定だが、アルキルイソシアニド、フェニルイソシアニド、立体障害のあるオルト置換アリールイソシアニドなど広範囲のイソシアニドモノマーに対して適用可能なPdジエチニル錯体⁵⁷を実証している。

置換基による立体効果はらせん構造の形成に大きな影響を与えるため、立体障害のあるオルト位置置換ポリアリールイソシアニドの合成は特に困難であった。K. Onitsuka、S. Takahashiらは、立体障害アリールイソシアニドのリビング重合のためのRh錯体を開発した⁵⁸。この触媒はトリフェニルホスフィンの存在下でリビング重合を進行させ、フェニルイソシアニドモノマーのオルト位での立体障害に対する高い耐性を示した。

これまでのリビング重合による光学活性ポリフェニルイソシアニドの合成では、溶質と溶媒の分子間相互作用が比較的小さくするためにキラル溶媒やキラルモノマー、キラル触媒といった光学活性種を用いた等方希薄溶液中で行われてきた。対して本論文で議論する液晶を溶媒として用いたリビング重合の例はまだない。

1.4.6 ポリイソシアニドによるリオトロピック液晶相の形成

高分子量または棒状でアスペクト比の高いポリイソシアニドは、濃厚溶液中でリオトロピック液晶相を発現する可能性がある。広い多分散性を有するポリイソシアニドはネマチック液晶相を⁵⁹、狭い多分散性を有するポリイソシアニドはスメクチック液晶相を示すと予想される⁶⁰⁻⁶³。また、片手らせん構造の多分散性が大きいポリイソシアニドは、コレステリック液晶構造を示すことができ

る^{37,64-66}。K. Okoshi らは、リビング重合で調製した狭い分布のポリシランやポリイソシアニドが、らせん骨格のキラリティーに関係なく高次のスメクチック液晶相を示すことを明らかにした⁶⁰⁻⁶³。

ところで、生体内においても DNA やウイルスなどがコロイド懸濁状態でリオトロピック液晶環境を構築している^{67,68}。それらの液晶相はアスペクト比の高い棒状コロイド粒子から誘導される。この点で合成高分子の液晶性を調べることは生物学的プロセスと同等以上の役割と機能の発見において極めて重要である。

1.5 液晶

液晶は液体と結晶の中間状態の物質として知られ、液体のような流動性と結晶のような分子の規則性を併せもつ。それゆえに液晶状態は大変興味深く、長らく研究の対象とされている。今日では耳なじみのある液晶という表現をめぐっては、1888年の F. Reinitzer による安息香酸コレステリルが2つの融点を示す現象の報告⁶⁹から議論が重ねられ、1904年に O. Lehmann によって liquid crystal (液体結晶) と命名された⁷⁰。以降も議論が続き、このユニークな状態を示す物質が研究された。1920年代までの多数の研究報告によって、液晶材料に関する研究は広く行われるようになった。そして、液晶のいくつかの性質が明らかとなり、液晶研究の土台となった。例えば、1907年には液晶相を形成する物質は棒状の分子であることが多いと報告されている⁷¹。1922年には液晶相の分類法が G. Friedel によって確立された⁷²。それらは液晶分子の配列構造によるもので、ネマチック相、スメクチック相、コレステリック相が代表的である (Figure 10)。1929年には H. Zocher と K. Birstein によって磁場と電場が液晶に与える影響について報告された⁷³。すなわち、液晶分子の流動性と分子の異方性により電場や磁場に応答した配向制御が可能である。技術革新による産業の成長とともに1960年代に突入すると液晶材料を用いたディスプレイ表示技術が開発され、今日の液晶ディスプレイへと進化し続けてきた⁷⁴⁻⁷⁶。このように液晶は物理や化学の基礎研究から、電気工学分野に裾野を広げ身近にあるソフトマテリアルとして知られるようになった⁷⁷⁻⁷⁹。

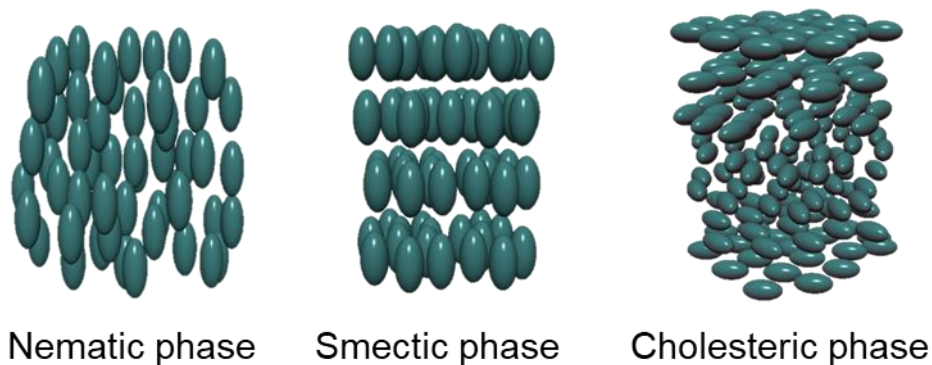


Figure 10. 代表的な液晶相の分子配列モデル

1.6 反応溶媒としてのコレステリック液晶

コレステリック液晶は液晶性を示す分子のメソゲンがらせん秩序を形成するように配列しており、位相キラリティーの秩序構造を化学反応の溶媒として用いることができる^{80,81}。とくに重合反応においてはらせん方向を制御したコレステリック液晶溶媒を選択することで、構造が制御された

高分子を合成することができる。すなわち、重合過程におけるモノマーの反応部位に対し、コレステリック液晶のらせん秩序は次の反応部位の位置の優位性に影響を与える。これまで共役構造を有するモノマーの重合や高分子がらせん構造を形成することが知られたモノマーの重合において、コレステリック液晶溶媒を用いたらせん高分子の合成が報告されている⁸²。これらの高分子のらせん方向は用いたコレステリック液晶のらせん方向によって提供されたものである。すなわち、キロプティカル特性を有するらせん高分子の調製が可能であり、アキラルなモノマーから構造キラルな高分子、すなわち、らせん構造に由来する光学活性高分子が合成される。この手法は液晶中不斉重合と呼ばれる⁸³。液晶中不斉重合による光学活性高分子は、電圧印加によって共役系高分子を合成する「液晶電解不斉重合法⁸⁴⁻⁸⁷ (Liquid Crystal Asymmetric Electrochemical Polymerization)」や触媒の添加によって共役系高分子やらせん高分子を合成する「液晶溶媒不斉重合法⁸⁸⁻⁹² (Liquid Crystal Asymmetric Chemical Polymerization)」が報告されている。いずれの重合手法においても液晶溶媒は反応場の分子規則性を提供するものであり、反応に直接関わらない。そして、精製過程において少量の添加物や未反応モノマー、オリゴマーなどの低分子とともに除去される。

本論文は上述の液晶電解不斉重合法と液晶溶媒不斉重合法に取り組んだ。はじめに液晶電解不斉重合法に関する研究を行い、次いで液晶溶媒不斉重合法に関する研究を行った。そこで、先駆けて行った液晶電解不斉重合法については本章の 1.8 電荷移動型キラリオンを形成する光学活性高分子電荷移動錯体にて論じるものとし、第 2 章以降では液晶溶媒不斉重合法を論じている。

1.7 液晶電解不斉重合法

一般に電解重合は共役系高分子の合成手法として有効であり、ドーピングされた共役高分子は導電性材料特性を有する。すなわち導電性高分子は、対イオンのドーピングや脱ドーブによる電気化学的な酸化・還元過程に伴う色の変化を起こすことが知られている。これにより金属に匹敵する有機導電性材料が注目されている。H. Shirakawa らが作製したポリアセチレン膜の場合、ヨウ素を蒸気ドーブすることで 107 倍以上の導電率向上が達成された⁹³。

液晶電解不斉重合法では電極上に堆積した高分子薄膜が調製できる。2 枚の ITO ガラス (Indium Tin Oxide) でテフロンスペーサーを挟んだサンドイッチセル内で重合を行う (Figure 11)。この時 ITO ガラスの導電膜側が向かい合い、その間の空間に電解液を注入して満たす。高分子は電圧印加による酸化重合により合成され正極側の ITO ガラス上に薄膜を形成する。ポリチオフェンなどの共役構造を有する高分子薄膜はコレステリック液晶中を溶媒として用いることで、コレステリック液晶相に典型的な指紋状模様を転写した状態で調製される。等方的な有機溶媒中での重合と異なり、コレステリック液晶のらせん環境において合成されたポリチオフェンの直線主鎖は隣のポリチオフェン主鎖との分子間相互作用によって接近しており、提供されたらせん方向へねじれた会合型らせん構造を形成する。そのため、主鎖間の接近に伴う π - π 相互作用の吸収帯を有するとともにキロプティカルな会合型らせん構造の形成に伴う円二色性の吸収波長領域での分裂が起こる。これらの光学特性を測定するうえで透明な ITO ガラス上に高分子薄膜を調製できることは合理的である。

共役系高分子の合成においてはモノマーと溶媒のほかに成膜性を高めるための有機塩を加える。これは支持電解質として機能する。液晶を溶媒とした重合では、液晶への溶解性から tetrabutylammonium perchlorate (過塩素酸テトラブチルアンモニウム、TBAP) などの有機塩が用い

られる (Figure 12)。

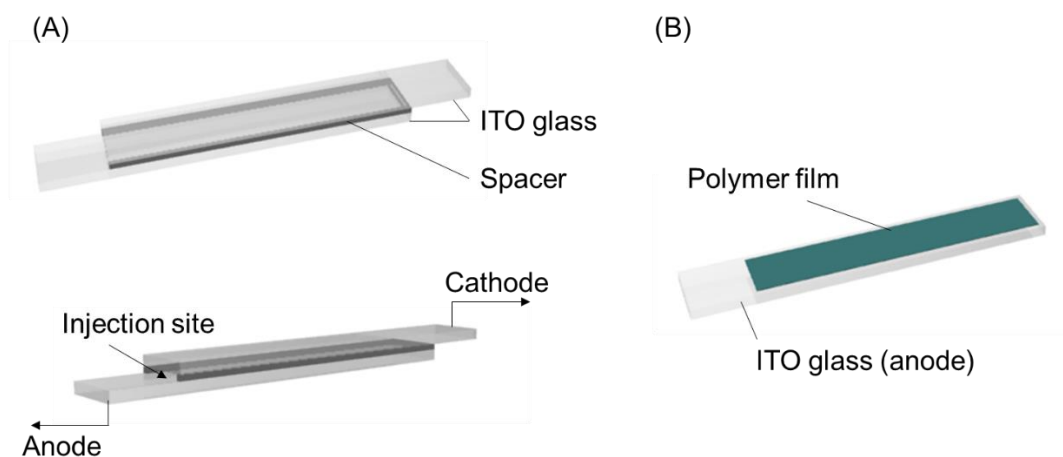


Figure 11. サンドイッチセルの組み立て (A) と ITO ガラス上の高分子薄膜 (B)

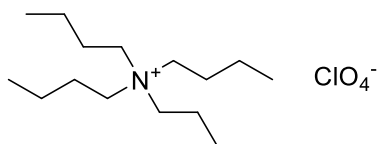


Figure 12. 過塩素酸テトラブチルアンモニウム

1.8 電荷移動型キラリオンを形成する光学活性高分子電荷移動錯体⁹⁴

1.8.1 要約

7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) の存在下で、コレステリック液晶中での電解重合により、poly(*bis*-3,4-ethylenedioxythiophene) (poly(*bis*EDOT)) を合成した。TCNQ は重合過程における支持塩かつ得られたポリ (*bis*EDOT) に対する分子ドーパントとして作用し、ドナー・アクセプター型高分子電荷移動 (CT、charge transfer) 錯体を形成した。溶媒であるキラリ液晶から 3 次元的な片手キラリ構造が転写されたため、得られた TCNQ 分子ドープ型の高分子は円二色性吸収において光学活性を示した。この結果は、高分子と低分子アクセプター (TCNQ) からなる光学活性 CT 種が生成していることを示唆するものである。このキラリ CT 錯体は分子間の片手らせん構造を形成した。この方法を「CT 錯体液晶電解重合法 (CT complex liquid crystal electrochemical polymerization)」として報告した。この手法によってらせん状高分子 CT 錯体をアトロプ異性体として調製することができる。さらに、高分子の光学活性 CT は、「CT カイラリオン (CT chiralions)」と呼ばれる。CT の形成は、らせん構造の液晶マトリックスで調製した光学活性高分子に TCNQ を分子ドープしたことに起因する。その結果、液晶中での分子ドーピングと液晶相を転写した重合により、CT カイラリオンが生成された。また 2 段階の電解重合により、干渉縞 (moiré-like pattern) を持つ 2 層の指紋状構造を形成した。

1.8.2 はじめに

液晶は、流動性と結晶のような秩序を併せもつ。しかし、液晶の秩序は現実の結晶のように完全な剛体ではなく、外力を加えると液晶の秩序が回復する。液晶は一時的な外力に耐え、元の秩序を

回復することができる⁹⁵。不純物として少数の非液晶分子を添加することで、液晶相を維持することができる。そのため、この性質を利用して、液晶は化学反応の溶媒として利用されている。

さらに、液晶は化学反応の溶媒および分子テンプレートとして機能する。コレステリック液晶 (cholesteric liquid crystal, Ch*LC) は、らせん状の集合体構造を持つ位相キラリティーを有している^{36,81,96-99}。Ch*LC のらせん配列は、高分子スケールでの物理的なキロプティカル特性の発現を促進する。Ch*LC のようならせん構造を形成するキラル π 共役系高分子は光学活性を示す。本章では Ch*LC における化学反応が、アキラル物質からキラル化合物を効率よく生成することを見出した。これは、Ch*LC の構造的なキラリティーによって、化学反応の過程で 3 次元的に連続したキラル場が形成されることによって説明される。これは、重合成長中に Ch*LC 反応場から構造的キラリティーを転写することによって得られるもので、最終的な高分子の光学活性はアトロプ異性体の生成によってもたらされた^{36,81,96-99}。

近年、導電性高分子の電気化学的調製は、センサー、エレクトロクロミック材料、電池などの機能電極を改良した高分子の作製^{100,101}や、半導体や金属を保護する腐食防止剤として、電気化学の分野で極めて重要となっている¹⁰²。

以前に Ch*LC で調製した poly(ethylene dioxythiophene) (PEDOT) には繊維状構造がないことが報告された^{100,101}。これは、電解重合前の EDOT (ethylene dioxythiophene) モノマーが Ch*LC 内であらかじめ配向しておらず、硬い棒状の分子構造をもっていなかったためである。しかし、EDOT の二量体 (bisEDOT) や三量体 (terEDOT) は、Ch*LC 媒体中で線状に配向しているため、より効率的に重合させることができる。そして、アリーレンユニットの数が増えるにつれて、良好な Ch*LC 反応性を示す。この技術を用いることで、可視近赤外領域で Ch*LC 秩序を持つキロプティカル活性薄膜を作製することができる。

さらに、電気化学重合により、着色したエレクトロクロミック高分子薄膜を作製することができる^{103,104}。先行研究の多くは等方性有機溶媒中における電気化学重合プロセスで、支持塩として tetrabutylammonium perchlorate (TBAP) を用いている。本実験では TBAP の存在下、Ch*LC 媒体で電気化学重合を行った¹⁰⁵。

有機導電体は tetrathiafulvalene (TTF) などの様々な電荷移動 (CT) 錯体と電子供与体を組み合わせて作製される^{106,107}。そして有機 CT 系をベースに超伝導 CT 材料が開発された¹⁰⁸。また、2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F₄TCNQ) から CT 錯体を作る研究も行われている¹⁰⁹。さらに、TCNQ とポリチオフェンを組み合わせて、TCNQ/ポリチオフェン導電体を形成することも検討されている¹⁰⁶。電気デバイス用の有機電磁材料には、共役系高分子がある^{110,111}。モノマー構造の設計により、新しい合成金属の製造につながる可能性がある^{112,113}。

共役系高分子は、ドーピングにより様々な電子状態を持つ。以前、我々はドナー・アクセプター型モノマーから分子内 CT 光学活性高分子をらせん秩序の液晶媒体で合成した^{114,115}。本章では、支持塩としての TBAP の代わりに TCNQ を用いて光学活性 poly(bisEDOT)を合成し、CT 錯体を得ることを試みた。得られた高分子は TCNQ と CT の相互作用を持ち、マトリックスである Ch*LC から転写された 3 次元らせん構造の形成により光学活性を有していた。

1.8.3 実験操作

1.8.3.1 bisEDOT の合成

モノマー合成に用いた以下の試薬 EDOT、*n*-BuLi、SnMe₃Cl、氷酢酸、NBS、DMF、Pd(PPh₃)₄、THF および重合に用いた TCNQ、cholesteryl pelargonate、5CB、TBAP は東京化学工業株式会社から購入した。なお、略記号は以下の通り

EDOT: 3,4-ethylenedioxythiophene

n-BuLi: *n*-butyl lithium

SnMe₃Cl: trimethyl tin chloride

NBS: N-bromosuccinimide

DMF: dimethylformamide

Pd(PPh₃)₄: tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)

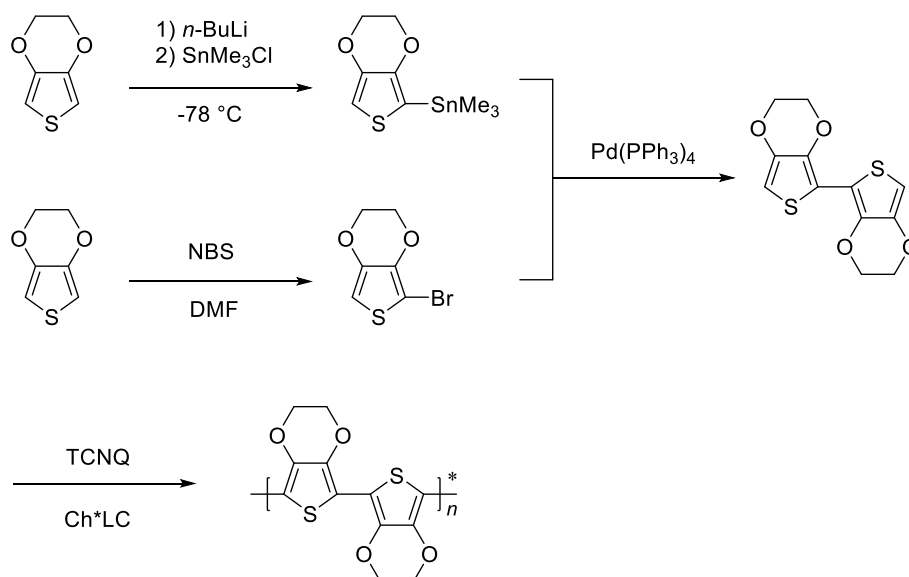
THF: tetrahydrofuran

5CB: 4-cyano-4'-pentylbiphenyl

TBAP: tetrabutylammonium perchlorate

以上

本章では以前の報告¹¹⁶に従い bisEDOT を調製した。はじめに THF 溶液中の EDOT に *n*-butyl lithium を、均圧ロートを用いて -78°C で添加した。その後、等モル量の trimethyl tin chloride を加えた。反応後、溶媒を蒸発させ、アセトンから再結晶させ、trimethyl tin-EDOT を得た。別のガラス容器に、氷酢酸中で等モル量の N-bromosuccinimide と EDOT を反応させると、ブromo EDOT が生成された。次に、THF 中で Pd(PPh₃)₄ を用いて trimethyl tin-EDOT と bromo-EDOT をカップリングし、モノマーとして bisEDOT を得た (Scheme 1)。



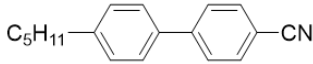
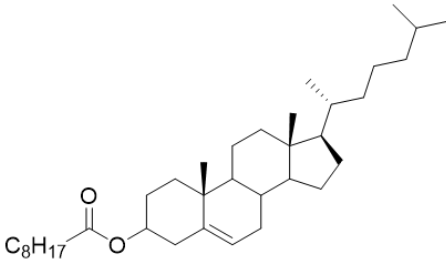
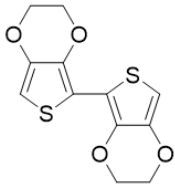
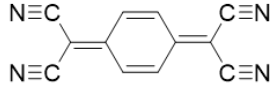
Scheme 1. TCNQ 存在下でのコレステリック液晶 (Ch*LC) 中 poly(bisEDOT)の合成

1.8.3.2 bisEDOT の液晶電解不斉重合

7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane (TCNQ、 1.5×10^{-4} mol、30 mg)、4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB、

1.16 mmol, 0.29 g)、cholesteryl pelargonate (chiral inducer、 4.0×10^{-5} mol、21 mg) を混合して Ch*LC 電解液を調製した。次に、モノマーとしての bisEDOT (0.1 mmol、29 mg) を Ch*LC 電解質溶液に溶解させた。Table 1 に Ch*LC 電解質溶液の構成成分をまとめた。bisEDOT を含む Ch*LC 溶液を、2 枚の ITO (Indium Tin Oxide) ガラスとポリテトラフルオロエチレンスペーサーからなるサンドイッチ型セルに注入した。3.2V の定電圧を 25°C で 270 分間印加した。そして、ITO ガラス上に高分子薄膜が成膜した。Ch*LC での重合後、ヘキサン、アセトン、THF を用いて高分子表面に残留する Ch*LC 電解質溶液を除去し、ITO ガラス上にコーティングされた青色の高分子膜を得ることができた。このとき、Ch*LC 溶液中の bisEDOT/TCNQ の CT 種が支持塩として機能し、電気化学的重合のためのイオン導電性を促進させる。こうして得られた高分子薄膜は有機溶媒に不溶であった。

Table 1. モノマーと TCNQ を含むコレステリック液晶電解質溶液の構成成分

Constituent	Molecular formulas	Function
5CB		Matrix liquid crystal
Cholesteryl pelargonate		Chiral inducer
BisEDOT		Monomer
TCNQ		Electron acceptor (molecular dopant), quasi-supporting salt

1.8.4 結果と考察

1.8.4.1 重合過程における電流値トラッキング

Figure 13 は、3.2V の連続印加電圧下での電流値の時間追従を示す。15 分の重合では、膜形成や膜厚が満足に得られず、偏光光学顕微鏡観察での表面観察や光学測定には不向きであった。次に、

重合時間の条件を見直すために電流値のトラッキングを行い、重合時間を調査した。トラッキング開始から約 200 分間で、重合用電流の 3 つのピークが観測された。重合中にポーラロンやバイポーロンなどの電荷キャリアが発生し、急峻さが増したことがわかる。TCNQ を用いた液晶中での電解重合は、等方性液体中での重合と比較してゆっくりと進行した。

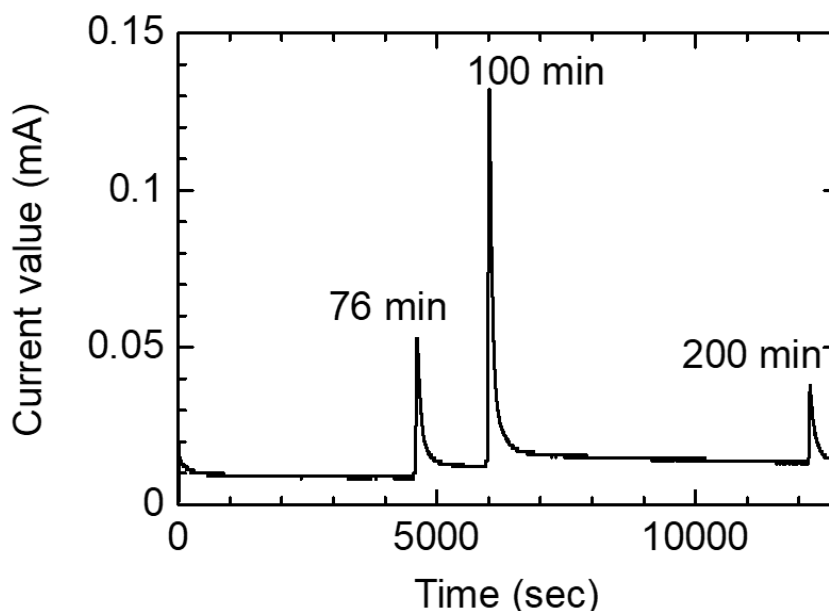


Figure 13. 重合過程における電流値トラッキング

1.8.4.2 赤外線吸収スペクトル

Figure 14 に TCNQ および poly(*bis*EDOT)の KBr 法による赤外線吸収スペクトルを示す。得られた成膜試料は、 2217 cm^{-1} に TCNQ の CN 伸縮に由来する特徴的な吸収帯を示した。この結果は、得られた高分子中に TCNQ が存在することを示している。すなわち Ch*LC で調製された光学活性 poly(*bis*EDOT)と TCNQ の複合体であると予想される。これを、poly(*bis*EDOT)*TCNQ と表記する。また 1534 cm^{-1} 、 1469 cm^{-1} 、 1441 cm^{-1} 、 1358 cm^{-1} 、 1195 cm^{-1} 、 1061 cm^{-1} 、 984 cm^{-1} に TCNQ と poly(*bis*EDOT)の振動に起因する吸収が観測された。重合中の相分離過程¹¹⁷⁻¹¹⁹と溶媒で洗浄したフィルム表面の精製により、フィルム試料内の液晶マトリックス分子を一切排除した。Figure 14A の 2300 cm^{-1} に現れるシグナルは、poly(*bis*EDOT)と TCNQ の間の CT バンドに起因する可能性がある。純粋な TCNQ の CN 伸縮は、*bis*EDOT と TCNQ の間の電荷移動錯体 (CT) 形成後に低エネルギー領域 (5.8 cm^{-1} 、 $7.2\times 10^{-4}\text{ eV}$) にシフトし、CN 伸縮エネルギーが 0.26% 減少したことを示している (Figure 14A 挿入部)。これは、TCNQ の固体塩が形成されたことに起因している。実際報告例のある TCNQ 固体塩と比較すると、KTCNQ 塩の CN 伸縮 (2175 cm^{-1})は TCNQ の値 (2229 cm^{-1}) から 54 cm^{-1} レッドシフトし、RbTCNQ 塩の CN 伸縮 (2187 cm^{-1})は TCNQ の値から 42 cm^{-1} レッドシフトする¹²⁰。本実験で得られた値はこれらの数字に比べて小さく、高分子と TCNQ 間の CT 相互作用の範囲は 11% ($(5.8/54)\times 100$) および 14% ($(5.8/42)\times 100$) と推定された。

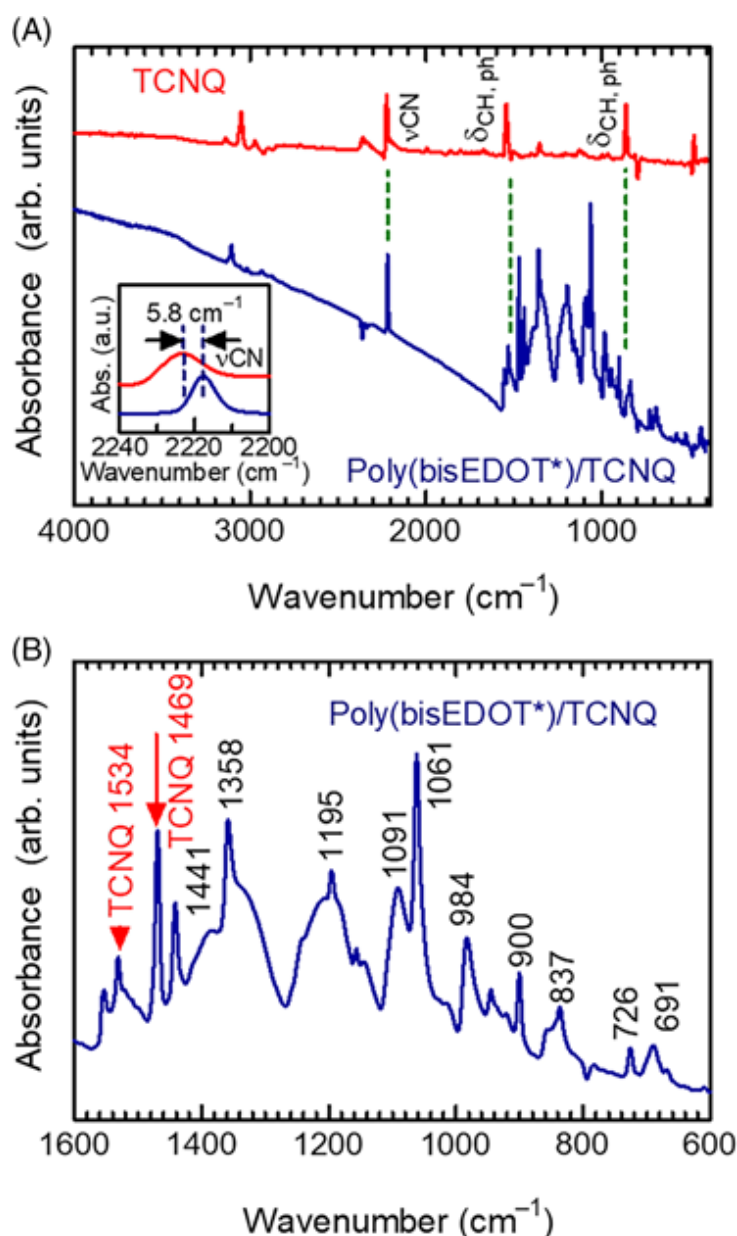


Figure 14. KBr 法による TCNQ と poly(*bisEDOT**)/TCNQ の赤外線吸収スペクトル (A) および poly(*bisEDOT**)/TCNQ の短波長領域の赤外吸収 (B)

1.8.4.3 偏光光学顕微鏡法

少量のキラルインデューサーを添加すると、**Figure 15A** に示すように、アキラルなネマチック液晶相かららせん秩序を形成する Ch*LC 相が生成される。**Figure 15B–15D** は偏光光学顕微鏡で観察した画像を示す。**Figure 15B** は、5CB のみの観察結果でネマチック液晶相のシュリーレン模様を示す。**Figure 15C** は、モノマーと TCNQ を含む電解質溶液にキラル誘導体として cholesteryl pelargonate を添加した後の Ch*LC 観察結果で、指紋のような模様を示す。そして得られた poly(*bisEDOT**)/TCNQ 薄膜は、**Figure 15D** でみられる指紋のような模様を示した。この poly(*bisEDOT**)/TCNQ 薄膜の Ch*LC のような模様は、重合中に Ch*LC 相の転写が起こることによって生じたものである。隣り合う縞間の距離は、らせん構造のハーフピッチ (半回転) に相当する。

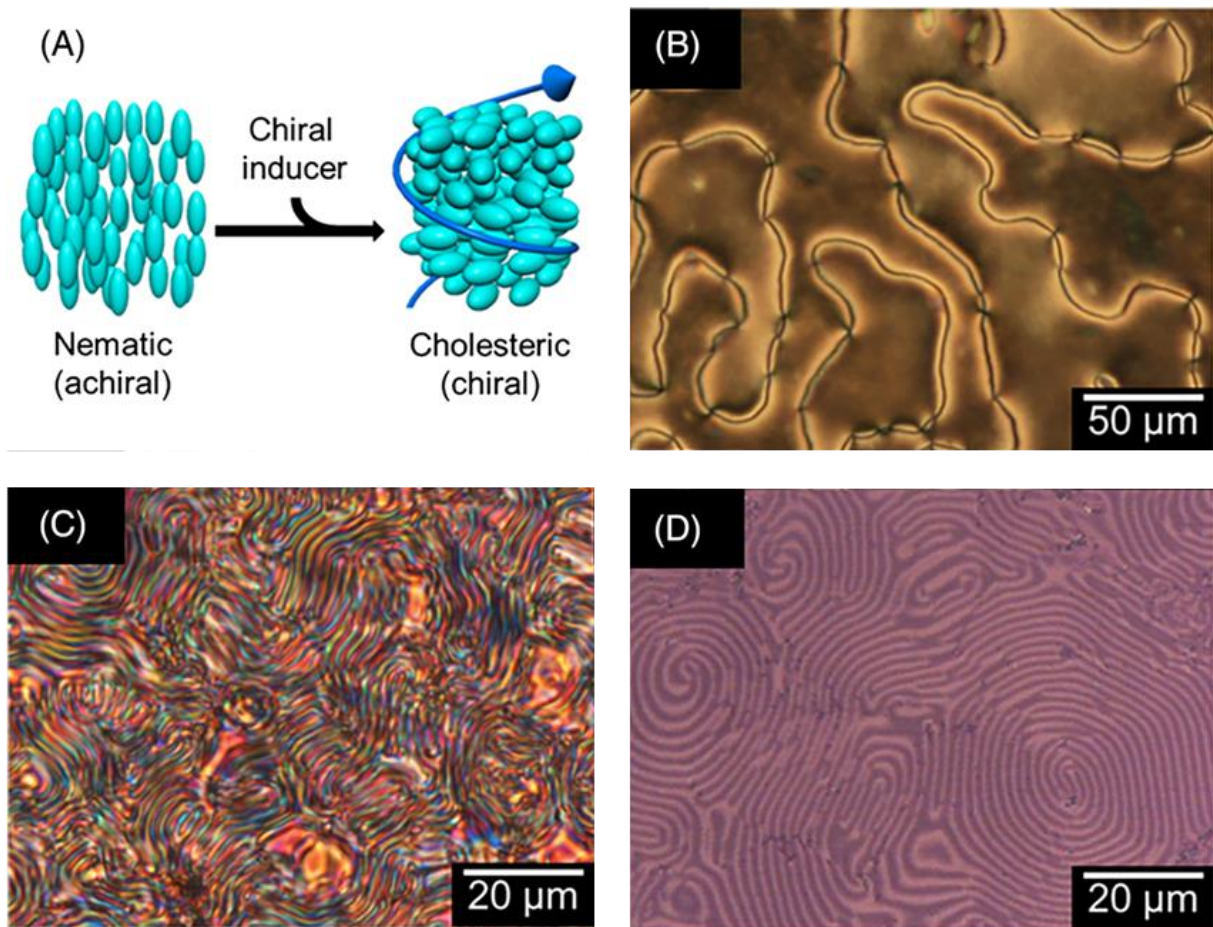


Figure 15. ネマチック液晶からコレステリック液晶への誘起 (A) と 5CB (B)、Ch*LC 電解質溶液 (C)、poly(*bis*EDOT)*/TCNQ 薄膜 (D) の偏光光学顕微鏡画像

薄膜表面の円偏光微分干渉コントラスト光学顕微鏡 (C-DIM) 観察により、高分子の液晶相転写に由来する明確な指紋線が確認された (Figure 16)。また poly(*bis*EDOT)*/TCNQ 薄膜には約 0.4 μm の厚みがあることが白色光干渉計で明らかとなった (Figure 17)。

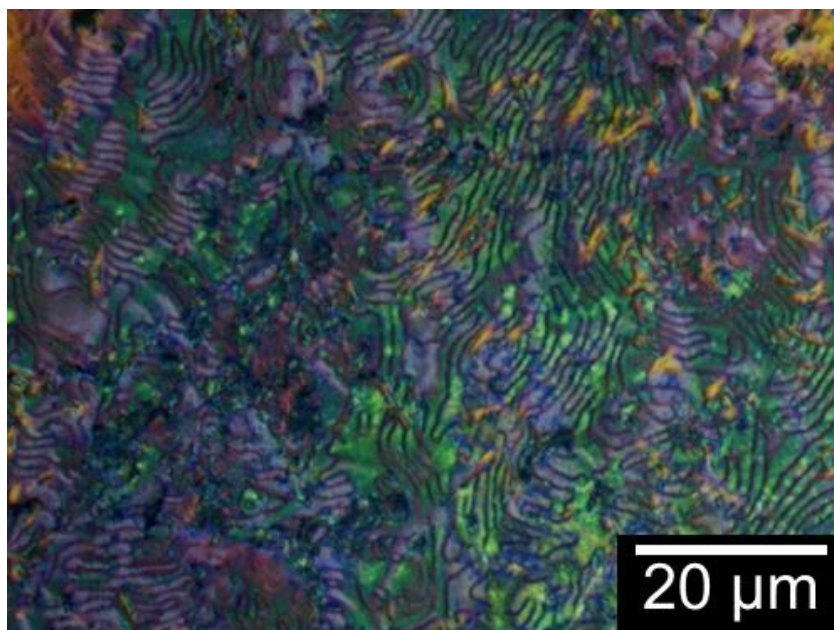


Figure 16. poly(*bisEDOT*)*-TCNQ 薄膜の円偏光微分干渉顕微鏡像 (C-DIM)。

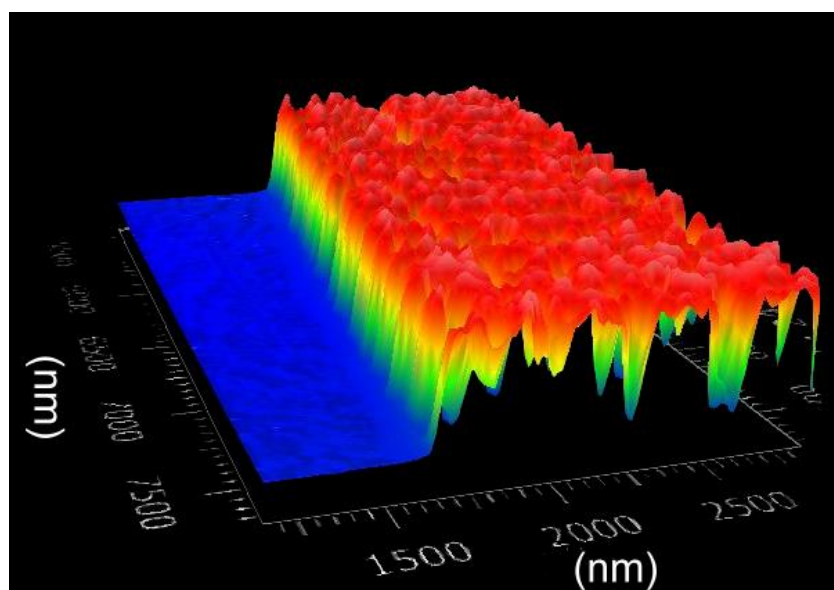


Figure 17. ITO ガラス電極上の poly(*bisEDOT*)*-TCNQ 薄膜の 3 次元プロフィール

1.8.4.4 紫外可視吸収スペクトル

Figure 18 に poly(*bisEDOT*)*-TCNQ フィルムの光吸収測定の結果を示す。poly(*bisEDOT*)*-TCNQ は 323 nm にモノマー繰り返し単位の π - π^* 遷移による吸収バンドを示した。425 nm の吸収帯は TCNQ に起因するものであった。711 nm の強い吸収帯は、poly(*bisEDOT*)* と TCNQ の CT 相互作用によるポーラロン (ラジカルカチオン) 形成に起因すると考えられる。1000 nm を超える近赤外域の吸収帯は、バイポーラロン (ジカチオン) 形成のための poly(*bisEDOT*)* と TCNQ の CT 相互作用によるものであると考えられる。この結果は、TCNQ によるドーパされたアクセプターが CT の形で poly(*bisEDOT*)* に起こったことを示している。

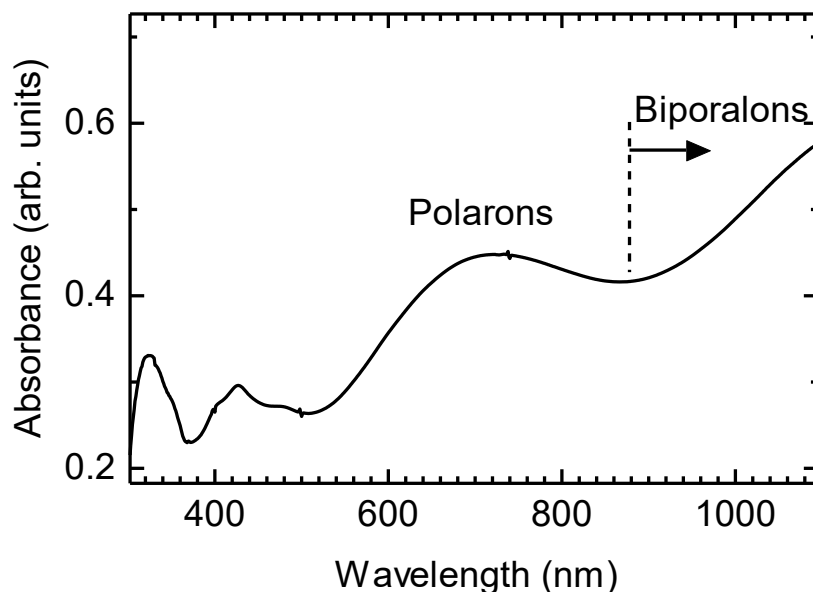


Figure 18. Poly(*bis*EDOT)*/TCNQ 薄膜の紫外可視吸収スペクトル。

1.8.4.5 円偏光二色性

Poly(*bis*EDOT)*/TCNQ は、円偏光二色性測定 (CD 測定) において Cotton 効果を示した (Figure 19A)。N. Berova、K. Nakanishi らによれば、長波長側では正の Cotton 効果により CD の符号が正から負に変化するため、高分子の発色団は右ねじれの配置になっている¹²¹。Poly(*bis*EDOT)*/TCNQ への印加電圧を上げると、TCNQ による電気化学的な分子ドーピングが促進され、長波長側の CD バンドが変化し、電気化学的な光学活性の変化が確認された。その結果、CD バンドは長波長側で観察可能な正の電圧でドーピングされた状態になった。この結果は、poly(*bis*EDOT)* と TCNQ の間の CT バンドが、キラルな電荷キャリア「CT カイラリオン」の発生を伴うキラルな形態であることを示唆する。カイラリオンは、らせん状 poly(*bis*EDOT)* と TCNQ のドナー・アクセプター相互作用によって生じる光学活性を有するポーラロン (ラジカルと正電荷のペア、ホール) と定義される¹²²⁻¹²⁴。相互作用の程度は、電気化学的手法により調整することができる。また -1.0V から 0.5V の電位の掃引に伴い Poly(*bis*EDOT)*/TCNQ 膜は赤みを帯びた紫色から青色へとカラーシフトした (Figure 19B)。この色彩変化は酸化還元状態における光学活性エレクトロクロミズムの可逆的に基づく導電性高分子の性質であり、電気化学的ドーピング機構が機能していることを示す。

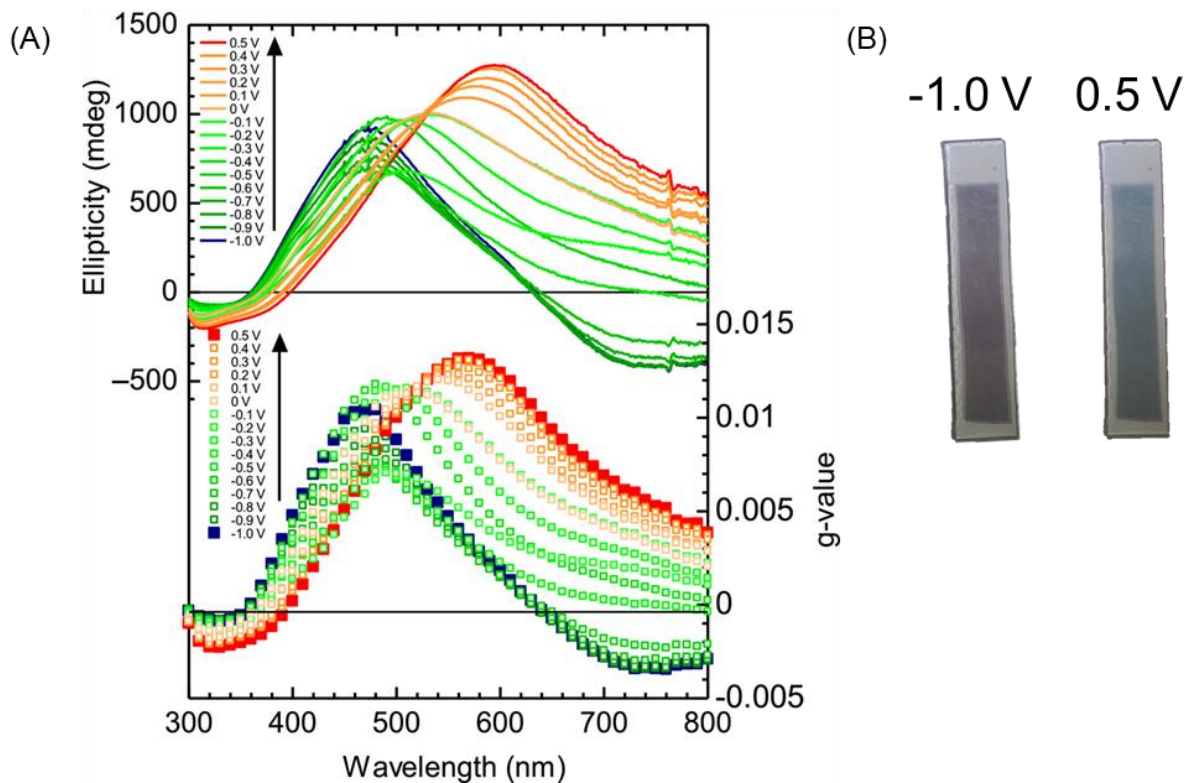


Figure 19. Poly(*bis*EDOT)*/TCNQ の CD スペクトルと g_{abs} 値推定 (A) および電解重合膜のカラーシフト (B)

ネマチック液晶に対するキラルインデューサーの量を増やすと、らせんのピッチが短くなる。**Figure 20** は、5CB、TCNQ、ペラルゴン酸コレステロールからなる Ch*LC 電解質においてキラルインデューサー量を変化させて測定した Poly(*bis*EDOT)*/TCNQ の CD スペクトル測定結果である。赤線はキラルインデューサー量を 10 分の 1 倍に減らした Ch*LC 溶媒を用いた場合、黒線はキラルインデューサー量を 5 倍に増やした場合の結果を示す。重合は少なくとも電解液の時点で Ch*LC 相を形成していた。しかし、重合においては十分な光学活性を付与した高分子薄膜は得られなかった。一方でキラルインデューサーの過剰添加は光学活性高分子を提供する Ch*LC 溶媒としての役割を失わないが比較的弱い CD 強度をもたらす。この結果は過剰なキラルインデューサーの体積的な効果で重合による光学活性高分子の形成を阻害することを示唆する。

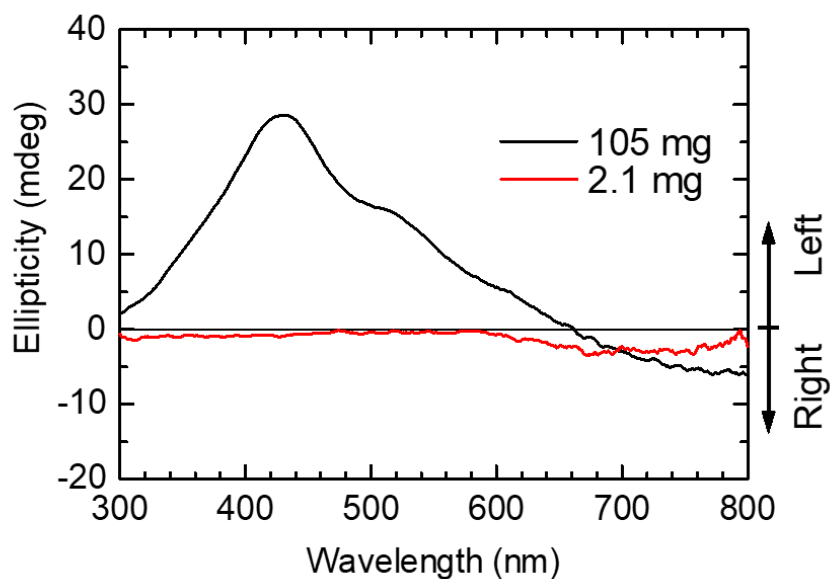


Figure 20. ペラルゴン酸コレステロール添加量に対応した CD スペクトル測定結果

1.8.4.6 電子スピン共鳴

Poly(*bis*EDOT)*/TCNQ は、Figure 21 に示すように、電子スピン共鳴 (ESR) 分光測定において、対称的なダイソニアン形状を有していることがわかる。ESR 信号の g 値は 2.00462 であり、導電性高分子中の典型的なポーラロンであることがわかる。ここでは、電子供与体である poly(*bis*EDOT)* と電子受容体である TCNQ の間で CT 相互作用を形成することによりポーラロンが生成していることが分かった。ESR の線幅 (ΔH_{pp}) は 0.329 mT と狭い信号であり、主鎖にポーラロンが非局在化していることが示された。Poly(*bis*EDOT)* に TCNQ を分子ドープすることで CT キラリオンが生成することが ESR 測定で確認された。

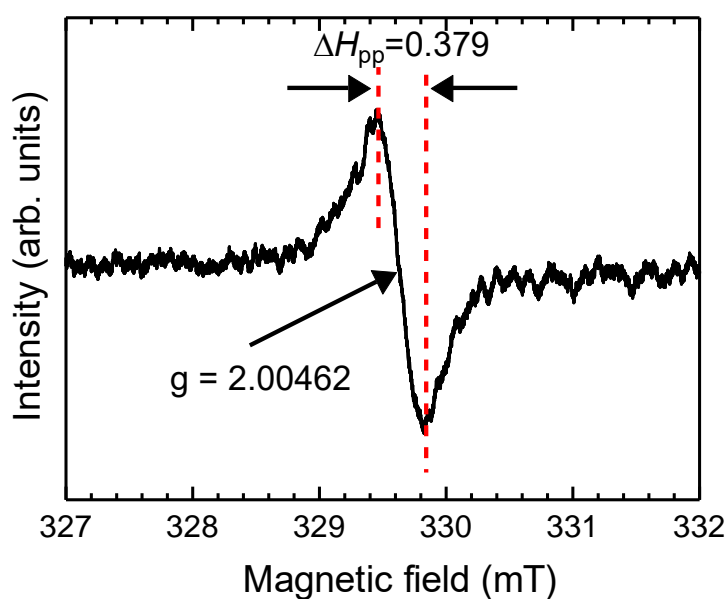


Figure 21. Poly(*bis*EDOT)*/TCNQ の電子スピン共鳴 (ESR) スペクトル

1.8.4.7 二重層重合

モノマーに対して2段階の電圧を印加する電気化学重合により、二重層の指紋状模様が得られた。サンドイッチセルに3.2Vを印加した後、4.5Vまで印加電圧を増加させた。3.2Vでのモノマーの電解重合と、その後の比較的高電圧印加の2つの電解重合条件により、Ch*LC秩序の再構築が可能となった。2回目の電解重合における印加電圧の上昇は、ITO基板と比較して導電性の低い1回目の高分子膜上での重合を実現した。さらに、2回目の電解重合では、印加電圧を変化させることにより、Ch*LC構造の再配列を行うことができた。ワンポット重合において2段階の電解重合を行うことで、干渉縞模様を示す2層の指紋構造を形成することができた (**Figure 22**)。この二層指紋状模様は、Ch*LCでの重合中に電圧を変化させることで、簡単なワンポットで作製することができる。昆虫の外骨格は、光の選択的反射や機械的強度を得るために、ブーリガン構造と呼ばれる多層コレステリック構造を構築している^{125,126}。本章で作製した多層構造を持つ高分子は、液晶を持つ昆虫に多層構造が類似していることから、バイオミメティック技術¹²⁷として特徴づけられる可能性がある。

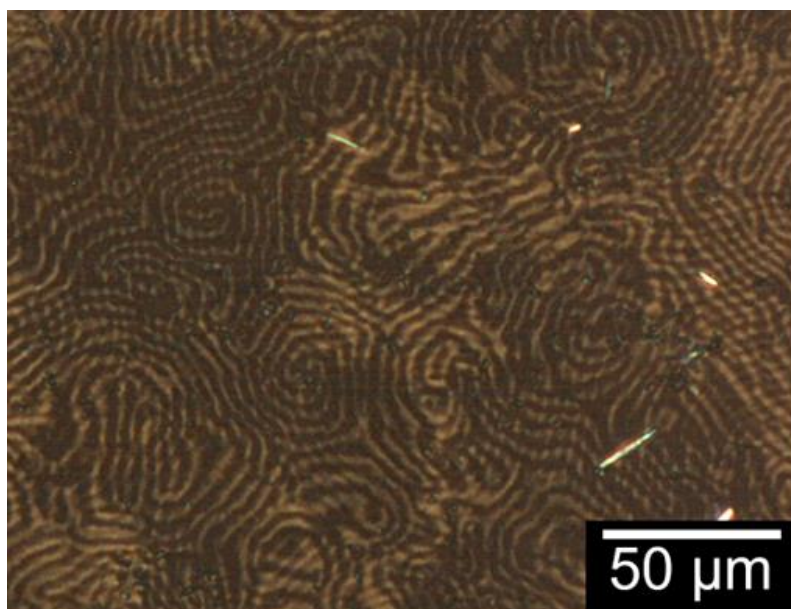


Figure 22. Ch*LC 中で 3.2V と 4.5V の 2 段階電解重合で作製した poly(*bis*EDOT)*/TCNQ の二層指紋状模様

Figure 23 は、poly(*bis*EDOT)*/TCNQ の二層指紋状模様形成のもっともらしいイメージである。最初のステップでは、3.2V の電圧印加により bisEDOT の重合が開始された。その後、重合に必要な電圧を 4.5V まで上げると、Ch*LC 電解質溶液をマトリックスとする別の指紋パターンが生成された。二層目は一層目の上に成長し、網目状の指紋パターンが重なっていることがわかる。

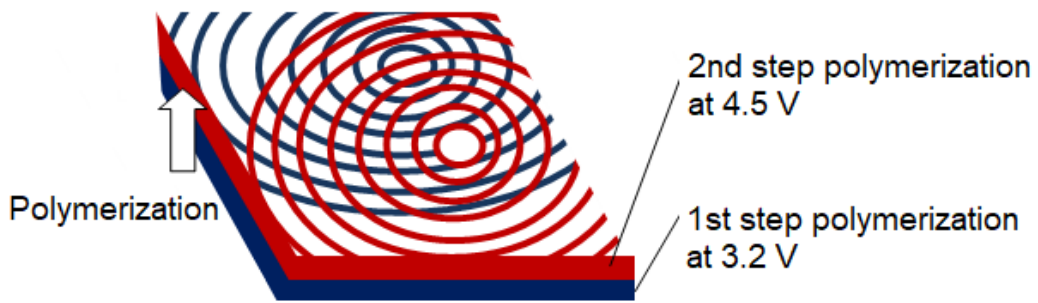


Figure 23. Poly(*bis*EDOT)*/*TCNQ* の二層指紋状模様形成

Figure 24 は、Ch*LC における poly(*bis*EDOT)*/*TCNQ* の重合機構の可能性を示したものである。ここでは、カソード表面の *TCNQ* が電子を受け取り、ラジカルカチオンとベンゼノイド構造を形成していることが確認された。その結果、Ch*LC の支持塩であるイオン性の電気伝導により、電気化学反応が起こりやすくなったと考えられる。さらに、高分子 CT 種の前駆体である *bis*EDOT*/*TCNQ* の形成がアノード表面で開始されました。この前駆体は Ch*LC 媒体中で成長し、マトリックスである Ch*LC の相分離に伴う Ch*LC 構造形態の転写過程を経て重合され、片手らせん状の高分子薄膜が形成された。生成した poly(*bis*EDOT)*/*TCNQ* は浸透性があり、不溶性であるため、片手らせん構造はフィルム状態で固定されていた。

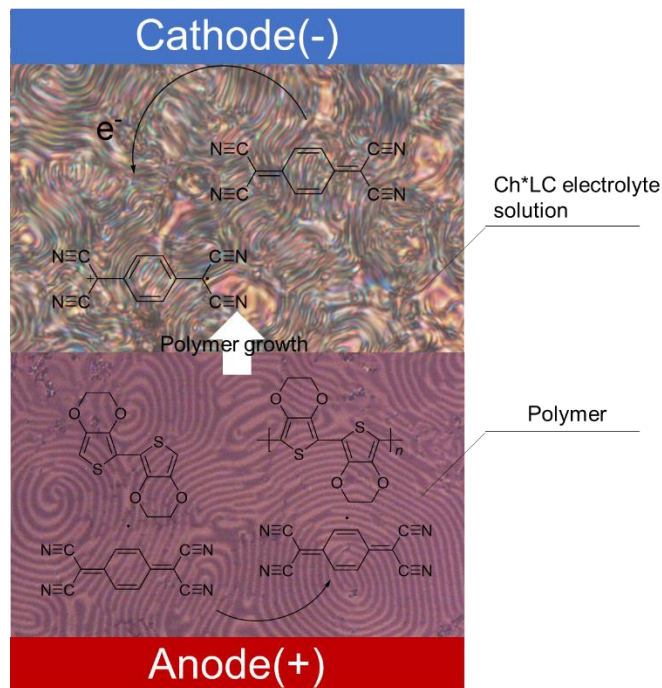


Figure 24. *TCNQ* 存在下での poly(*bis*EDOT)の Ch*LC における電気化学的重合機構

Poly(*bis*EDOT)*の主鎖は、1次元的にらせん状にねじれると予想される (Figure 25A)。このねじれた主鎖は、*TCNQ* の挿入により、三次元らせん π スタッキングとしてらせん状に積層された (Figure 25B)。

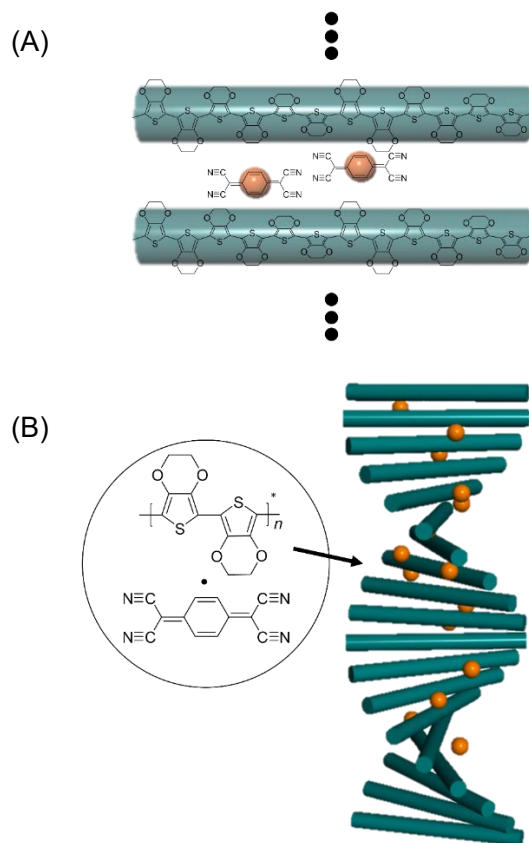


Figure 25. らせん状にねじれた poly(*bisEDOT*)*の 1 次元主鎖 (A) と TCNQ の挿入による主鎖の 3 次元らせん π スタッキング (B)

1.8.5 結論

本章 1.8 ではキラル液晶マトリックスを用いて、らせん状 poly(*bisEDOT*)*と TCNQ の分子ドープにより液晶電解不斉重合を開始し、光学活性を有するらせん状 poly(*bisEDOT*)* / TCNQ の CT 錯体の作製を行った。CT カイラリオンと略される電荷移動型キラル電荷担体を電気化学的に調整することにより、電気化学的駆動力で光学活性が変化することが確認された。この方法を、「CT 錯体液晶電解重合法 (CT complex liquid crystal electrochemical polymerization)」と命名した。

1.9 液晶溶媒不斉重合法

液晶電解不斉重合法では触媒などの開始剤を液晶溶媒に添加することで反応を進行させるため、液晶電解不斉重合法とは異なり反応容器の中で攪拌しながら行われる。溶液中での不斉重合と大きく異なる点は、液晶構造の維持である。すなわち過剰な攪拌はコレステリック相を破壊してしまうため攪拌速度を調節する必要がある。それゆえ溶媒として選ぶ液晶の転移温度や粘度に影響されるため予め把握しておかなければならない。

ポリフェニルイソシアニドは十分に長いアルキル鎖などを側鎖に有することでリオトロピック液晶性を示す。それは柔軟なアルキル鎖と硬い π 骨格からなる低分子棒状液晶構造に類似した組み合わせに由来すると考えられる。すなわち柔軟な側鎖構造に対し、液晶性を示すポリフェニルイソシアニドの剛直な主鎖はらせん骨格からなる巨大な棒状分子ととらえることができると考えられ

る。すなわちポリフェニルイソシアニドの液晶性は、低分子棒状液晶への電場や磁場といった外部刺激による液晶分子の配向挙動と同様に、らせん主鎖の配向性に直接影響する。

1.10 高分子の配向膜

最近の分析装置の技術進歩は原子レベルでの解析を可能としているが、高分子材料は金属などの無機分子や有機低分子と比べて未知なところが多い。それは高分子の構造は糸まり状で複雑に絡み合っているため常に決まった構造で存在するわけではないことに起因する。高分子の配向は材料の機械特性や光学特性を向上させる目的で取り組まれ、工業的には物理的なラビング処理が簡易な方法として挙げられる。または熱処理後の冷却過程で延伸された配向性のある高分子は主に結晶性高分子や液晶性高分子などの分子秩序性を有する高分子に代表される。また、重合過程においても配向した高分子を調製する取り組みが進められている。共役系高分子では配向後のドーピング過程において導電性を獲得することから機能性導電膜としてデバイスに応用される。したがって共役系高分子の配向はデバイス特性の向上に関与するため注目されている。

1.11 目的

本論文ではらせん構造に由来した光学活性な高分子を液晶溶媒中でのいくつかの合成手法を用いて調製し、その光学特性などを評価した。本章 1.8 では液晶を溶媒とした電解重合法により電荷移動錯体を形成する光学活性な高分子を合成した研究結果を報告した。第 1 章の技術に基づき、第 2 章では不斉重合法によりらせん高分子を合成するリビング重合を、世界ではじめて液晶を溶媒とした研究結果を報告する。また第 3 章では液晶配列方向を自己誘導する新たな不斉重合を液晶溶媒中で行った研究結果を報告する。第 4 章では第 2 章と第 3 章の技術をもとに新たな材料応用を目指した分子骨格の調製を報告する。そして、本論文では光学活性ポリフェニルイソシアニドの液晶性に着目し、外部刺激としての磁場に対する配向挙動に基づく高分子磁場配向膜の作製に関して報告する。特にポリフェニルイソシアニドの高分子磁場配向膜は重合後の固体状態の高分子を用いて作製される点で、その作製方法に新規性があり 1 つの高分子の配向技術を実証することを目的としている。

1.12 参考文献

- (1) Watson, J. D.; Crick, F. H. C. Molecular Structure of Nucleic Acids: A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid. *Nature* **1953**, *171* (4356), 737–738. <https://doi.org/10.1038/171737a0>.
- (2) Pauling, L.; Corey, R. B.; Branson, H. R. The Structure of Proteins: Two Hydrogen–Bonded Helical Configurations of the Polypeptide Chain. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1951**, *37* (4), 205–211. <https://doi.org/10.1073/pnas.37.4.205>.
- (3) Schlindwein, W. S.; Gofer, Y.; Sarker, H.; Poehler, T. O.; Searson, P. C. The Electrochemical Properties of a Series of Phenylene-Thienyl Polymers in Tetramethylene Sulfone Based Electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *460* (1), 46–52. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(98\)00336-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(98)00336-2).
- (4) Nakashima, H.; Fujiki, M.; Koe, J. R.; Motonaga, M. Solvent and Temperature Effects on the Chiral Aggregation of Poly(Alkylarylsilane)s Bearing Remote Chiral Groups. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (9), 1963–1969. <https://doi.org/10.1021/ja000869h>.
- (5) Ishikawa, M.; Maeda, K.; Mitsutsuji, Y.; Yashima, E. An Unprecedented Memory of Macromolecular Helicity Induced in an Achiral Polyisocyanide in Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (3), 732–733. <https://doi.org/10.1021/ja039279k>.
- (6) Wulff, G. Main–Chain Chirality and Optical Activity in Polymers Consisting of C–C Chains. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1989**, *28* (1), 21–37. <https://doi.org/10.1002/anie.198900211>.
- (7) Nakano, T. Optically Active Synthetic Polymers as Chiral Stationary Phases in HPLC. *Journal of Chromatography A* **2001**, *906* (1), 205–225. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00944-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00944-4).
- (8) Kauranen, M.; Verbiest, T.; Boutton, C.; Teerenstra, M. N.; Clays, K.; Schouten, A. J.; Nolte, R. J. M.; Persoons, A. Supramolecular Second–Order Nonlinearity of Polymers with Orientationally Correlated Chromophores. *Science* **1995**, *270* (5238), 966–969. <https://doi.org/10.1126/science.270.5238.966>.
- (9) Hu, Q. S.; Huang, W. S.; Vitharana, D.; Zheng, X. F.; Pu, L. Functionalized Major–Groove and Minor–Groove Chiral Polybinaphthyls: Application in the Asymmetric Reaction of Aldehydes with Diethylzinc. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (51), 12454–12464. <https://doi.org/10.1021/ja972623r>.
- (10) Song, F.; Wei, G.; Wang, L.; Jiao, J.; Cheng, Y.; Zhu, C. Salen–Based Chiral Fluorescence Polymer Sensor for Enantioselective Recognition of α -Hydroxyl Carboxylic Acids. *J. Org. Chem.* **2012**, *77* (10), 4759–4764. <https://doi.org/10.1021/jo3005233>.
- (11) Pu, L. The Study of Chiral Conjugated Polymers. *Acta Polymerica* **1997**, *48* (4), 116–141. <https://doi.org/10.1002/actp.1997.010480402>.
- (12) Li, W.; Wang, H. L. Electrochemical Synthesis of Optically Active Polyaniline Films. *Advanced Functional Materials* **2005**, *15* (11), 1793–1798. <https://doi.org/10.1002/adfm.200500177>.
- (13) Pornputtkul, Y.; Kane Maguire, L. A. P.; Wallace, G. G. Influence of Electrochemical Polymerization Temperature on the Chiroptical Properties of (+)-Camphorsulfonic Acid–Doped Polyaniline. *Macromolecules* **2006**, *39* (17), 5604–5610. <https://doi.org/10.1021/ma052201z>.
- (14) Saxena, A.; Guo, G.; Fujiki, M.; Yang, Y.; Ohira, A.; Okoshi, K.; Naito, M. Helical Polymer Command Surface: Thermally Driven Chiroptical Transfer and Amplification in Binary Polysilane Film System.

- Macromolecules* **2004**, *37* (9), 3081–3083. <https://doi.org/10.1021/ma035788v>.
- (15) Ohta, R.; Togashi, F.; Goto, H. Synthesis of Chiral Conjugated Polymers Bearing Azobenzene Moieties Using Cholesterics. *Macromolecules* **2007**, *40* (14), 5228–5230. <https://doi.org/10.1021/ma070248+>.
- (16) Okamoto, Y.; Nakano, T. Asymmetric Polymerization. *Chem. Rev.* **1994**, *94* (2), 349–372. <https://doi.org/10.1021/cr00026a004>.
- (17) Green, M. M.; Peterson, N. C.; Sato, T.; Teramoto, A.; Cook, R.; Lifson, S. A Helical Polymer with a Cooperative Response to Chiral Information. *Science* **1995**, *268* (5219), 1860–1866. <https://doi.org/10.1126/science.268.5219.1860>.
- (18) Nolte, R. J. M.; Van Beijnen, A. J. M.; Drenth, W. Chirality in Polyisocyanides. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96* (18), 5932–5933. <https://doi.org/10.1021/ja00825a038>.
- (19) Okamoto, Y.; Suzuki, K.; Ohta, K.; Hatada, K.; Yuki, H. Optically Active Poly (Triphenylmethyl Methacrylate) with One-Handed Helical Conformation. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101* (16), 4763–4765.
- (20) Green, M. M.; Andreola, Christopher.; Munoz, Beth.; Reidy, M. P.; Zero, Karl. Macromolecular Stereochemistry: A Cooperative Deuterium Isotope Effect Leading to a Large Optical Rotation. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (12), 4063–4065. <https://doi.org/10.1021/ja00220a070>.
- (21) Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moraglio, G. Crystalline High Polymers of α -Olefins. *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77* (6), 1708–1710.
- (22) Yashima, E.; Ousaka, N.; Taura, D.; Shimomura, K.; Ikai, T.; Maeda, K. Supramolecular Helical Systems: Helical Assemblies of Small Molecules, Foldamers, and Polymers with Chiral Amplification and Their Functions. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (22), 13752–13990. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00354>.
- (23) Yashima, E.; Maeda, K. Helical Polymers with Dynamic and Static Macromolecular Helicity Memory: The Power of Helicity Memory for Helical Polymer Synthesis and Applications. *BCSJ* **2021**, *94* (11), 2637–2661. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20210282>.
- (24) Fujiki, M. Optically Active Polysilylenes: State-of-the-Art Chiroptical Polymers. *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, *22* (8), 539–563. [https://doi.org/10.1002/1521-3927\(20010501\)22:8<539::AID-MARC539>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1521-3927(20010501)22:8<539::AID-MARC539>3.0.CO;2-K).
- (25) Green, M. M.; Reidy, M. P.; Johnson, R. D.; Darling, G.; O’Leary, D. J.; Willson, G. Macromolecular Stereochemistry: The out-of-Proportion Influence of Optically Active Comonomers on the Conformational Characteristics of Polyisocyanates. The Sergeants and Soldiers Experiment. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (16), 6452–6454. <https://doi.org/10.1021/ja00198a084>.
- (26) Green, M. M.; Garetz, B. A.; Munoz, B.; Chang, H.; Hoke, S.; Cooks, R. G. Majority Rules in the Copolymerization of Mirror Image Isomers. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (14), 4181–4182. <https://doi.org/10.1021/ja00119a039>.
- (27) Yuki, H.; Okamoto, Y.; Okamoto, I. Resolution of Racemic Compounds by Optically Active Poly (Triphenylmethyl Methacrylate). *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102* (20), 6356–6358.
- (28) Millich, F.; Baker, G. K. Polyisonitriles. III. Synthesis and Racemization of Optically Active Poly (α -

- Phenylethylisonitrile). *Macromolecules* **1969**, *2* (2), 122–128.
- (29) Onouchi, H.; Okoshi, K.; Kajitani, T.; Sakurai, S.; Nagai, K.; Kumaki, J.; Onitsuka, K.; Yashima, E. Two- and Three-Dimensional Smectic Ordering of Single-Handed Helical Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (1), 229–236. <https://doi.org/10.1021/ja074627u>.
- (30) Dama, M.; Berger, S. Polyisocyanides As a New Alignment Medium To Measure Residual Dipolar Couplings for Small Organic Molecules. *Org. Lett.* **2012**, *14* (1), 241–243. <https://doi.org/10.1021/ol202547y>.
- (31) Wu, Z. Q.; Ono, R. J.; Chen, Z.; Bielawski, C. W. Synthesis of Poly(3-Alkylthiophene)-Block-Poly(Arylisocyanide): Two Sequential, Mechanistically Distinct Polymerizations Using a Single Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (40), 14000–14001. <https://doi.org/10.1021/ja106999q>.
- (32) Wu, Z. Q.; Qi, C. G.; Liu, N.; Wang, Y.; Yin, J.; Zhu, Y. Y.; Qiu, L. Z.; Lu, H. B. One-Pot Synthesis of Conjugated Poly(3-Hexylthiophene)-*b*-Poly(Phenyl Isocyanide) Hybrid Rod-Rod Block Copolymers and Its Self-Assembling Properties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2013**, *51* (13), 2939–2947. <https://doi.org/10.1002/pola.26689>.
- (33) Wu, Z. Q.; Radcliffe, J. D.; Ono, R. J.; Chen, Z.; Li, Z.; Bielawski, C. W. Synthesis of Conjugated Diblock Copolymers: Two Mechanistically Distinct, Sequential Living Polymerizations Using a Single Catalyst. *Polym. Chem.* **2012**, *3* (4), 874–881. <https://doi.org/10.1039/C2PY00566B>.
- (34) Liu, N.; Qi, C. G.; Wang, Y.; Liu, D. F.; Yin, J.; Zhu, Y. Y.; Wu, Z. Q. Solvent-Induced White-Light Emission of Amphiphilic Rod-Rod Poly(3-Triethylene Glycol Thiophene)-*Block*-Poly(Phenyl Isocyanide) Copolymer. *Macromolecules* **2013**, *46* (19), 7753–7758. <https://doi.org/10.1021/ma4016664>.
- (35) Zhu, Y. Y.; Yin, T. T.; Yin, J.; Liu, N.; Yu, Z. P.; Zhu, Y. W.; Ding, Y. S.; Yin, J.; Wu, Z. Q. Poly(3-Hexylthiophene)-*Block*-Poly(5,8-Di-*p*-Tolylquinoxaline-2,3-Diyl) Conjugated Rod-Rod Copolymers: One Pot Synthesis, Self-Assembly and Highly Selective Sensing of Cobalt. *RSC Adv.* **2014**, *4* (76), 40241–40250. <https://doi.org/10.1039/C4RA06571A>.
- (36) Liu, W. B.; Gao, R. T.; Zhou, L.; Liu, N.; Chen, Z.; Wu, Z. Q. Combination of Vancomycin and Guanidinium-Functionalized Helical Polymers for Synergistic Antibacterial Activity and Biofilm Ablation. *Chemical Science* **2022**, *13* (35), 10375–10382. <https://doi.org/10.1039/D2SC03419K>.
- (37) Kajitani, T.; Okoshi, K.; Sakurai, S.; Kumaki, J.; Yashima, E. Helix-Sense Controlled Polymerization of a Single Phenyl Isocyanide Enantiomer Leading to Diastereomeric Helical Polyisocyanides with Opposite Helix-Sense and Cholesteric Liquid Crystals with Opposite Twist-Sense. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (3), 708–709. <https://doi.org/10.1021/ja0576536>.
- (38) Miyabe, T.; Hase, Y.; Iida, H.; Maeda, K.; Yashima, E. Synthesis of Functional Poly(Phenyl Isocyanide)s with Macromolecular Helicity Memory and Their Use as Asymmetric Organocatalysts. *Chirality* **2009**, *21* (1), 44–50. <https://doi.org/10.1002/chir.20604>.
- (39) Onitsuka, K.; Mori, T.; Yamamoto, M.; Takei, F.; Takahashi, S. Helical Sense Selective Polymerization of Bulky Aryl Isocyanide Possessing Chiral Ester or Amide Groups Initiated by Arylrhodium Complexes. *Macromolecules* **2006**, *39* (21), 7224–7231. <https://doi.org/10.1021/ma061758r>.

- (40) Hofmann, A. W. *Justus L i Eb i Gs Ann*; Chem, 1867.
- (41) Mocci, R.; Murgia, S.; Luca, L. D.; Colacino, E.; Delogu, F.; Porcheddu, A. Ball–Milling and Cheap Reagents Breathe Green Life into the One Hundred–Year–Old Hofmann Reaction. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5* (4), 531–538. <https://doi.org/10.1039/C7QO01006K>.
- (42) Ugi, I.; Fetzer, U.; Eholzer, U.; Knufer, H.; Offermann, K. Isonitrile Syntheses. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1965**, *4* (6), 472–484. <https://doi.org/10.1002/anie.196504721>.
- (43) Ugi, I. From Isocyanides via Four–Component Condensations to Antibiotic Syntheses. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1982**, *21* (11), 810–819. <https://doi.org/10.1002/anie.198208101>.
- (44) Obrecht, R.; Herrmann, R.; Ugi, I. Isocyanide Synthesis with Phosphoryl Chloride and Diisopropylamine. *Synthesis (Stuttgart)* **1985**, No. 4, 400–402.
- (45) Wang, X.; Wang, Q. G.; Luo, Q. L. Synthesis of Isonitriles from N–Substituted Formamides Using Triphenylphosphine and Iodine. *Synthesis* **2015**, *47* (1), 49–54. <https://doi.org/10.1055/s-0034-1379111>.
- (46) Metselaar, G. A.; Adams, P. J. H. M.; Nolte, R. J. M.; Cornelissen, J. J. L. M.; Rowan, A. E. Polyisocyanides Derived from Tripeptides of Alanine. *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13* (3), 950–960. <https://doi.org/10.1002/chem.200600928>.
- (47) Nolte, R. J. M. Helical Poly(Isocyanides). *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23* (1), 11–19. <https://doi.org/10.1039/CS9942300011>.
- (48) Nolte, R. J. M.; Zwikker, J. W.; Reedijk, J.; Drenth, W. Poly(Iminomethylenes). 8. Circular Insertion Mechanism of Nickel(II) –Catalyzed Polymerization of Isocyanides. *Journal of Molecular Catalysis* **1978**, *4* (6), 423–426. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(78\)80012-1](https://doi.org/10.1016/0304-5102(78)80012-1).
- (49) Yan, X.; Zhang, S.; Zhang, P.; Wu, X.; Liu, A.; Guo, G.; Dong, Y.; Li, X. [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]: A Highly Efficient Metal–Free Single–Component Initiator for the Helical–Sense–Selective Cationic Copolymerization of Chiral Aryl Isocyanides and Achiral Aryl Isocyanides. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57* (29), 8947–8952. <https://doi.org/10.1002/anie.201803300>.
- (50) Deming, T. J.; Novak, B. M. Organometallic Catalysis in Air and Water: Oxygen–Enhanced, Nickel–Catalyzed Polymerizations of Isocyanides. *Macromolecules* **1991**, *24* (1), 326–328. <https://doi.org/10.1021/ma00001a051>.
- (51) Deming, T. J.; Novak, B. M. Polyisocyanides Using [(H₃–C₃H₅)Ni(OC(O)CF₃)₂]: Rational Design and Implementation of a Living Polymerization Catalyst. *Macromolecules* **1991**, *24* (22), 6043–6045. <https://doi.org/10.1021/ma00022a023>.
- (52) Asaoka, S.; Joza, A.; Minagawa, S.; Song, L.; Suzuki, Y.; Iyoda, T. Fast Controlled Living Polymerization of Arylisocyanide Initiated by Aromatic Nucleophile Adduct of Nickel Isocyanide Complex. *ACS Macro Lett.* **2013**, *2* (10), 906–911. <https://doi.org/10.1021/mz400410y>.
- (53) Yamada, T.; Suginome, M. Synthesis of Helical Rod–Coil Multiblock Copolymers by Living Block Copolymerization of Isocyanide and 1,2-Diisocyanobenzene Using Arylnickel Initiators. *Macromolecules* **2010**, *43* (9), 3999–4002. <https://doi.org/10.1021/ma100500r>.

- (54) Lee, J.; Shin, S.; Choi, T. L. Fast Living Polymerization of Challenging Aryl Isocyanides Using an Air-Stable Bisphosphine-Chelated Nickel(II) Initiator. *Macromolecules* **2018**, *51* (19), 7800–7806. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01090>.
- (55) Onitsuka, K.; Joh, T.; Takahashi, S. Syntheses and Properties of Heterodinuclear μ -Ethyndiyl Complexes Containing Palladium and Platinum. *BCSJ* **1992**, *65* (4), 1179–1181. <https://doi.org/10.1246/bcsj.65.1179>.
- (56) Xue, Y. X.; Chen, J. L.; Jiang, Z. Q.; Yu, Z.; Liu, N.; Yin, J.; Zhu, Y. Y.; Wu, Z. Q. Living Polymerization of Arylisocyanide Initiated by the Phenylethynyl Palladium(II) Complex. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (22), 6435–6438. <https://doi.org/10.1039/C4PY01023J>.
- (57) Xue, Y. X.; Zhu, Y. Y.; Gao, L. M.; He, X. Y.; Liu, N.; Zhang, W. Y.; Yin, J.; Ding, Y.; Zhou, H.; Wu, Z. Q. Air-Stable (Phenylbuta-1,3-Diynyl)Palladium(II) Complexes: Highly Active Initiators for Living Polymerization of Isocyanides. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (12), 4706–4713. <https://doi.org/10.1021/ja5004747>.
- (58) Onitsuka, K.; Yamamoto, M.; Mori, T.; Takei, F.; Takahashi, S. Living Polymerization of Bulky Aryl Isocyanide with Arylrhodium Complexes. *Organometallics* **2006**, *25* (5), 1270–1278. <https://doi.org/10.1021/om0509692>.
- (59) Kumaki, J.; Kajitani, T.; Nagai, K.; Okoshi, K.; Yashima, E. Visualization of Polymer Chain Conformations in Amorphous Polyisocyanide Langmuir–Blodgett Films by Atomic Force Microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (16), 5604–5606. <https://doi.org/10.1021/ja908426u>.
- (60) Hase, Y.; Mitsutsuji, Y.; Ishikawa, M.; Maeda, K.; Okoshi, K.; Yashima, E. Unexpected Thermally Stable, Cholesteric Liquid–Crystalline Helical Polyisocyanides with Memory of Macromolecular Helicity. *Chemistry – An Asian Journal* **2007**, *2* (6), 755–763. <https://doi.org/10.1002/asia.200700051>.
- (61) Banno, M.; Wu, Z. Q.; Nagai, K.; Sakurai, S.; Okoshi, K.; Yashima, E. Two-Dimensional Bilayer Smectic Ordering of Rigid Rod–Rod Helical Diblock Polyisocyanides. *Macromolecules* **2010**, *43* (16), 6553–6561. <https://doi.org/10.1021/ma1009116>.
- (62) Kajitani, T.; Onouchi, H.; Sakurai, S.; Nagai, K.; Okoshi, K.; Onitsuka, K.; Yashima, E. Latticelike Smectic Liquid Crystal Phase in a Rigid–Rod Helical Polyisocyanide with Mesogenic Pendants. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (24), 9156–9159. <https://doi.org/10.1021/ja201133d>.
- (63) Okoshi, K. Smectic Phases of Liquid Crystalline Rod–Like Helical Polymers. In *Liquid Crystalline Polymers*; Springer, 2016; pp 501–515.
- (64) Metselaar, G. A.; Wezenberg, S. J.; Cornelissen, J. J. L. M.; Nolte, R. J. M.; Rowan, A. E. Lyotropic Liquid–Crystalline Behavior of Polyisocyanodipeptides. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45* (6), 981–988. <https://doi.org/10.1002/pola.21891>.
- (65) Wezenberg, S. J.; Metselaar, G. A.; Rowan, A. E.; Cornelissen, J. J. L. M.; Seebach, D.; Nolte, R. J. M. Synthesis, Characterization, and Folding Behavior of β -Amino Acid Derived Polyisocyanides. *Chemistry – A European Journal* **2006**, *12* (10), 2778–2786. <https://doi.org/10.1002/chem.200501042>.
- (66) Cornelissen, J. J. L. M.; Graswinckel, W. S.; Rowan, A. E.; Sommerdijk, N. A. J. M.; Nolte, R. J. M. Conformational Analysis of Dipeptide–Derived Polyisocyanides. *Journal of Polymer Science Part A:*

- Polymer Chemistry* **2003**, *41* (11), 1725–1736. <https://doi.org/10.1002/pola.10713>.
- (67) Onsager, L. The Effects of Shape on the Interaction of Colloidal Particles. *Annals of the New York Academy of Sciences* **1949**, *51* (4), 627–659.
- (68) Flory, P. J.; null, null. Phase Equilibria in Solutions of Rod-like Particles. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1956**, *234* (1196), 73–89. <https://doi.org/10.1098/rspa.1956.0016>.
- (69) Reinitzer, F. Contributions to the Knowledge of Cholesterol. *Liquid Crystals* **1989**, *5* (1), 7–18. <https://doi.org/10.1080/02678298908026349>.
- (70) Lehmann, O. *Flüssige Kristalle Sowie Plastizität Von Kristallen Im Allgemeinen, Molekulare Umlagerungen und Aggregatzustandsänderungen*; Verlag von Wilhelm Engelmann, 1904.
- (71) Vorländer, D. Einfluß Der Molekularen Gestalt Auf Den Krystallinisch–Flüssigen Zustand. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1907**, *40* (2), 1970–1972. <https://doi.org/10.1002/cber.190704002101>.
- (72) Friedel, G. Les États Mésomorphes de La Matière. In *Annales de physique*; 1922; Vol. 9, pp 273–474.
- (73) Zocher, H.; Birstein, V. On the Mutual Orientation of Space Elements in a Mesophase. *Z Physikal Chem* **1929**, *142*, 113.
- (74) Bradley, D. D. C. Conjugated Polymer Electroluminescence. *Synthetic Metals* **1993**, *54* (1), 401–415. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(93\)91086-H](https://doi.org/10.1016/0379-6779(93)91086-H).
- (75) Greenham, N. C.; Friend, R. H.; Bradley, D. D. C. Angular Dependence of the Emission from a Conjugated Polymer Light-Emitting Diode: Implications for Efficiency Calculations. *Advanced Materials* **1994**, *6* (6), 491–494. <https://doi.org/10.1002/adma.19940060612>.
- (76) Sun, M.; Jiang, X.; Liu, W.; Zhu, T.; Huang, F.; Cao, Y. Selenophene and Fluorene Based Narrow Band Gap Copolymers with $E_g=1.41\text{eV}$ for near Infrared Polymer Light Emitting Diodes. *Synthetic Metals* **2012**, *162* (15), 1406–1410. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.06.006>.
- (77) Chen, L.; Shen, X.; Chen, Y. A Novel Thiophene Derivative–Based Conjugated Polymer for Polymer Solar Cells with High Open–Circuit Voltage. *Chinese Journal of Chemistry* **2012**, *30* (9), 2219–2224. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201200471>.
- (78) Zhang, Z.; Zhang, S.; Min, J.; Cui, C.; Geng, H.; Shuai, Z.; Li, Y. Side Chain Engineering of Polythiophene Derivatives with a Thienylene–Vinylene Conjugated Side Chain for Application in Polymer Solar Cells. *Macromolecules* **2012**, *45* (5), 2312–2320. <https://doi.org/10.1021/ma2026463>.
- (79) Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications. *Advanced Materials* **2011**, *23* (20), 2367–2371. <https://doi.org/10.1002/adma.201004554>.
- (80) Courty, S.; Tajbakhsh, A. R.; Terentjev, E. M. Chirality Transfer and Stereoselectivity of Imprinted Cholesteric Networks. *Phys. Rev. E* **2006**, *73* (1), 011803. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.73.011803>.
- (81) Courty, S.; Tajbakhsh, A. R.; Terentjev, E. M. Stereo–Selective Swelling of Imprinted Cholesteric Networks. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91* (8), 085503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.085503>.
- (82) Yoneyama, H.; Tsujimoto, A.; Goto, H. Preparation of Optically Active Pyridine–Based Conducting

- Polymer Films Using a Liquid Crystal Electrolyte Containing a Cholesterol Derivative. *Macromolecules* **2007**, *40* (15), 5279–5283. <https://doi.org/10.1021/ma070247h>.
- (83) Goto, H. Cholesteric Liquid Crystal Inductive Asymmetric Polymerization: Synthesis of Chiral Polythiophene Derivatives from Achiral Monomers in a Cholesteric Liquid Crystal. *Macromolecules* **2007**, *40* (5), 1377–1385. <https://doi.org/10.1021/ma062296k>.
- (84) Matsumura, A.; Fan, Y.; Goto, H. Asymmetric Electrochemical Polymerization in Cholesteric Liquid Crystalline Media: Effect of Isomeric Structures of Chiral Inducers Containing Bornyl Group. *Synthetic Metals* **2015**, *202*, 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.01.019>.
- (85) Kawabata, K.; Yoneyama, H.; Goto, H. Preparation of Furan–Based Monomers and Asymmetric Electrochemical Polymerization in Cholesteric Liquid Crystals: Optical Activity and Selective Reflection. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2009**, *515* (1), 3–15. <https://doi.org/10.1080/15421400902987636>.
- (86) Kawabata, K.; Takeguchi, M.; Goto, H. Optical Activity of Heteroaromatic Conjugated Polymer Films Prepared by Asymmetric Electrochemical Polymerization in Cholesteric Liquid Crystals: Structural Function for Chiral Induction. *Macromolecules* **2013**, *46* (6), 2078–2091. <https://doi.org/10.1021/ma400302j>.
- (87) Goto, H.; Akagi, K. Asymmetric Electrochemical Polymerization: Preparation of Polybithiophene in a Chiral Nematic Liquid Crystal Field and Optically Active Electrochromism. *Macromolecules* **2005**, *38* (4), 1091–1098. <https://doi.org/10.1021/ma048505n>.
- (88) Hayashi, H.; Kikuchi, R.; Kumai, R.; Takeguchi, M.; Goto, H. Rod–Shaped 1D Polymer–Assisted Anisotropic Self–Assembly of 0D Nanoparticles by a Solution–Drying Method. *Journal of Materials Chemistry C* **2019**, *7* (24), 7442–7453. <https://doi.org/10.1039/C9TC00702D>.
- (89) Hayashi, H.; Iseki, T.; Nimori, S.; Goto, H. Vapour–Induced Liquid Crystallinity and Self–Recovery Mechanochromism of Helical Block Copolymer. *Sci Rep* **2017**, *7* (1), 3948. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03948-7>.
- (90) Yonehara, T.; Hayashi, H.; Nimori, S.; Goto, H. Vapor Treatment, Liquid Crystal Formation, Magnetic Orientation, and Crystallization (VLMC) to Form Helical Polyisocyanides with Oriented Crystal–like Structure. *Journal of Applied Polymer Science* **2020**, *137* (45), 49408. <https://doi.org/10.1002/app.49408>.
- (91) Goto, H.; Ohkawa, S.; Ohta, R. Structural Chirality of Cholesteric Liquid Crystal Produces Atropisomerism: Chiroptical Polyisocyanides from Achiral Monomer in Cholesteric Liquid Crystal Matrix. *Polymer* **2011**, *52* (9), 1932–1937. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.03.009>.
- (92) Iseki, T.; Kawabata, K.; Kawashima, H.; Goto, H. Catalysis Direction Selective Asymmetric Polymerization in Chiral Liquid Crystal Medium. *Polymer* **2014**, *55* (1), 66–72. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.12.009>.
- (93) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *Chem Soc Chem Commun* **1977**, 578.
- (94) Yonehara, T.; Komaba, K.; Goto, H. Optically Active Polymer Charge-transfer Complex as a Form of

Charge-transfer Chiralions. *Journal of Polymer Science*.

- (95) Goto, H. Liquid Crystal Stepwise Electropolymerization – an Approach to Create Insect Photonic Structure. *RSC Adv.* **2013**, *3* (18), 6347–6355. <https://doi.org/10.1039/C3RA23409F>.
- (96) Wang, C.; Xu, L.; Zhou, L.; Liu, N.; Wu, Z. Q. Asymmetric Living Supramolecular Polymerization: Precise Fabrication of One-Handed Helical Supramolecular Polymers. *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, *61* (33), e202207028. <https://doi.org/10.1002/anie.202207028>.
- (97) Gao, B. R.; Wu, Y. J.; Xu, L.; Zou, H.; Zhou, L.; Liu, N.; Wu, Z. Q. Synthesis of Optically Active Helical Polycarbenes through Helix–Sense–Selective Polymerization Strategy and Their Application in Chiral Separation. *ACS Macro Lett.* **2022**, *11* (6), 785–791. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.2c00212>.
- (98) Song, X.; Li, Y. X.; Zhou, L.; Liu, N.; Wu, Z. Q. Controlled Synthesis of One-Handed Helical Polymers Carrying Achiral Organoiodine Pendants for Enantioselective Synthesis of Quaternary All–Carbon Stereogenic Centers. *Macromolecules* **2022**, *55* (11), 4441–4449. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c00810>.
- (99) Xu, L.; Gao, B. R.; Xu, X. H.; Zhou, L.; Liu, N.; Wu, Z. Q. Controlled Synthesis of Cyclic–Helical Polymers with Circularly Polarized Luminescence. *Angewandte Chemie* **2022**, *134* (28), e202204966. <https://doi.org/10.1002/ange.202204966>.
- (100) *The Electrochemistry of Conducting Polymers – Evans – 1990 – Advances in Electrochemical Sciences and Engineering – Wiley Online Library*. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527616756.ch1> (accessed 2020–01–13).
- (101) Ratautaite, V.; Bagdziunas, G.; Ramanavicius, A.; Ramanaviciene, A. An Application of Conducting Polymer Polypyrrole for the Design of Electrochromic PH and CO₂ Sensors. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (6), B297–B303. <https://doi.org/10.1149/2.1221904jes>.
- (102) Aly, K. I.; Younis, O.; Mahross, M. H.; Orabi, E. A.; Abdel–Hakim, M.; Tsutsumi, O.; Mohamed, M. G.; Sayed, M. M. Conducting Copolymers Nanocomposite Coatings with Aggregation–Controlled Luminescence and Efficient Corrosion Inhibition Properties. *Progress in Organic Coatings* **2019**, *135*, 525–535. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.06.001>.
- (103) Nikolou, M.; Dyer, A. L.; Steckler, T. T.; Donoghue, E. P.; Wu, Z.; Heston, N. C.; Rinzler, A. G.; Tanner, D. B.; Reynolds, J. R. Dual N– and p–Type Dopable Electrochromic Devices Employing Transparent Carbon Nanotube Electrodes. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (22), 5539–5547. <https://doi.org/10.1021/cm902768q>.
- (104) Estrada, L. A.; Liu, D. Y.; Salazar, D. H.; Dyer, A. L.; Reynolds, J. R. Poly[Bis-EDOT-Isoindigo]: An Electroactive Polymer Applied to Electrochemical Supercapacitors. *Macromolecules* **2012**, *45* (20), 8211–8220. <https://doi.org/10.1021/ma3016129>.
- (105) Goto, H. Vortex Fibril Structure and Chiroptical Electrochromic Effect of Optically Active Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) (PEDOT*) Prepared by Chiral Transcription Electrochemical Polymerisation in Cholesteric Liquid Crystal. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19* (28), 4914–4921. <https://doi.org/10.1039/B818993E>.

- (106) Kepler, R. G.; Bierstedt, P. E.; Merrifield, R. E. Electronic Conduction and Exchange Interaction in a New Class of Conductive Organic Solids. *Phys. Rev. Lett.* **1960**, *5* (11), 503–504. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.5.503>.
- (107) Acker, D. S.; Harder, R. J.; Hertler, W. R.; Mahler, W.; Melby, L. R.; Benson, R. E.; Mochel, W. E. 7,7,8,8-TETRACYANOQUINODIMETHANE AND ITS ELECTRICALLY CONDUCTING ANION-RADICAL DERIVATIVES. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82* (24), 6408–6409. <https://doi.org/10.1021/ja01509a052>.
- (108) Jérôme, D. Organic Conductors: From Charge Density Wave TTF-TCNQ to Superconducting (TMTSF)₂PF₆. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (11), 5565–5592. <https://doi.org/10.1021/cr030652g>.
- (109) Tadaki, D.; Ma, T.; Zhang, J.; Iino, S.; Hirano Iwata, A.; Kimura, Y.; Niwano, M. Molecular Doping of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) Layers by 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane Investigated by Infrared Spectroscopy and Electrical Measurements. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2015**, *54* (9), 091602. <https://doi.org/10.7567/JJAP.54.091602>.
- (110) Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. a. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; Leeuw, D. M. de. Two-Dimensional Charge Transport in Self-Organized, High-Mobility Conjugated Polymers. *Nature* **1999**, *401* (6754), 685–688. <https://doi.org/10.1038/44359>.
- (111) Deka, J. R.; Saikia, D.; Lou, G. W.; Lin, C. H.; Fang, J.; Yang, Y. C.; Kao, H. M. Design, Synthesis and Characterization of Polysiloxane and Polyetherdiamine Based Comb-Shaped Hybrid Solid Polymer Electrolytes for Applications in Electrochemical Devices. *Materials Research Bulletin* **2019**, *109*, 72–81. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.09.003>.
- (112) Steffen, W.; Köhler, B.; Altmann, M.; Scherf, U.; Stitzer, K.; zur Loye, H. C.; Bunz, U. H. F. Conjugated Organometallic Polymers Containing Vollhardt's Cyclobutadiene Complex: Aggregation and Morphologies. *Chemistry – A European Journal* **2001**, *7* (1), 117–126. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20010105\)7:1<117::AID-CHEM117>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20010105)7:1<117::AID-CHEM117>3.0.CO;2-5).
- (113) Irvin, D. J.; Jr, C. J. D.; Reynolds, J. R. Dual P- and n-Type Doping in an Acid Sensitive Alternating Bi(Ethylenedioxythiophene) and Pyridine Polymer. *Chemical Communications* **1999**, *0* (20), 2121–2122. <https://doi.org/10.1039/A904584H>.
- (114) Raimundo, J. M.; Blanchard, P.; Brisset, H.; Akoudad, S.; Roncali, J. Proquinoid Acceptors as Building Blocks for the Design of Efficient π -Conjugated Fluorophores with High Electron Affinity. *Chem. Commun.* **2000**, No. 11, 939–940. <https://doi.org/10.1039/B002369H>.
- (115) Kawashima, H.; Kawabata, K.; Goto, H. Intramolecular Charge Transfer (ICT) of a Chiroptically Active Conjugated Polymer Showing Green Colour. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (5), 1126–1133. <https://doi.org/10.1039/C4TC02124J>.
- (116) Donat-Bouillud, A.; Lévesque, I.; Tao, Y.; D'Iorio, M.; Beaupré, Serge; Blondin, P.; Ranger, M.; Bouchard, J.; Leclerc, M. Light-Emitting Diodes from Fluorene-Based π -Conjugated Polymers. *Chem. Mater.* **2000**, *12* (7), 1931–1936. <https://doi.org/10.1021/cm0001298>.
- (117) Kihara, H.; Miura, T. Morphology of a Hydrogen-Bonded LC Polymer Prepared by

- Photopolymerization–Induced Phase Separation under an Isotropic Phase. *Polymer* **2005**, *46* (23), 10378–10382. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.08.068>.
- (118) author, H. K. C.; Miura, T.; Kishi, R.; Yoshida, T.; Shibata, M.; Yosomiya, R. Morphological Studies of a Hydrogen–Bonded LC Polymer Obtained by Photopolymerization in LC Solvents. *Liquid Crystals* **2003**, *30* (7), 799–809. <https://doi.org/10.1080/0267829031000120991>.
- (119) Kihara, H.; Miura, T.; Kishi, R. Polymer Architectures Consisting of Rotating Fibers Prepared by Photopolymerization in a Cholesteric Phase. *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25* (2), 445–449. <https://doi.org/10.1002/marc.200300096>.
- (120) Bozio, R.; Zanon, I.; Girlando, A.; Pecile, C. Influence of the Intermolecular Charge Transfer Interaction on the Solution and Solid State Infrared Spectra of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) Alkaline Salts. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1978**, *74* (0), 235–248. <https://doi.org/10.1039/F29787400235>.
- (121) Berova, N.; Nakanishi, K.; Woody, R. W. *Circular Dichroism: Principles and Applications*; John Wiley & Sons, 2000.
- (122) Ichikawa, M.; Goto, H. Synthesis of a Polyacetylene Derivative Bearing Aspirin with Chiral Charge Carrier “Chiralions.” *Journal of Macromolecular Science, Part A* **2022**, *59* (1), 53–58. <https://doi.org/10.1080/10601325.2021.1981765>.
- (123) Goto, H. IOP Conf. Ser. *Mater. Sci. Eng* **2014**, *54*, 012013.
- (124) Goto, H. Circular Dichroism of Bipolarons in a Chiroptically Active Conjugated Polymer. *Journal of Macromolecular Science, Part B* **2016**, *55* (5), 471–482. <https://doi.org/10.1080/00222348.2016.1168560>.
- (125) Zimmermann, E. A.; Gludovatz, B.; Schaible, E.; Dave, N. K. N.; Yang, W.; Meyers, M. A.; Ritchie, R. O. Mechanical Adaptability of the Bouligand–Type Structure in Natural Dermal Armour. *Nat Commun* **2013**, *4*, 2634. <https://doi.org/10.1038/ncomms3634>.
- (126) Bouligand, Y.; Deneffe, J. P.; Lechaire, J. P.; Maillard, M. Twisted Architectures in Cell–Free Assembled Collagen Gels: Study of Collagen Substrates Used for Cultures. *Biology of the Cell* **1985**, *54* (2), 143–162. <https://doi.org/10.1111/j.1768-322X.1985.tb00389.x>.
- (127) 木下修一; 吉岡伸也. *Structural Colors in Biological Systems : Principles and Applications*; Osaka University Press, 2005.

第2章

コレステリック液晶中リビング重合によるポリフェニルイソシアニドの合成と 高分子磁場配向膜の作製

2.1 要約

酵素とリボソームは凝縮状態の生細胞内の非対称な環境を利用して、分子量とらせん感覚を正確に制御したキラルバイオ高分子を製造する上で重要な役割を担っている。本章では分子量が制御され、かつ多分散性の狭い片手らせん状のポリフェニルイソシアニドを優先的に調製するための溶媒として、生細胞に着想を得たキラル液晶中でのリビング重合を実行した。棒状のアリールイソシアニドモノマーは、棒状ホスト液晶媒体との親和性が高いように設計された。また、モノマー構造、置換基効果、コレステリック液晶媒体のらせんピッチを系統的に調べることにより、凝縮媒体の立体効果によりポリフェニルイソシアニドが優先的に片手らせんを形成することを実証した。すなわちキラル溶媒であるコレステリック液晶媒体を用いたらせん方向選択的リビング重合に関する最初の報告である。

2.2 はじめに

私たちの体を構成する生きた細胞には、タンパク質、核酸、糖類などさまざまな種類の生体分子が高度に凝縮された状態で存在している。細胞内に閉じ込められたタンパク質の生化学反応の効率やフォールディング挙動は、希薄な溶液状態で観察されるものとは大きく異なり、「高分子のクラウディング効果 (macromolecular crowding effect)」と呼ばれる現象が知られている¹⁻³。この凝縮した高濃度水溶液は、液晶のようなラメラ構造を持つ脂質二重層からなる細胞壁によって閉じ込められている。このような凝縮相において、酵素やリボソームは非対称な環境は分子量やらせん方向を正確に制御した光学活性生体高分子の生産に対し重要な役割を果たす。本章では、液晶相とも呼ばれるメソフェーズが生体機能と密接に関係していることを明らかにした。近年、上皮においてネマチック液晶様のトポロジー欠陥が存在し、細胞死や押し出しに重要な役割を果たすことが明らかになった⁴⁻⁷。このほか液晶性集合体は脳や筋肉などの生体内の広い範囲に存在する。

有機化学的視点から、エナンチオピュア化合物を製造するためのキラル選択的合成法の開発に大きな関心が寄せられている。一般に不斉合成による有機高分子合成は、溶質と溶媒の分子間相互作用が比較的小さい希薄溶液条件^{8,9}で行われ、通常は溶媒の極性と誘電率のみが考慮される。コレステリック液晶のような凝縮環境下での不斉重合をキラル反応場として想定しており、凝縮状態での顕著な幾何学的相互作用によりアキラルモノマーからキラル高分子を合成し、生細胞の生化学反応に新しい知見を与える可能性がある。実際、液晶環境は階層的な材料を作り出すための幾何学的な反応場として機能する¹⁰⁻¹²。コレステリック液晶を不斉反応場として、アキラルモノマーからキラル高分子を製造する一連の不斉重合法について報告してきた。例えば電気化学重合¹³⁻¹⁵、クロスカップリング重合 (Migita-Kosugi-Stille coupling)¹⁶⁻¹⁸、Ni触媒による片巻きらせんポリアリールイソシアニドの重合^{19,20}などが代表される。最近、K. Yanoらは、ホスト液晶との相溶性に優れたモノマーユニットを用いて、棒状液晶媒体中での超分子重合を実現したことを報告している²¹。しかし、

液晶媒体中でのリビング重合により、正確に制御された高分子を合成した報告は、我々の知る限りまだない。

そこで本章では、コレステリック液晶媒体中でのヘリックスセンス選択的リビング重合によるポリフェニルイソシアニドの合成に焦点を当てた。ポリイソシアニドは、主鎖がらせん状になっている合成らせん高分子である²²⁻²⁴。一般にモノマー構造内に十分に嵩高い置換基を有する場合、置換基の立体効果により高分子主鎖はらせん構造を形成する。一般的に、らせん構造は重合過程で形成される。キラルポリフェニルイソシアニドの合成には、キラルモノマー^{25,25,26}、キラル触媒²⁷、キラル添加剤²⁸のいずれかが必要で、一般にテトラヒドロフラン、トルエン、ジクロロメタンなどの有機溶媒で合成され、優先的に片手らせん構造のポリフェニルイソシアニドを構築することができる。コレステリック液晶中でのポリアリールイソシアニド合成におけるオルト置換は、片手らせん構造のポリフェニルイソシアニドの形成に大きな有効性を持つ²⁰。重合中、コレステリック液晶媒体は隣接する配位イソシアニドの一方的な攻撃を促進し、その伝播過程で安定した片手らせんポリイソシアニドが形成されると推測される。J. Lee らは最近、オルト位をメチルで置換したポリアリールイソシアニドが、テトラヒドロフラン溶液中で *ortho*-tolyl [1,2-bis(diphenylphosphino)ethane] nickel (II) chloride (*o*-tol(dppe)NiCl) により調製したオルト置換のないポリアリールイソシアニドよりも著しく立体規則性の高いらせん構造を形成することを報告した²⁹。しかし、アリールイソシアニドなどの合成モノマーを液晶中でリビング重合させることは、これまで実現されていない。もし液晶を溶媒として高分子を作るための制御された精密な重合手順を得ることができれば、キラル高分子合成の新しい知見や、我々の体内でのキラル生体分子合成のメカニズムの解明につながると思われる。

ネマチック液晶相の反応媒体として、市販の低粘度、棒状メソゲンである 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) を選択した。コレステリック液晶は、ホストネマチック液晶にキラルインデューサーまたはキラルモノマーを添加することで調製される。本章ではネマチック液晶に対するキラルインデューサーとして高いらせんねじれ力を有する軸不斉ビナフチル系エナンチオマー ((*R*)-, (*S*)-BN) が合成された。ビナフチルユニット間の直鎖プロピル基を介した架橋構造により、ナフチルユニットの軸周りの回転が抑制され、ラセミ化が起こらず、コレステリック液晶媒体のらせん反転も起こらなくなった。また本章ではコレステリック液晶媒体中で空気安定なリビング重合触媒として、ビスホスフィンキレート型の *o*-tol(dppe)NiCl を候補に選んだ。コレステリック液晶中での高分子合成には、フェニルイソシアニドをモデルモノマーとして用いた。これは、イソシアニドがコレステリック液晶中での重合過程で merry-go-round mechanism により、安定ならせん構造を形成する可能性を有するためである。モノマー設計に関しては、電子吸引性エステルのパラ置換基 (PhCOO-) がフェニルイソシアニドの電子不足をもたらす、制御された重合に十分な反応性を与えることが推奨されているため、パラ置換基を有する構造を採用した。特に設計された棒状のビフェニルイソシアニドモノマーは、棒状ホスト液晶媒体との相溶性に優れる。

2.3 実験方法

本章でははじめに重合用のイソシアニドモノマー、キラルインデューサー、触媒を市販の試薬から合成した。典型的な重合手順は以下の通りである。ただし、すべての反応は実験器具を一夜 120°C のオーブンで乾燥させ、アルゴンガスまたは窒素ガスで置換した不活性ガス雰囲気下で行った。

実験に使用した試薬 Ni(dppe)Cl₂、*o*-tolylmagnesium chloride、THF、1,3-dibromopropane、DMF、(*S*)-BINOL、(*R*)-BINOL、4-aminobenzoic acid、triphenylphosphine、decanol、DIAD、4-amino-3-methylbenzoic acid、4-bromobenzoic acid、4-bromoaniline、bis(pinacolato)diboron、4-bromo-2-methylaniline、4-bromo-2,6-dimethylaniline、Pd(dppf)Cl₂·CH₂Cl₂、1,4-dioxane、1-bromo-4-iodobenzene、ジクロロメタン、ヘキサン、酢酸エチル、ギ酸、無水酢酸、ヨウ素、メタノールは東京化成工業株式会社から購入した。K₂CO₃、Na₂SO₄、AcOK、NaHCO₃、トリエチルアミン、Na₂S₂O₃、NaBH₄はナカライテスク株式会社から購入した。ポリスチレン標準試料は東ソー株式会社から購入した。

略記号を以下に示す

Ni(dppe)Cl₂: [1,2-bis(diphenylphosphino)ethane] nickel (II)Dichloride

THF: tetrahydrofuran

o-tol(dppe)NiCl: *ortho*-tolyl [1,2-bis(diphenylphosphino)ethane] nickel (II)chloride

DMF: dimethylformamide

DIAD: diisopropyl azodicarboxylate

(*S*)-BINOL: (*S*)-(-)-1,1'-bi-2-naphthol

(*S*)-BN: 9,10-dihydro-8H-dinaphtho[2,1-f:1',2'-h] [1,5] dioxonine produced by(*S*)-BINOL

(*R*)-BINOL: (*S*)-(-)-1,1'-bi-2-naphthol

(*R*)-BN: 9,10-dihydro-8H-dinaphtho[2,1-f:1',2'-h] [1,5] dioxonine produced by(*R*)-BINOL

PPh₃: triphenylphosphine

Pd(dppf)Cl₂·CH₂Cl₂: [1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]palladium(II) dichloride dichloromethane adduct

K₂CO₃: potassium carbonate

Na₂SO₄: sodium sulfate

AcOK: potassium acetate

NaHCO₃: sodium hydrogen carbonate

Na₂S₂O₃: sodium thiosulfate

NaBH₄: sodium borohydride

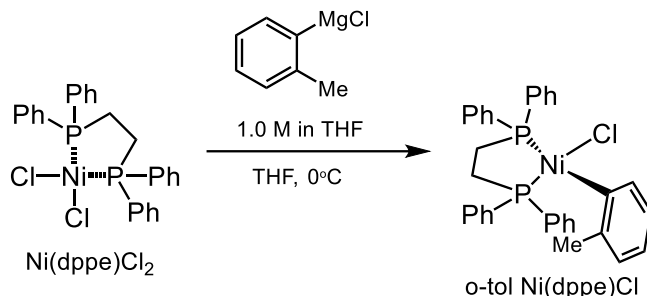
TEA: Triethylamine

以上

¹H NMR および ¹³C NMR スペクトルは JNM-ECS (JEOL, 400 MHz) で取得した。赤外線吸収スペクトルは FT-IR 4600 (Jasco)を用いて測定した。固体試料は KBr 法を用いて測定した。顕微鏡観察は、Nikon Eclipse LV100 偏光光学顕微鏡 (crossed Nicols) を用いて行った。高分子の分子量は、THF を溶離液として、5mm MIXED-D column (Polymer Laboratories)、PU-980HPLC ポンプ (Jasco)、MD-915 多波長検出器 (Jasco) により、ポリスチレン標準に対する GPC により測定した。紫外可視吸収スペクトルは、JASCO V-630 UV-vis 分光光度計を使用して得た。円偏光二色性 (CD) スペクトルは、Jasco 社製 J-720 分光器を用いて得た。CLC での重合のための機械的なセットアップは、報告された文献に従って組み立てられた。攪拌速度は、Cell Stirrer MCS-101 (EYELA)を用いて 72±1rpm になるように制御した。磁場配向実験は、無冷媒超伝導マグネット (物質材料機構、NIMS) を用い

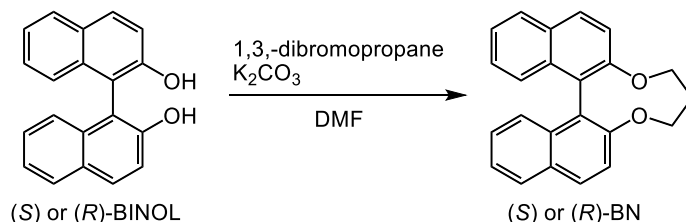
て行った。薄膜の放射光 X 線回折測定は、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) のシンクロトロン BL-8B ラインにて行った。

2.3.1 リビング重合触媒 *o*-tol(dppe) NiCl の合成^{29,30}



マグネチックスターラーを備え付けた三ツロフラスコ (200 mL) に Ni(dppe)Cl₂ (4.0 mmol) を充填した。ここに THF (150 mL) を加えた。懸濁液を 0°C まで冷却してから *o*-tolylmagnesium chloride (4.0 mmol、0.1M THF 溶液) を滴下した。ここで溶液の色が暗緑色に変化したことを確認した。15 分攪拌後、未反応の Ni(dppe)Cl₂ を濾過して除去した。そして濾液をエバポレーターで蒸発させた。目的物はメタノール (20 mL、-20°C) 中で再結晶して精製した。(黄色を帯びた橙色の粉末、17%)

2.3.2 キラルインデューサー (*S*)-BN、(*R*)-BN の合成³¹



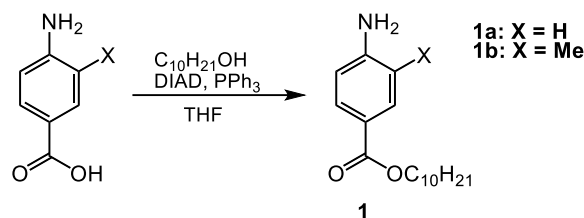
マグネチックスターラーを備え付けた三ツロフラスコ (200 mL) に (*S*)-BINOL (15 mmol)、K₂CO₃ (33 mmol) を充填した。ここに DMF (70 mL) を加えた。懸濁液を 80°C まで加熱してから 1,3-dibromopropane (16.5 mmol、DMF 50 mL に溶解) を 2 時間滴下した。滴下後、80°C でさらに 19 時間攪拌した。次に酢酸エチルで抽出し水と塩水で洗浄した。有機層は Na₂SO₄ を加えて脱水し、濃縮後カラムクロマトグラフィーで (ヘキサン/ジクロロメタン = 7/3 (v/v)) 精製し (*S*)-BN を合成した。同様に (*R*)-BINOL を用いて (*R*)-BN を合成した。

2.3.3 直鎖アルキル基導入型イソシアニドモノマー前駆体の合成

本章では側鎖に直鎖アルキル鎖としてデシル基を導入したイソシアニドモノマーを合成した。はじめに市販のアミン試薬からイソシアニドモノマー前駆体となるアミン化合物を合成した。コレステリック液晶中でのアキラルなモノマーの重合において、H. Goto らはオルト位にアリアル基を有するポリフェニルイソシアニドを合成し、オルト位での立体障害が片手らせん構造を提供する重要

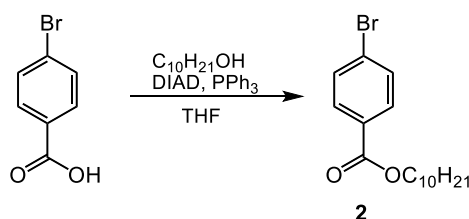
な要因であることを報告した²⁰。これを背景として本章では直鎖アルキル基を側鎖に導入したフェニルイソシアニドのオルト位にメチル基を導入することでらせん選択性に関する調査を行った。

2.3.3.1 モノフェニルイソシアニドモノマー前駆体の合成

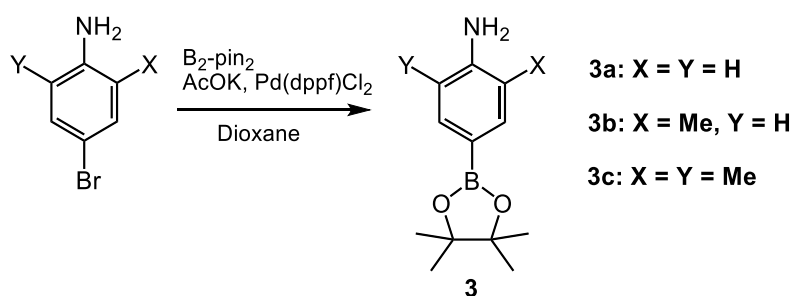


マグネチックスターラーを備え付けた二口フラスコに 4-aminobenzoic acid (10 mmol、1a)、triphenylphosphine (11 mmol)、decanol (11 mmol) を充填した。ここに THF (20 mL) を加えた。溶液を 0°C まで冷却してから DIAD (11 mmol、40%トルエン溶液) を滴下した。滴下後さらに 15 分攪拌後、室温で一夜攪拌した。溶媒を蒸発後、ヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒を加えてトリフェニルホスフィンオキシドを沈殿させた。濾過後、粗混合物をカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル=4/1 (v/v)) および真空乾燥で精製し、化合物 1a を得た。同様に 4-amino-3-methylbenzoic acid を用いて化合物 1b を合成した。

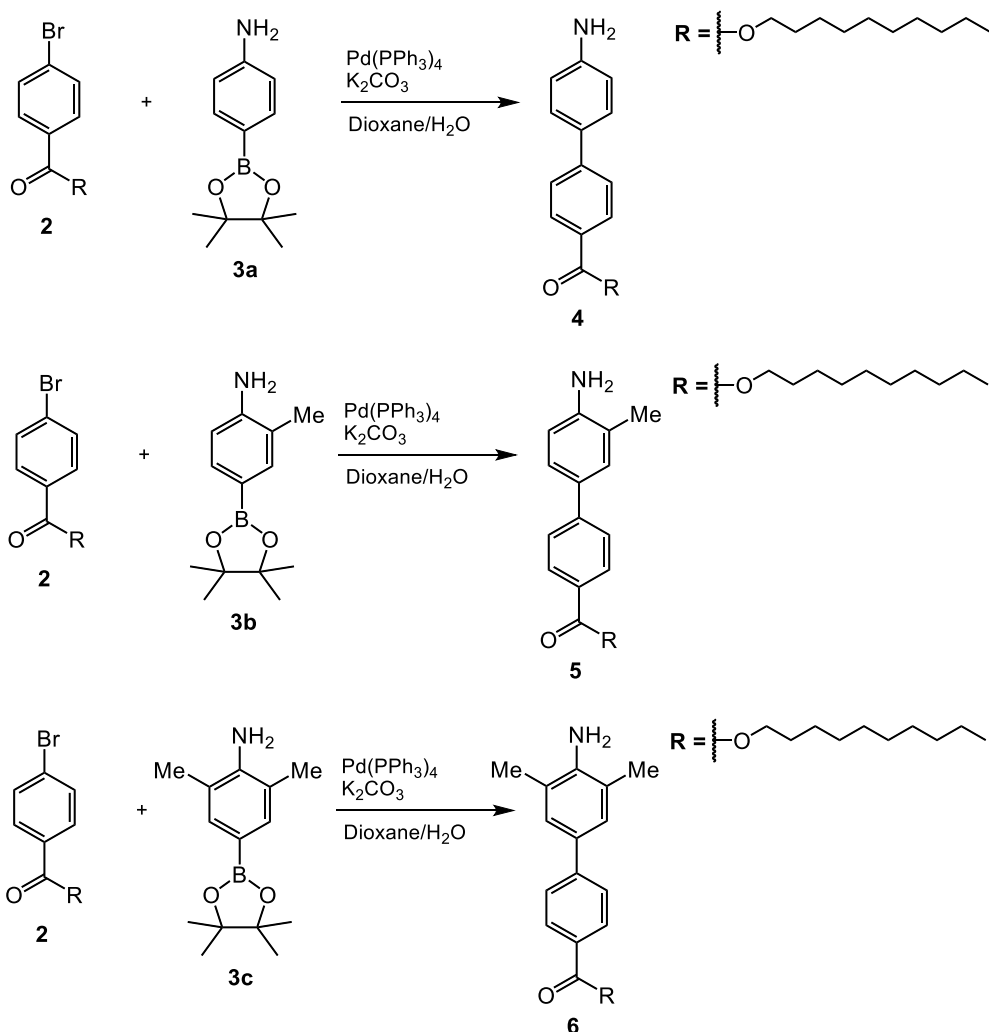
2.3.3.2 ビフェニルイソシアニドモノマー前駆体の合成



オーブン乾燥した二口フラスコに 4-bromobenzoic acid (11 mmol)、triphenylphosphine (11 mmol)、decanol (11 mmol) を充填した。ここに THF (20 mL) を加えた。溶液を 0°C まで冷却してから DIAD (11 mmol、40%トルエン溶液) を滴下した。滴下後さらに 15 分攪拌後、室温で一夜攪拌した。溶媒を蒸発後、ヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒を加えてトリフェニルホスフィンオキシドを沈殿させた。濾過後、粗混合物をカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル=9/1 (v/v)) および真空乾燥で精製し、化合物 2 を合成した。



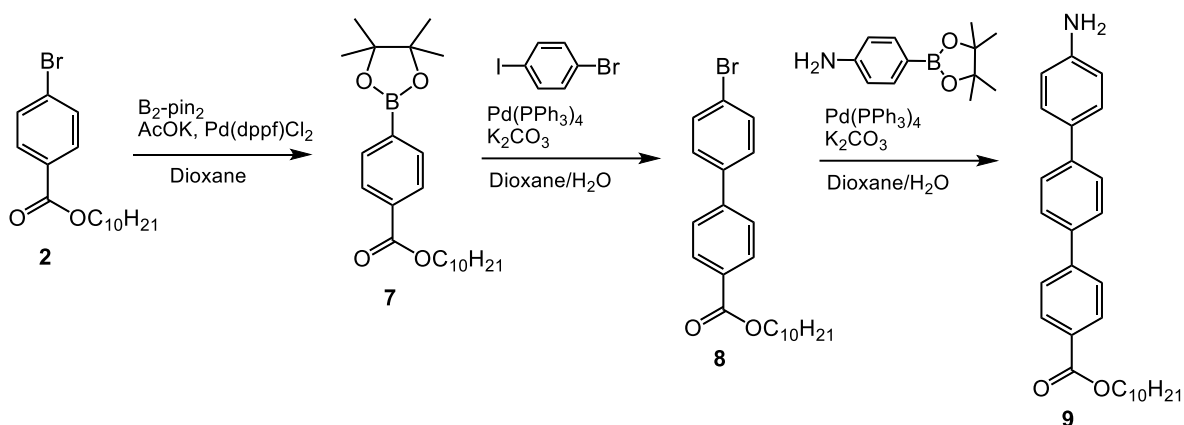
オープン乾燥した三つ口フラスコに、4-bromoaniline (20mmol)、bis(pinacolato)diboron (24mmol)、酢酸カリウム (AcOK、40 mmol)、Pd(dppf)Cl₂·CH₂Cl₂ (5 mol%) および窒素雰囲気下で 1,4-dioxane (50 mL) を添加した。懸濁液を 85°C に加熱し、一晚還流させた。反応後、溶媒を減圧下で蒸発させた。粗混合物を濾過し、濾液を酢酸エチルで抽出し、NaHCO₃aq、水、および塩水で洗浄した。次に有機相を Na₂SO₄ で乾燥させた。粗生成物をカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル = 1/2 (v/v))、ヘキサンでの再結晶およびその後の真空乾燥によって精製し、化合物 3a を合成した。同様に 4-bromo-2-methylaniline を用いて化合物 3b を、4-bromo-2,6-dimethylaniline を用いて化合物 3c を合成した。



オープン乾燥したシュレンクフラスコに、窒素雰囲気下で化合物 3a (4.56 mmol)、化合物 2 (3.80 mmol)、K₂CO₃ (7.61 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (5 mol%) および 1,4-dioxane/H₂O (9 mL/1 mL) を混合した。この溶液を 85°C に加熱し、一晚還流させた。反応後、減圧下で溶媒を蒸発させた。粗混合物を濾過し、濾液を酢酸エチルで抽出し、NaHCO₃aq、水、および塩水で洗浄した。そして有機相を Na₂SO₄ 上で乾燥させた。粗生成物をカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル=1/1(v/v)) およびその後の真空乾燥によって精製し、化合物 4 を合成した。同様に化合物 3b を用いて化合物

5 を、化合物 3c を用いて化合物 6 を得た。

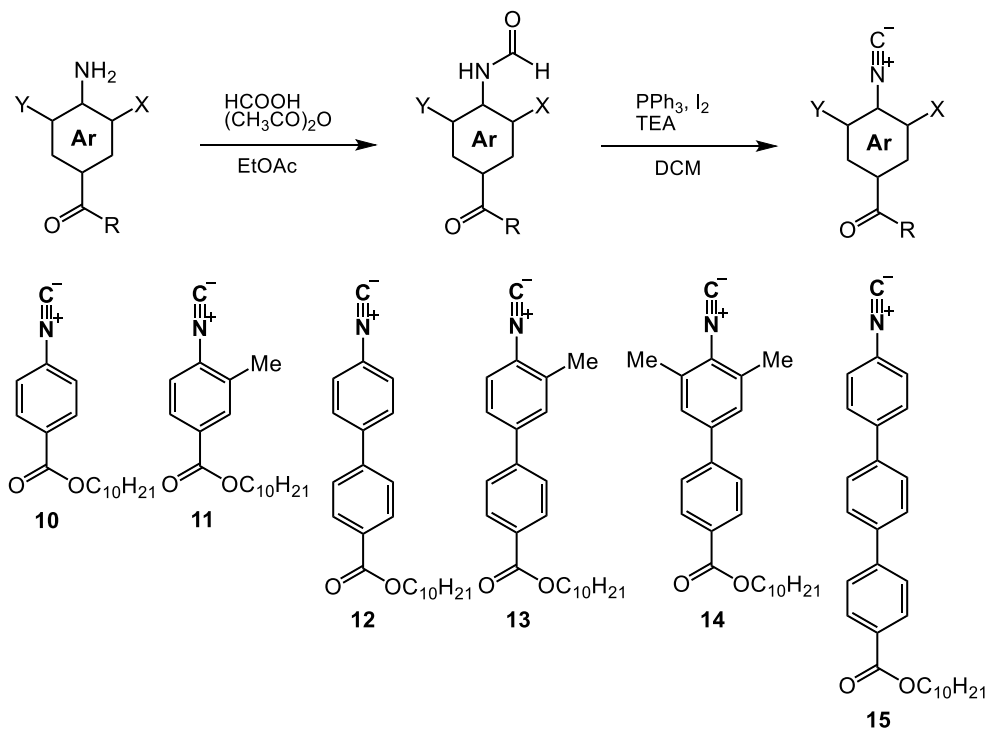
2.3.3.3 ターフェニルイソシアニドモノマー前駆体の合成



化合物 3 と化合物 4-6 の合成手順と同様に、化合物 9 は 1 つのボロン酸エステル化反応と 2 つの鈴木宮浦カップリングを経て合成された。化合物 7 から化合物 8 を合成するために 1-bromo-4-iodobenzene を用いた。

2.3.4 フェニルイソシアニドモノマーの合成

準備したフェニルイソシアニドモノマーはホルミル化反応及び脱水反応によって合成された。



2 つのフラスコにギ酸 (0.95 mL、25 mmol) および無水酢酸 (1.18 mL、12.5 mmol) を入れ、その混合物をアルゴン雰囲気下、rt で 1 時間攪拌した。その混合物に、酢酸エチル (25 mL)

中の各アミン化合物 (1a、1b、4、5、6、9) (5.0 mmol) を 0°C で 15 分かけて滴下した。氷浴を除去した後、室温において一晩撹拌を続けた。反応の完了は薄層クロマトグラフィー (TLC) でモニターした。反応後、反応溶液を真空下で蒸発させた。この生成物はアミン部位がホルミル化されたものでさらに精製することなく、次の反応に使用した。

脱水反応は、報告されている手順で行った。オープン乾燥したフラスコに、ホルミル化した前反応の生成物、ヨウ素 (I_2) (1.90 g、7.5 mmol)、およびジクロロメタン (15 mL) を投入した。溶解後トリフェニルフォフィン (1.97 g、7.5 mmol) を添加した。次にトリエチルアミン (2.09 mL、15 mmol) を反応混合物に室温で滴下添加し、2 時間反応を続けた。反応後、溶液をジクロロメタンで希釈し、 $Na_2S_2O_3$ aq で洗浄し、 Na_2SO_4 上で乾燥させた。粗生成物をカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル=4/1 (v/v)) および真空乾燥により精製して、目的のアリールイソシアニドモノマーを得た³²。合成した化合物を $C^{10}Mono_H(10)$ 、 $C^{10}Mono_{Me}(11)$ 、 $C^{10}BPh_H(12)$ 、 $C^{10}BPh_{Me}(13)$ 、 $C^{10}BPh_{MeMe}(14)$ 、 $C^{10}TPh_H(15)$ と表記した。

2.3.5 コレステリック液晶における重合システムの準備

はじめにコレステリック液晶媒体を調製するために (*S*)-BN または (*R*)-BN を 1 mL の 5CB 中に 1wt% になるように溶解させた。それぞれから混合液晶溶媒 (*S*)-CLC または (*R*)-CLC を得た。続いてフェニルイソシアニドモノマー (0.1 mmol) を、コレステリック液晶媒体 (0.9 mL) を含むバイアルにスターラーチップとともに加え、混合物を等方性状態に加熱してモノマーをコレステリック液晶に溶解させた。触媒 (*o*-tol(dppe)NiCl) を一定の割合でコレステリック液晶媒体の入った別のバイアル (0.1 mL) に加え、混合物を穏やかに加熱した。液晶溶媒を室温まで冷却すると、コレステリック液晶相が現れた。コレステリック液晶相の特徴である、目視での選択反射と偏光光学顕微鏡観察での指紋のテクスチャーにより、コレステリック液晶相を確認した (Figure 1)。重合を開始するために、コレステリック液晶中の触媒溶液をコレステリック液晶中のモノマー溶液に添加した。撹拌によるせん断応力に対して反応媒体の液晶秩序を維持するために、撹拌速度は 72 ± 1 rpm で一定に保ったステージを用いた。重合は室温で 1 時間行った。反応終了後、 $NaBH_4$ を加えて反応をクエンチした。粗生成物をメタノールで再沈殿させ、アセトンで洗浄し、遠心分離と濾過により精製した。

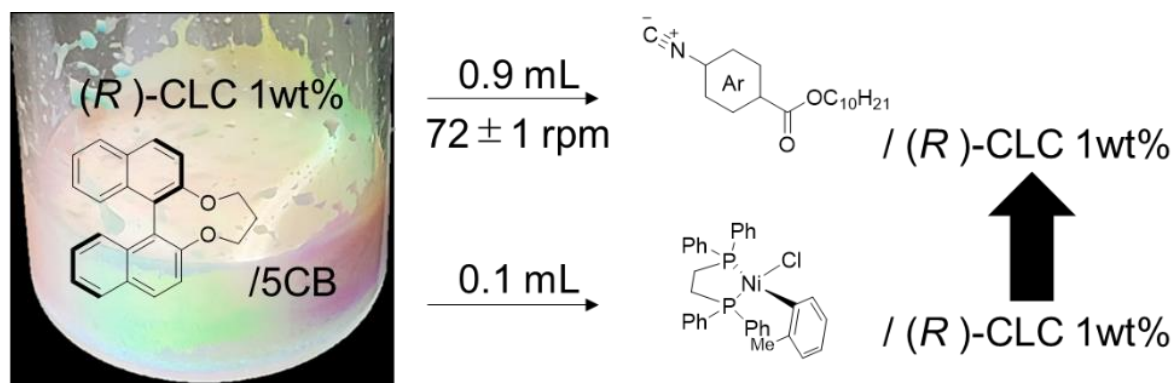


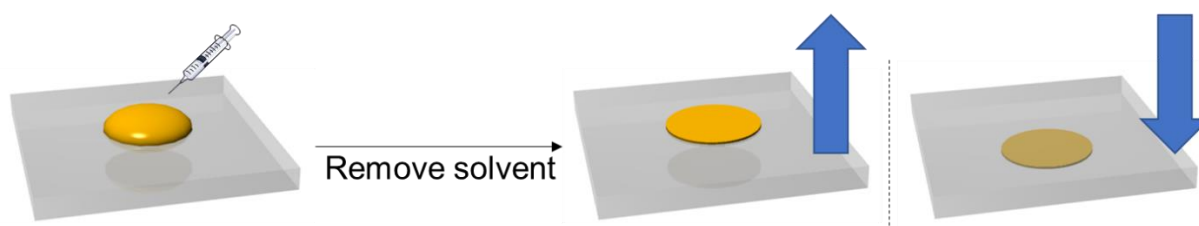
Figure 1. コレステリック液晶を溶媒とした重合システム

2.3.6 磁場配向システム (VLMC 法)

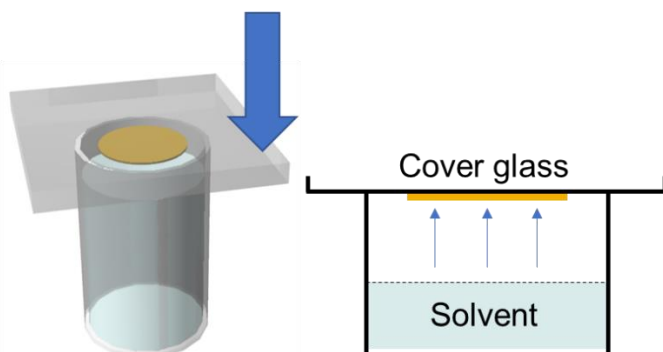
重合後のポリフェニルイソシアニドはすべて固体状態で若干の粘性を有する場合がある。以前の

報告では有機溶媒中で合成したキラルポリフェニルイソシアニドに対し磁場配向を試みた。磁場配向を行うための試料の組み立てについては溶媒蒸気を対象試料に曝露することで液晶化を促し (vapor treatment および liquid crystal formation)、磁場の印加によって緻密に凝集した結晶様構造を得られた (magnetic orientation および crystallization) と推測され、一連の手法を各段階の頭文字から VLMC 法として報告した (Figure 2)³³。はじめに高濃度の高分子溶液をガラス基板上に滴下した。溶媒は少量であり室温で迅速に自然蒸発するため、乾いた高分子が膜を形成する (Figure 2A)。次に溶媒を充填した容器に、試料が下を向くようにガラス基板で蓋をした (Figure 2B)。充填した溶媒は自然蒸発によってガラス基板の試料に緩やかに曝露される。磁場の印加は最大 12 テスラまで利用可能な無冷媒超電導マグネットを用いた (Figure 2C)。試料を固定した非金属性の板 (木材またはプラスチックなど厚みのある丈夫なもの) を円筒状の空間に挿入し静置する。挿入方向と磁場の方向は一致しているため、静置状態の試料に溶媒蒸気が曝露されるとともに磁場が印加される。以下で行った実験では THF を溶媒として選択し、10 テスラにおける磁場印加を 1 時間行ったものを最適化した条件とした。

(A) Room temperature drying of high-concentrated solutions



(B) Vapor treatment



(C) Magnetic orientation

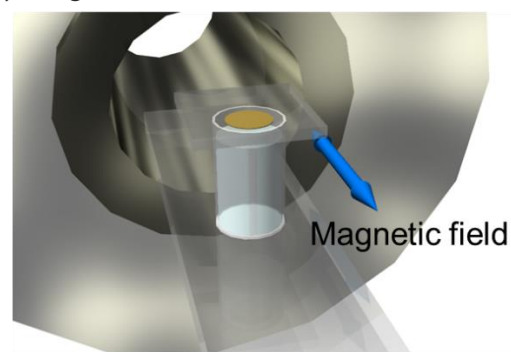


Figure 2. 磁場配向システム

2.3.7. 放射光 X 線を用いた回折像

ガラス基板上的高分子膜に対して放射光 X 線を照射し、回折像かららせん構造の凝集状態を調べた。X 線の照射は基盤平面に対し鉛直方向から行った。したがって、得られる回折像は基盤平面方向のらせん構造の凝集状態と推定された (Figure 3)。

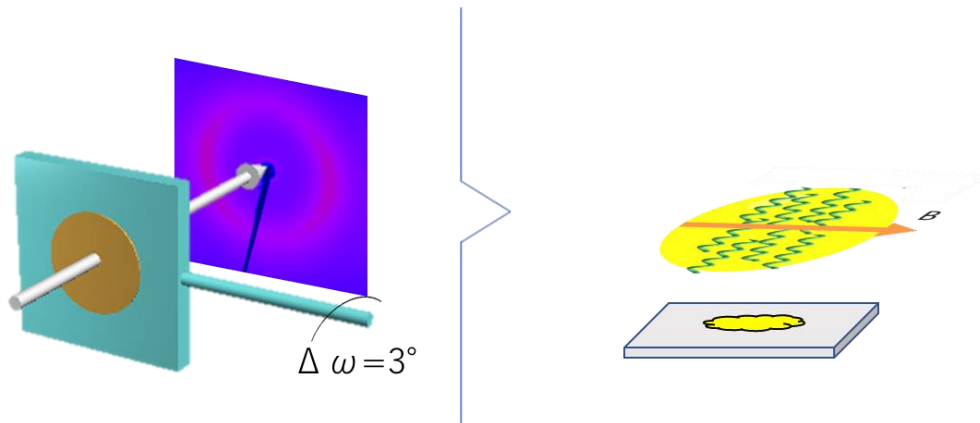
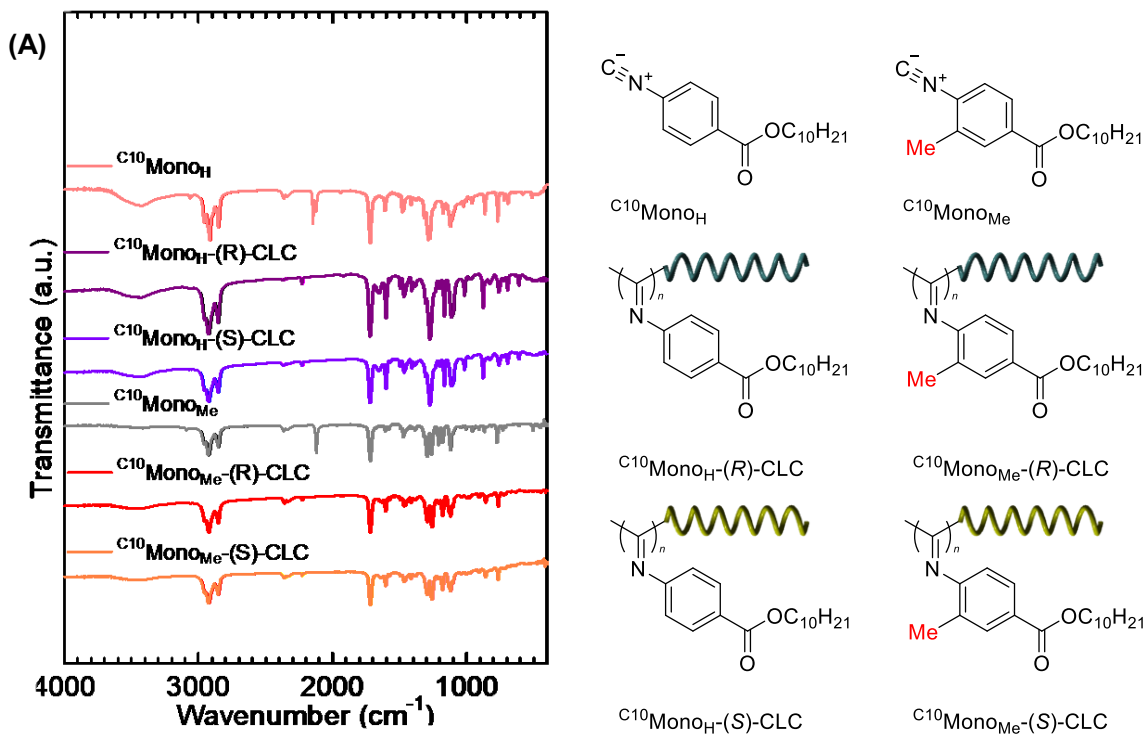


Figure 3. 放射光 X 線を用いた X 線回折測定

2.4 結果と考察

2.4.1 赤外線吸収スペクトル

フェニルイソシアニドモノマーと重合後のポリフェニルイソシアニドの赤外線吸収スペクトルを **Figure 4** は示す。測定結果よりポリフェニルイソシアニドの測定グラフからはモノマー由来の $C\equiv N$ 伸縮振動 (2100 cm^{-1}) が消失したことが確認された。すなわちフェニルイソシアニドの重合によって得られたポリフェニルイソシアニドはメタノール中に沈殿および精製され、モノマーは残っていないことが分かった。これらの結果はモノフェニルイソシアニド (**Figure 4A**)、ジフェニルイソシアニド (**Figure 4B**)、ターフェニルイソシアニド (**Figure 4C**) で同様であり、コレステリック液晶のキラリティーによる影響はないと考えられる。



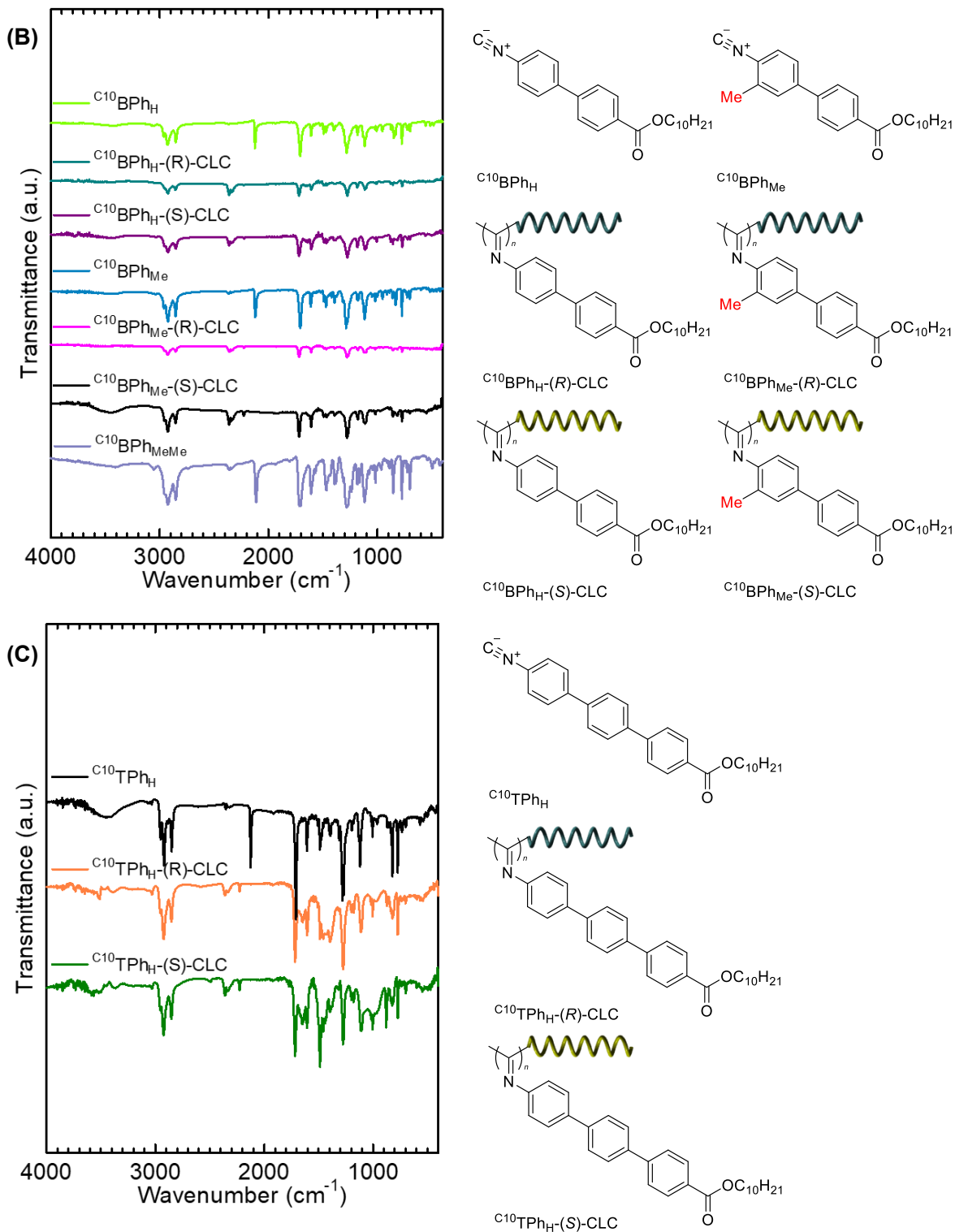


Figure 4. フェニルイソシアニドとポリフェニルイソシアニドの赤外線吸収スペクトル

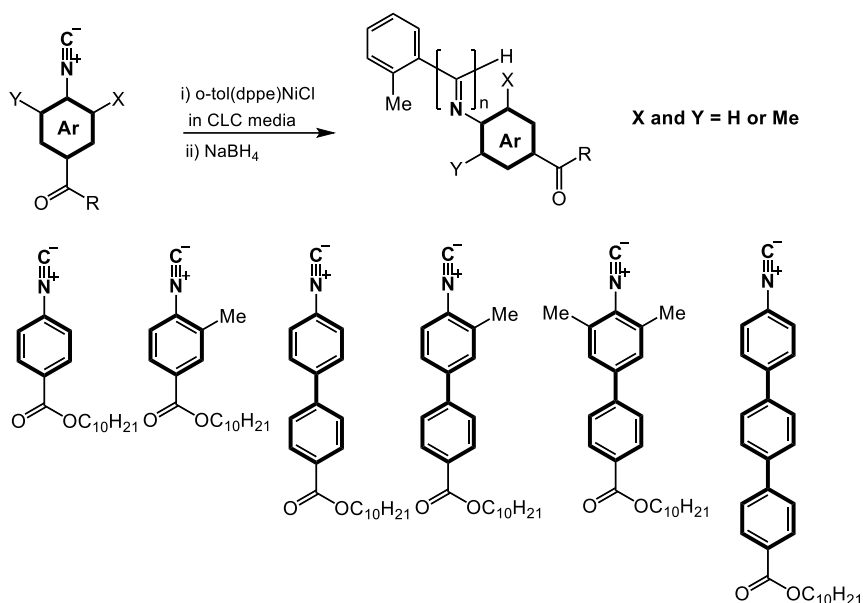
ここで用いたフェニルイソシアニドのアリール構造と液晶溶媒の種類を明確にするために、 $C^{10}\text{Mono}_H$ を(R)-CLC中で重合したポリフェニルイソシアニドを $C^{10}\text{Mono}_H\text{-(R)-CLC}$ と表記した。同様に $C^{10}\text{Mono}_H\text{-(S)-CLC}$ 、 $C^{10}\text{Mono}_{Me}\text{-(R)-CLC}$ 、 $C^{10}\text{Mono}_{Me}\text{-(S)-CLC}$ 、 $C^{10}\text{BPh}_H\text{-(R)-CLC}$ 、 $C^{10}\text{BPh}_H\text{-(S)-CLC}$ 、 $C^{10}\text{BPh}_{Me}\text{-(R)-CLC}$ 、 $C^{10}\text{BPh}_{Me}\text{-(S)-CLC}$ 、 $C^{10}\text{TPh}_H\text{-(R)-CLC}$ 、 $C^{10}\text{TPh}_H\text{-(S)-CLC}$ と表記した。

2.4.2 コレステリック液晶におけるリビング重合

一連のポリフェニルイソシアニドの重合結果を **Table 1** に示す。分子量は高分子の THF 溶液を GPC で測定し、ポリスチレン標準液で評価した。

はじめに、ネマチック液晶アキラルなネマチック液晶媒体を用いてフェニルイソシアニド (C10 MonO_{Me}) を重合した。驚くべきことに、得られたポリフェニルイソシアニドは非常に狭い分散性を示し、GPC プロファイルでは分子量が比較的制御されていた (**Table 1**, entry 2)。そこで、液晶でのリビング重合の可能性を検討した。最適化した条件を用いて、コレステリック液晶中におけるリビング重合のモノマー範囲を検討した。

Table 1. 液晶中で調製したポリフェニルイソシアニドの GPC 測定結果



Entry	Monomer	Solvent	Host LC	Dopant ^a	Temp.	Time	I ^b	[M]/[I]	M _n ^c (kDa)	M _w /M _n ^c	Yield ^d (%)	ε ₃₆₅ ^e
1	C10 MonO _H	NLC	5CB	—	rt	1 h	Ni	100	19.6	1.78	73	0
2	C10 MonO _{Me}	NLC	5CB	—	rt	1 h	Ni	100	13.8	1.64	80	0
3	C10 BPh _H	NLC	5CB	—	rt	1 h	Ni	100	22.9	1.21	81	0
4	C10 BPh _{Me}	NLC	5CB	—	rt	1 h	Ni	100	23.4	1.20	77	0
5	C10 MonO _H	(R)-CLC	5CB	(R)-BN	rt	1 h	Ni	100	22.6	1.80	70	+
6	C10 MonO _H	(S)-CLC	5CB	(S)-BN	rt	1 h	Ni	100	29.9	1.71	74	-
7	C10 MonO _{Me}	(R)-CLC	5CB	(R)-BN	rt	1 h	Ni	100	29.5	1.21	74	+
8	C10 MonO _{Me}	(S)-CLC	5CB	(S)-BN	rt	1 h	Ni	100	31.8	1.30	71	-
9	C10 BPh _H	(R)-CLC	5CB	(R)-BN	rt	1 h	Ni	100	38.9	1.13	76	+
10	C10 BPh _H	(S)-CLC	5CB	(S)-BN	rt	1 h	Ni	100	31.0	1.16	80	-
11	C10 BPh _H	THF	—	—	rt	10 min	Ni	100	20.2	1.06	76	0
12	C10 BPh _{Me}	(R)-CLC	5CB	(R)-BN	rt	1 h	Ni	100	32.9	1.08	83	+
13	C10 BPh _{Me}	(S)-CLC	5CB	(S)-BN	rt	1 h	Ni	100	23.8	1.07	58	-

14	^{Cl} ¹⁰ BPh _{MeMe}	NLC	5CB	—	rt	1 h	Ni	100	— ^f	— ^f	— ^f	— ^f
15	^{Cl} ¹⁰ BPh _{MeMe}	THF	—	—	rt	10 min	Ni	100	— ^f	— ^f	— ^f	— ^f
16	^{Cl} ¹⁰ BPh _{MeMe}	Toluene	—	—	90°C	10 min	Ni	100	3.9	1.07	20	0
17	^{Cl} ¹⁰ TPh _H	(<i>R</i>)-CLC	5CB	(<i>R</i>)-BN	rt	1 h	Ni	100	28.7	1.56	61	+
18	^{Cl} ¹⁰ TPh _H	(<i>S</i>)-CLC	5CB	(<i>S</i>)-BN	rt	1 h	Ni	100	27.6	1.48	66	—

^aDopant concentration is 1.0 wt% in the host LCs. ^bInitiators, Ni: *o*-tol(dppe)NiCl. ^cMolecular weight and molecular distribution were estimated by GPC analysis calibrated by PS standard (eluent: THF, rt.). ^dIsolated yield. ^eMolar circular dichroism at 300 nm wavelength. ^fNo polymerization occurred.

ネマチック液晶を溶媒とし、触媒として *o*-tol(dppe)NiCl を用いたリビング重合の結果を entry1–4 に示す。特に、ビフェニルイソシアニドモノマーは、媒体である 5CB と構造が似ているため、親和性の向上が期待された。そのため、ビフェニルイソシアニドモノマー (entry3–4) の重合は、モノフェニルイソシアニドモノマー (entry1–2) の重合結果より分子量分布が狭くなる傾向があった。次に、フェニル基にメチル基を導入した構造 (entry 2, entry 4) は、メチル基未導入の構造 (entry 1, entry 3) に比べて分子量分布が狭くなる重合結果を傾向があった。メチル基の立体障害によるネマチック液晶中での重合阻害は少ないと考えられる。

コレステリック液晶でのリビング重合実験の結果を entry5–10, entry 12–13, entry 17–18 に示す。コレステリック液晶を用いた実験でも、ネマチック液晶の実験と同様に重合が進行した。具体的には、ビフェニルイソシアニドモノマーによる親和性の向上と、メチル基含有フェニルイソシアニドモノマーによる狭い分子量分布が、液晶中での有効な重合結果をもたらした (entry5–10, 12–13)。THF 中でのモノフェニルイソシアニドの重合は、リビング重合の特性を正確に反映していた (entry11)。しかし、液晶を溶媒とした場合の分散性は有機溶媒を用いた場合より低い再現性であった。これは、液晶の粘性により、コレステリック相を維持するために攪拌速度を制御すると、リビング重合の進行が妨げられることを示唆している (entry9–10)。具体的には、entry12–13 のように再現性良くリビング重合が行える組み合わせもあるため、モノマーの構造が重合結果に強く影響することがわかる。2つのメチル基を導入したビフェニルイソシアニドモノマーのネマチック液晶中や THF 中での重合は、室温では起きなかった (entry 14–15)。一方でトルエンを用いた加熱条件下で進行することが判明したが高分子鎖が伸びにくい (entry16)。ターフェニルイソシアニドモノマーは、ビフェニルイソシアニドモノマーに比べ、分子量分布が広がった。メソゲン部位の伸長が親和性を向上させる限界があることも分かった (entry 17–18)。

2.4.3 重合前後の液晶溶媒の様子

重合前の液晶溶媒のコレステリック液晶相を確認するため、偏光光学顕微鏡観察を行った (Figure 5)。(S)-BN または (R)-BN をキラリインデューサーとして調製した (S)-CLC および (R)-CLC は室温でコレステリック相を形成した (Figure 5A, B)。画像は明確な指紋状模様を示す。コレステリック液晶相形成に由来する指紋模様は触媒の添加後も維持されていたことから、コレステリック液晶構造が壊れていないことが分かった (Figure 5C, D)。

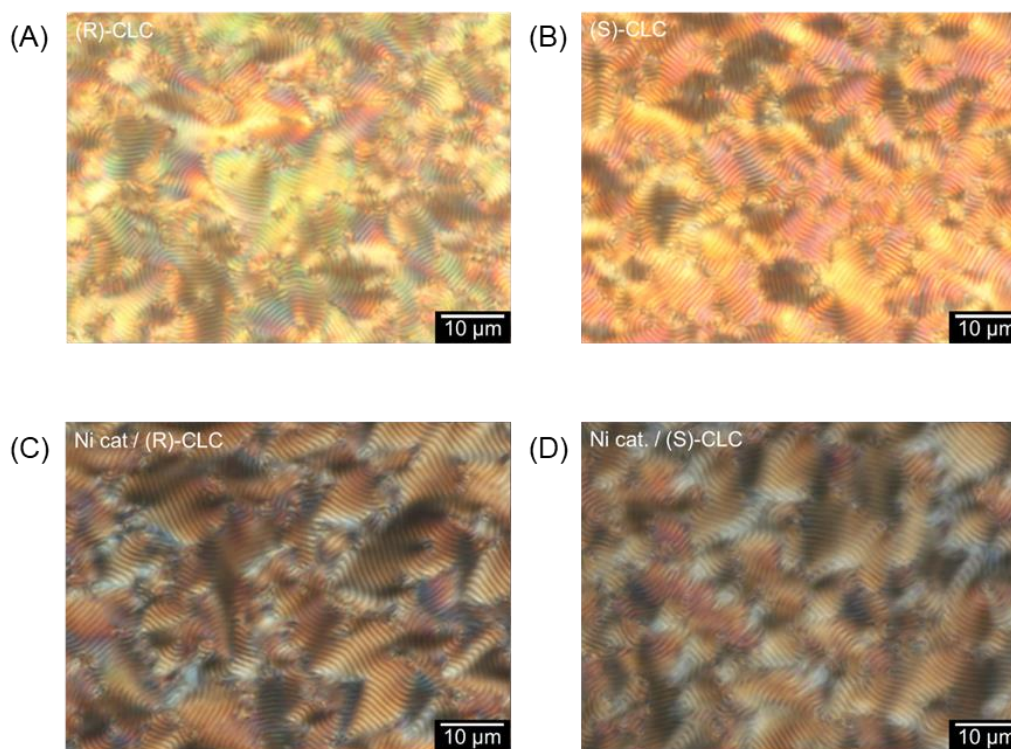


Figure 5. 重合溶媒と触媒添加後の液晶状態

同様にモノマーの添加によってもコレステリック液晶相は破壊されないことを確かめた (**Figure 6-8**)。また、室温において攪拌速度を制限した重合を1時間行ったあと、 NaBH_4 で反応をクエンチする前の液晶状態を偏光光学顕微鏡で観察するとコレステリック液晶相が観察された。このことから、反応中の攪拌によるコレステリック層の破壊はないものと考えられ、攪拌速度と反応温度が重合を阻害していないと結論付けた。

モノフェニルイソシアニドを含むコレステリック液晶溶媒は鮮やかな色彩を示した。観察結果よりコレステリック液晶に由来する指紋状模様が現れた (**Figure 6A, C, E, G**)。重合後の溶媒でも同様の指紋状構造が観察されたことが画像から分かった (**Figure 6B, D, F, H**)。また(S)-CLC、(R)-CLCの違いによる観察結果に明確な違いはないと考えられる。

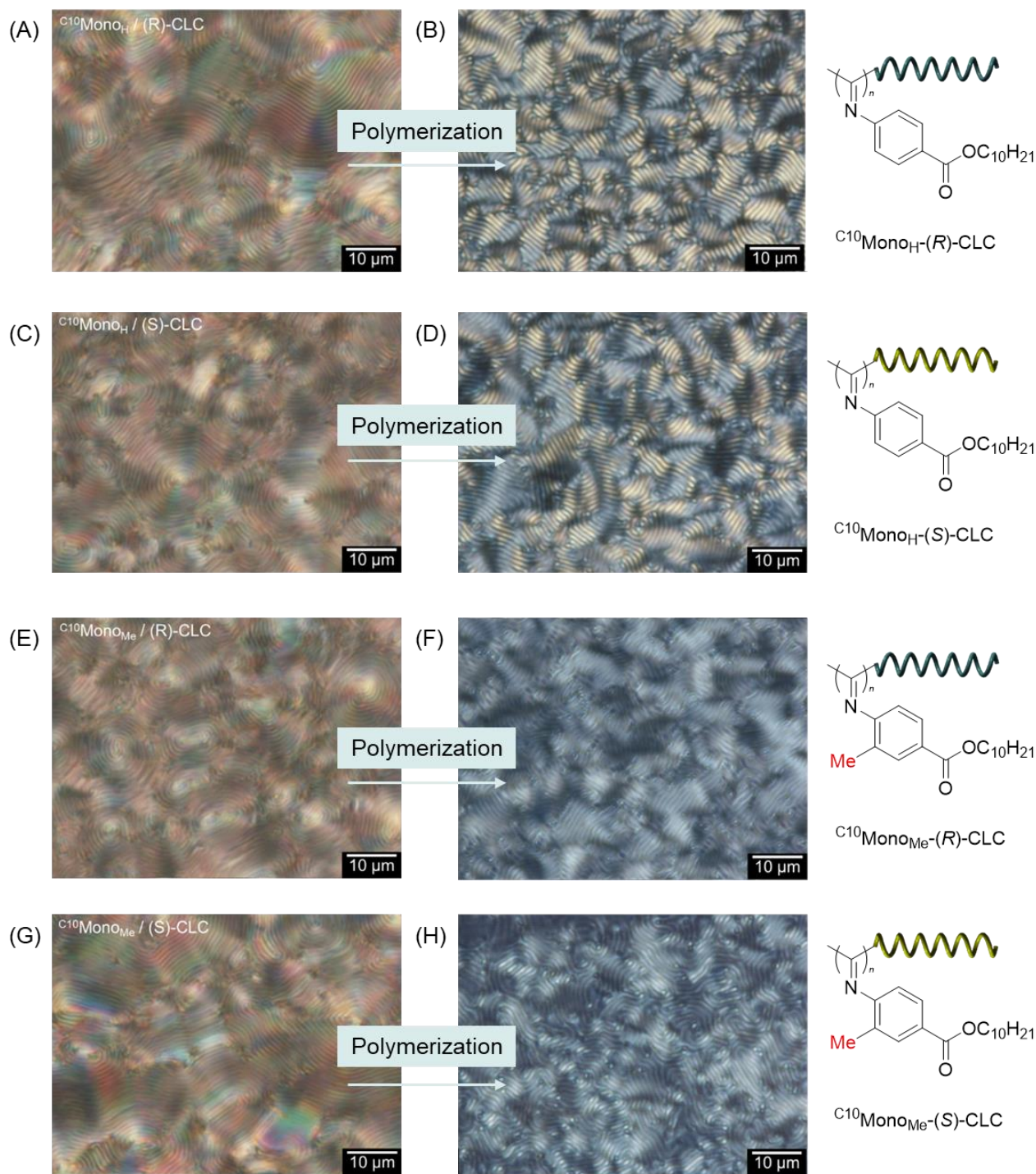


Figure 6. モノフェニルイソシアニドの重合前後の液晶溶媒状態

ビフェニルイソシアニドを含むコレステリック液晶溶媒は鮮やかな色彩を示した。観察結果よりコレステリック液晶に由来する指紋状模様が現れた (**Figure 7A、C、E、G**)。重合後の溶媒でも同様の指紋状構造が観察されたことが画像から分かった (**Figure 7B、D、F、H**)。また(*S*)-CLC、(*R*)-CLCの違いによる観察結果に明確な違いはないと考えられる。

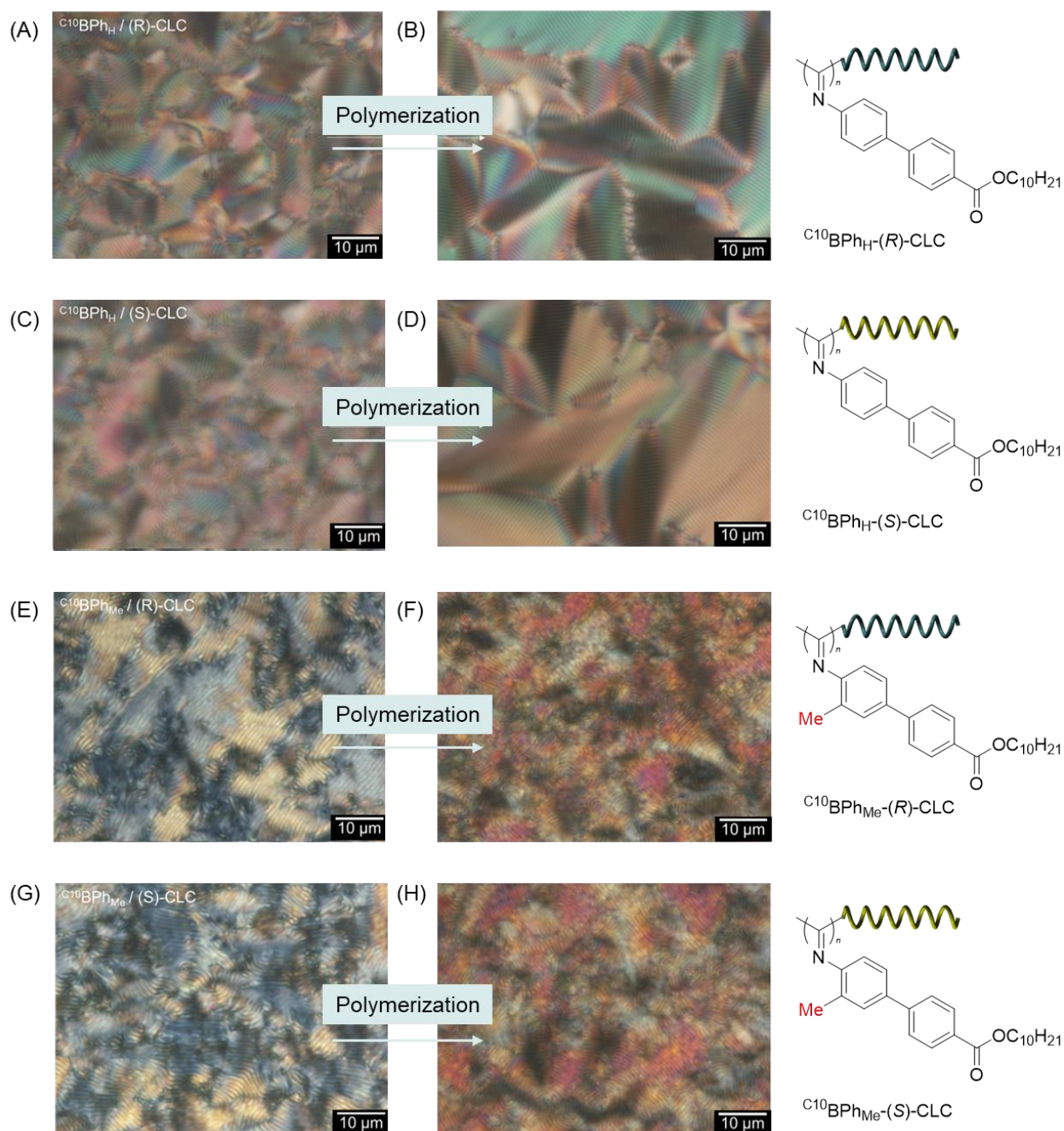


Figure 7. ビフェニルイソシアニドの重合前後の液晶溶媒状態

ターフェニルイソシアニドを含むコレステリック液晶溶媒は鮮やかな色彩を示した。観察結果よりコレステリック液晶に由来する指紋状模様が現れた (**Figure 8A、C**)。重合後の溶媒でも同様の指紋状構造が観察されたことが画像から分かった (**Figure 8B、D**)。また(*S*)-CLC、(*R*)-CLCの違いによる観察結果に明確な違いはないと考えられる。

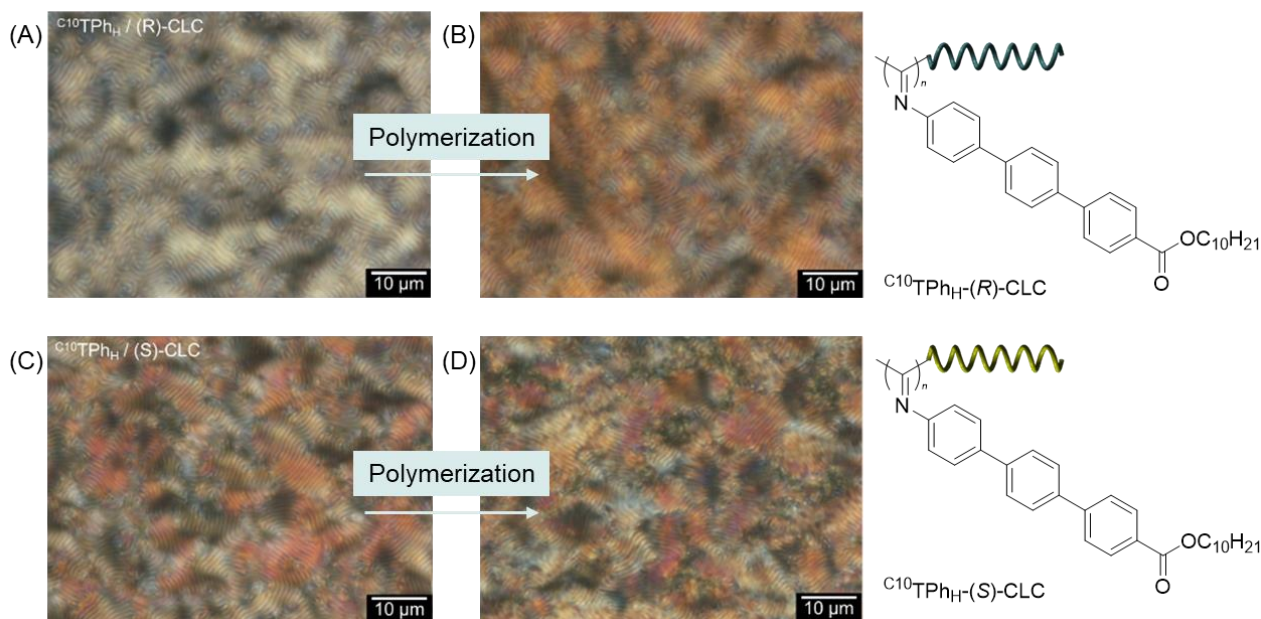


Figure 8. ターフェニルイソシアニドの重合前後の液晶溶媒状態

2.4.4 紫外可視吸収スペクトルと円偏光二色性スペクトル

Figure 9 は、コレステリック液晶でのリビング重合により合成したポリフェニルイソシアニドの THF 溶液における光学測定の結果である。グラフ上部は円二色性スペクトルを表し 0.2 mg/mL の溶液を用いて測定した。グラフ下部は光吸収スペクトルを表し 0.02 mg/mL の溶液を用いて測定した。短波長側では、すべてのポリフェニルイソシアニドに共通する構造であるフェニル基の吸収が観測された。また、イミノ基の $n-\pi^*$ 遷移の吸収がいずれも 365 nm に確認された。C¹⁰Mono_H では、フェニル基の典型的な吸収である 253 nm にピークを持つシグナルが観測された (Figure 9A)。C¹⁰Mono_{Me} では、フェニル基の吸収がメチル基によって修飾されているため、ピークが 258 nm にレッドシフトした (Figure 9B)。C¹⁰BPh_H、C¹⁰BPh_{Me} では、ビフェニルユニット由来の信号が観測されるため、メチル基の有無に関わらず 285 nm に観測された (Figure 9C、D)。円偏光二色性 (CD) スペクトルは鏡像の Cotton 効果を示し、コレステリック液晶のらせん構造に由来する片手らせん構造の光学活性を有することが示された。Figure 9E は、C¹⁰TPH_n では 286 nm でフェニル基由来の吸収を確認した。すべてのポリフェニルイソシアニドは (R)-CLC 中の合成により正の Cotton 効果を示し、(S)-CLC 中の合成により負の Cotton 効果を示した。これらは長波長側 (350–400 nm) での吸収帯における第一の Cotton 効果について説明され、次いで低波長側 (<300 nm) での吸収帯の極大付近で符号の反転が生じ (Davydov splitting)、第二の Cotton 効果が確認された。この結果から (R)-CLC 中で調製されたポリフェニルイソシアニドは右巻きらせん構造が誘起され、(S)-CLC 中で調製されたポリフェニルイソシアニドは左巻きらせん構造が誘起されたことが示唆された。

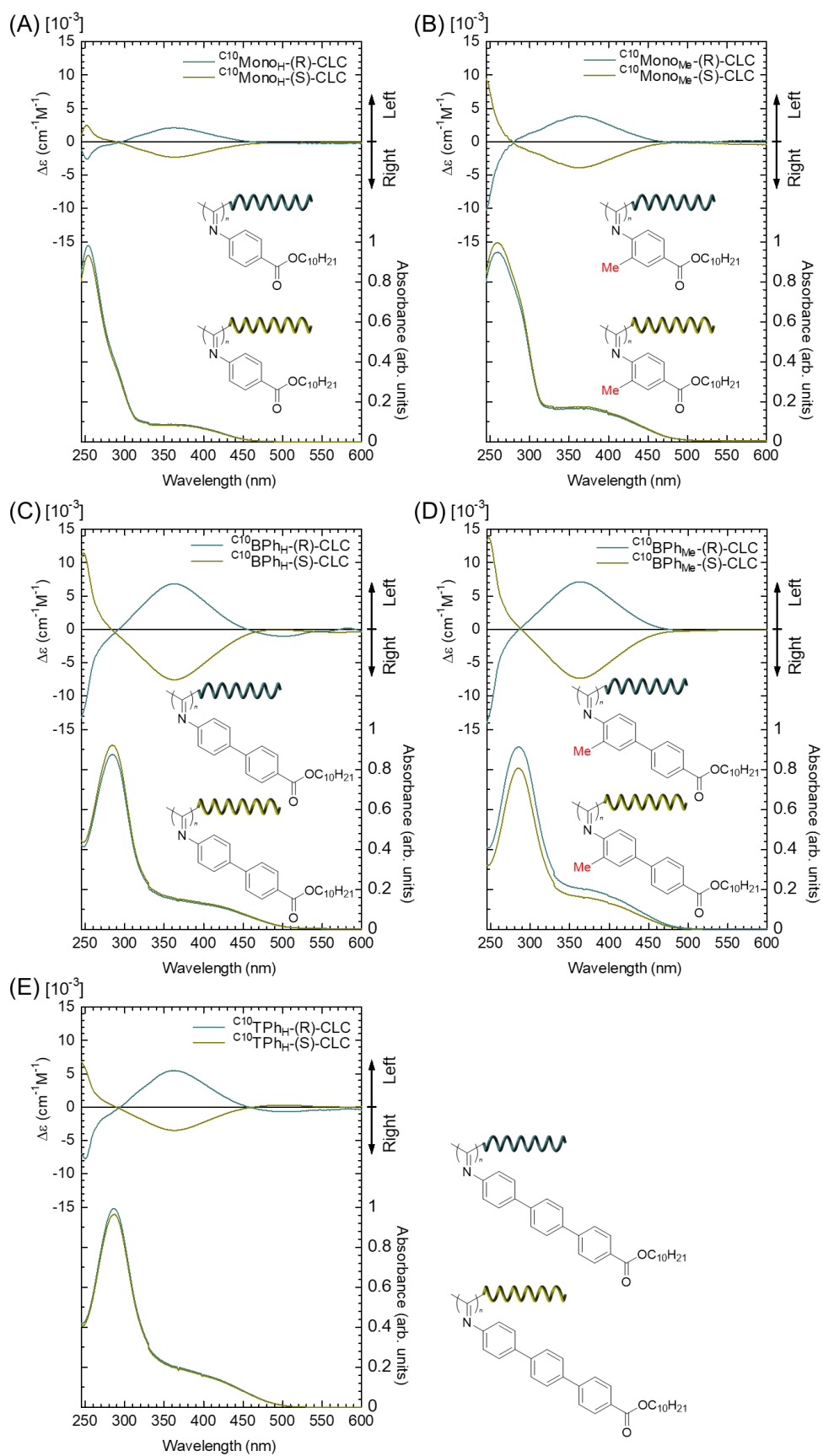


Figure 9. 合成したポリフェニルイソシアニドの光吸収スペクトル

2.4.5 共重合による主鎖伸長実験

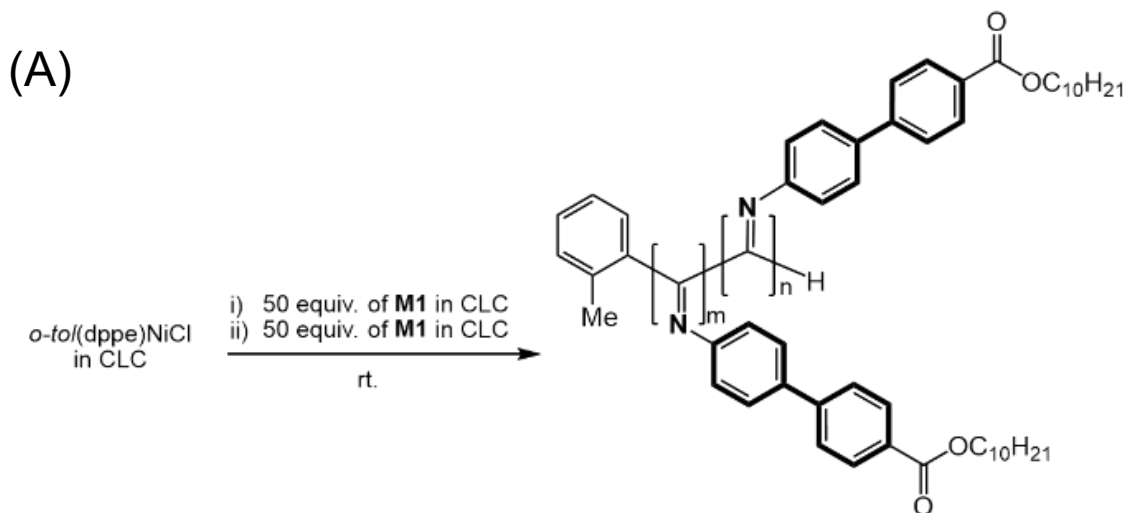
リビング重合触媒を用いた分子量制御を目的として、 $C^{10}BPh_H$ (entry 19) と $C^{10}BPh_{Me}$ (Entry 20) を対象とした主鎖伸長実験を行った。**Figure 10A** に示すように、1 時間毎に 50 当量のモノマーを添加した。最初の実験では、反応 1 時間後に反応溶液を少量ずつ分注し、GPC 分析に使用した。

しかし、分析に使用した反応液の総量は数十 μmL 程度であった。**Figure 10B** より、 $C^{10}BPh_{Me}$ の分子量の伸びは直線的であり、リビング重合性が示唆された。 $C^{10}BPh_H$ では、分子量が上がりにくい挙動を示すことが確認された。メチル基を含まないことでコレステリック液晶のらせん選択性が弱く、直線的に成長しない可能性が予想された。**Figure 10B**、**Table 2** に、詳細な分子量評価および分子量分布を示す。

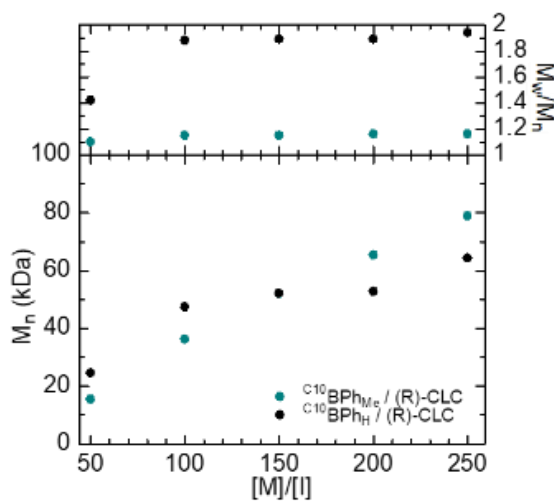
同じ条件で行った 2 回目の実験では、モノマー転化率を推定した (**Figure 10C**)。この実験では、50 等量を加えた反応溶液を採取し、重量を測定した。つまり、50 量体、100 量体、150 量体、200 量体、250 量体の容量を別々の容器に用意するために触媒の比率を変えて反応を同時に進めた (**Figure 10D**) ただし 50、100、150、200、250 の値はモノマーの仕込み量に対応する。

使用した Ni 触媒によるリビング重合は有機溶媒中で非常に速い速度で進行するが、液晶溶媒中での重合では液晶の粘性を考慮して反応時間を比較的長く設定している。そのため、モニタリング間隔を 1 時間とした。最初の時間経過では分析に十分な量の重合体が必要であったが、本実験では重量を確保するために 2 回目の実験を行った。

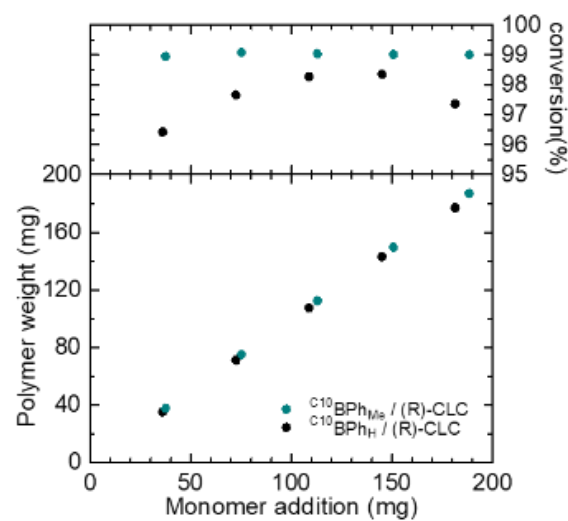
共重合体 (entry 19、entry 20) について 円偏光二色性 (CD) 測定結果はコレステリック液晶のらせん方向に由来するミラーイメージのコットン効果を示した (**Figure11**)。



(B)



(C)



(D)

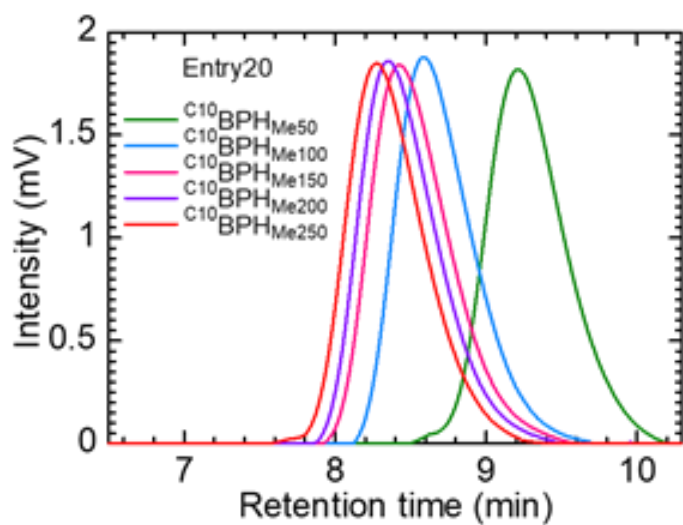


Figure 10. $\text{C}^{10}\text{BPh}_\text{H}$ と $\text{C}^{10}\text{BPh}_\text{Me}$ を用いた共重合実験

Table 2. 5回目までの GPC 測定結果

Entry	Monomer 1	Additional monomer	[M1]/[I]	M _n ^c (kDa)	M _w /M _n ^c	Total Yield ^d (%)
19	C ¹⁰ BPh _H	–	50	24.5	1.42	–
		C ¹⁰ BPh _H	50	47.4	1.88	–
		C ¹⁰ BPh _H	50	52.1	1.89	–
		C ¹⁰ BPh _H	50	52.7	1.89	–
		C ¹⁰ BPh _H	50	64.2	1.94	80
20	C ¹⁰ BPh _{Me}	–	50	15.4	1.10	–
		C ¹⁰ BPh _{Me}	50	36.2	1.15	–
		C ¹⁰ BPh _{Me}	50	52.0	1.15	–
		C ¹⁰ BPh _{Me}	50	65.3	1.16	–
		C ¹⁰ BPh _{Me}	50	78.9	1.16	74

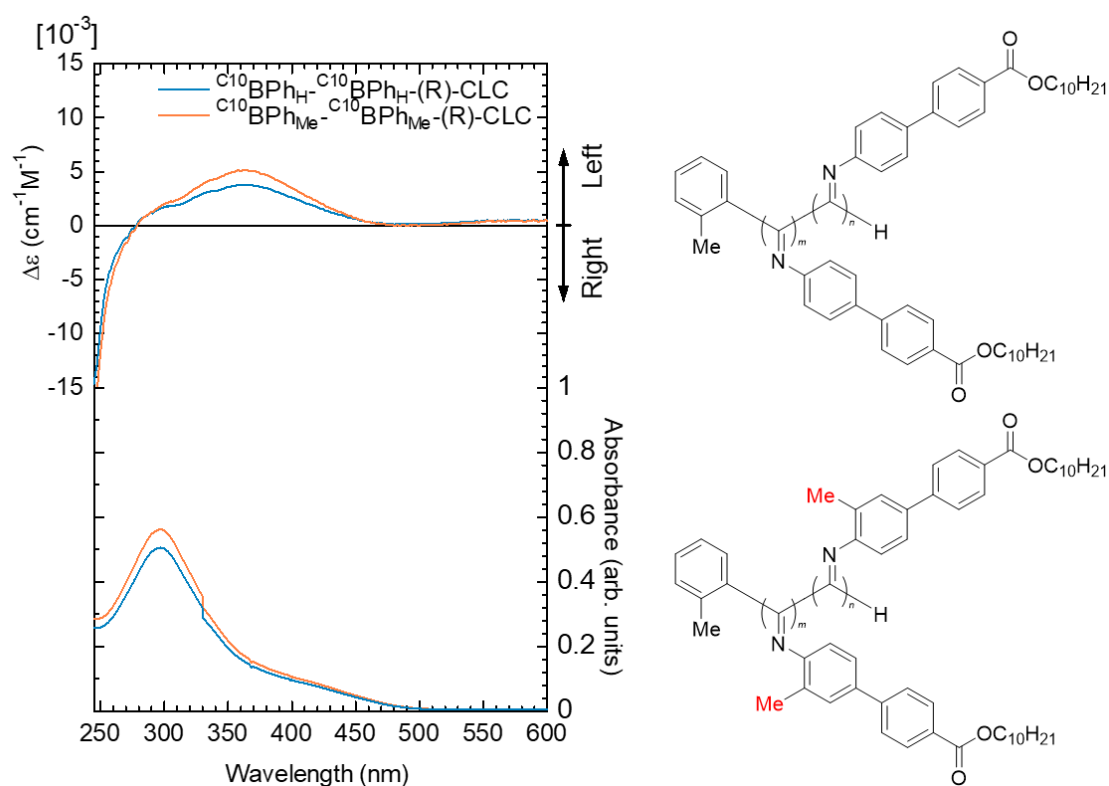


Figure 11. 鎖延長実験で合成したポリフェニルイソシアニドの CD スペクトル

2.4.6 ブロック共重合実験

Table 3 は C¹⁰BPh_H と C¹⁰BPh_{Me} を異なるモノマーモデルとして用いたブロック共重合実験の結果を示す。その結果、まず C¹⁰BPh_H を重合し、次に分子量分布が非常に狭い C¹⁰BPh_{Me} を加えても分子量分布は拡散した (entry 21)。C¹⁰BPh_{Me} のリビングポリフェニルイソシアニドを調製し、次に C¹⁰BPh_H を加えた場合でも狭い分子量分布は維持できないことが分かった (entry 22)。最終的に、コレステリック液晶重合では、各モノマーを用いたリビング重合の結果から、ブロック共重合体の分子量分布の傾向を把握した。Entry 19、20 について CD 測定を実施した (**Figure 12**)。

Table 3. ブロック共重合結果

Entry	Monomer 1	m	[M1]/[I]	M _n ^c (kDa)	M _w /M _n ^c	Monomer 2	n	[M2]/[I]	M _n ^c (kDa)	M _w /M _n ^c	Yield ^d (%)
21	C ¹⁰ BPh _H	50	50	20.0	1.26	C ¹⁰ BPh _{Me}	50	50	47.5	1.94	88
22	C ¹⁰ BPh _{Me}	50	50	13.3	1.08	C ¹⁰ BPh _H	50	50	25.4	1.61	79

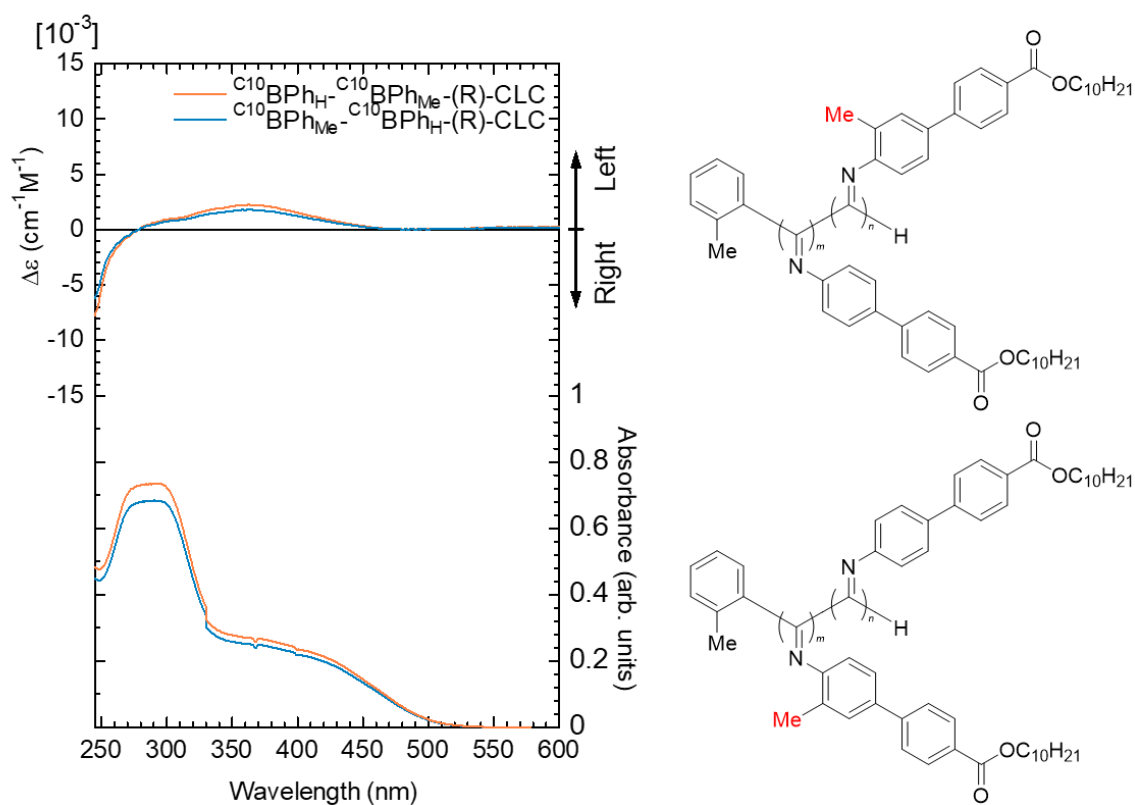


Figure 12. 鎖延長実験で合成したポリフェニルイソシアニドの CD スペクトル

2.4.7 コレステリック液晶のらせんピッチ

コレステリック液晶媒体のらせんピッチは、ホストネマチック液晶に添加するキラルインデューサーの濃度によって、以下の (1) 式で調整することができる。

$$1/p = \text{HTP} \times c \quad (1)$$

ここで、 p はらせんピッチ、 c はホストネマチック液晶中のドーパント濃度、HTP (Helical twisting

power) はキラルインデューサーに特有のらせん誘起力がある。5CB における HTP 値は Cano wedge セル法を用いた、0.1 wt% コレスティック液晶媒体によって推定された。その値は (R)-BN で $2.95 \mu\text{m}^{-1}$ 、(S)-BN で $2.94 \mu\text{m}^{-1}$ と推定された。また、コレスティック液晶ハーフピッチは (R)-BN 導入コレスティック液晶が $1.69 \mu\text{m}$ 、(S)-BN 導入コレスティック液晶が $1.70 \mu\text{m}$ と推定された。

2.4.8 コレスティック液晶における非対称リビング重合性

Figure 13 は、モノマーが溶解した液晶と、触媒が溶解した液晶の界面での重合を偏光光学顕微鏡で観察した結果である。ガラス基板上的の両液滴を針で接触させ、その 5 分後に観察した。コレスティック液晶のなかでポリフェニルイソシアニドのらせん構造が形成し、球晶などの丸い部分が時間とともに増えていくことが確認された。

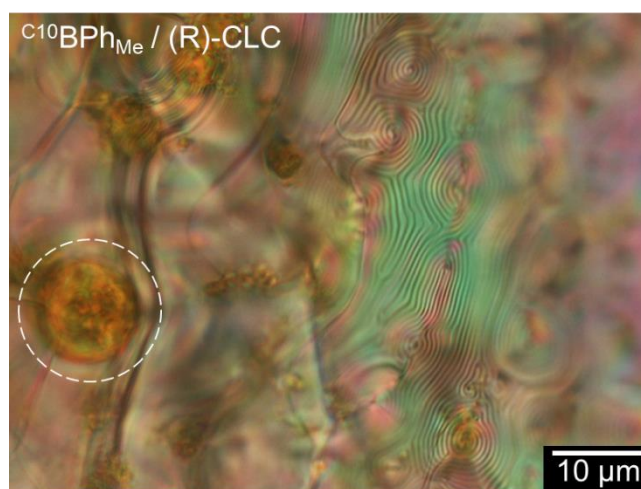


Figure 13. 重合界面の様子

2.4.9 ポリフェニルイソシアニドのらせん誘起力

分子量が最も制御された $\text{C}^{10}\text{BPh}_{\text{Me}}$ から合成されたポリフェニルイソシアニドは、片手らせん誘導型光学活性高分子であると推定された。本来 (R)-BN や (S)-BN が担っていたキラル導入剤としての機能が付与されている可能性があった。そこで、(R)-BN で合成した光学活性高分子を 5CB に添加し、偏光光学顕微鏡で観察したところ、(R)-BN は光学活性高分子として機能することが確認された。5CB にポリフェニルイソシアニドを溶解するためにあらかじめ用意した $1.5 \mu\text{mol/mL}$ の混合溶媒を一度加熱し、等方相を形成させた。そしてすぐに室温で液晶相が再形成された。**Figure 14** はその観察像である。ポリフェニルイソシアニドの添加により、指紋のようなテクスチャーがわずかに現れている。このことから、片手ポリフェニルイソシアニドはらせん状の誘起力を有し、ネマチック液晶に溶解することでコレスティック相に由来する構造を誘起していると判断した。しかし、Cano wedge セル法を用いて、ポリフェニルイソシアニドのキラル導入剤としてのらせんピッチを推定することは困難であった。

ポリフェニルイソシアニドのらせんピッチは、コレスティック液晶媒体のらせんピッチよりもはるかに小さいことに留意する必要がある。本実験で得られたコレスティック液晶相は、アキラルなモノマーがコレスティック液晶中で重合されて得られた片巻らせんが誘起されたポリフェニルイ

ソシアニドによって得られた結果である。この一種の高分子キラルインデューサーとしての性質を示すポリフェニルイソシアニドが添加されたことでネマチック液晶からコレステリック液晶への誘導が起こったものと考えられる。

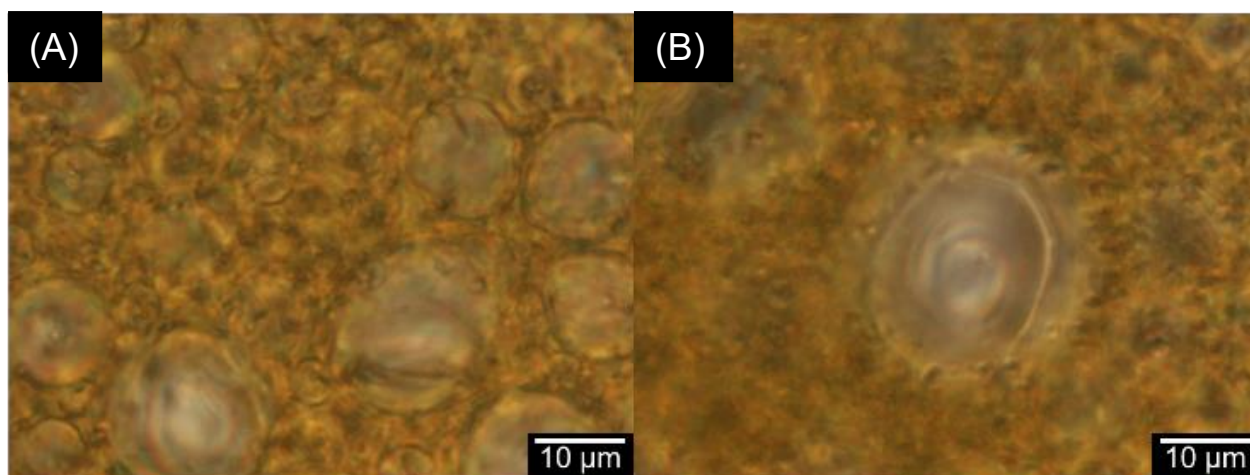


Figure14. 5CB に加えた光学活性高分子による球状コレステリック相 (A) とそのカラーリングイメージ (B)

2.4.10 磁場配向実験と解析

合成した固体状態のポリフェニルイソシアニドに対し磁場配向を行った結果を以下に示す。はじめに $C^{10}Mono_H-(R)$ -CLC を対象に実験を行った。

磁場配向を効率的に行うための試料の調製条件検討の結果について述べる。合成した固体のポリフェニルイソシアニドは溶媒との混合状態でリオトロピック液晶性を示す。そのため、溶媒との混合状態を観察する目的で、1 mg/mL のテトラヒドロフラン (THF) 溶液を作製した。結果としてこの溶液は希釈溶液であり、液晶状態を観察できなかった。それは、基盤上に滴下した観察用の液滴が室温で速やかに蒸発したためであった。しかし、蒸発が除かれたポリフェニルイソシアニドを改めて観察すると、いくつかの試料で凝集状態が観察された。一般的に溶媒を含んだ高分子材料は膨潤すると予想していたが、凝集体が得られた結果は予想と反対の結果となった。それらは液滴の縁で起こりやすく、溶媒の蒸発過程で濃縮状態に至ることで観察できたと考察した。そこで、リオトロピック液晶性の観察のために濃厚溶液を作製し、加えて溶媒蒸発後の試料の観察も継続することとした。

濃厚溶液は試料を過飽和状態で THF に溶かしたものを想定し、濃度を高くしながら調製したが、いずれも観察前の液滴の状態ですぐに溶媒が室温蒸発してしまう結果となった。そこで観察基板上に試料のかげらを静置し、THF を試料に滴下しなじませることで液晶状態を偏光光学顕微鏡で観察することができた。また希薄溶液の場合と異なり、濃厚溶液から調製される試料の凝集状態は液滴の縁であった部分だけでなく全体的に観察された。

試料の調製方法を決定した後、磁場を印加した配向試料を調製することを課題に設定した。しかし、溶媒が除去されたポリフェニルイソシアニド試料では液晶性を観察することができない。そこで、**Figure15** のような簡易実験を行った。溶媒の入った容器と、基板上の固体試料を静置し溶媒蒸

気が充満するように密閉容器の中で 24 時間観察した。溶媒は THF とした。溶媒はいくらか減少したが、密閉容器内に充満したものと考えられる。観察結果より試料は固体のまま形を変えず、凝集状態も観察できなかつた。濃厚溶液を基板上に滴下して同じ実験を行ったが、濃厚溶液状態でみられた液晶状態、凝集状態と同様の結果であることが確かめられた。これらの簡易実験から、液晶状態の維持を優先して行う必要があると判断した。

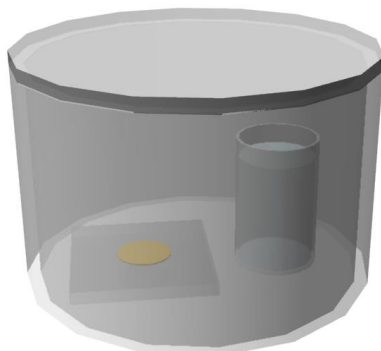


Figure15. 簡易的な蒸気曝露システム

Figure16 はより直接的に溶媒蒸気の曝露を行うために組み立てた装置である。ここでは、試料を下向きにすることで、室温で蒸発した溶媒蒸気が効率的にポリフェニルイソシアニド試料の液晶状態を促進すると考えた。ここでは溶媒の液面から試料までの距離を 3 cm、2 cm、1 cm、0.5 cm、0.25 cm で検討した。最も再現性の高い凝集体が得られたのは液面と試料間の距離を 0.5 cm に設定したときであった。距離が広がると凝集が部分的であることが分かった。一方で距離が近すぎてしまうと、試料の溶解が目立つため偏光光学顕微鏡での観察に適さないことが分かった。以上より最適化条件を 0.5 cm とした。

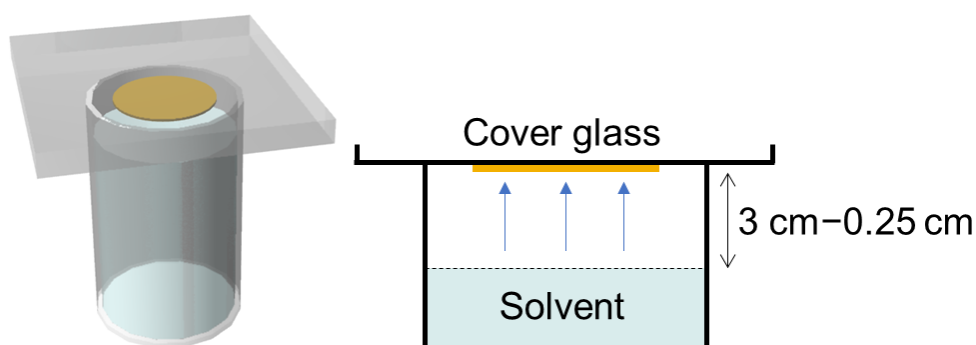


Figure 16. ポリフェニルイソシアニドへの溶媒蒸気の曝露

Figure 17 は以上の初期実験で得られた $C^{10}Mono_H(R)$ -CLC の希薄溶液状態 (Figure 17A)、濃厚溶液状態 (Figure 17B) から得られたポリフェニルイソシアニドの高分子膜と、VLMC 法に従い溶媒蒸気を曝露しながら 1 テスラの磁場を 1 時間印加した状態 (Figure 17C) の偏光光学顕微鏡観察結果と、X 線回折像である。液晶状態におけるポリフェニルイソシアニドの凝集状態は方向がランダムであり、色彩のある画像が得られた (Figure 17B、C)。磁場は紙面の上下方向に印加された。特に磁場を印加することで、ポリフェニルイソシアニドの棒状構造に由来する液晶の磁場応答性に似

た挙動を期待したが、1 テスラでは配向挙動は認められなかった。しかし偏光光学顕微鏡観察で構造色に由来する色彩の豊かな観察画像が比較的得られる傾向にあるほか、見た目上の高分子膜表面の光沢が磁場印加によって現れたことが分かった。X 線回折像からは共通してガラス基板に由来するブロードな環状画像が得られた。中心部の拡大図より凝集体で別の環状のシグナルを観測した (Figure 17B、C)。これはポリフェニルイソシアニドのらせん主鎖の凝集状態に由来するものと推測した。通常の濃厚溶液から得られる凝集体 (Figure 17B) よりも磁場環境下での凝集体 (Figure 17C) のほうが環状シグナルの半径が大きく、より緻密な凝集体であることを裏付けた。

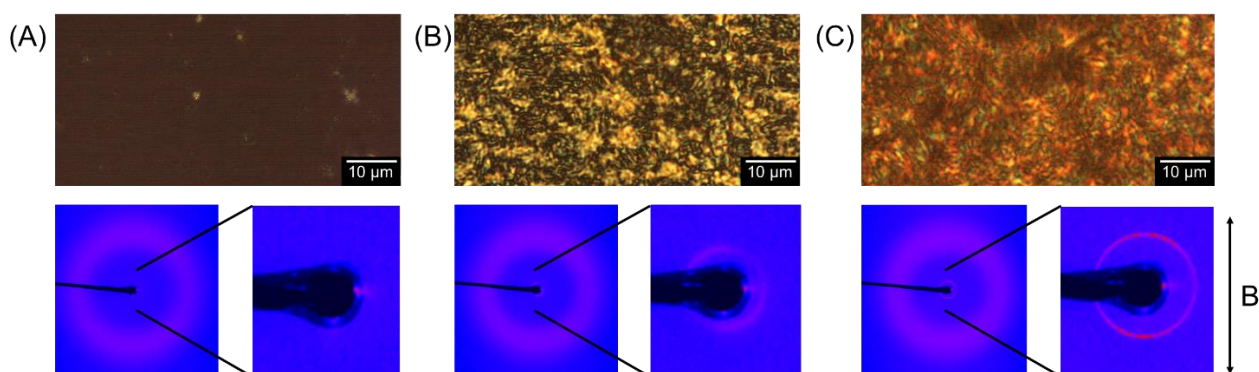


Figure 17. 希薄溶液または濃厚溶液を乾燥させた高分子膜と、磁場環境下で蒸気を継続的に曝露した高分子膜の凝集状態の違い (上部は偏光光学顕微鏡観察画像、下部は X 線回折像を示す)

磁場印加はポリフェニルイソシアニドの凝集に有効であると判断し、磁場応答に有効な磁場の大きさを調べるために VLMC 法による 1 時間の磁場印加実験を最大 12 テスラまで実行した。実験は $^{C10}Mono_H-(R)-CLC$ を用いて行った。Figure 18 は偏光光学顕微鏡観察画像を示し、磁場はすべて画像の垂直方向に印加した。液晶性を有するポリフェニルイソシアニドのらせん主鎖は磁場印加方向に対応した配向性の凝集体を形成していることが分かった。おおむね 4 テスラを境に配向挙動が確認できた。特に 10 テスラ以上の強磁場を印加すると、緻密な凝集体と思われる線上の集合体が観察できた。12 テスラの強磁場を印加すると液晶相からの高秩序化が示唆される液晶相を観察した。したがって以前に報告した VLMC 法に基づき、Figure 19 のような磁場印加方向に対し垂直方向にらせん主鎖が凝集体を形成すると結論付けた。その凝集形態はポリフェニルイソシアニドの棒状らせん主鎖の集合によって形成されたネマチック液晶のような秩序を有すると予想され、さらに高秩序化した凝集体はスメクチック液晶相のような結晶性の比較的高い構造を形成している可能性がある。

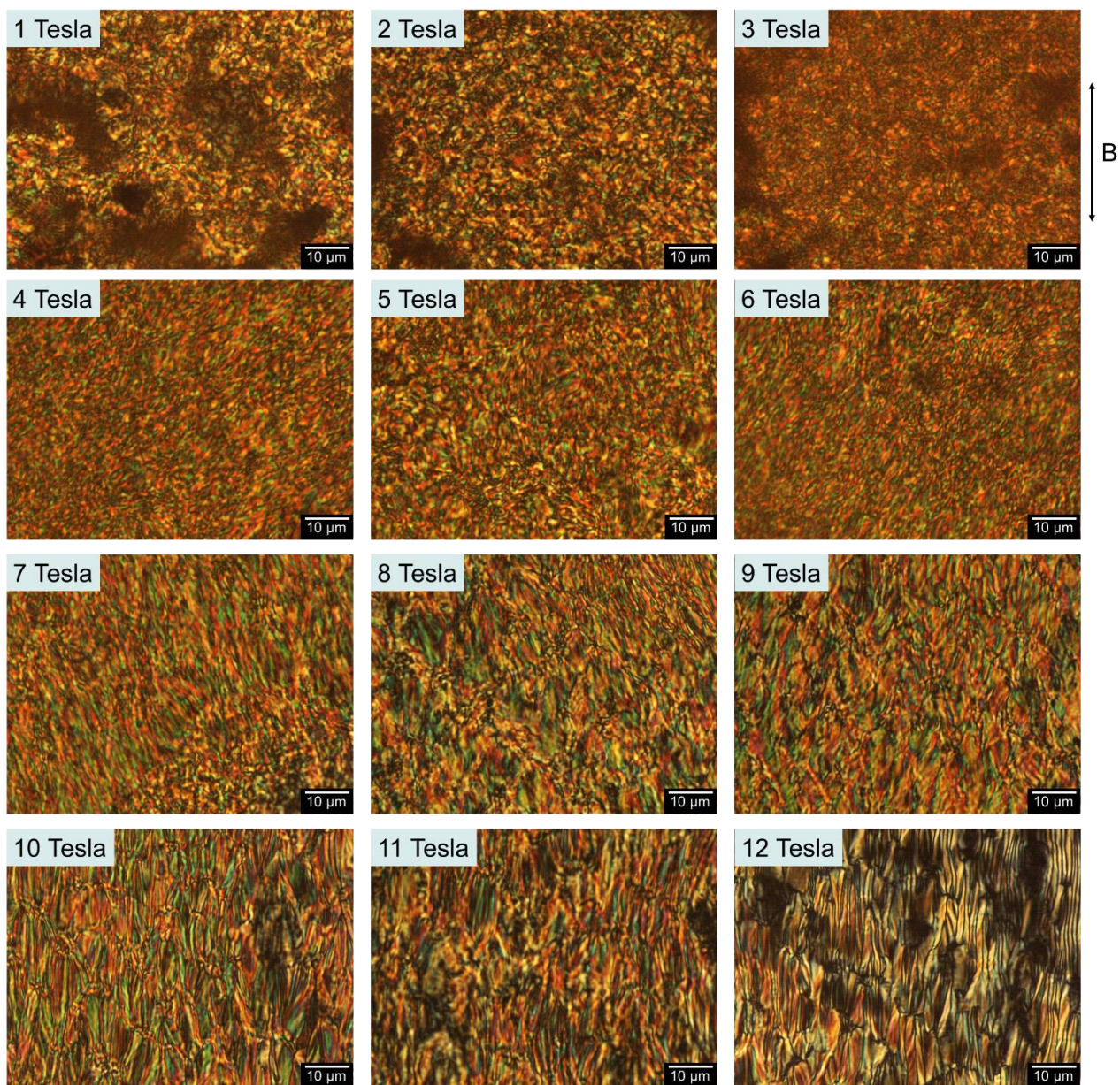


Figure 18. 磁場の強さによるポリフェニルイソシアニドのらせん主鎖の凝集（磁場は紙面の上下方向に印加）

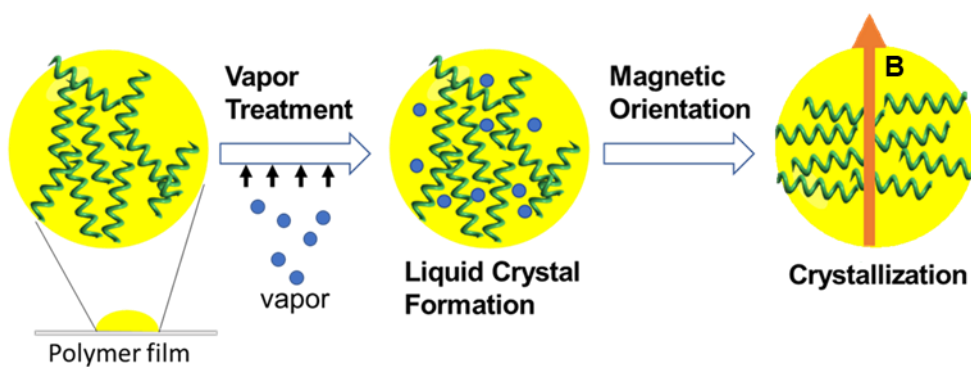


Figure 19. 予想されるポリフェニルイソシアニドのらせん主鎖の凝集過程

溶媒の種類による $C^{10}Mono_H(R)$ -CLC の凝集状態を偏光光学顕微鏡で観察すると様々な画像が得られ、いずれも磁場配向による異方的なポリフェニルイソシアニドの配向膜であることが分かった (Figure 20)。溶媒の選択は、溶媒の極性の違いによるポリフェニルイソシアニドの配向の程度に関連すると予想したが、実際は高分子膜の表面にさらされた溶媒と高分子膜の溶解の親和性のほうに影響すると考察した。すなわち磁場配向の程度は高分子構造によりおおよそ決定され、溶媒の浸透による液晶化過程において溶媒の極性などが重要である。

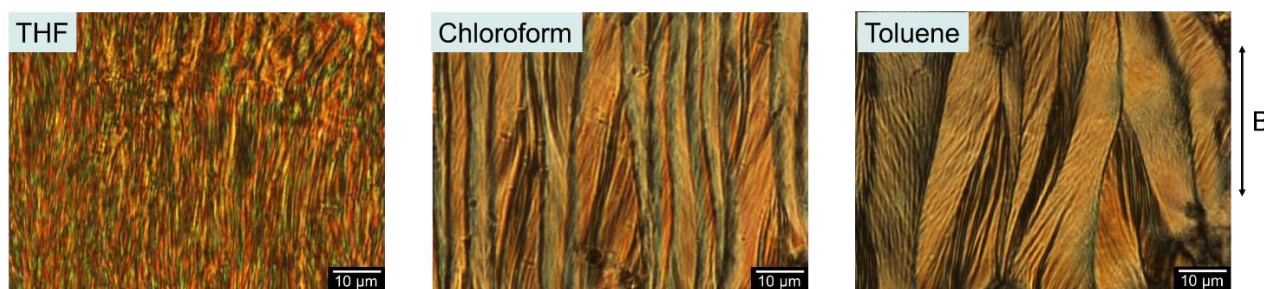


Figure 20. 溶媒の違いによる $C^{10}Mono_H(R)$ -CLC の配向膜の様子

配向した一連のポリフェニルイソシアニド、 $C^{10}Mono_H(R)$ -CLC、 $C^{10}Mono_H(S)$ -CLC、 $C^{10}Mono_{Me}(R)$ -CLC、 $C^{10}Mono_{Me}(S)$ -CLC、 $C^{10}BPh_H(R)$ -CLC、 $C^{10}BPh_H(S)$ -CLC、 $C^{10}BPh_{Me}(R)$ -CLC、 $C^{10}BPh_{Me}(S)$ -CLC の偏光光学顕微鏡観察の結果を Figure 21、22 に示す。溶媒は THF を用いて 10 テスラの磁場を 1 時間印加した。磁場は紙面の上下方向に印加された。いずれの実験においても磁場配向した高分子膜が得られたことから、直鎖アルキル基を側鎖に導入したポリフェニルイソシアニドの液晶性を利用した磁場配向が有効であることを示した。特に Figure 21A、B、C、D および Figure 22A、B、C、D の配向前の画像は高分子鎖のランダムな凝集に由来した液晶相であると推定される。一方で配向後の画像は磁場印加方向に沿った線状の模様を共通して有していた。これらはポリフェニルイソシアニドの主鎖近くに存在するフェニル基の磁気異方性に基づく挙動と推定し、その磁氣的挙動は一般的な有機物のような反磁性体としての性質を有することから、結果としてらせん軸が磁場に対し垂直方向に凝集すると結論付けた。紙面の上では上下方向が磁場印加方向で、左右方向がらせん軸の配向方向に相当する。モノマーや高分子の構造による明確な違いは現段階では認められない。画像の色彩は試料の複屈折や試料の厚さなどに由来するため、機械的に厚みを整えた試料などで改めて検討しなければならない。また、画像の線幅については試料全体で均一でないことと、試料の厚みが異なることから、実験ごとに全く同一の画像を得ることは困難であると理解できる。

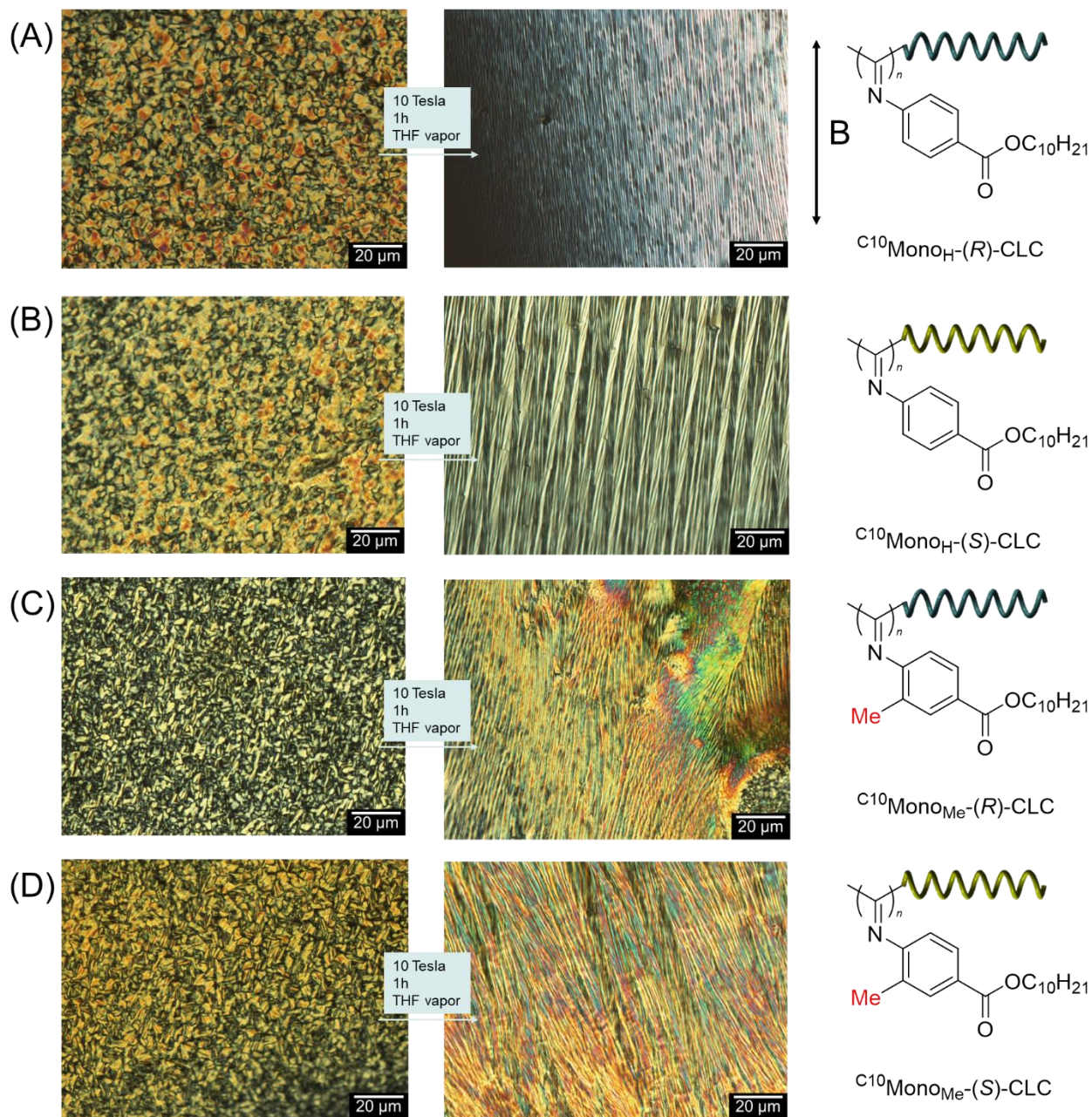


Figure 21. $C^{10}\text{Mono}_H\text{-(R)-CLC}$ 、 $C^{10}\text{Mono}_H\text{-(S)-CLC}$ 、 $C^{10}\text{Mono}_{\text{Me}}\text{-(R)-CLC}$ 、 $C^{10}\text{Mono}_{\text{Me}}\text{-(S)-CLC}$ の磁場配向の様子

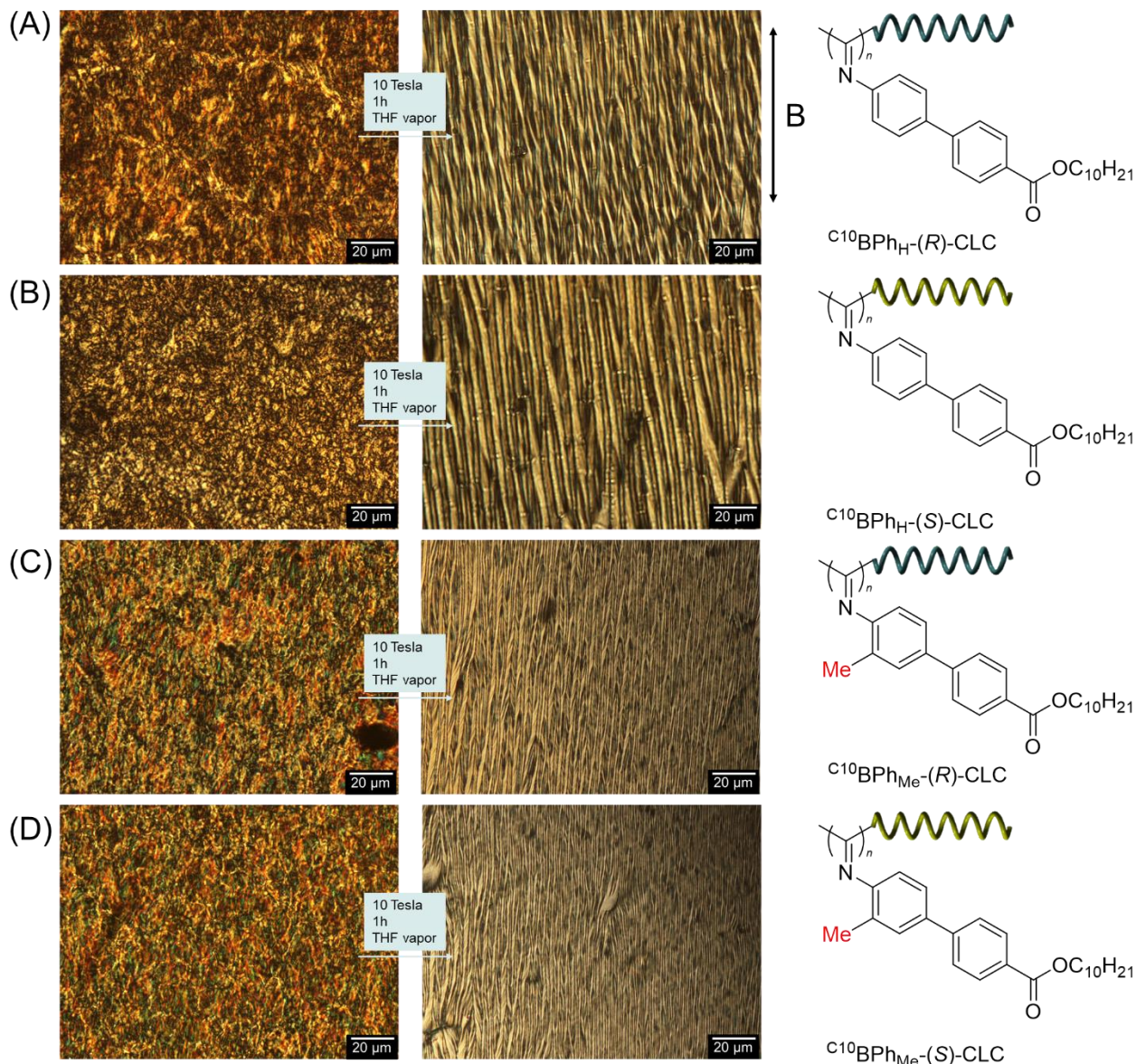


Figure 22. $C^{10}BPh_H-(R)-CLC$ 、 $C^{10}BPh_H-(S)-CLC$ 、 $C^{10}BPh_{Me}-(R)-CLC$ 、 $C^{10}BPh_{Me}-(S)-CLC$ の磁場配向の様子

配向した一連のポリフェニルイソシアニド、 $C^{10}Mono_H-(R)-CLC$ 、 $C^{10}Mono_H-(S)-CLC$ 、 $C^{10}Mono_{Me}-(R)-CLC$ 、 $C^{10}Mono_{Me}-(S)-CLC$ 、 $C^{10}BPh_H-(R)-CLC$ 、 $C^{10}BPh_H-(S)-CLC$ 、 $C^{10}BPh_{Me}-(R)-CLC$ 、 $C^{10}BPh_{Me}-(S)-CLC$ の放射光 X 線回折の結果を **Figure 23**、**24** に示す。いずれも適切な手順で調製されたポリフェニルイソシアニドの高分子配向膜の異方的な微細構造が確認された。実験結果より低角側に鋭いモノピーク信号が確認された、対応する繰り返し距離を Bragg 条件より推定した。推定した値からこれらはポリフェニルイソシアニドのらせん主鎖の凝集が異方的に進行した後の主鎖間距離であると考察した (**Table 4**)。

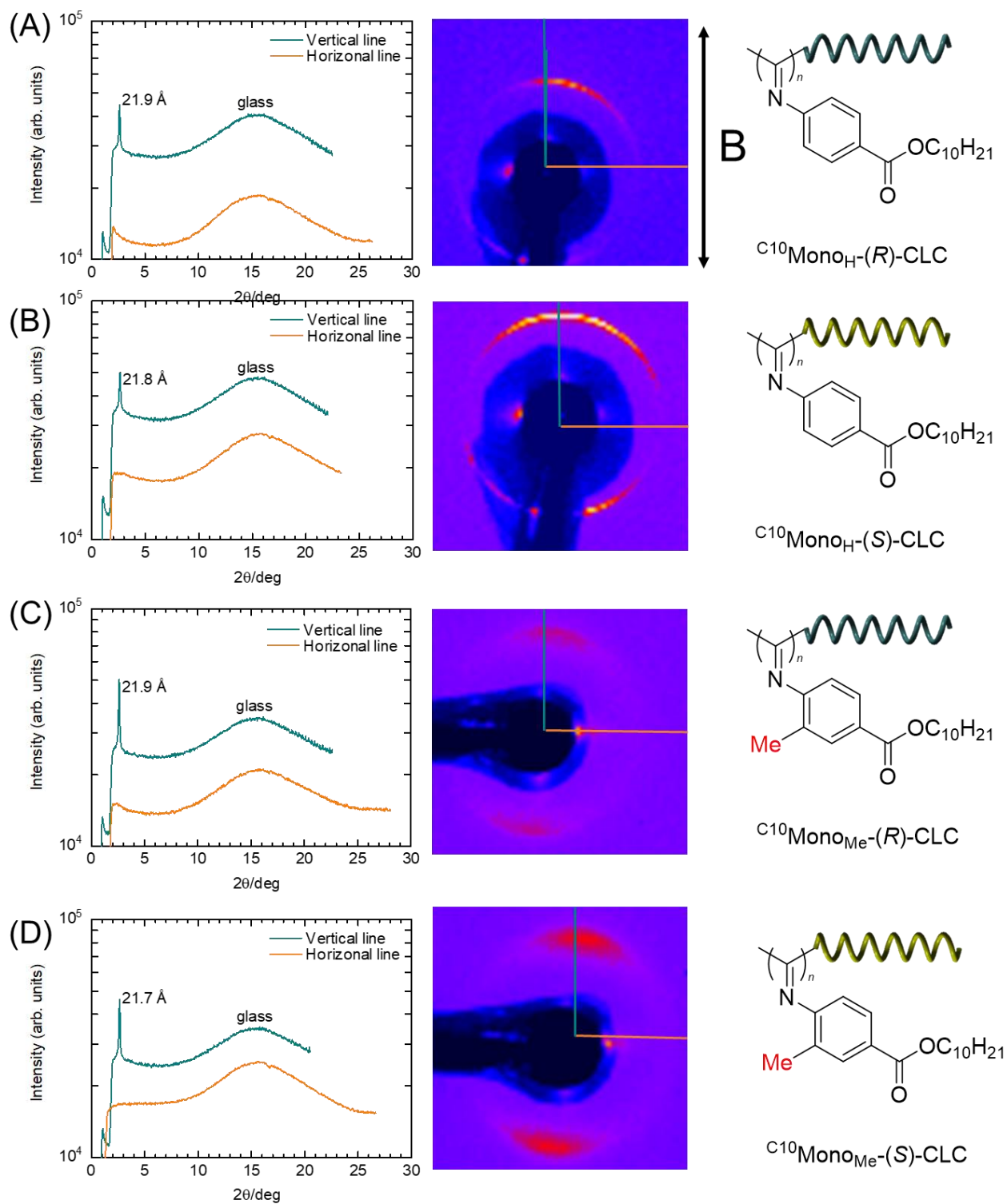


Figure 23. C^{10} Mono_H-(R)-CLC、 C^{10} Mono_H-(S)-CLC、 C^{10} Mono_{Me}-(R)-CLC、 C^{10} Mono_{Me}-(S)-CLC の放射光 X 線回折の結果 ($\lambda=0.9934 \text{ \AA}$)

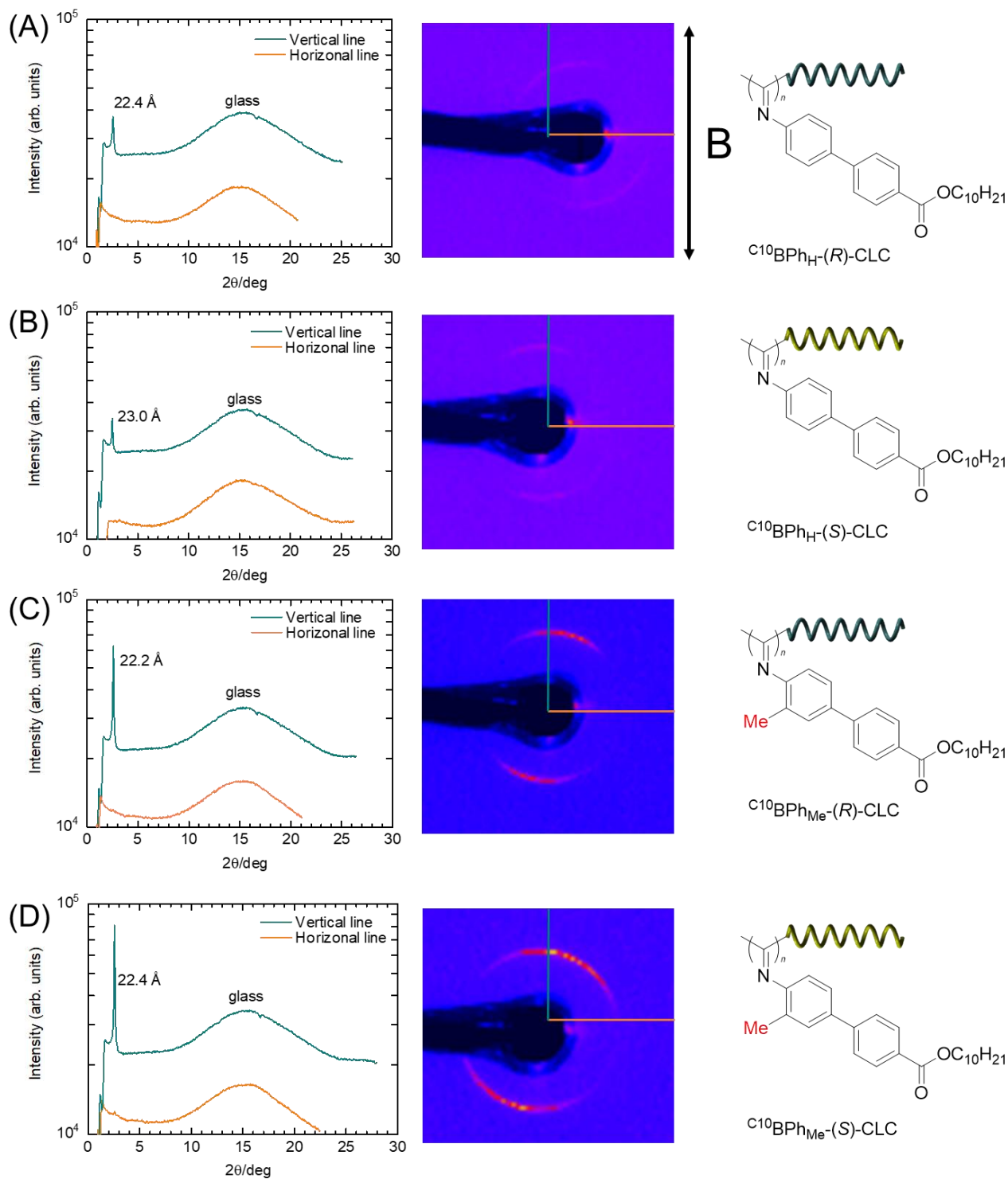


Figure 24. $\text{C}^{10}\text{BPh}_\text{H}-(\text{R})\text{-CLC}$ 、 $\text{C}^{10}\text{BPh}_\text{H}-(\text{S})\text{-CLC}$ 、 $\text{C}^{10}\text{BPh}_\text{Me}-(\text{R})\text{-CLC}$ 、 $\text{C}^{10}\text{BPh}_\text{Me}-(\text{S})\text{-CLC}$ の放射光 X 線回折の結果 ($\lambda=0.9934 \text{ \AA}$)

Table 4. 放射光 X 線回折による主鎖間の距離の推定

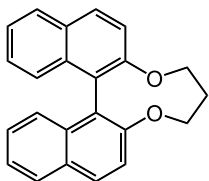
Polymer	d (Å)
C^{10} Mono _H -(R)-CLC	21.9
C^{10} Mono _H -(S)-CLC	21.8
C^{10} Mono _{Me} -(R)-CLC	21.9
C^{10} Mono _{Me} -(S)-CLC	21.7
C^{10} BPh _H -(R)-CLC	22.4
C^{10} BPh _H -(S)-CLC	23.0
C^{10} BPh _{Me} -(R)-CLC	22.2
C^{10} BPh _{Me} -(S)-CLC	22.4

2.5 結論

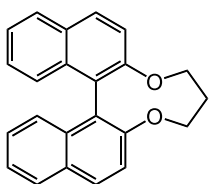
本章では、*o*-tol(dppe)NiCl をリビング触媒として用い、室温でコレステリック液晶媒体を用いたポリフェニルイソシアニドの新しい不斉リビング重合手順を提示した。コレステリック液晶のリビング性は、GPC におけるポリフェニルイソシアニドの制御された分子量と狭い多分散性の測定、および主鎖伸長実験とブロック共重合実験により確認された。コレステリック液晶におけるリビング重合は、安定なリビング末端を提供する *o*-tol(dppe)NiCl リビング触媒、コレステリック液晶媒体中の溶質拡散を十分に確保するための低粘性 LC 反応媒体、棒状ホスト液晶との適合性が高く重合過程で相分離が見られない直鎖アルキル基導入型の棒状アリールイソシアニドモノマーを利用して実施された。コレステリック液晶媒体中でのポリフェニルイソシアニドの片手らせん形成には、棒状アリールイソシアニドモノマーの構造が必須であり、アスペクト比が高いアリールイソシアニドモノマーはホスト液晶媒体との相溶性に優れる。

磁場配向は直鎖アルキル基を導入したポリフェニルイソシアニドに有効であることが分かった。それはポリフェニルイソシアニドのらせん主鎖の凝集が異方性を有することを見出し、液晶性を示す棒状らせん高分子が低分子液晶の磁場応答性に似た挙動をすることが初めて実証された。放射光 X 線回折の結果かららせん主鎖間距離に相当する間隔でポリフェニルイソシアニドのらせん主鎖の繰り返し存在することが示唆された。

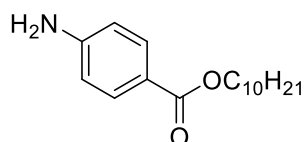
2.6 化合物の評価



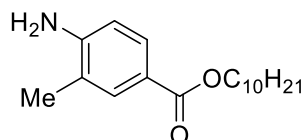
(*R*)-BN: white powder (2.68 g, 55%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 7.94 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 7.87 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 7.44 (d, 2H, $J = 9.2$ Hz), 7.37–7.33 (m, 2H), 7.26–7.21 (m, 4H), 4.41–4.28 (m, 4H), 1.97–1.92 (m, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 154.62, 133.41, 130.39, 129.58, 128.08, 126.30, 126.15, 124.21, 123.87, 119.18, 71.92, 30.68.



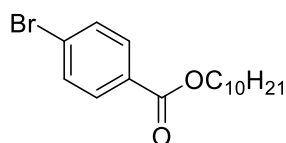
(*S*)-BN: white powder (2.92 g, 60%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 7.95 (d, 2H, $J = 9.2$ Hz), 7.88 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.46 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz), 7.38–7.34 (m, 2H), 7.27–7.21 (m, 4H), 4.42–4.30 (m, 4H), 1.98–1.93 (m, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 154.65, 133.42, 130.41, 129.61, 128.11, 126.33, 126.18, 124.23, 123.88, 119.21, 71.93, 30.66.



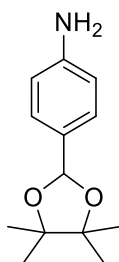
Decyl 4-aminobenzoate (1a); white solid (Yield: 92%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 7.84 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 6.63 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 4.24 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 4.02 (br, 2H), 1.73 (m, 2H), 1.43–1.26 (m, 14H), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 165.08, 150.62, 131.35, 130.82, 126.45, 65.83, 31.93, 29.56, 29.34, 29.30, 28.68, 26.04, 22.73, 14.16



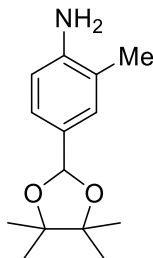
Decyl 4-amino-3-methylbenzoate (1b); white solid (Yield: 96%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 7.75–7.72 (2H), 6.63 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz), 4.25 (t, 2H, $J = 6.8$ Hz), 4.02 (broad, 2H), 2.17 (s, 3H), 1.73 (quint., 2H, $J = 7.2$ Hz), 1.44–1.27 (m, 14H), 0.88 (t, 3H, $J = 7.2$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 166.95, 149.02, 132.12, 129.20, 120.93, 119.93, 113.58, 64.44, 31.84, 29.50, 29.27, 28.78, 26.03, 22.63, 17.11, 14.07.



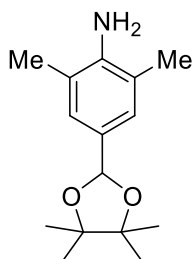
Decyl 4-bromobenzoate (2); colorless liquid (Yield: 90%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 7.89 (dt, 2H, $J = 6.8$ Hz), 7.58 (dt, 2H, $J = 10.2$ Hz), 4.30 (t, 2H, $J = 6.4$ Hz), 1.76 (quint., 2H, $J = 6.8$ Hz), 1.46–1.27 (m, 14H), 0.88 (t, 3H, $J = 6.8$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 165.91, 131.63, 131.05, 129.42, 127.85, 65.42, 31.89, 29.53, 29.30, 29.27, 28.68, 26.02, 22.68, 14.12



4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)aniline (3a); pale-yellow solid (Yield: 39%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 7.62 (dt, 2H, $J = 8.4$ Hz), 6.66 (dt, 2H, $J = 8.4$ Hz), 3.82 (broad, 2H), 1.32 (s, 12H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 149.25, 136.38, 114.05, 83.27, 24.86

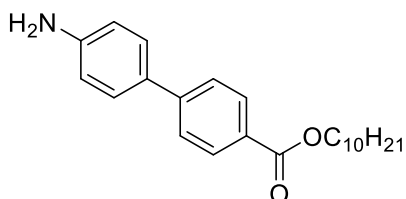


4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-3-methylaniline (3b); off-white solid (Yield: 75%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 7.52 and 7.50 (2H), 6.66 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz), 3.80 (broad, 2H), 2.16 (s, 3H), 1.32 (s, 12H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 147.56, 137.21, 134.10, 121.08, 113.96, 83.48, 83.23, 25.02, 24.83, 17.00

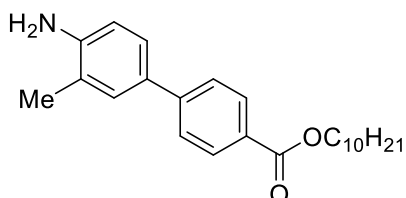


4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-3,5-dimethylaniline (3c); pale-yellow solid (Yield: 60%). ^1H

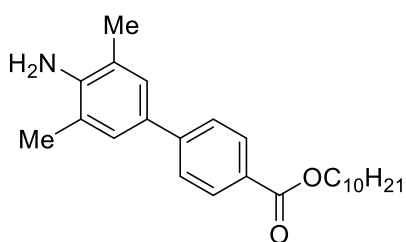
NMR (400 MHz, CDCl₃, δ from TMS): δ 7.42 (s, 2H), 3.79 (broad, 2H), 2.17 (s, 6H), 1.32 (s, 12H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ from TMS): δ 145.87, 135.06, 120.60, 83.21, 25.02, 24.82, 17.28



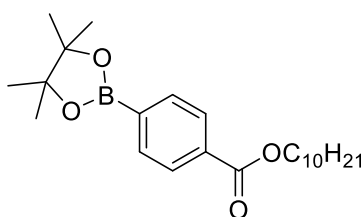
4'-Amino-biphenyl-4-carboxylic acid decyl ester (4); pale-brown solid (Yield: 81%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ from TMS): δ 8.06 (dt, 2H, J = 8.8 Hz), 7.60 (dt, 2H, J = 8.4 Hz), 7.46 (dt, 2H, J = 8.4 Hz), 6.77 (dt, 2H, J = 8.4 Hz), 4.32 (t, 2H, J = 6.8 Hz), 3.81 (broad, 2H), 1.77 (quint., 2H, J = 6.8 Hz), 1.47–1.27 (m, 14H), 0.88 (t, 3H, J = 6.8 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ from TMS): δ 166.71, 146.63, 145.39, 130.04, 129.98, 128.17, 128.10, 125.93, 115.31, 65.03, 31.89, 29.55, 29.31, 28.76, 26.07, 22.68, 14.12



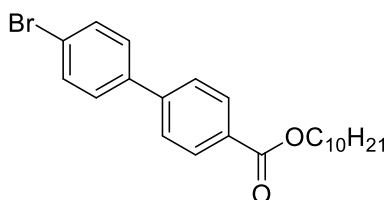
4'-Amino-3'-methyl-biphenyl-4-carboxylic acid decyl ester (5); pale-pink crystal (Yield: 60%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ from TMS): δ 8.05 (dt, 2H, J = 8.8 Hz), 7.60 (dt, 2H, J = 8.8 Hz), 7.36 and 7.33 (2H), 6.75 (d, 1H, J = 7.6 Hz), 4.32 (t, 2H, J = 6.8 Hz), 3.75 (broad, 2H), 2.24 (s, 3H), 1.77 (quint., 2H, J = 7.2 Hz), 1.48–1.43 (m, 2H), 1.41–1.27 (m, 12H), 0.88 (t, 3H, J = 6.8 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ from TMS): δ 166.74, 145.59, 144.90, 130.13, 129.95, 129.30, 128.00, 125.98, 125.85, 122.54, 115.17, 65.02, 31.90, 29.56, 29.32, 28.77, 26.08, 22.69, 17.53, 14.12



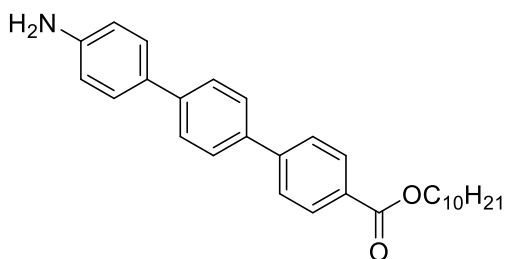
4'-Amino-3',5'-dimethyl-biphenyl-4-carboxylic acid decyl ester (6); pale-pink crystal (Yield: 69%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ from TMS): δ 8.04 (dt, 2H, J = 8.8 Hz), 7.60 (dt, 2H, J = 8.8 Hz), 7.25 (2H, overlapped with residual CHCl₃), 4.32 (t, 2H, J = 6.8 Hz), 3.72 (broad, 2H), 1.77 (quint., 2H, J = 7.2 Hz), 1.47–1.41 (m, 2H), 1.37–1.21 (m, 12H), 0.88 (t, 3H, J = 6.8 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ from TMS): δ 166.77, 145.77, 143.13, 129.91, 129.45, 127.89, 127.10, 126.00, 121.97, 64.99, 31.90, 29.55, 29.31, 28.77, 26.07, 22.68, 17.78, 14.12



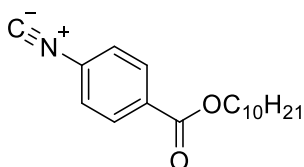
Decyl 4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) benzoate (7); pale–yellow liquid (Yield: 45%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ from TMS): δ 8.02 (dd, 2H, J = 6.4 Hz), 7.87 (dd, 2H, J = 8.0 Hz), 4.31 (t, 2H, J = 6.8 Hz), 1.77 (quint., 2H, J = 6.8 Hz), 1.45–1.19 (m, 14H+12H), 0.88 (t, 3H, J = 6.8 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ from TMS): δ 166.66, 134.58, 132.65, 128.51, 84.11, 65.22, 31.88, 29.52, 29.30, 29.27, 28.69, 26.02, 24.87, 22.67, 14.12



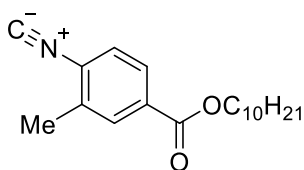
4'-Bromo-biphenyl-4-carboxylic acid decyl ester (8); white solid (Yield: 55%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ from TMS): δ 8.11 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 7.63 and 7.61 (4H), 7.48 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 4.34 (t, 2H, J = 6.8 Hz), 1.78 (quint., 2H, J = 7.2 Hz), 1.59–1.41 (m, 2H), 1.36–1.27 (m, 12H), 0.88 (t, 3H, J = 6.8 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ from TMS): δ 166.37, 144.19, 138.92, 132.02, 130.14, 129.61, 128.79, 126.77, 122.47, 65.24, 31.89, 29.55, 29.31, 28.74, 26.06, 22.68, 14.12



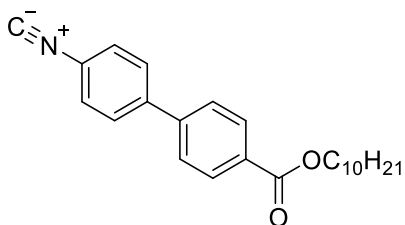
4''-Amino-terphenyl-4-carboxylic acid decyl ester (9); pale–yellow solid (Yield: 37%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ from TMS): δ 8.10 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 7.70 and 7.61 (6H), 7.46 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 6.77 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 4.33 (t, 2H, J = 7.0 Hz), 3.76 (broad, 2H), 1.76 (t, 2H, J = 7.2 Hz), 1.47–1.27 (m, 12H), 0.88 (t, 3H, J = 6.6 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ from TMS): δ 166.58, 164.29, 146.10, 145.12, 140.92, 137.72, 130.60, 130.04, 129.06, 127.91, 127.50, 126.74, 126.69, 115.38, 65.14, 31.90, 29.55, 29.31, 28.76, 26.07, 22.68, 14.12



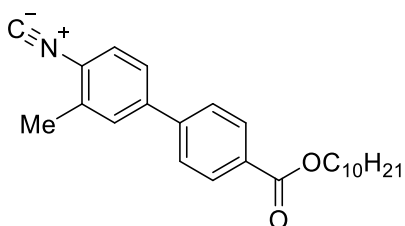
Decyl 4-isocyanobenzoate (10); yellow crystal (Yield: 50% in 2 steps). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 8.08 (dt, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.44 (dt, $J = 8.8$ Hz, 2H), 4.33 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.77 (quin, 2H), 1.47–1.27 (m, 14H), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 165.03, 130.76, 126.39, 65.77, 31.88, 29.52, 29.29, 29.25, 28.63, 25.99, 22.67, 14.12. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 765, 862, 1106, 1274, 1470, 1481, 1609, 1720, 2121 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2342, 2361, 2852, 2916, 2960.



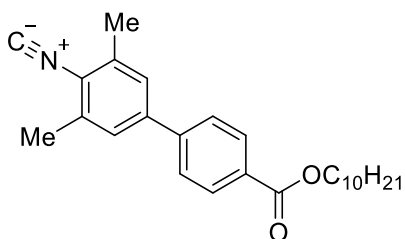
Decyl 3-methyl-4-isocyanobenzoate (11); yellow solid (Yield: 58% in 2 steps). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 7.96 (s, 1H), 7.88 (dd, 1H, $J = 8.0$ Hz), 7.40 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz), 4.32 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz), 2.49 (s, 3H), 1.77 (quint., 2H, $J = 7.2$ Hz), 1.44–1.27 (m, 14H), 0.88 (t, 3H, 7.2 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 168.37, 165.35, 135.18, 131.67, 131.04, 127.95, 126.64, 126.49, 65.68, 37.22, 31.86, 31.85, 29.51, 29.49, 29.27, 29.23, 28.60, 25.96, 22.65, 18.57, 14.09. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 771, 1120, 1178, 1208, 1263, 1294, 1473, 1718, 2118 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2853, 2926.



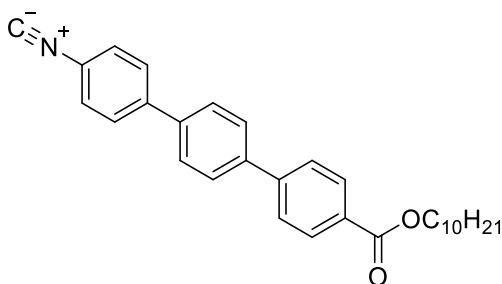
4'-Isocyanobiphenyl-4-carboxylic acid decyl ester (12); pale-yellow solid (Yield: 70% in 2 steps). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 8.13 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 7.65 and 7.63 (4H), 7.48 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 4.34 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz), 1.79 (quint., 2H, $J = 6.8$ Hz), 1.45–1.27 (m, 14H), 0.88 (t, 2H, $J = 7.6$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 166.23, 143.46, 141.21, 130.22, 130.17, 128.21, 127.02, 126.90, 65.34, 31.89, 29.54, 29.30, 28.73, 26.05, 22.67, 14.11. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 698, 772, 846, 952, 1114, 1181, 1281, 1399, 1473, 1492, 1607, 1707, 2123 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2852, 2927.



4'-Isocyano-3'-methyl-biphenyl-4-carboxylic acid decyl ester (13); yellow crystalline solid (Yield: 59% in 2 steps). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 8.13 (d, 2H, $J = 7.6$ Hz), 7.62 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.52 (s, 2H), 7.44 (t, 2H, $J = 7.6$ Hz), 4.34 (t, 2H, $J = 6.4$ Hz), 2.51 (s, 3H), 1.79 (quint., 2H, $J = 7.2$ Hz), 1.45–1.28 (m, 14H), 0.88 (d, 3H, $J = 6.8$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 166.30, 143.72, 141.03, 135.50, 130.17, 130.00, 129.30, 127.02, 126.99, 125.54, 99.88, 65.30, 31.87, 29.52, 29.29, 29.27, 28.70, 26.02, 22.66, 18.76, 14.11. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 700, 724, 772, 830, 858, 951, 1018, 1115, 1178, 1285, 1392, 1471, 1610, 1707, 2123 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2854, 2922.

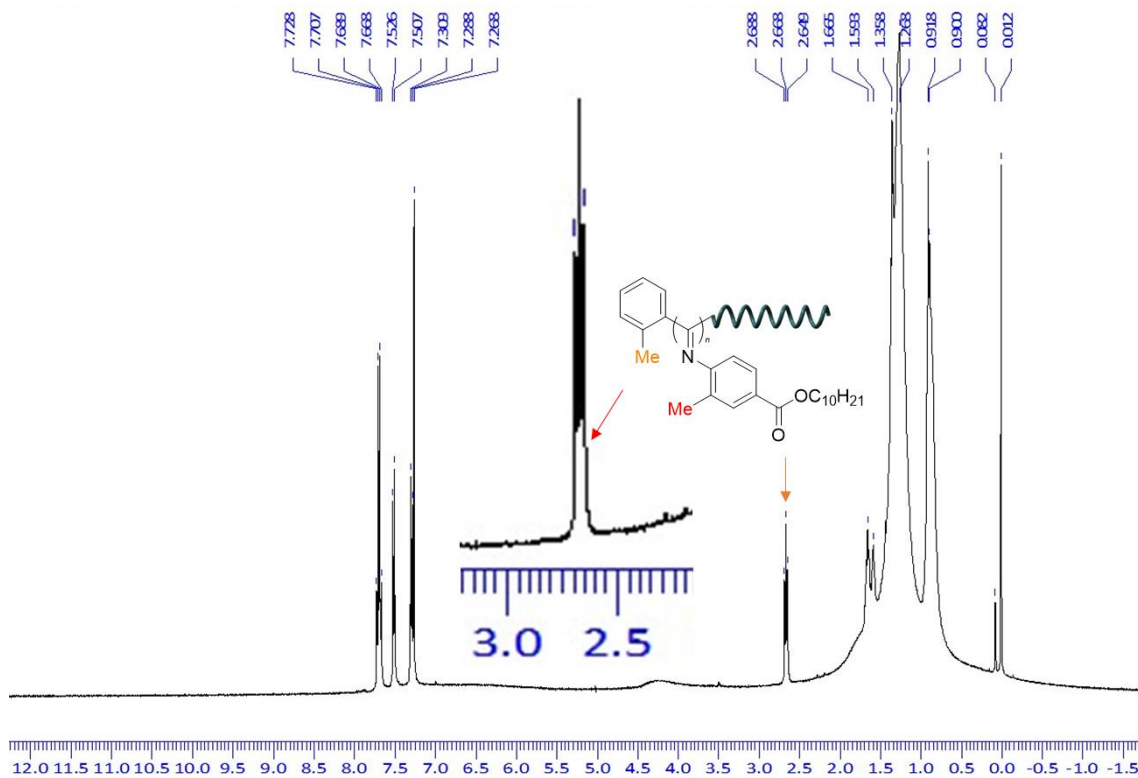


4'-Isocyano-3',5'-dimethyl-biphenyl-4-carboxylic acid decyl ester (14); white solid (Yield: 80% in 2 steps). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 8.11 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 7.61 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz), 7.35 (broad, 2H), 4.34 (t, 2H, $J = 6.4$ Hz), 2.50 (s, 6H), 1.79 (quint., 2H, $J = 7.6$ Hz), 1.49–1.42 (m, 2H), 1.36–1.27 (m, 12H), 0.88 (t, 3H, $J = 6.8$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 166.32, 143.98, 140.39, 135.45, 130.09, 129.88, 127.00, 126.64, 65.30, 31.90, 29.55, 29.31, 28.73, 26.05, 22.68, 19.11, 14.12. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 492, 700, 723, 773, 852, 886, 961, 1016, 1115, 1160, 1183, 1236, 1282, 1390, 1467, 1608, 1702, 2112 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2361, 2852, 2923.

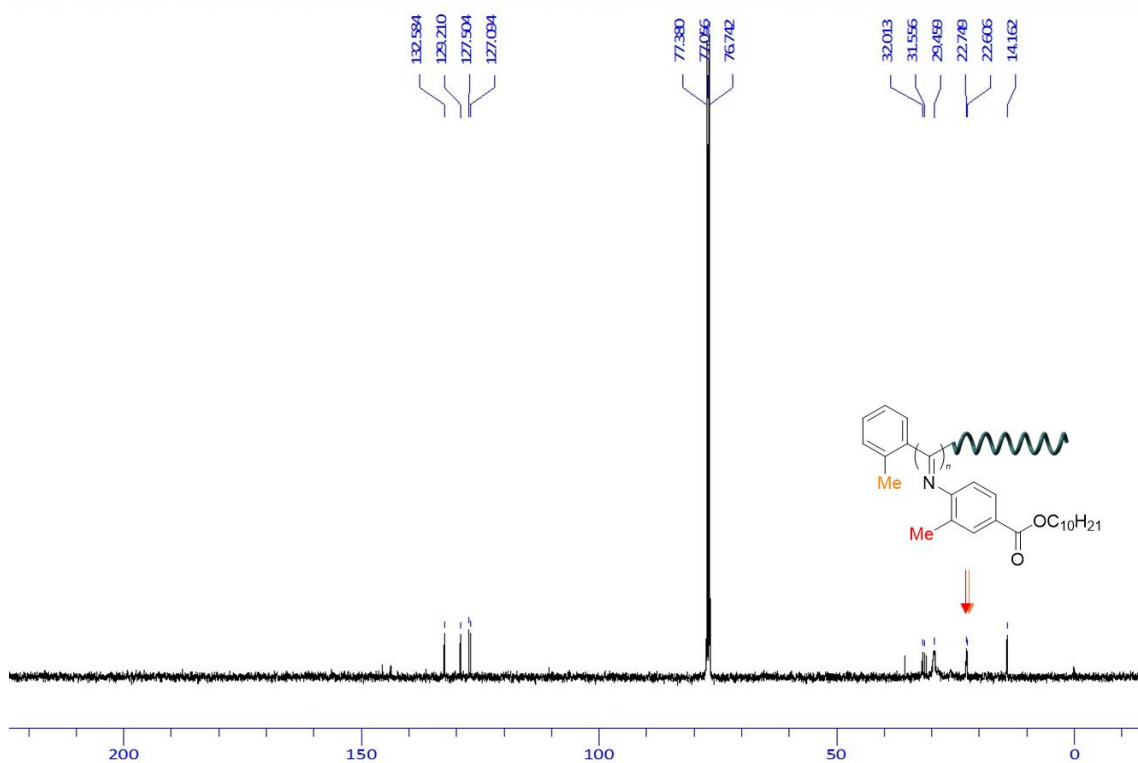


4'-Isocyano-terphenyl-4-carboxylic acid decyl ester (15); white solid (Yield: 30% in 2 steps). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 8.13 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.73–7.64 (8H), 7.47 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 4.34 (t, 2H, $J = 6.8$ Hz), 1.79 (quint, 2H), 1.49–1.27 (14H), 0.88 (t, 3H, $J = 6.6$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 166.44, 144.52, 141.59, 139.86, 138.98, 130.14, 129.59, 127.91, 127.85, 127.60, 126.88, 65.25, 31.90, 29.55, 29.31, 28.75, 26.07, 22.68, 14.12. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 773, 822, 1006, 1113, 1269, 1395, 1502, 1609, 1706, 2124 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2852, 2930.

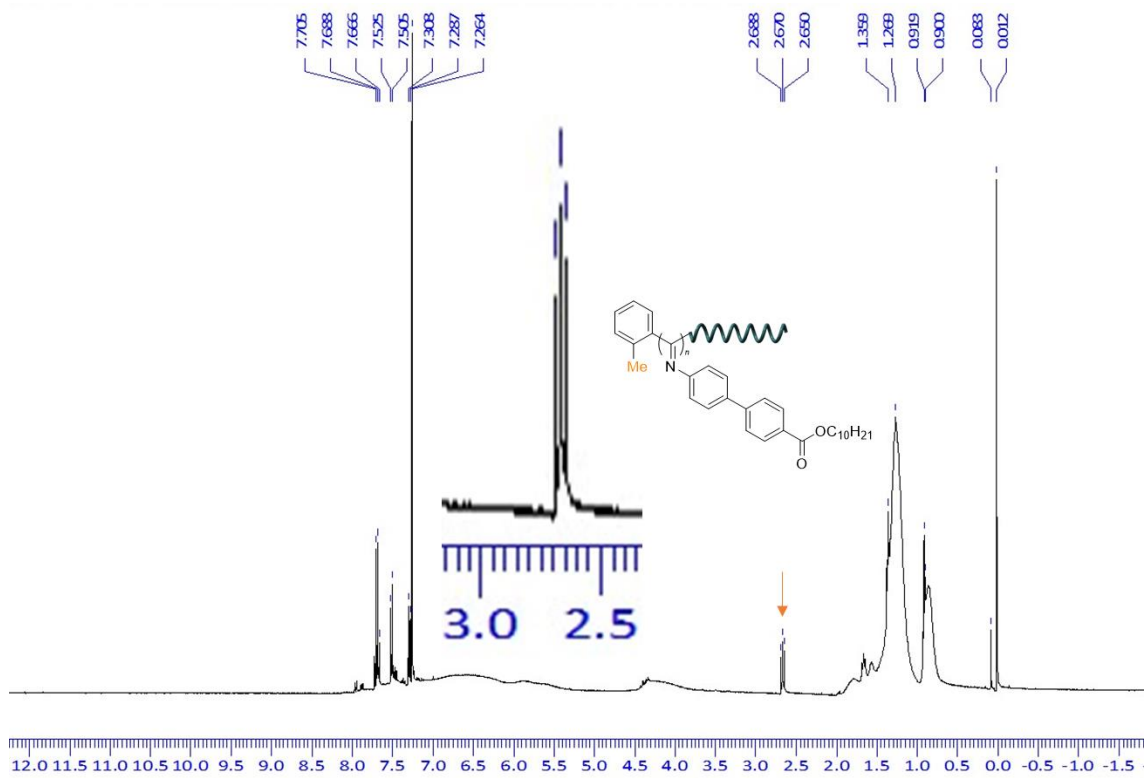
重合したポリフェニルイソシアニドの重クロロホルム溶液 (20 mg/0.7 mL) の ^1H NMR スペクトルおよび ^{13}C NMR スペクトルより *o*-tol(dppe)NiCl をリビング重合用の触媒として用いた液晶中での重合反応によるポリフェニルイソシアニドの末端構造を確認した。



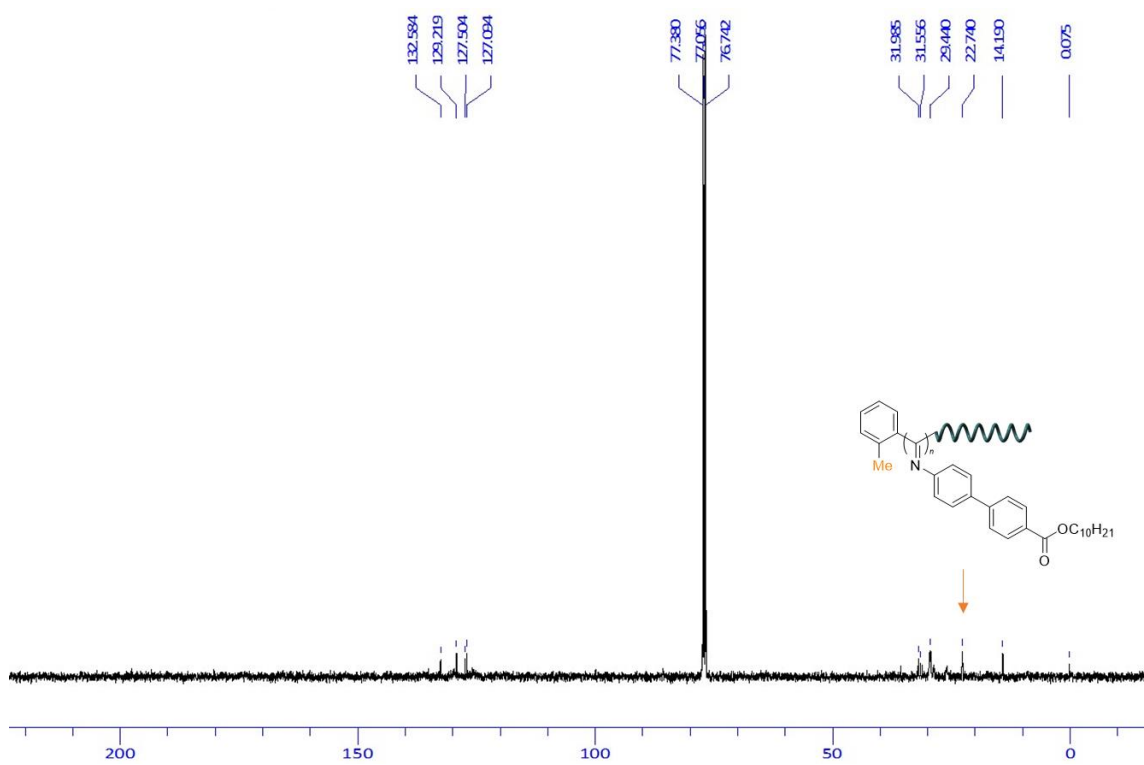
$C^{10}MonoMe-(R)-CLC$ の 1H NMR



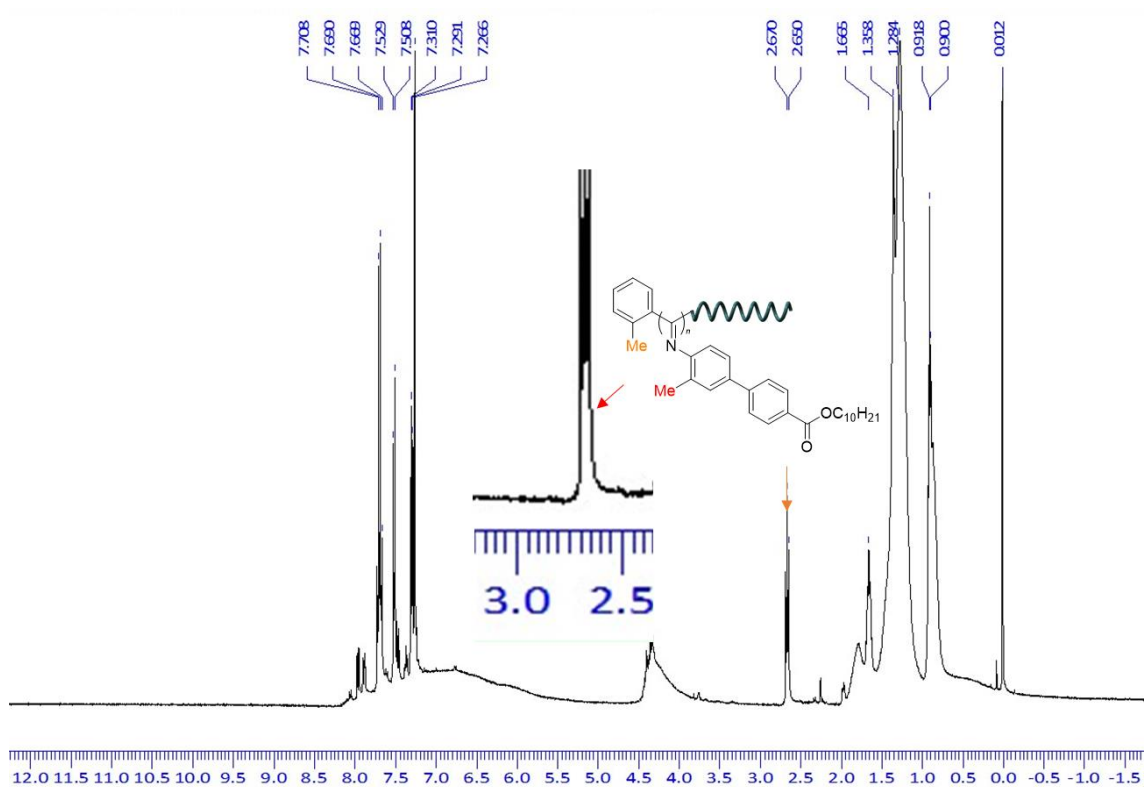
$C^{10}MonoMe-(R)-CLC$ の ^{13}C NMR



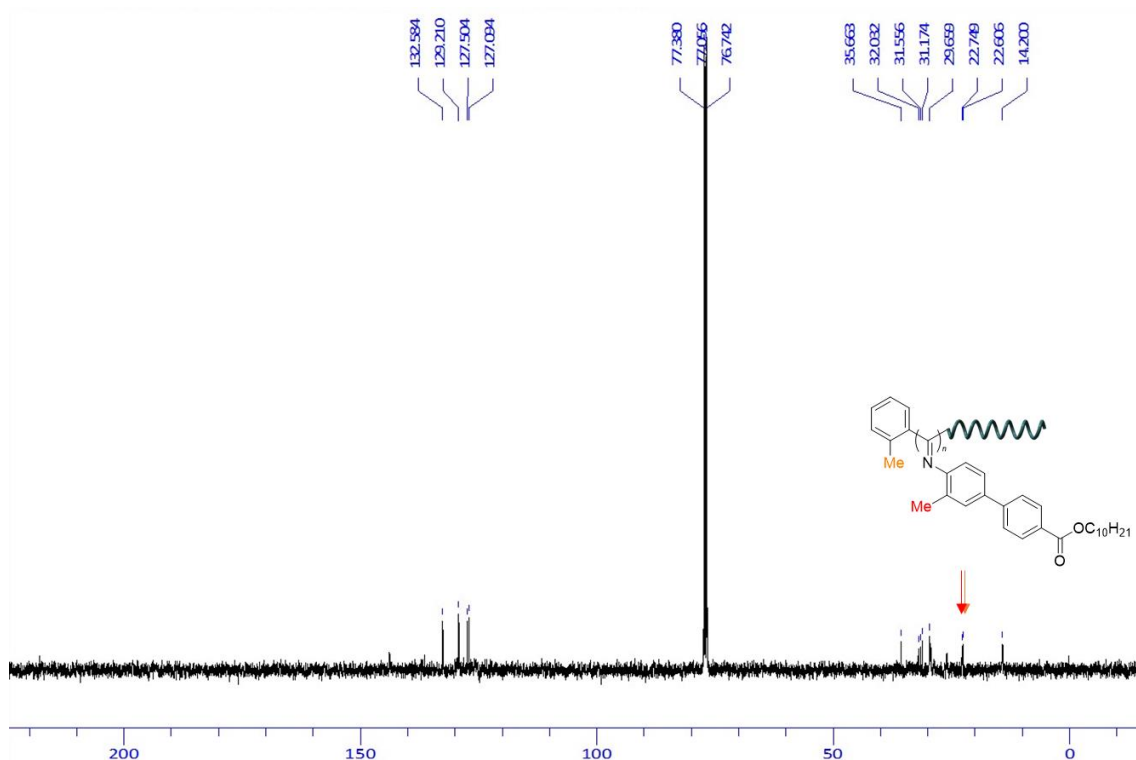
$\text{C}^{10}\text{BPhH-(R)-CLC}$ の $^1\text{H NMR}$



$\text{C}^{10}\text{BPhH-(R)-CLC}$ の $^{13}\text{C NMR}$



$C^{10}BPhMe-(R)-CLC$ の 1H NMR



$C^{10}BPhMe-(R)-CLC$ の ^{13}C NMR

2.7 参考文献

- (1) Ellis, R. J.; Minton, A. P. Join the Crowd. *Nature* **2003**, *425* (6953), 27–28. <https://doi.org/10.1038/425027a>.
- (2) Speer, S. L.; Stewart, C. J.; Sapir, L.; Harries, D.; Pielak, G. J. Macromolecular Crowding Is More than Hard-Core Repulsions. *Annual Review of Biophysics* **2022**, *51* (1), 267–300. <https://doi.org/10.1146/annurev-biophys-091321-071829>.
- (3) Cubuk, J.; Soranno, A. Macromolecular Crowding and Intrinsically Disordered Proteins: A Polymer Physics Perspective. *ChemSystemsChem* **2022**, *4* (5), e202100051. <https://doi.org/10.1002/syst.202100051>.
- (4) Kawaguchi, K.; Kageyama, R.; Sano, M. Topological Defects Control Collective Dynamics in Neural Progenitor Cell Cultures. *Nature* **2017**, *545* (7654), 327–331. <https://doi.org/10.1038/nature22321>.
- (5) Saw, T. B.; Doostmohammadi, A.; Nier, V.; Kocgozlu, L.; Thampi, S.; Toyama, Y.; Marcq, P.; Lim, C. T.; Yeomans, J. M.; Ladoux, B. Topological Defects in Epithelia Govern Cell Death and Extrusion. *Nature* **2017**, *544* (7649), 212–216. <https://doi.org/10.1038/nature21718>.
- (6) Balasubramaniam, L.; Mège, R.-M.; Ladoux, B. Active Nematics across Scales from Cytoskeleton Organization to Tissue Morphogenesis. *Current Opinion in Genetics & Development* **2022**, *73*, 101897. <https://doi.org/10.1016/j.gde.2021.101897>.
- (7) Hirst, L. S.; Charras, G. Liquid Crystals in Living Tissue. *Nature* **2017**, *544* (7649), 164–165. <https://doi.org/10.1038/544164a>.
- (8) Yashima, E.; Ousaka, N.; Taura, D.; Shimomura, K.; Ikai, T.; Maeda, K. Supramolecular Helical Systems: Helical Assemblies of Small Molecules, Foldamers, and Polymers with Chiral Amplification and Their Functions. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (22), 13752–13990. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00354>.
- (9) Yashima, E.; Maeda, K.; Furusho, Y. Single- and Double-Stranded Helical Polymers: Synthesis, Structures, and Functions. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (9), 1166–1180. <https://doi.org/10.1021/ar800091w>.
- (10) Akagi, K.; Piao, G.; Kaneko, S.; Sakamaki, K.; Shirakawa, H.; Kyotani, M. Helical Polyacetylene Synthesized with a Chiral Nematic Reaction Field. *Science* **1998**, *282* (5394), 1683–1686. <https://doi.org/10.1126/science.282.5394.1683>.
- (11) Wang, L.; Urbas, A. M.; Li, Q. Nature-Inspired Emerging Chiral Liquid Crystal Nanostructures: From Molecular Self-Assembly to DNA Mesophase and Nanocolloids. *Advanced Materials* **2020**, *32* (41), 1801335. <https://doi.org/10.1002/adma.201801335>.
- (12) Wang, Y.; Li, Q.; Zhang, J.; Qi, W.; You, S.; Su, R.; He, Z. Self-Templated, Enantioselective Assembly of an Amyloid-like Dipeptide into Multifunctional Hierarchical Helical Arrays. *ACS Nano* **2021**, *15* (6), 9827–9840. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c00746>.
- (13) Kawabata, K.; Takeguchi, M.; Goto, H. Optical Activity of Heteroaromatic Conjugated Polymer Films Prepared by Asymmetric Electrochemical Polymerization in Cholesteric Liquid Crystals: Structural Function for Chiral Induction. *Macromolecules* **2013**, *46* (6), 2078–2091.

<https://doi.org/10.1021/ma400302j>.

- (14) Goto, H.; Akagi, K. Asymmetric Electrochemical Polymerization: Preparation of Polybithiophene in a Chiral Nematic Liquid Crystal Field and Optically Active Electrochromism. *Macromolecules* **2005**, *38* (4), 1091–1098. <https://doi.org/10.1021/ma048505n>.
- (15) Miyashita, R.; Nimori, S.; Goto, H. Optical Rotation Controllable Atropisomer Polythiophenes Prepared in Liquid Crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2022**, *739* (1), 56–64. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2026661>.
- (16) Goto, H. Cholesteric Liquid Crystal Inductive Asymmetric Polymerization: Synthesis of Chiral Polythiophene Derivatives from Achiral Monomers in a Cholesteric Liquid Crystal. *Macromolecules* **2007**, *40* (5), 1377–1385. <https://doi.org/10.1021/ma062296k>.
- (17) Goto, H.; Akagi, K. Optically Active Conjugated Polymers Prepared from Achiral Monomers by Polycondensation in a Chiral Nematic Solvent. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44* (28), 4322–4328. <https://doi.org/10.1002/anie.200462859>.
- (18) Goto, H. Reaction Field Induction Self-Amplification Optical Activity during Polymerization in Liquid Crystal. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2022**, *745* (1), 26–39. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073421>.
- (19) Goto, H.; Ohkawa, S.; Ohta, R. Structural Chirality of Cholesteric Liquid Crystal Produces Atropisomerism: Chiroptical Polyisocyanides from Achiral Monomer in Cholesteric Liquid Crystal Matrix. *Polymer* **2011**, *52* (9), 1932–1937. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.03.009>.
- (20) Iseki, T.; Kawabata, K.; Kawashima, H.; Goto, H. Catalysis Direction Selective Asymmetric Polymerization in Chiral Liquid Crystal Medium. *Polymer* **2014**, *55* (1), 66–72. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.12.009>.
- (21) Yano, K.; Itoh, Y.; Araoka, F.; Watanabe, G.; Hikima, T.; Aida, T. Nematic-to-Columnar Mesophase Transition by in Situ Supramolecular Polymerization. *Science* **2019**, *363* (6423), 161–165. <https://doi.org/10.1126/science.aan1019>.
- (22) Nolte, R. J. M. Helical Poly(Isocyanides). *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23* (1), 11–19. <https://doi.org/10.1039/CS9942300011>.
- (23) Schwartz, E.; Koepf, M.; Kitto, H. J.; Nolte, R. J. M.; Rowan, A. E. Helical Poly(Isocyanides): Past, Present and Future. *Polym. Chem.* **2010**, *2* (1), 33–47. <https://doi.org/10.1039/C0PY00246A>.
- (24) Li, Y.-X.; Xu, L.; Kang, S.-M.; Zhou, L.; Liu, N.; Wu, Z.-Q. Helicity- and Molecular-Weight-Driven Self-Sorting and Assembly of Helical Polymers towards Two-Dimensional Smectic Architectures and Selectively Adhesive Gels. *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60* (13), 7174–7179. <https://doi.org/10.1002/anie.202014813>.
- (25) Kajitani, T.; Okoshi, K.; Sakurai, S.; Kumaki, J.; Yashima, E. Helix-Sense Controlled Polymerization of a Single Phenyl Isocyanide Enantiomer Leading to Diastereomeric Helical Polyisocyanides with Opposite Helix-Sense and Cholesteric Liquid Crystals with Opposite Twist-Sense. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (3), 708–709. <https://doi.org/10.1021/ja0576536>.
- (26) Wang, Q.; Liu, Y.-Q.; Gao, R.-T.; Wu, Z.-Q. Selective Synthesis of Helical Polymers. *Journal of*

- (27) Kamer, P. C. J.; Nolte, R. J. M.; Drenth, Wiendelt. Screw Sense Selective Polymerization of Achiral Isocyanides Catalyzed by Optically Active Nickel(II) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (20), 6818–6825. <https://doi.org/10.1021/ja00228a035>.
- (28) Ishikawa, M.; Maeda, K.; Yashima, E. Macromolecular Chirality Induction on Optically Inactive Poly(4-Carboxyphenyl Isocyanide) with Chiral Amines: A Dynamic Conformational Transition of Poly(Phenyl Isocyanide) Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (25), 7448–7458. <https://doi.org/10.1021/ja0259537>.
- (29) Lee, J.; Shin, S.; Choi, T.-L. Fast Living Polymerization of Challenging Aryl Isocyanides Using an Air-Stable Bisphosphine-Chelated Nickel(II) Initiator. *Macromolecules* **2018**, *51* (19), 7800–7806. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01090>.
- (30) Standley, E. A.; Smith, S. J.; Müller, P.; Jamison, T. F. A Broadly Applicable Strategy for Entry into Homogeneous Nickel(0) Catalysts from Air-Stable Nickel(II) Complexes. *Organometallics* **2014**, *33* (8), 2012–2018. <https://doi.org/10.1021/om500156q>.
- (31) van Es, J. J. G. S.; Biemans, H. A. M.; Meijer, E. W. Synthesis and Characterization of Optically Active Cyclic 6,6'-Dinitro-1,1'-Binaphthyl-2,2'-Diethers. *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8* (11), 1825–1831. [https://doi.org/10.1016/S0957-4166\(97\)00185-7](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(97)00185-7).
- (32) Wang, X.; Wang, Q.-G.; Luo, Q.-L. Synthesis of Isonitriles from N-Substituted Formamides Using Triphenylphosphine and Iodine. *Synthesis* **2015**, *47* (1), 49–54. <https://doi.org/10.1055/s-0034-1379111>.
- (33) Yonehara, T.; Hayashi, H.; Nimori, S.; Goto, H. Vapor Treatment, Liquid Crystal Formation, Magnetic Orientation, and Crystallization (VLMC) to Form Helical Polyisocyanides with Oriented Crystal-like Structure. *Journal of Applied Polymer Science* **2020**, *137* (45), 49408. <https://doi.org/10.1002/app.49408>.

第3章

キラルフェニルイソシアニドモノマーを用いたコレステリック自己導入型のポリフェニルイソシアニドの合成と高分子磁場配向膜の作製

3.1 要約

本章では、自ら誘起したコレステリック液晶反応場における光学活性ポリイソシアニドの合成と、得られた高分子の液晶性、磁場配向性の評価を行った。キラル液晶反応場におけるキラルなフェニルイソシアニドモノマーの重合反応を行った。ネマチック液晶からコレステリック液晶を形成するためのモノマーとしてモノマー側鎖にキラリティー有するキラルフェニルイソシアニドを少量ネマチック液晶に添加し、偏光光学顕微鏡観察下で指紋状模様を示すキラル液晶反応場を作製した。キラル誘導剤を介して調製したキラル液晶反応場において、イソシアニドモノマーを単独で重合すると、片手らせん構造を有するポリフェニルイソシアニドを生成した。キラルモノマーのコレステリック液晶中での不斉重合は、得られたポリフェニルイソシアニド自身の光学活性を増幅させる。このようにして調製されたポリフェニルイソシアニドは液晶性を示す。さらに、ポリフェニルイソシアニドの溶媒蒸気環境下での磁場配向が達成された。放射光 X 線分析により、ポリフェニルイソシアニドのらせん骨格の一軸配向を評価した。

3.2 はじめに

液晶は、流動性と結晶のような秩序を併せ持つ物質であり、化学反応の溶媒として、また分子の鋳型として機能する¹。特に、らせん状の凝集構造を持つコレステリック液晶を溶媒として用いると、キロプティカル特性を付与したらせん状高分子を合成することができる²。つまり、コレステリック液晶中での化学反応により、アキラル物質からキラル化合物を効率よく合成することができる^{3,4}。片手らせん高分子の形成はアトロプ異性体の形成であるため、これらのらせん高分子は光学活性を示す⁵。コレステリック液晶中での電解重合および化学重合により、らせん構造を有するキラル π 共役高分子が得られる⁶。コレステリック液晶中での化学重合によるらせん高分子の合成では、攪拌速度と液晶の種類が適切な範囲にあれば液晶相が維持される⁷。コレステリック液晶相の維持は、重合反応時に液晶表面から反応溶液としての虹彩を確認することで視覚的に確認できる²。本章では、キラリティー誘導機能を有するモノマーを用いて、重合時にアキラルネマティック液晶からコレステリック液晶溶媒を調製することに注目した。キラルモノマーによって誘導されたコレステリック液晶溶媒は、重合反応においてモノマーに相キラル反応場を提供する。モノマーは、らせん環境であるコレステリック液晶マトリックスからキラリティーが付与され、らせん構造を形成する。つまりモノマーがらせん環境を誘起し、らせん構造を転写する。らせんテンプレートとしてのコレステリック液晶マトリックスは、キラル増幅の役割を担う⁸。

ポリフェニルイソシアニドは主鎖らせん高分子であり、らせん構造を形成する^{9,10}。フェニル基に様々な反応を適用できるため、側鎖修飾は容易である^{11,12}。この観点から、人工らせん高分子の研究分野ではポリフェニルイソシアニド誘導体を用いた研究が報告されている^{10,13-15,15-21}。本章では、分岐したアルキル鎖を持つポリフェニルイソシアニド誘導体を自ら誘起したコレステリック液晶

中で調製し、液晶状態で磁場配向を行い²²、得られたらせん高分子の凝集構造を、放射光 X 線を用いて解析した。

3.3 実験方法

¹H NMR および ¹³C NMR スペクトルは JNM-ECS (JEOL, 400 MHz) で取得した。顕微鏡観察は、Nikon Eclipse LV100 偏光光学顕微鏡 (crossed Nicols) を用いて行った。高分子の分子量は、THF を溶離液として、5mm MIXED-D column (Polymer Laboratories)、PU-980HPLC ポンプ (Jasco)、MD-915 多波長検出器 (Jasco) により、ポリスチレン標準に対する GPC により測定した。UV-vis 吸収スペクトルは、JASCO V-630 UV-vis 分光光度計を使用して得た。円偏光二色性 (CD) スペクトルは、Jasco 社製 J-720 分光器を用いて得た。攪拌速度は、Cell Stirrer MCS-101 (EYELA) を用いて 60±1rpm になるように制御した。磁場配向実験は、無冷媒超伝導マグネット (物質材料機構、NIMS) を用いて行った。薄膜の放射光 X 線回折測定は、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) のシンクロトロン BL-8B ラインにて行った。

本章では側鎖にキラル置換基として分岐アルキル鎖を導入したポリフェニルイソシアニドを合成した。出発物となるモノマーは Ugi 反応に倣って合成し、側鎖にキラルな 2-octanol をエステル化反応によって導入した。フェニルイソシアニドは、キラルなアルキル鎖を持つモノマー (*mono1-mono4*, **Figure 1**) として合成した。液晶モデルとして棒状ネマチック液晶である 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) を選択した。使用した Ni 系触媒は、ポリフェニルイソシアニド合成のためのリビング重合触媒として報告されている。以前、Ni 系触媒を用いた等方性溶媒中でのイソシアニドの重合は 1 分で速やかに進行することが報告されており²³、Ni 系触媒のイソシアニド重合への高い活性が示唆された。

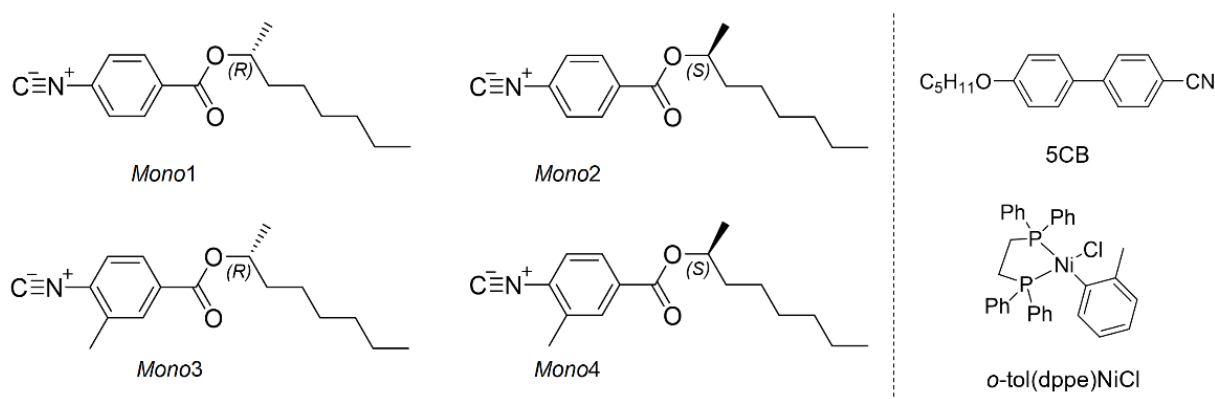


Figure 1. コレステリック液晶媒体調製のための化合物の構造 (5CB: 4-cyano-4-pentyl biphenyl、*o*-tol(dppe)NiCl: [1,2-bis(diphenylphosphino)ethane](2-methylphenyl)nickel(II) chloride)

本章でははじめに重合用のイソシアニドモノマー、キラルインデューサー、触媒を市販の試薬から合成した。典型的な重合手順は以下の通りである。ただし、すべての反応は実験器具を一夜 120°C のオーブンで乾燥させ、アルゴンガスまたは窒素ガスで置換した不活性ガス雰囲気で行った。5CB、4-amino-3-methylbenzoic acid、4-aminol benzoic acid、DMAP、(*R*)-(-)-2-octanol、(*S*)-(+)-2-octanol は東京化成工業株式会社から購入した。DMF、THF、DCC、ヨウジンは和光純薬工業から購入し、

そのまま使用した。

ギ酸、無水酢酸、酢酸エチル、ヘキサン、ジクロロメタン、メタノール、トリエチルアミン、ヨウ素、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 Na_2SO_4 はナカライテスク株式会社から購入した。ポリスチレン標準試料は東ソー株式会社から購入した。

略記号を以下に示す

$\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$: [1,2-bis(diphenylphosphino)ethane] nickel (II) Dichloride

THF: tetrahydrofuran

o-tol(dppe)NiCl: *ortho*-tolyl [1,2-bis(diphenylphosphino)ethane] nickel (II) chloride

DMF: dimethylformamide

HCOOH: formic acid

$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$: acetic anhydride

TEA: triethylamine

DCM: dichloromethane

I_2 : iodine

PPh_3 : triphenylphosphine

$\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$: [1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]palladium(II) dichloride dichloromethane adduct

K_2CO_3 : potassium carbonate

Na_2SO_4 : sodium sulfate

AcOK: potassium acetate

NaHCO_3 : sodium hydrogen carbonate

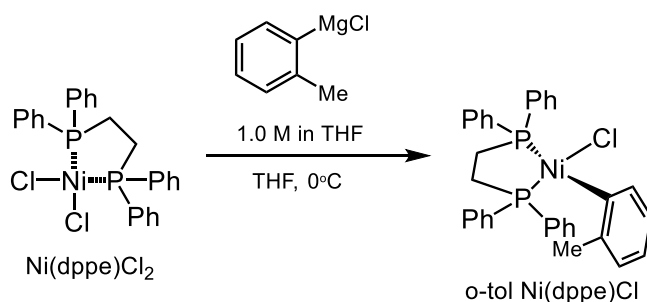
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: sodium thiosulfate

NaBH_4 : sodium borohydride

5CB: 4-cyano-4'-pentylbiphenyl

以上

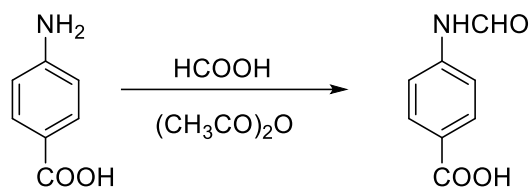
3.3.1 リビング重合触媒 *o*-tol(dppe) NiCl の合成^{23,24}



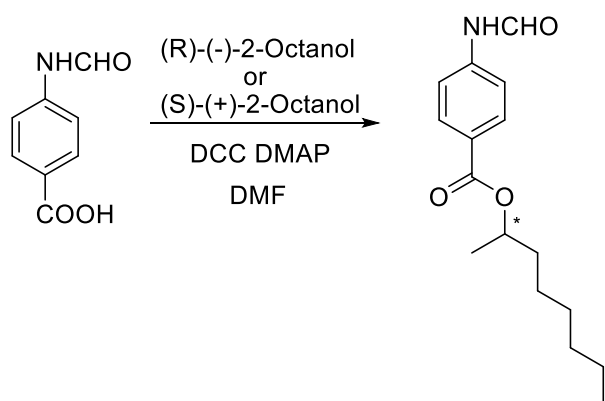
マグネチックスターラーを備え付けた三ツロフラスコ (200 mL) に $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ (4.0 mmol) を充填した。ここに THF (150 mL) を加えた。懸濁液を 0°C まで冷却してから *o*-tolylmagnesium chloride (4.0 mmol、0.1M THF 溶液) を滴下した。ここで溶液の色が暗緑色に変化したことを確認した。15 分攪拌後、未反応の $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ を濾過して除去した。そして濾液をエバポレーターで蒸発させた。目的物はメタノール (20 mL、-20°C) 中で再結晶して精製した。(黄色を帯びた橙色の粉末、

17%)

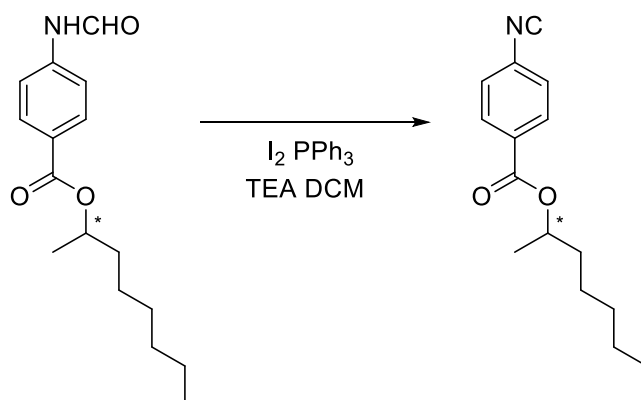
3.3.2 分岐アルキル基導入型イソシアニドモノマー前駆体の合成



4-aminobenzoic acid (1.0 eq) をギ酸 (4.4 eq) と混合した。をマグネチックスターラー付き丸底フラスコに入れ、55°C まで2時間加温した。0°C に冷却した後、無水酢酸 (4.0 eq) を滴下した。を滴下した。室温に戻した後、12時間攪拌を続けた。溶媒は減圧下ですべて除去した。最後に、ホルミル化した化合物を回収した。



ホルミル化合物 (1.1 eq)、Dicyclohexylcarbodiimide (DCC、1.1 eq)、4-Dimethylaminopyridine (DMAP、1.1 eq) をよく乾燥させた丸底フラスコに添加した。をよく乾燥させた丸底フラスコに加えた。N、N-dimethylformamide に溶解させ、2-octanol ((S)または(R)、1.0 eq) を滴下した。を滴下し、室温で24時間攪拌した。反応終了後、溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィー (溶媒：ヘキサン/酢酸エチル=3/2) で精製し、生成物を得た。真空乾燥後、次の反応に使用した。



最後に、ホルミル基の脱水反応として、直前に精製した化合物をジクロロメタンに溶解させた。ヨウ素 (1.5 eq)、トリフェニルホスフィン (1.5 eq)、トリエチルアミン (3.0 eq) を添加した。およ

びトリエチルアミン (3.0 eq) を順に加えた。の順で添加した。ただし、トリエチルアミンは 15 分以上かけて慎重に滴下した。反応終了後、反応混合物をジクロロメタンで希釈し、チオ硫酸ナトリウム水溶液を分離した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、カラムクロマトグラフィー (溶媒: ヘキサン/酢酸エチル=9/1) で精製した。

3.3.3 重合手順

まず、モノマー (0.1 mmol) を 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) 0.9 mL に室温で溶かし、60 rpm で攪拌した。このモノマーを用いてネマチック液晶からコレステリック液晶相を誘導することを確認した。その後、別の容器に入れた 0.1 mL の 5CB に触媒として *o*-tol(dppe)NiCl を添加した。触媒が完全に溶解した後、キラルモノマーを含むコレステリック液晶溶媒を滴下した。1 時間ゆっくり攪拌を続けた後、コレステリック液晶溶媒に大量のメタノールを注ぎ、攪拌して洗浄した。メタノールを除去した後、真空乾燥で純粋な目的物を回収した。

3.4 結果および考察

3.4.1 重合結果

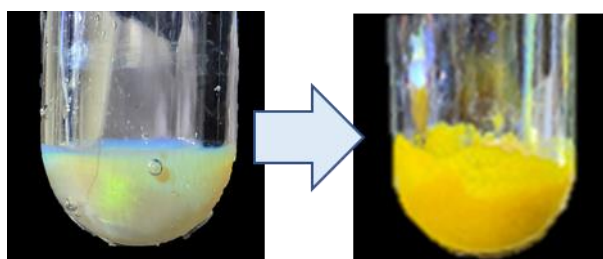
重合条件と得られた高分子の分子量を **Table 1** に示す。分子量と分布は、ポリスチレン標準液で校正したゲル浸透クロマトグラフィー分析によって推定した。本章では、コレステリック液晶での重合反応時間を 1 時間とし、得られた高分子を ${}^{\text{C8}}\text{PPI}(\text{R})$ 、 ${}^{\text{C8}}\text{PPI}(\text{S})$ 、 ${}^{\text{C8}}\text{PPI}(\text{R})_{\text{Me}}$ 、 ${}^{\text{C8}}\text{PPI}(\text{S})_{\text{Me}}$ と略記した。C8 はエステル末端アルキル基、PPI はポリイソシアノイド主鎖、(R)または(S)は立体中心の配置、Me はベンゼン環上の置換基である。ネマチック液晶 (5CB) にキラルフェニルイソシアニドモノマーを添加するとコレステリック液晶溶媒を示した。この混合溶媒を加熱して等方相を形成させたとき、モノマーの熱重合は観察されなかった。その後、徐々に 25°C まで冷却し、液晶相を発現させた。偏光光学顕微鏡を用いて液晶相を観察した。この溶液は、コレステリック液晶構造の形成に由来する美しい指紋のような模様を示した。そこで、キラルインデューサーとしてキラルフェニルイソシアニドモノマーを添加することにより、キラル導入が実現された。反応容器内の混合溶媒中で、らせん構造を有するコレステリック液晶の構造色に起因する虹色の反射が目視で確認された。しかし重合途中での析出も確認された (**Figure 2**)。

重合には溶液中でのリビング重合触媒として利用された *o*-tol(dppe)NiCl を用いてリビング重合を試みたが、分岐アルキル鎖を有するフェニルイソシアニドのリビング重合は達成されなかった。重合の進行に伴い、自身がモノマーかつキラルインデューサーの役割を担うフェニルイソシアニドは消費され反応溶液全体が濃い黄色に変化した。これはキラルインデューサーとしてのモノマーの消費によるコレステリック相誘起力の低下を示唆している。分散性については重合中の析出が影響しているものと考えられる。

Table 1. ネマチック液晶からコレステリック液晶誘導するフェニルイソシアニドの重合結果

Polymer	Monomer	Host LC	Cat.	Yield (%)	M_n^c (kDa)	M_w/M_n^c
$C^8PPI(R)$	<i>Mono1</i>	5CB	<i>o</i> -tol(dppe)NiCl	96	36.5	1.59
$C^8PPI(S)$	<i>Mono2</i>	5CB	<i>o</i> -tol(dppe)NiCl	90	34.4	1.53
$C^8PPI(R)_{Me}$	<i>Mono3</i>	5CB	<i>o</i> -tol(dppe)NiCl	90	34.9	1.57
$C^8PPI(S)_{Me}$	<i>Mono4</i>	5CB	<i>o</i> -tol(dppe)NiCl	94	45.9	1.47

c [Cat.]/[Monomer] = 1/100. Solvent: 5CB. Temperature: 25°C. Reaction time: 1 h.

**Figure 2.** 不斉重合前の虹色発光の様子と重合後の反応溶液の様子

3.4.2 キラルモノマーによるらせん誘起

キラルモノマーのらせんハーフピッチは、*mono1* と *mono2* が 2.2 μm 、*mono3* と *mono4* が 1.7 μm であった。これらの値は、式 1 に従い得た。この結果は、置換基のベンゼン環のオルト位にメチル基を導入することがコレステリック構造の形成に有効であることを示している。また、らせん誘起力は、Cano wedge セル法を用いて評価した²⁵。

$$1/p = \text{HTP} \times c \quad (1)$$

ここで、 p はらせんピッチ、 c はホスト液晶である 5CB 中のモノマー濃度、HTP はキラルモノマーに特有ならせんねじれ力 (Helical twisting power) である。

3.4.3 偏光光学顕微鏡像

キラルフェニルイソシアニドをモノマーとするコレステリック液晶溶媒と 5CB (ネマチック液晶) の混合溶液の偏光光学顕微鏡像を **Figure 3** に示す。この観察結果から重合前の混合溶液はコレステリック相がキラルフェニルイソシアニドによって誘起された液晶環境であることが分かった。

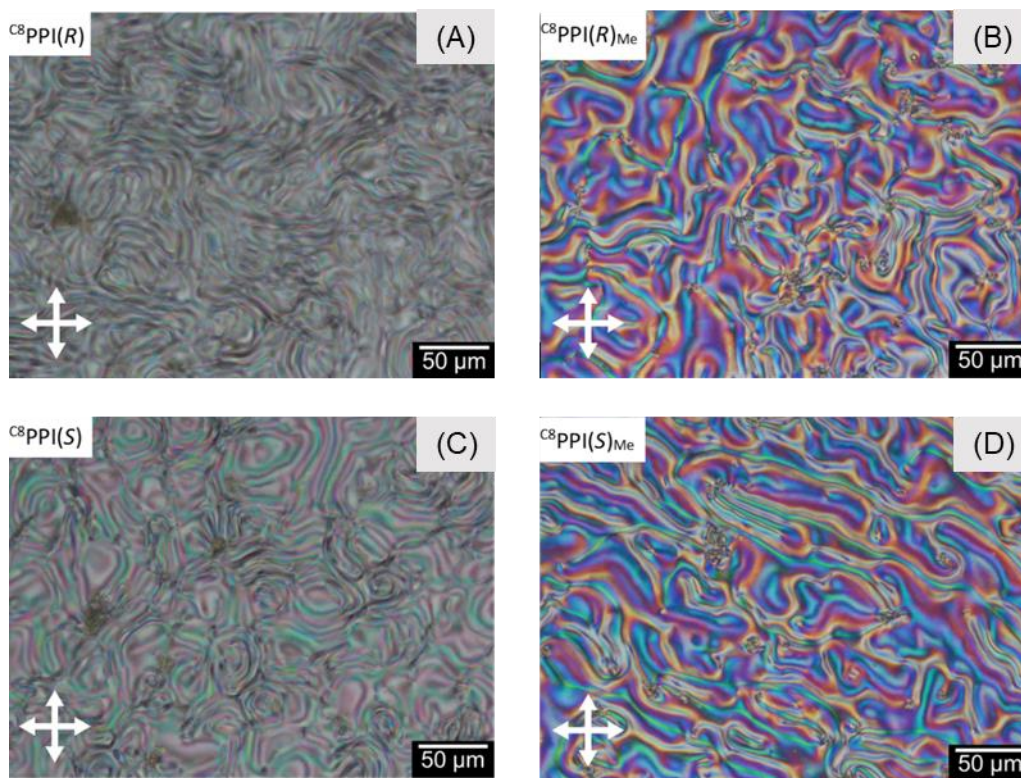


Figure 3. キラルモノマーを 5CB に添加したときの液晶媒体の様子

重合中の析出はポリフェニルイソシアニドに由来するものであったが、重合後も液晶状態は保たれており流動性を有するコレステリック相が確認された (**Figure 4**)。この結果から、重合中の析出によりリビング重合への課題は残ったものの、自ら誘起したコレステリック相中でキラルフェニルイソシアニドの重合反応が進行した。

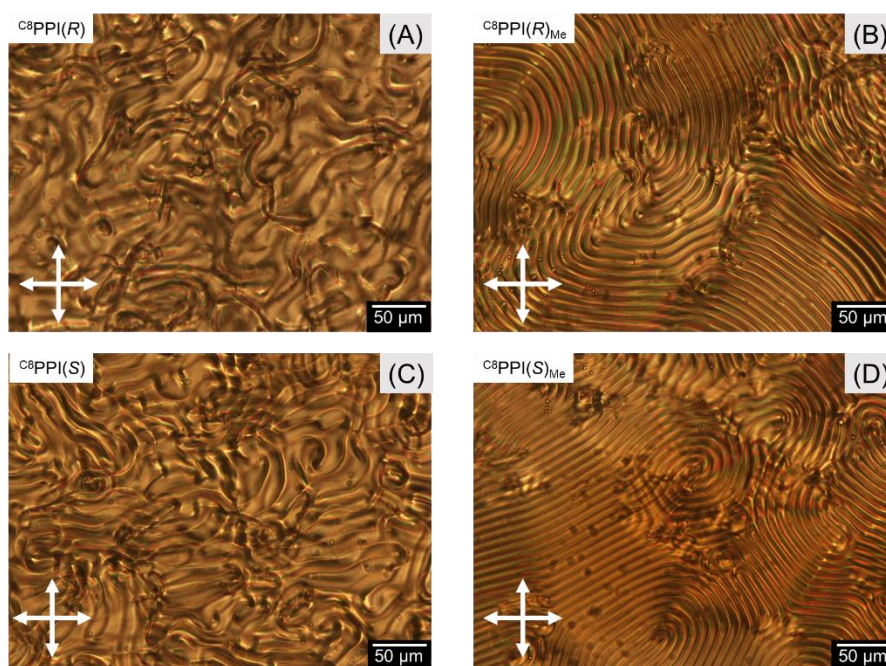


Figure 4. 重合直後の反応溶液の様子

3.4.4 紫外可視吸収スペクトルと円偏光二色性スペクトル

Figure 5 は、得られたポリフェニルイソシアニドの THF 溶液中における紫外可視吸収スペクトルおよび円偏光二色性スペクトルの結果を示したものである。ミラーイメージの CD の測定結果は、片手らせんポリフェニルイソシアニドの構造的キラリティーに由来する逆符号のコットン効果の発現によるものであった。最初の Cotton 効果はイミノ基の $n-\pi^*$ 遷移の吸収 (365 nm) に対応し、2 番目の Cotton 効果はフェニル基の吸収 (256 nm) に対応する。この結果は、モノマーが液晶にキラリティーを誘起し、3 次元キラル液晶環境がらせん状ポリイソシアニドの片手方向を生み出したことを示す。つまり、モノマーが伝播する過程でモノマーがらせん環境を作り出し、そのらせん環境が高分子の片手らせん方向を作り出したと推測できる。

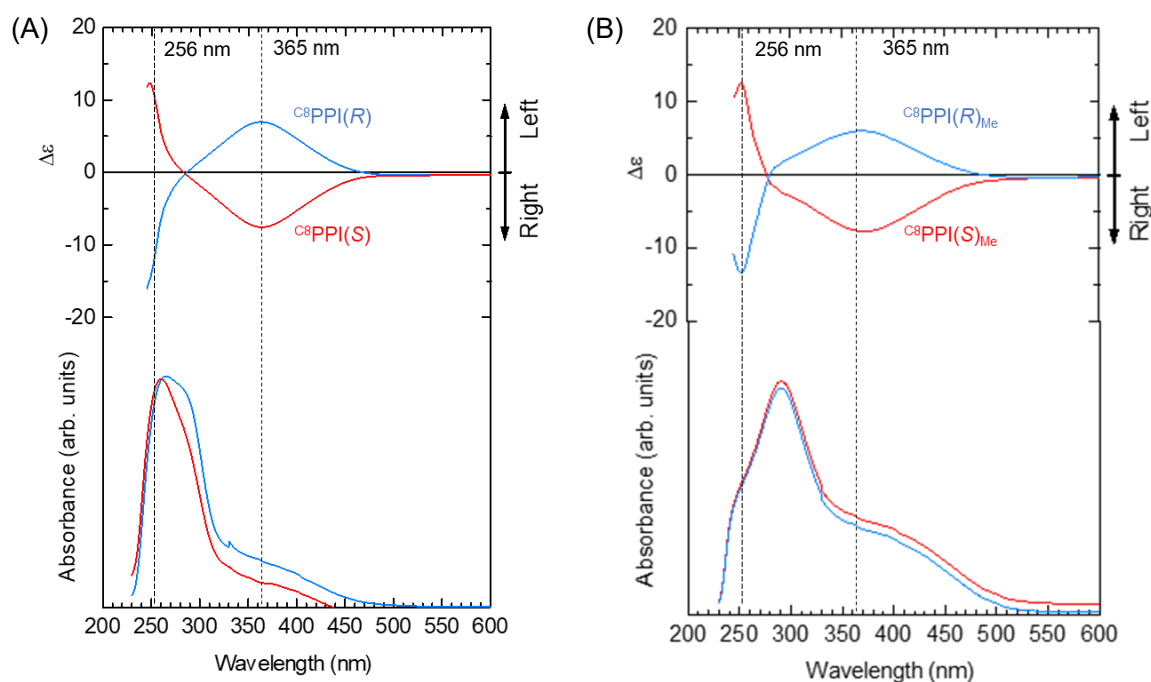


Figure 5. THF 溶液中における C⁸PPI(R)、C⁸PPI(S)、C⁸PPI(R)_{Me}、C⁸PPI(S)_{Me} の光吸収スペクトル

3.4.5 キラル側鎖を有するポリフェニルイソシアニドの液晶性

Figure 6 は、リオトロピック液晶性を示すポリフェニルイソシアニド配向膜の偏光光学顕微鏡観察画像である。液晶相を有する配向膜は、VLMC 法で調製した (**Figure 7**)。まず、得られた PPI のテトラヒドロフラン (THF) 中の高濃度 (0.1 mmol/0.1 mL) 溶液を調製した。この溶液をガラス板上に滴下し、室温で溶媒である THF を蒸発させた。一方、THF を満たした容器を用意し、フィルムが THF の蒸気に連続的にさらされるように配置した。ガラス基板上的フィルムを容器にセットした。このとき、フィルムと溶媒の液面は触れないようにした。その後、超伝導マグネットに磁界を印加した。すると、らせん状のポリフェニルイソシアニドが磁場 THF の蒸気によって液晶化することで流動性が現れ整列した。これは、溶媒蒸気中での磁気配向と呼ぶことができる。

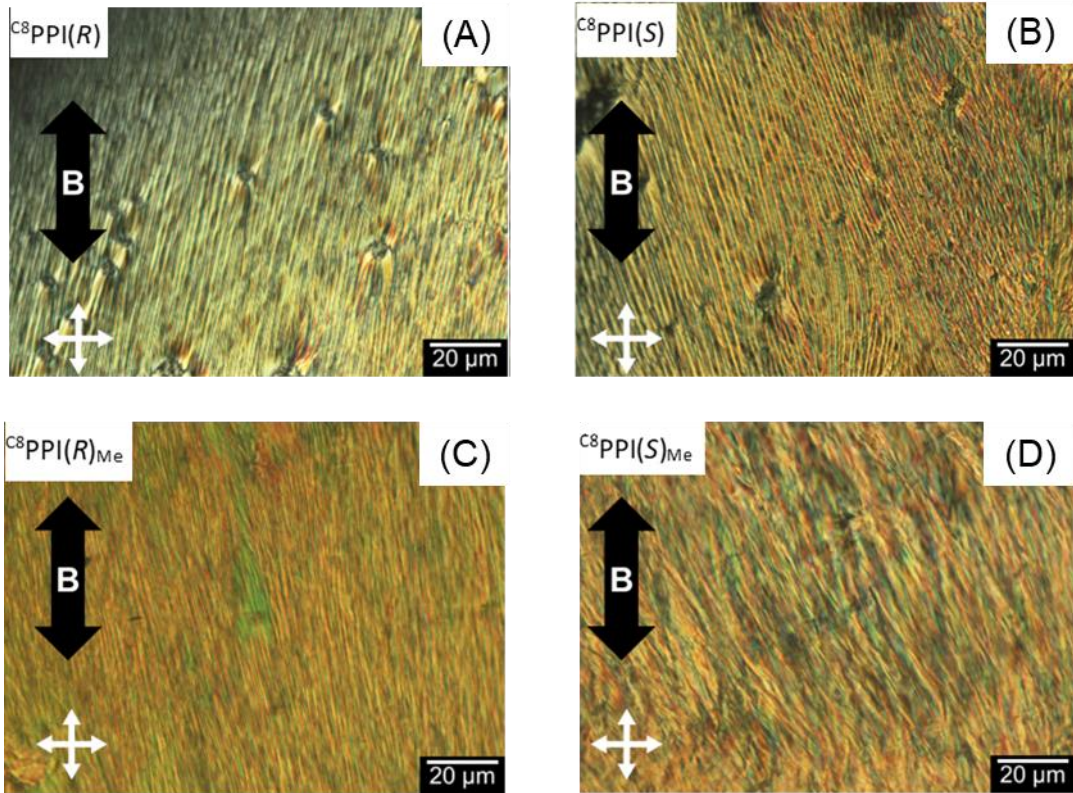
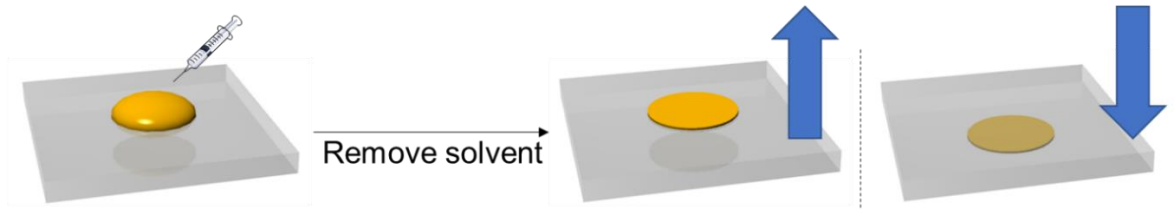
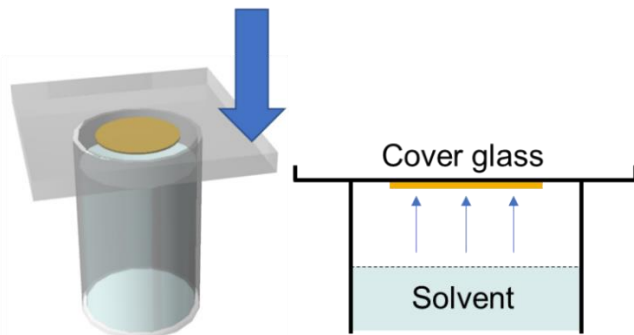


Figure 6. $C_8PPI(R)$ 、 $C_8PPI(S)$ 、 $C_8PPI(R)_{Me}$ 、 $C_8PPI(S)_{Me}$ の磁場配向膜 (THF、10 テスラ、1 時間)

(A) Room temperature drying of high-concentrated solutions



(B) Vapor treatment



(C) Magnetic orientation

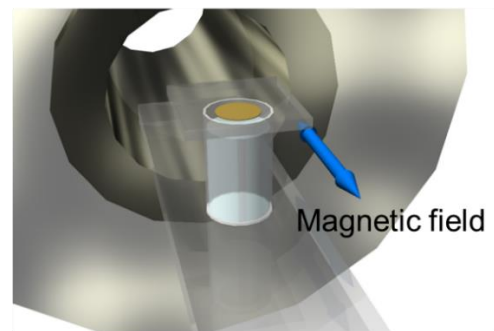


Figure 7. VLMC 法による配向膜の調製

3.4.6 配向による微細構造の変化

配向膜は印加磁場方向に沿って線状に凝集し、らせん状のポリフェニルイソシアニドの分子内部の異方的により配向凝集していることが予想された(**Figure 8**)。**Figure 9**は、放射光 X 線回折(XRD)測定の結果である。測定では、ガラス基板をステージに固定し、放射光 X 線を基盤に対して垂直に照射した。**Table 2** は、THF 蒸気中の無配向の高分子膜と磁場配向した高分子膜の XRD ピーク(**Figure 9A、C**)をまとめたものである。無配向の高分子膜にみられた繰り返し構造はらせん状の主鎖間の距離に相当し、ポリフェニルイソシアニドの等方的な凝集に由来する環状の画像を得た(**Figure 9B**)。繰り返し構造については同じ傾向が磁気配向膜でも確認された。しかし、磁気配向膜の結果については、**Figure 9D**に示すように、X 線回折は異方的な回折パターンを示している。印加した磁場の方向にのみ狭く信号が現れることから、液晶状態のポリフェニルイソシアニドがその方向にらせん状の主鎖の間で繰り返し構造を形成していることが判明した。つまり、らせん軸が磁場印加方向と垂直になる傾向があることを示唆している。この性質は反磁性的な挙動によるものと納得でき、液晶状態のポリフェニルイソシアニドでは磁場配向による凝集の異方性が見いだされた。

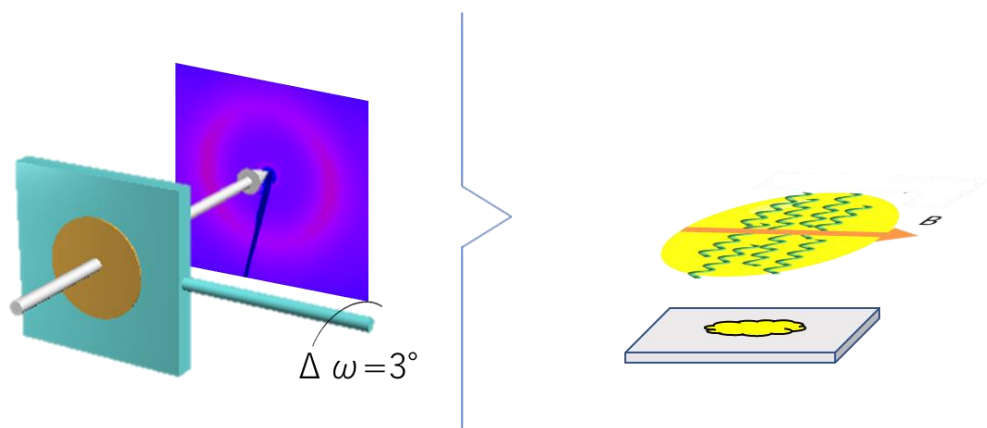


Figure 8. 放射光 X 線回折による微細構造の解析

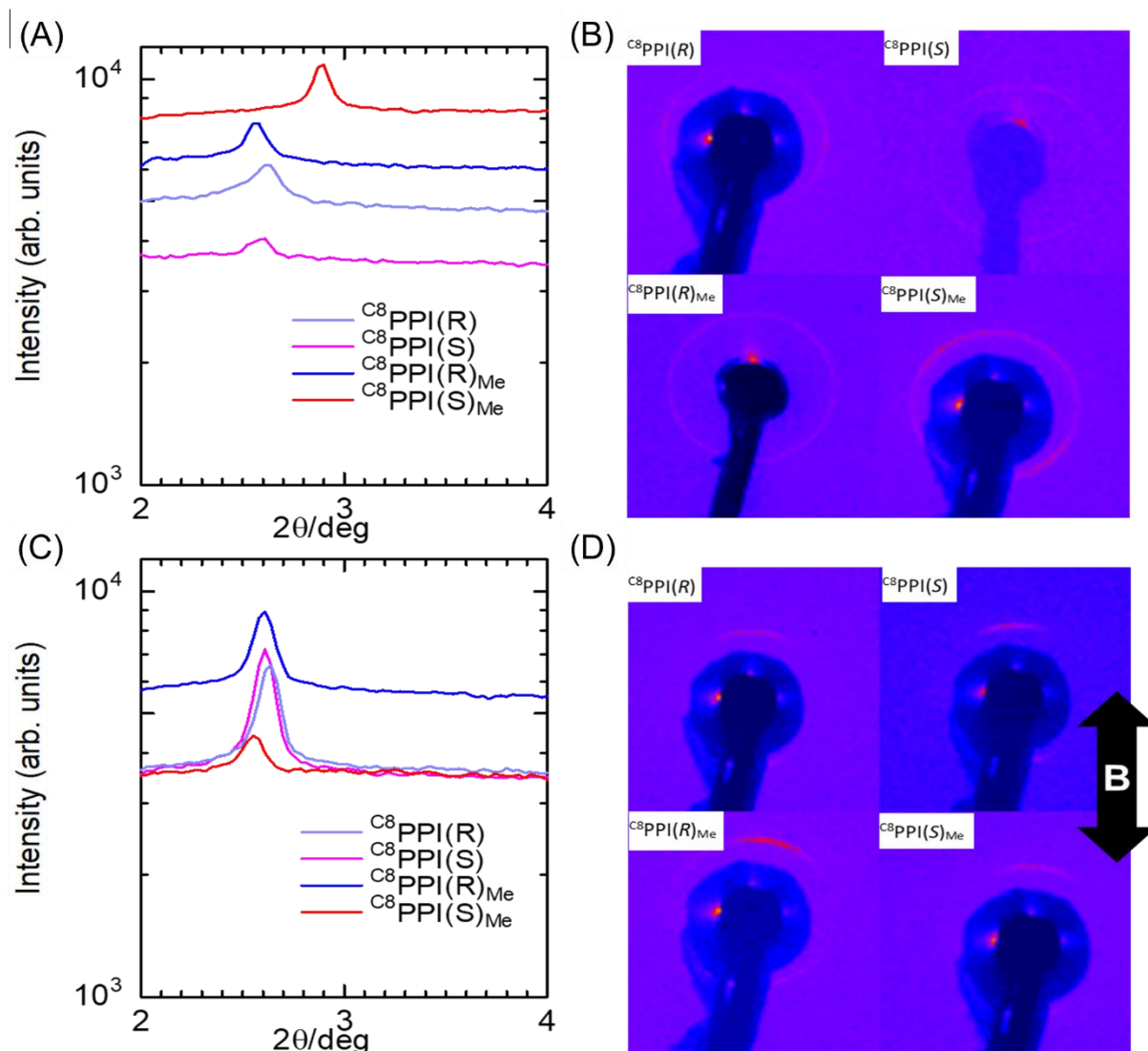


Figure 9. 放射光 X 線回折の結果

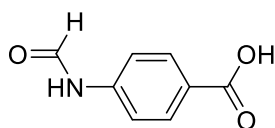
Table 2. 配向前後の高分子膜の主鎖間繰り返し距離の見積もり

Polymer	As-prepared (Å)	Magnetic orientation (Å)
$C^8PPI(R)$	21.7	21.6
$C^8PPI(S)$	21.9	21.8
$C^8PPI(R)_{Me}$	22.2	21.8
$C^8PPI(S)_{Me}$	19.7	22.2

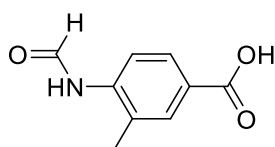
3.5 結論

本章では、キラルな側鎖を修飾したフェニルイソシアニドを合成し、モノマーとキラル誘導の両方の特性を有することを明らかにした。キラルモノマーは液晶マトリックス環境を3次元らせん構造に変化させ、モノマーはモノマー自身が作り出すキラル環境下で片手らせん構造で成長する。ポリフェニルイソシアニド主鎖の片手らせん構造は、コレステリック液晶溶媒の3次元キラル環境によって生み出された。得られたポリフェニルイソシアニドは、相補的な鏡像のCDシグナルを示した。高分子の光吸収極大は $n-\pi^*$ 遷移のCDシグナルに対応し、主鎖であるポリイソシアニドが光学活性を有する非対称らせん構造を形成していることが示された。溶媒蒸気中での磁気配向により、高分子の一軸配向形態が得られた。

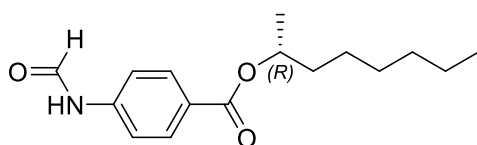
3.6 化合物の評価



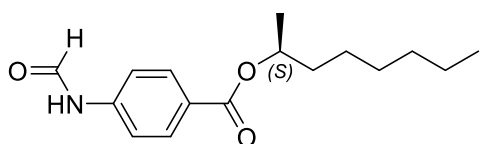
4-formamidobenzoic acid (white solid, 90%). ^1H NMR (DMSO- d_6): 10.57–10.56, 10.46 (d+s, 1H, –NH–), 8.99–8.96, 8.37–8.33 (t+dd, 0.25H+0.75H, –CHO), 7.92–7.90 (dd, 2H), 7.72–7.68, 7.31 (m+s, 1.5H+0.5H). ^{13}C NMR (DMSO- d_6): 166.7, 159.4, 142.0, 130.8, 130.4, 125.4, 118.4, 116.2.



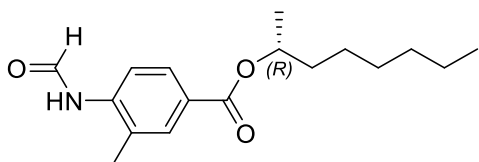
4-formamido-3-methylbenzoic acid (white solid, 92%). ^1H NMR (DMSO- d_6): 9.94, 9.80 (s+s, 1H, –NH–), 8.62, 8.38–8.36 (s+d, 0.25H+0.75H, –CHO), 8.09–8.04 (0.75H), 7.81–7.74 (2H), 7.37–7.35 (0.25H), 2.32–2.28 (3H). ^{13}C NMR (DMSO- d_6): 166.8, 160.1, 139.8, 131.4, 127.8, 127.6, 125.9, 120.9, 17.7.



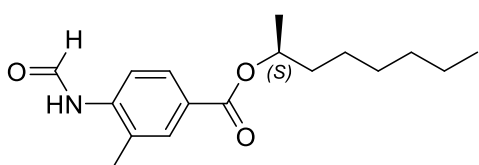
(*R*)-octan-2-yl 4-formamidobenzoate (white solid, 60%). ^1H NMR (CDCl_3): 8.85 (d, $J = 11.2$ Hz, 0.42H), 8.43 (d, $J = 2.0$ Hz, 0.55H), 8.20 (d, $J = 10.8$ Hz, 0.41H), 8.03 (t, $J = 8.4$ Hz, 2.0H), 7.63 (d, $J = 8.8$ Hz, 1.14H), 7.56 (br, 0.51H), 7.13 (d, $J = 8.8$ Hz, 0.88H), 5.13 (m, 1H), 1.76–1.57 (m, 3.05H), 1.41–1.28 (m, 11.83H), 0.87 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (CDCl_3): 165.6, 165.4, 161.7, 158.9, 140.7, 140.6, 131.5, 130.8, 127.4, 127.0, 119.0, 117.1, 72.0, 71.8, 36.0, 31.7, 29.1, 25.4, 22.6, 20.1, 14.1.



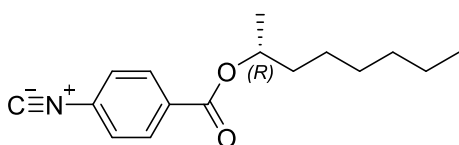
(*S*)-octan-2-yl 4-formamidobenzoate (white solid, 69%). ^1H NMR (CDCl_3): 9.37 (d, $J = 11.2$ Hz, 0.4H), 8.88 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.44 (d, $J = 1.2$ Hz, 0.6H), 8.03 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 8.01 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.69 (d, $J = 8.8$ Hz, 1.2H), 7.19 (d, $J = 8.8$ Hz, 0.8H), 5.17–5.11 (m, 1H), 1.77–1.57 (m, 2H), 1.40–1.24 (m, 11H), 0.87 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (CDCl_3): 165.8, 165.5, 162.3, 159.6, 141.2, 141.0, 131.1, 130.6, 127.0, 126.4, 119.0, 117.0, 71.9, 71.8, 35.9, 31.6, 29.0, 25.3, 22.4, 19.9, 13.9.



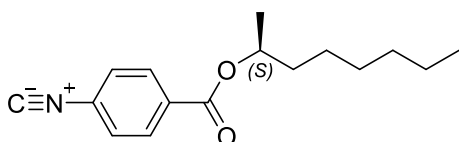
(*R*)-octan-2-yl 4-formamido-3-methylbenzoate (white solid, 60%). ¹H NMR (CDCl₃): 8.70 (d, *J* = 11.2 Hz, 0.5H), 8.58 (d, *J* = 10.8 Hz, 0.5H), 8.49 (d, *J* = 2.0 Hz, 0.5H), 8.16 (d, *J* = 8.4 Hz, 0.5H), 7.90–7.86 (m, 2H), 7.80 (s, 0.5H), 7.20 (d, *J* = 8.4 Hz, 0.5H), 5.16–5.10 (m, 1H), 2.35 (d, *J* = 15.2 Hz, 3H), 1.74–1.58 (m, 2H), 1.40–1.24 (m, 11H), 0.87 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H), ¹³C NMR (CDCl₃): 165.5, 162.8, 159.4, 139.1, 139.0, 132.5, 131.6, 128.6, 128.4, 128.3, 127.7, 126.9, 126.8, 121.2, 118.2, 71.7, 71.7, 35.9, 31.6, 29.1, 25.1, 22.5, 20.0, 17.6, 14.0



(*S*)-octan-2-yl 4-formamido-3-methylbenzoate (white solid, 65%). ¹H NMR (CDCl₃): 8.70 (d, *J* = 11.2 Hz, 0.5H), 8.58 (d, *J* = 10.8 Hz, 0.5H), 8.49 (d, *J* = 2.0 Hz, 0.5H), 8.16 (d, *J* = 8.4 Hz, 0.5H), 7.90–7.86 (m, 2H), 7.80 (s, 0.5H), 7.20 (d, *J* = 8.4 Hz, 0.5H), 5.16–5.10 (m, 1H), 2.35 (d, *J* = 15.2 Hz, 3H), 1.74–1.58 (m, 2H), 1.40–1.24 (m, 11H), 0.87 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H), ¹³C NMR (CDCl₃): 165.5, 162.8, 159.3, 139.1, 139.0, 132.5, 131.6, 128.6, 128.4, 128.3, 127.7, 126.9, 126.8, 121.2, 118.3, 71.8, 71.7, 35.9, 31.6, 29.1, 25.3, 22.5, 20.0, 17.6, 14.0

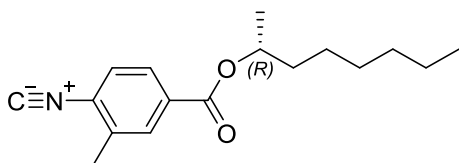


(*R*)-octan-2-yl 4-isocyanobenzoate (yellow solid, 90%). ¹H NMR (CDCl₃): 7.99 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.58 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 2.20 (s, 3H), 1.73–1.55 (m, 2H), 0.870 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H), ¹³C NMR (CDCl₃): 168.5, 165.7, 141.8, 130.7, 126.3, 118.6, 106.6, 103.9, 103.8, 103.6, 99.6, 71.6, 64.6, 36.0, 31.7, 29.1, 25.4, 24.8, 22.6, 20.1, 18.5, 18.3, 15.5, 15.4, 15.3, 15.0, 14.1

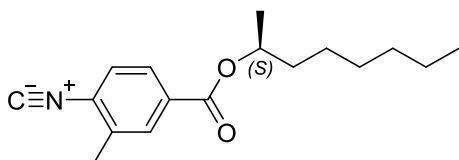


(*S*)-octan-2-yl 4-isocyanobenzoate (yellow solid, 91%). ¹H NMR (CDCl₃): 7.99 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.58 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 2.20 (s, 3H), 1.73–1.55 (m, 2H), 0.870 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H), ¹³C NMR (CDCl₃): 168.5, 165.7, 141.8, 130.7, 126.2, 118.6, 106.4, 103.4, 103.8, 103.6, 99.6, 71.7, 64.6, 36.0, 31.7, 29.1, 25.4, 24.8, 22.6, 20.1,

18.5, 18.3, 15.5, 15.4, 15.3, 15.0, 14.1



(*R*)-octan-2-yl 4-isocyano-3-methylbenzoate (yellow solid, 90%). ¹H NMR (CDCl₃): 8.07 (d, *J* = 8.4 Hz, 0.83H), 7.95 (s, 0.50H), 7.88 (dd, *J* = 8.2 Hz, 0.51H), 7.43 (d, *J* = 0.83 Hz, 0.83H), 7.39 (d, *J* = 8.4 Hz, 0.51H), 5.17–5.12 (m, 1H), 2.49 (s, 1.58H), 1.75–1.57 (m, 2.43H), 1.43–1.22 (m, 11.77H), 0.87 (t, *J* = 6.8 Hz, 3.16H), ¹³C NMR (CDCl₃): 164.8, 135.1, 131.6, 130.7, 127.9, 126.4, 126.3, 72.7, 72.5, 36.0, 31.7, 29.1, 25.4, 22.6, 20.0, 18.6, 14.1



(*S*)-octan-2-yl 4-isocyano-3-methylbenzoate (yellow solid, 93%). ¹H NMR (CDCl₃): 8.07 (dt, *J* = 8.8 Hz, 0.56H), 7.95 (s, 0.53H), 7.88 (dd, *J* = 8.2 Hz, 0.55H), 7.44 (dt, *J* = 8.4 Hz, 0.50H), 7.39 (d, *J* = 8.4 Hz, 0.53H), 5.17–5.10 (m, 1H), 2.48 (s, 1.61H), 1.75–1.57 (m, 2.19H), 1.39–1.22 (m, 12.88H), 0.87 (t, *J* = 6.8 Hz, 3.55H), ¹³C NMR (CDCl₃): 164.8, 135.1, 131.6, 131.4, 130.7, 127.9, 126.4, 126.3, 72.6, 72.5, 35.9, 31.7, 29.1, 25.4, 22.5, 20.0, 18.5, 14.0

3.7 参考文献

- (1) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid–Crystal Template Mechanism. *Nature* **1992**, *359* (6397), 710–712. <https://doi.org/10.1038/359710a0>.
- (2) Goto, H. Cholesteric Liquid Crystal Inductive Asymmetric Polymerization: Synthesis of Chiral Polythiophene Derivatives from Achiral Monomers in a Cholesteric Liquid Crystal. *Macromolecules* **2007**, *40* (5), 1377–1385. <https://doi.org/10.1021/ma062296k>.
- (3) Kawabata, K.; Takeguchi, M.; Goto, H. Optical Activity of Heteroaromatic Conjugated Polymer Films Prepared by Asymmetric Electrochemical Polymerization in Cholesteric Liquid Crystals: Structural Function for Chiral Induction. *Macromolecules* **2013**, *46* (6), 2078–2091. <https://doi.org/10.1021/ma400302j>.
- (4) Goto, H.; Akagi, K. Optically Active Conjugated Polymers Prepared from Achiral Monomers by Polycondensation in a Chiral Nematic Solvent. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44* (28), 4322–4328. <https://doi.org/10.1002/anie.200462859>.
- (5) Deming, T. J.; Novak, B. M. Enantioselective Polymerizations of Achiral Isocyanides. Preparation of Optically Active Helical Polymers Using Chiral Nickel Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (20), 7926–7927. <https://doi.org/10.1021/ja00046a057>.
- (6) Goto, H. Interference Color Modulation, Tunable Refractive Index, and Chiroptical Electrochromism in a π -Conjugated Polymer with Cholesteric Liquid Crystal Order. *Journal of Applied Physics* **2009**, *105* (11), 114906. <https://doi.org/10.1063/1.3126524>.
- (7) Liu, C. Y.; Yen, C. F.; Hung, Y. H.; Tu, C. M.; Wu, G. Y.; Chen, H. Y. Polymer–Stabilized Bistable Dual–Frequency Cholesteric Liquid Crystal Devices Assisted by a Predesigned Chiral Dopant. *Journal of Materials Chemistry C* **2021**, *9* (46), 16672–16681. <https://doi.org/10.1039/D1TC04354D>.
- (8) Gupta, V. K.; Skaife, J. J.; Dubrovsky, T. B.; Abbott, N. L. Optical Amplification of Ligand–Receptor Binding Using Liquid Crystals. *Science* **1998**, *279* (5359), 2077–2080. <https://doi.org/10.1126/science.279.5359.2077>.
- (9) Hasegawa, T.; Kondoh, S.; Matsuura, K.; Kobayashi, K. Rigid Helical Poly(Glycosyl Phenyl Isocyanide)s: Synthesis, Conformational Analysis, and Recognition by Lectins. *Macromolecules* **1999**, *32* (20), 6595–6603. <https://doi.org/10.1021/ma990444j>.
- (10) Yang, L.; Tang, Y.; Liu, N.; Liu, C. H.; Ding, Y.; Wu, Z. Q. Facile Synthesis of Hybrid Silica Nanoparticles Grafted with Helical Poly(Phenyl Isocyanide)s and Their Enantioselective Crystallization Ability. *Macromolecules* **2016**, *49* (20), 7692–7702. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01870>.
- (11) Maeda, K.; Okamoto, Y. Synthesis and Conformational Characteristics of Poly(Phenyl Isocyanate)s Bearing an Optically Active Ester Group. *Macromolecules* **1999**, *32* (4), 974–980. <https://doi.org/10.1021/ma981362i>.
- (12) Zhai, Y.; Wang, Y.; Zhu, X.; Xing, Z.; Qi, S.; Wang, S.; Han, Y.; Chen, Z. Carbazole–Functionalized Poly(Phenyl Isocyanide)s: Synergistic Electrochromic Behaviors in the Visible Light Near–Infrared

- Region. *Macromolecules* **2021**, *54* (11), 5249–5259. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c02883>.
- (13) Yashima, E.; Maeda, K. Helical Polymers with Dynamic and Static Macromolecular Helicity Memory: The Power of Helicity Memory for Helical Polymer Synthesis and Applications. *BCSJ* **2021**, *94* (11), 2637–2661. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20210282>.
- (14) Kajitani, T.; Okoshi, K.; Sakurai, S.; Kumaki, J.; Yashima, E. Helix–Sense Controlled Polymerization of a Single Phenyl Isocyanide Enantiomer Leading to Diastereomeric Helical Polyisocyanides with Opposite Helix–Sense and Cholesteric Liquid Crystals with Opposite Twist–Sense. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (3), 708–709. <https://doi.org/10.1021/ja0576536>.
- (15) Miyabe, T.; Hase, Y.; Iida, H.; Maeda, K.; Yashima, E. Synthesis of Functional Poly(Phenyl Isocyanide)s with Macromolecular Helicity Memory and Their Use as Asymmetric Organocatalysts. *Chirality* **2009**, *21* (1), 44–50. <https://doi.org/10.1002/chir.20604>.
- (16) Chen, J. L.; Su, M.; Jiang, Z. Q.; Liu, N.; Yin, J.; Zhu, Y. Y.; Wu, Z. Q. Facile Synthesis of Stereoregular Helical Poly(Phenyl Isocyanide)s and Poly(Phenyl Isocyanide)-*Block*-Poly(L-Lactic Acid) Copolymers Using Alkylethynylpalladium(II) Complexes as Initiators. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (26), 4784–4793. <https://doi.org/10.1039/C5PY00657K>.
- (17) Jiang, Z. Q.; Zhao, S. Q.; Su, Y. X.; Liu, N.; Wu, Z. Q. Combination of RAFT and Pd(II) –Initiated Isocyanide Polymerizations: A Versatile Method for Facile Synthesis of Helical Poly(Phenyl Isocyanide) Block and Star Copolymers. *Macromolecules* **2018**, *51* (3), 737–745. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b02663>.
- (18) Wu, Z. Q.; Nagai, K.; Banno, M.; Okoshi, K.; Onitsuka, K.; Yashima, E. Enantiomer–Selective and Helix–Sense–Selective Living Block Copolymerization of Isocyanide Enantiomers Initiated by Single–Handed Helical Poly(Phenyl Isocyanide)s. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (19), 6708–6718. <https://doi.org/10.1021/ja900036n>.
- (19) Zhou, L.; Jiang, Z.; Xu, L.; Liu, N.; Wu, Z. Polythiophene-*Block*-Poly(Phenyl Isocyanide) Copolymers: One–Pot Synthesis, Properties and Applications. *Chin J Polym Sci* **2017**, *35* (12), 1447–1456. <https://doi.org/10.1007/s10118-017-2003-9>.
- (20) He, Y. G.; Shi, S. Y.; Liu, N.; Ding, Y. S.; Yin, J.; Wu, Z. Q. Tetraphenylethene–Functionalized Conjugated Helical Poly(Phenyl Isocyanide) with Tunable Light Emission, Assembly Morphology, and Specific Applications. *Macromolecules* **2016**, *49* (1), 48–58. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02412>.
- (21) Miyabe, T.; Iida, H.; Ohnishi, A.; Yashima, E. Enantioseparation on Poly(Phenyl Isocyanide)s with Macromolecular Helicity Memory as Chiral Stationary Phases for HPLC. *Chemical Science* **2012**, *3* (3), 863–867. <https://doi.org/10.1039/C1SC00708D>.
- (22) Yonehara, T.; Hayashi, H.; Nimori, S.; Goto, H. Vapor Treatment, Liquid Crystal Formation, Magnetic Orientation, and Crystallization (VLMC) to Form Helical Polyisocyanides with Oriented Crystal–like Structure. *Journal of Applied Polymer Science* **2020**, *137* (45), 49408. <https://doi.org/10.1002/app.49408>.
- (23) Lee, J.; Shin, S.; Choi, T. L. Fast Living Polymerization of Challenging Aryl Isocyanides Using an Air–

- Stable Bisphosphine–Chelated Nickel(II) Initiator. *Macromolecules* **2018**, *51* (19), 7800–7806. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01090>.
- (24) Standley, E. A.; Smith, S. J.; Müller, P.; Jamison, T. F. A Broadly Applicable Strategy for Entry into Homogeneous Nickel(0) Catalysts from Air–Stable Nickel(II) Complexes. *Organometallics* **2014**, *33* (8), 2012–2018. <https://doi.org/10.1021/om500156q>.
- (25) Kosa, T.; Bodnar, V. H.; Taheri, B.; Palffy–muhoray, P. Accurate Measurement of the Helical Twisting Power of Chiral Dopants. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2001**, *369* (1), 129–137. <https://doi.org/10.1080/10587250108030015>.

第4章

ポリフェニルイソシアニドの電解重合による 3次元導電性ネットワーク構造を目指した高分子膜の作製

4.1 要約

ポリフェニルイソシアニドのらせん構造を活かした将来的な応用可能性を調べるために、共役構造を有する光学活性ポリフェニルイソシアニドを液晶中で合成した。これを続けて電解重合することによって共役構造を介して結合したポリフェニルイソシアニドを薄膜状態で調製した。放射光 X 線回折の結果から電解重合膜内の微細な繰り返し構造が確認された。

4.2 はじめに

光学活性ポリフェニルイソシアニドは一般にキラルモノマー^{1,12}、キラル触媒³、キラル添加剤⁴などの設計により調製される。また、キロプティカル特性を付与するためのコレステリック液晶溶媒から調製することもできる。そして重合反応によって光学活性なポリフェニルイソシアニドを合成するためには溶液中または液晶中でらせんを巻くための嵩高い置換基や修飾基が必要である。以上のことから、フェニルイソシアニドのフェニル基に対し光学活性部位を有する置換基やアルキル基などを導入することで、らせん構造や光学特性などが研究されてきた。また、他の高分子とブロック共重合体を形成することでらせん構造やキロプティカル特性を付与した新たな高分子材料が開発されてきた⁵⁻¹⁰。特に、共役系高分子とポリフェニルイソシアニドのブロック共重合体は最近注目を集めている。共役構造を有する高分子はドーピングによって導電性を示すため、半導体材料として利用される。たとえば、有機薄膜太陽電池が加速的に普及されており、電子のやり取りを行う点で半導体材料はデバイスの性能向上に影響を与える^{11,12}。このような役割が期待される半導体ブロック共重合体の自己組織化は課題を解決する方法の1つとして重要である。自己組織化する高分子の調製において剛直ならせん状ポリフェニルイソシアニドの構造は効果的な選択肢であり、光学特性の付与も期待される。Z. Q. Wuらはポリチオフェンとポリフェニルイソシアニドのブロック共重合体が溶液中で凝集し、固体状態ではマイクロ相分離を示すことを報告した¹³。H. Hayashi、H. Gotoらはキラル側鎖を有するポリチオフェンとポリフェニルイソシアニドのブロック共重合体を報告し、クロロホルム蒸気の曝露による固体-液晶相転移を報告した¹⁴。いずれも THF を溶媒として2つの高分子からなるブロック共重合体が調製された。

ポリフェニルイソシアニドを含む共重合体にはポリフェニルイソシアニドのらせん主鎖が提供されている。それはキロプティカル特性を付与する可能性がある。一方でポリチオフェン主鎖のような共役構造はポリフェニルイソシアニドのらせん主鎖にはない。本章では以上の背景から、ポリフェニルイソシアニドに共役構造を組み込んだフェニルイソシアニドの設計を課題とした。共役構造のモノマーは電解重合によって電極上に堆積するため薄膜として得られる。共役系高分子はその柔軟性とドーピングによる導電性から機能性薄膜材料として幅広い応用が期待される。フェニルイソシアニドの構造に着目すると共役構造はフェニル基の範囲にとどまる。しかし、重合によってポリフェニルイソシアニドが合成されると主鎖を構成する炭素原子からフェニル基まで共役構造の

範囲が拡張される。すなわちポリフェニルイソシアニドの側鎖方向に共役構造が存在することから、電解重合による共役構造の結合ができるのではないかと考えた。加えて-C=N-結合は主鎖を經由した隣の-C=N-結合とも共役構造を保持している。そこで側鎖にチオフェンを導入したポリフェニルイソシアニドを合成し、電解重合膜の作製を試みた (Figure 1)。

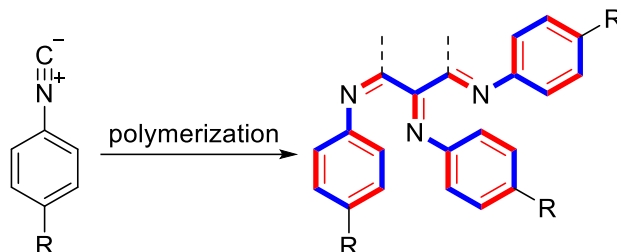


Figure 1. フェニルイソシアニドの重合による共役構造の範囲

4.3 実験方法

本章でははじめに重合用のイソシアニドモノマー、キラルインデューサー、触媒を市販の試薬から合成した。典型的な重合手順は以下の通りである。ただし、すべての反応は実験器具を一夜 120°C のオーブンで乾燥させ、アルゴンガスまたは窒素ガスで置換した不活性ガス雰囲気下で行った。

実験に使用した試薬 Ni(dppe)Cl₂、*o*-tolylmagnesium chloride、THF、1,3-dibromopropane、DMF、(*S*)-BINOL、(*R*)-BINOL、は東京化成工業株式会社から購入した。K₂CO₃、Na₂SO₄、AcOK、NaHCO₃、トリエチルアミン、Na₂S₂O₃、NaBH₄はナカライテスク株式会社から購入した。ポリスチレン標準試料は東ソー株式会社から購入した。

略記号を以下に示す

Ni(dppe)Cl₂: [1,2-bis(diphenylphosphino)ethane] nickel (II) Dichloride

THF: tetrahydrofuran

o-tol(dppe)NiCl: *ortho*-tolyl [1,2-bis(diphenylphosphino)ethane] nickel (II) chloride

DMF: dimethylformamide

(*S*)-BINOL: (*S*)-(-)-1,1'-bi-2-naphthol

(*S*)-BN: 9,10-dihydro-8H-dinaphtho[2,1-f:1',2'-h] [1,5] dioxonine produced by(*S*)-BINOL

(*R*)-BINOL: (*S*)-(-)-1,1'-bi-2-naphthol

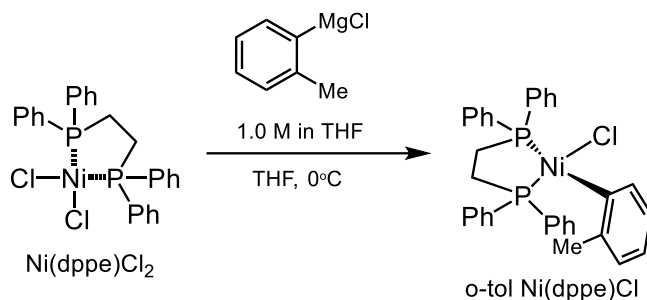
(*R*)-BN: 9,10-dihydro-8H-dinaphtho[2,1-f:1',2'-h] [1,5] dioxonine produced by(*R*)-BINOL

以上

¹H NMR および ¹³C NMR スペクトルは JNM-ECS (JEOL, 400 MHz) で取得した。顕微鏡観察は、Nikon Eclipse LV100 偏光光学顕微鏡 (crossed Nicols) を用いて行った。高分子の分子量は、THF を溶離液として、5mm MIXED-D column (Polymer Laboratories)、PU-980HPLC ポンプ (Jasco)、MD-915 多波長検出器 (Jasco) により、ポリスチレン標準に対する GPC により測定した。紫外可視吸収スペクトルは、JASCO V-630 UV-vis 分光光度計を使用して得た。円偏光二色性 (CD) スペクトルは、Jasco 社製 J-720 分光器を用いて得た。CLC での重合のための機械的なセットアップは、報

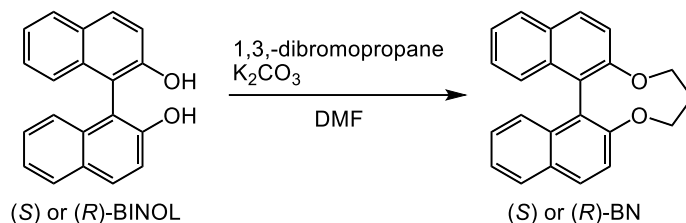
告された文献に従って組み立てられた。攪拌速度は、Cell Stirrer MCS-101 (EYELA)を用いて 72 ± 1 rpm になるように制御した。磁場配向実験は、無冷媒超伝導マグネット (物質材料機構、NIMS) を用いて行った。薄膜の放射光 X 線回折測定は、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) のシンクロトロン BL-8B ラインにて行った。

4.3.1 リビング重合触媒 *o*-tol(dppe) NiCl の合成^{15,16}



マグネチックスターラーを備え付けた三ツロフラスコ (200 mL) に Ni(dppe)Cl₂ (4.0 mmol) を充填した。ここに THF (150 mL) を加えた。懸濁液を 0°C まで冷却してから *o*-tolylmagnesium chloride (4.0 mmol、0.1M THF 溶液) を滴下した。ここで溶液の色が暗緑色に変化したことを確認した。15 分攪拌後、未反応の Ni(dppe)Cl₂ を濾過して除去した。そして濾液をエバポレーターで蒸発させた。目的物はメタノール (20 mL、-20°C) 中で再結晶して精製した。(黄色を帯びた橙色の粉末、17%)

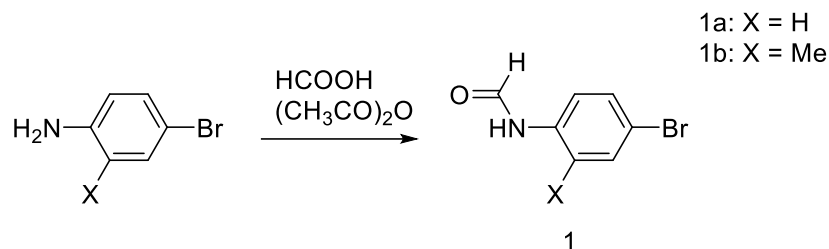
4.3.2 キラルインデューサー (*S*)-BN、(*R*)-BN の合成¹⁷



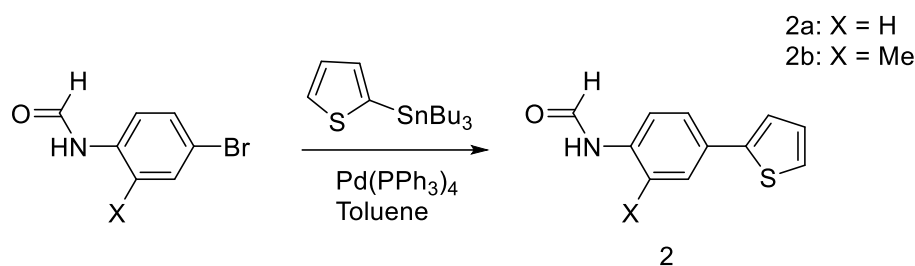
マグネチックスターラーを備え付けた三ツロフラスコ (200 mL) に (*S*)-BINOL (15 mmol)、K₂CO₃ (33 mmol) を充填した。ここに DMF (70 mL) を加えた。懸濁液を 80°C まで加熱してから 1,3-dibromopropane (16.5 mmol、DMF 50 mL に溶解) を 2 時間滴下した。滴下後、80°C でさらに 19 時間攪拌した。次に酢酸エチルで抽出し水と塩水で洗浄した。有機層は Na₂SO₄ を加えて脱水し、濃縮後カラムクロマトグラフィーで (ヘキサン/ジクロロメタン = 7/3 (v/v)) 精製し (*S*)-BN を合成した。同様に (*R*)-BINOL を用いて (*R*)-BN を合成した。

4.3.3 チオフェン環導入型イソシアニドモノマー前駆体の合成

4.3.3.1 チオフェン末端のフェニルイソシアニドモノマー前駆体の合成

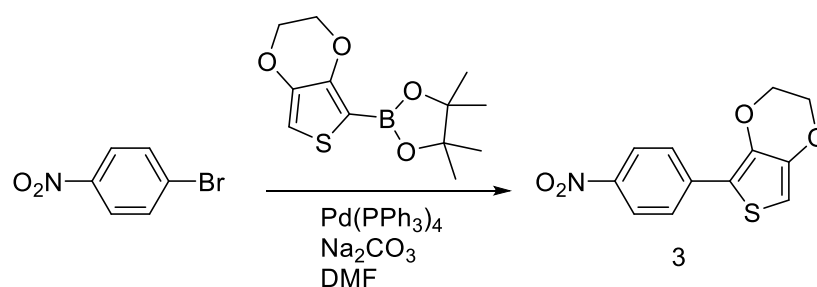


二口フラスコに 4-bromoaniline (10 g) を充填し、ギ酸を加えて 1M の溶液を調製した。混合液を 55°C まで昇温した。1 時間後に 3.7eq の無水酢酸を滴下し、そのあと室温まで冷却した。室温で 2 時間攪拌後、水を加えて 0.3M まで薄めた。析出物をろ過して化合物 1a を得た。同様に 4-bromo-2-methylaniline を用いて化合物 1b を得た。

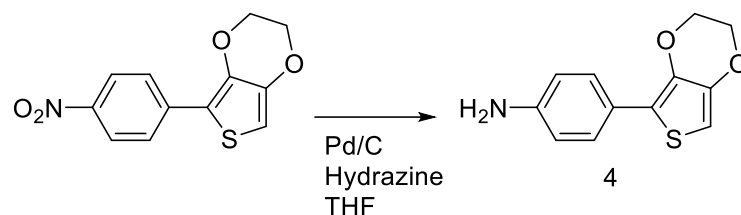


二口フラスコに化合物 1a と Tributyl(2-thienyl)tin をそれぞれ 13 mmol 充填しトルエン 30mL に溶解した。ここに 2.5 mol% の Pd(PPh₃)₄ を加えて還流した。反応進行を TLC で確認後、tetra-butylammonium bromide を 13 mmol 加え、室温で 1 時間攪拌を続けた。ジクロロメタンで希釈し他溶液はシリカに吸着させて酢酸エチルで溶出した。溶媒をエバポレーターで除去し、化合物 2a を得た。同様に化合物 1b を用いて化合物 2b を得た。

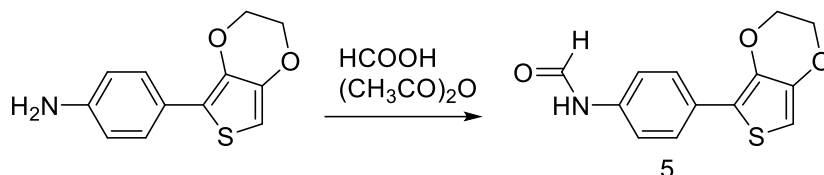
4.3.3.2 EDOT 末端のフェニルイソシアニドモノマー前駆体の合成



二口フラスコに 1-bromo-4-nitrobenzene (5.2 mmol)、2-(2,3-Dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (5.2 mmol)、Na₂CO₃ (15.6 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (5%) を充填し 110°C で 2 日間攪拌した。TLC で反応の進行を確認後、反応溶液をエバポレーターで除去して化合物 3 を得た。

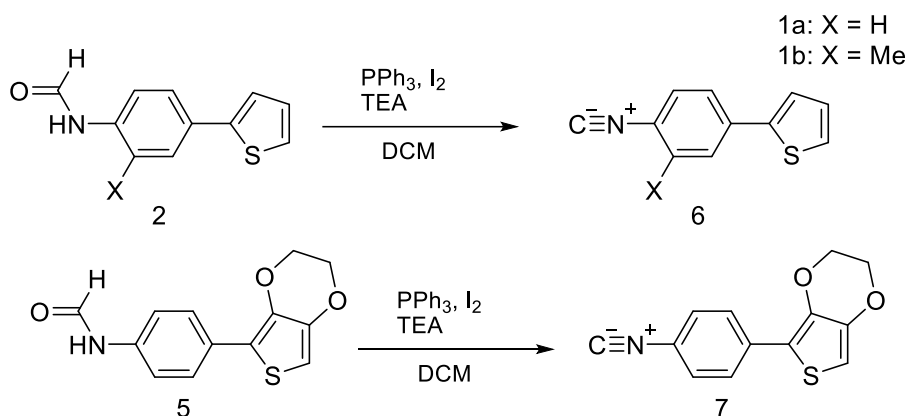


その大きな丸底フラスコに化合物 3 (42 mg)、THF (4 mL) を充填した後、Pd/C (10%) を 91 mg 静かに加えた。攪拌を激しくしながらヒドラジン 1 mL を滴下し 60°C で 4 時間攪拌したジクロロメタンとヘキサンの混合溶媒中で再結晶を行い、化合物 4 を得た。



二口フラスコに 0.66 mmol の化合物 4 を充填し THF を 2 mL 加えて溶解した。別のシュレンク管にギ酸 (4.4eq) と無水酢酸 (4.0eq) を 55°C で 2 時間混合し室温まで冷却した。これを THF 溶液に 0°C で滴下した。24 時間攪拌後、溶媒をエバポレーターで除去しジクロロメタンに溶かした有機層を水で繰り返し洗浄した。MgSO₄ で有機層を脱水し、ろ液をエバポレーターで除去し化合物 5 を得た。

4.3.4 フェニルイソシアニドモノマーの合成



オーブン乾燥したフラスコに、ホルミル化した化合物 2a、ヨウ素 (I₂) (1eq)、およびジクロロメタン (15 mL) を投入した。溶解後トリフェニルフォフィン (1eq) を添加した。次にトリエチルアミン (3eq) を反応混合物に室温で滴下添加し、2 時間反応を続けた。反応後、溶液をジクロロメタンで希釈し、Na₂S₂O₃ aq で洗浄し、Na₂SO₄ 上で乾燥させた。粗生成物をカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル=4/1 (v/v)) および真空乾燥により精製して、目的のアリールイソシアニドモノマー 6a を得た¹⁸。同様に化合物 2b から化合物 6b を、化合物 5 から化合物 7 を得た。

4.3.5 コレステリック液晶における重合システムの準備

はじめにコレステリック液晶媒体を調製するために(S)-BN または(R)-BN を 1 mL の 5CB 中に 1wt% になるように溶解させた。それぞれから(S)-CLC または(R)-CLC を得た。続いてフェニルイソ

シアニドモノマー (0.1 mmol) を、コレステリック液晶媒体 (0.9 mL) を含むバイアルにスターラーチップとともに加え、混合物を等方性状態に加熱してモノマーをコレステリック液晶に溶解させた (Figure 2)。触媒 (*o*-tol(dppe)NiCl) を一定の割合でコレステリック液晶媒体の入った別のバイアル (0.1 mL) に加え、混合物を穏やかに加熱した。液晶溶媒を室温まで冷却すると、コレステリック液晶相が現れた。コレステリック液晶相の特徴である、目視での選択反射と偏光光学顕微鏡観察での指紋のテクスチャーにより、コレステリック液晶相を確認した。重合を開始するために、コレステリック液晶中の触媒溶液をコレステリック液晶中のモノマー溶液に添加した。攪拌によるせん断応力に対して反応媒体の液晶秩序を維持するために、攪拌速度は $72 \pm 1 \text{rpm}$ で一定に保ったステージを用いた。重合は室温で1時間行った。反応終了後、 NaBH_4 を加えて反応をクエンチした。粗生成物をメタノールで再沈殿させ、アセトンで洗浄し、その後遠心分離と濾過により精製した。

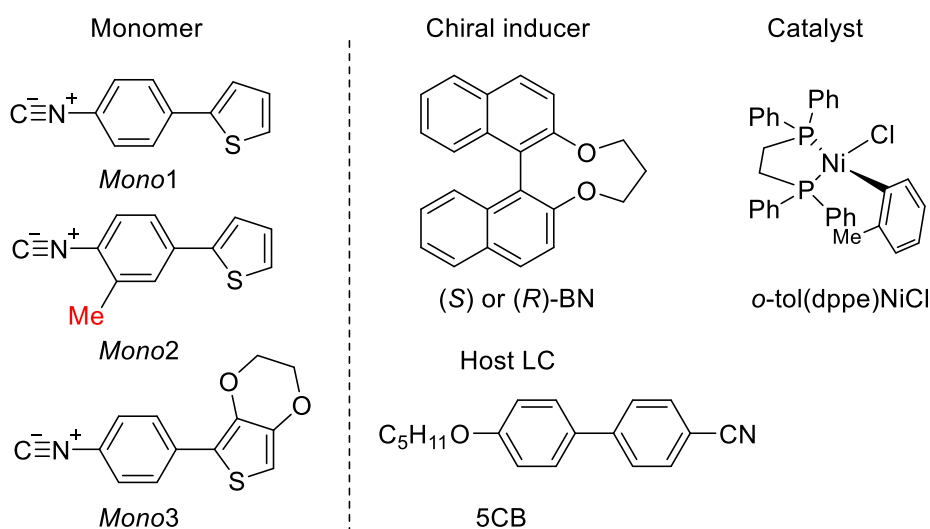


Figure 2. 重合に用いた試薬と役割

4.4 結果および考察

4.4.1 重合結果

重合条件と得られた高分子の分子量を Table 1 に示す。分子量と分布は、ポリスチレン標準液で校正したゲル浸透クロマトグラフィー分析によって推定した。本章では、コレステリック液晶での重合反応時間を1時間とし、得られた高分子を $\text{ThioPPI}_\text{H}-(R)\text{-CLC}$ 、 $\text{ThioPPI}_\text{H}-(S)\text{-CLC}$ 、 $\text{ThioPPI}_\text{Me}-(R)\text{-CLC}$ 、 $\text{ThioPPI}_\text{Me}-(S)\text{-CLC}$ 、 $\text{EDOTPPI}_\text{H}-(R)\text{-CLC}$ と略記した。Thio はチオフェン末端構造、EDOT は EDOT 末端構造、PPI はポリイソシアノイド主鎖、(R)または(S)は反応場に添加した(R)-BN または(S)-BN、Me は ベンゼン環上の置換基である。

重合には溶液中でのリビング重合触媒として利用された *o*-tol(dppe)NiCl を用いてリビング重合を試みたが、リビング重合は達成されなかった。また重合中の析出は起こらなかった。モノマーに十分な流動性を与えるアルキル鎖などが原因と考えられる。

Table 1. 重合結果

Polymer	Monomer	Solvent	Host LC	Dopant	Cat.	Yield (%)	M_n^a (kDa)	M_w/M_n^a
ThioPPI _H -(<i>R</i>)-CLC	<i>Mono1</i>	(<i>R</i>)-CLC	5CB	(<i>R</i>)-BN	Ni	86	22.2	1.66
ThioPPI _H -(<i>S</i>)-CLC	<i>Mono1</i>	(<i>S</i>)-CLC	5CB	(<i>S</i>)-BN	Ni	83	22.0	1.60
ThioPPI _{Me} -(<i>R</i>)-CLC	<i>Mono2</i>	(<i>R</i>)-CLC	5CB	(<i>R</i>)-BN	Ni	90	21.5	1.57
ThioPPI _{Me} -(<i>S</i>)-CLC	<i>Mono2</i>	(<i>S</i>)-CLC	5CB	(<i>S</i>)-BN	Ni	88	21.9	1.56
EDOTPPI _H -(<i>R</i>)-CLC	<i>Mono2</i>	(<i>R</i>)-CLC	5CB	(<i>R</i>)-BN	Ni	87	22.7	1.61

^a[Cat.]/[Monomer] = 1/100. Temperature: 25°C. Reaction time: 1 h. Ni: *o*-tol(dppe)NiCl

4.4.2 偏光光学顕微鏡法

合成した一連のポリフェニルイソシアニドの液晶性を調べるために橙色固体の高分子を THF に溶解させた濃厚溶液を調製した。これを偏光光学顕微鏡で観察した結果、柔軟なアルキル鎖などを構造に含まないポリフェニルイソシアニドからは明確な液晶性を示す画像は得られなかった (**Figure 3**)。すなわち液晶性を示さないポリフェニルイソシアニドが合成された。これらは溶媒蒸気による凝集は起こらず、固化した状態であったため磁場配向実験を行えないことが分かった。

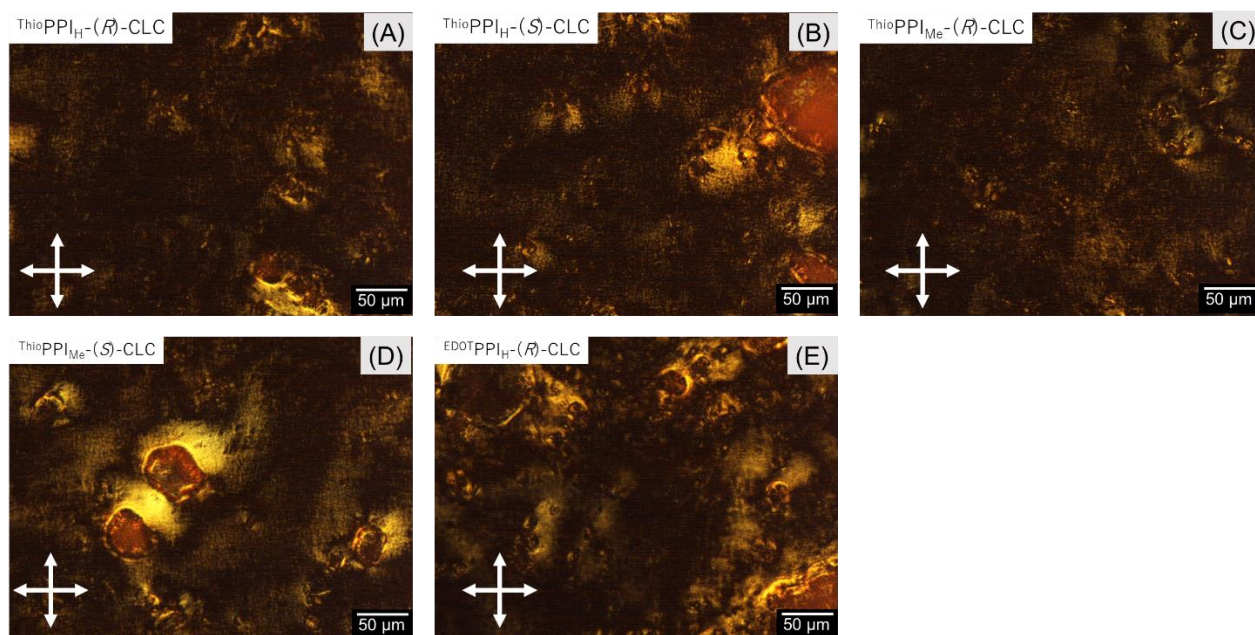


Figure 3. 偏光光学顕微鏡によるポリフェニルイソシアニドの観察

4.4.3 紫外可視吸収スペクトルと円偏光二色性スペクトル

Figure 4 に ThioPPI_H-(*R*)-CLC、ThioPPI_H-(*S*)-CLC、ThioPPI_{Me}-(*R*)-CLC、ThioPPI_{Me}-(*S*)-CLC、EDOTPPI_H-(*R*)-CLC の THF 溶液の光学測定結果を示す。グラフ上部は円二色性スペクトルを表し 0.2 mg/mL の溶液を用いて測定した。グラフ下部は光吸収スペクトルを表し 0.02 mg/mL の溶液を用いて測定した。

短波長側では、すべてのポリフェニルイソシアニドに共通する構造であるフェニル基の吸収が観測された。 $\text{ThioPPI}_H\text{(R)-CLC}$ 、 $\text{ThioPPI}_H\text{(S)-CLC}$ 、 $\text{ThioPPI}_{Me}\text{(R)-CLC}$ 、 $\text{ThioPPI}_{Me}\text{(S)-CLC}$ では 286 nm (**Figure 4A**、**4B**)、 $\text{EDOTPPI}_H\text{(R)-CLC}$ では 292 nm にシグナルが現れた (**Figure 4C**)。また、イミノ基の吸収帯すなわち高分子鎖付近の吸収が $\text{ThioPPI}_H\text{(R)-CLC}$ 、 $\text{ThioPPI}_H\text{(S)-CLC}$ 、 $\text{ThioPPI}_{Me}\text{(R)-CLC}$ 、 $\text{ThioPPI}_{Me}\text{(S)-CLC}$ では 386 nm (**Figure 4A**、**4B**)、 $\text{EDOTPPI}_H\text{(R)-CLC}$ では 400 nm に確認された (**Figure 4C**)。ミラーイメージの Cotton 効果の結果から片手らせんの誘起が確認された。 (R)-CLC 中での重合は右手らせんを、 (S)-CLC 中での重合は左手らせんを誘起したことが分かった。

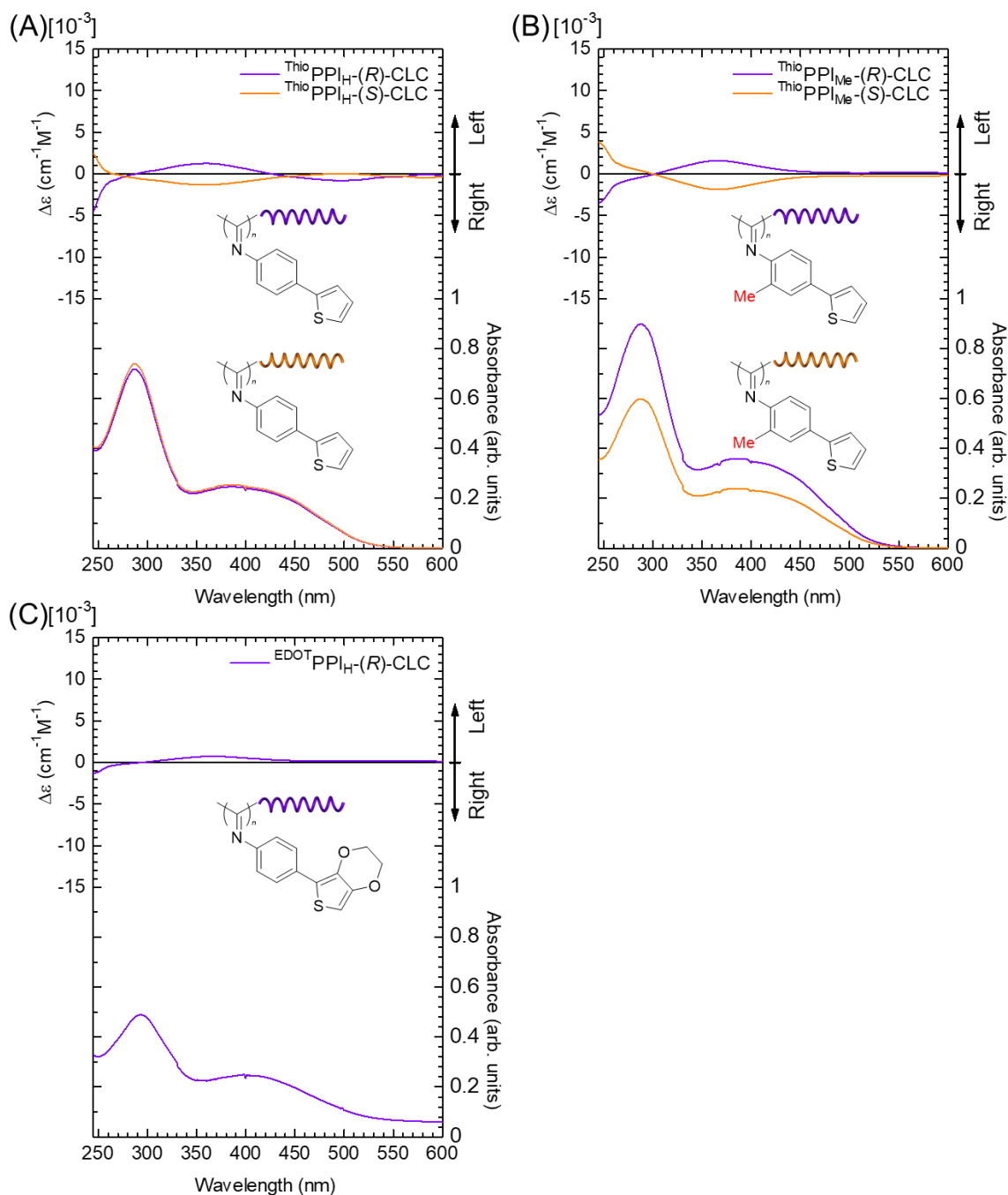


Figure 4. $\text{ThioPPI}_H\text{(R)-CLC}$ 、 $\text{ThioPPI}_H\text{(S)-CLC}$ 、 $\text{ThioPPI}_{Me}\text{(R)-CLC}$ 、 $\text{ThioPPI}_{Me}\text{(S)-CLC}$ 、 $\text{EDOTPPI}_H\text{(R)-CLC}$ の円偏光二色性スペクトル

4.4.4 電解重合法による高分子膜の調製

合成したポリフェニルイソシアニドは液晶に不溶であり、自身も液晶性を示さない。電解重合の溶媒として液晶を用いて液晶電解不斉重合法を期待していたがこれらの理由により THF 溶液中での重合を試みた。はじめに $\text{ThioPPI}_H\text{(R)-CLC}$ 、 $\text{ThioPPI}_{\text{Me}}\text{(R)-CLC}$ 、 $\text{EDOTPPI}_H\text{(R)-CLC}$ を各 1mg 用いて THF 溶液 (0.2 mg/mL) を調製しそれぞれに対し TBAP を 0.1 等量加えた。これを電解液として 2 枚の ITO ガラスとスペーサーで作製したサンドイッチセルに注入した。THF 溶媒の蒸発を防ぐため 4V の電圧を 5 分間印加した。驚くべきことに、この実験で $\text{ThioPPI}_H\text{(R)-CLC}$ 、 $\text{ThioPPI}_{\text{Me}}\text{(R)-CLC}$ の成膜を確認した。ただし、 $\text{ThioPPI}_H\text{(R)-CLC}$ は $\text{ThioPPI}_{\text{Me}}\text{(R)-CLC}$ よりもはるかに薄くその後の解析には不向きであった。そして $\text{EDOTPPI}_H\text{(R)-CLC}$ は成膜しないことを確認した。Figure 5 は $\text{ThioPPI}_{\text{Me}}\text{(R)-CLC}$ の電解重合膜を示す。

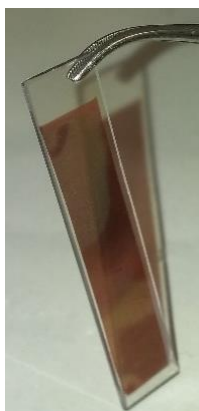


Figure 5. $\text{ThioPPI}_{\text{Me}}\text{(R)-CLC}$ の電解重合膜

今回の実験で唯一得られた $\text{ThioPPI}_{\text{Me}}\text{(R)-CLC}$ の電解重合膜は ITO ガラス上に弱く成膜していた。すなわち重合後のヘキサン洗浄においてはがれやすく、THF に容易に溶けてしまう。注意深くヘキサン洗浄した高分子膜は電解質として加えた TBAP を含まない。ポリフェニルイソシアニドの磁場配向膜は得られなかったが、THF 溶液中での電解重合により ITO ガラス上に成膜した $\text{ThioPPI}_{\text{Me}}\text{(R)-CLC}$ 電解重合膜が調製できた。

4.4.5 放射光 X 線回折実験

$\text{ThioPPI}_{\text{Me}}\text{(R)-CLC}$ 電解重合の放射光 X 線回折実験を行うと、Figure 6A のようにガラスの吸収に加えてわずかにシグナルが現れた。画像からは弱い環状の画像が確認された。コントラスト比を調製した画像を Figure 6B に示す。Bragg の式より繰り返し距離は 5.03 Å と見積もられた (Figure 6C)。ポリフェニルイソシアニドのらせん主鎖の凝集とは異なり、電解重合によって共役構造が共有結合でつながるため、このような繰り返し距離が現れたと考察した。または、らせん内部の微細構造の可能性もあるが、電解重合によりらせん構造が保持されているか、あるいはらせん構造が解除されているかが定かではないため、可能性の提示にとどまる。この課題を解決するためには CD スペクトルの結果が有効であると推測しているが、実際の測定では ITO ガラス上の電解重合膜が非常に薄いため、十分なシグナルが得られていない。

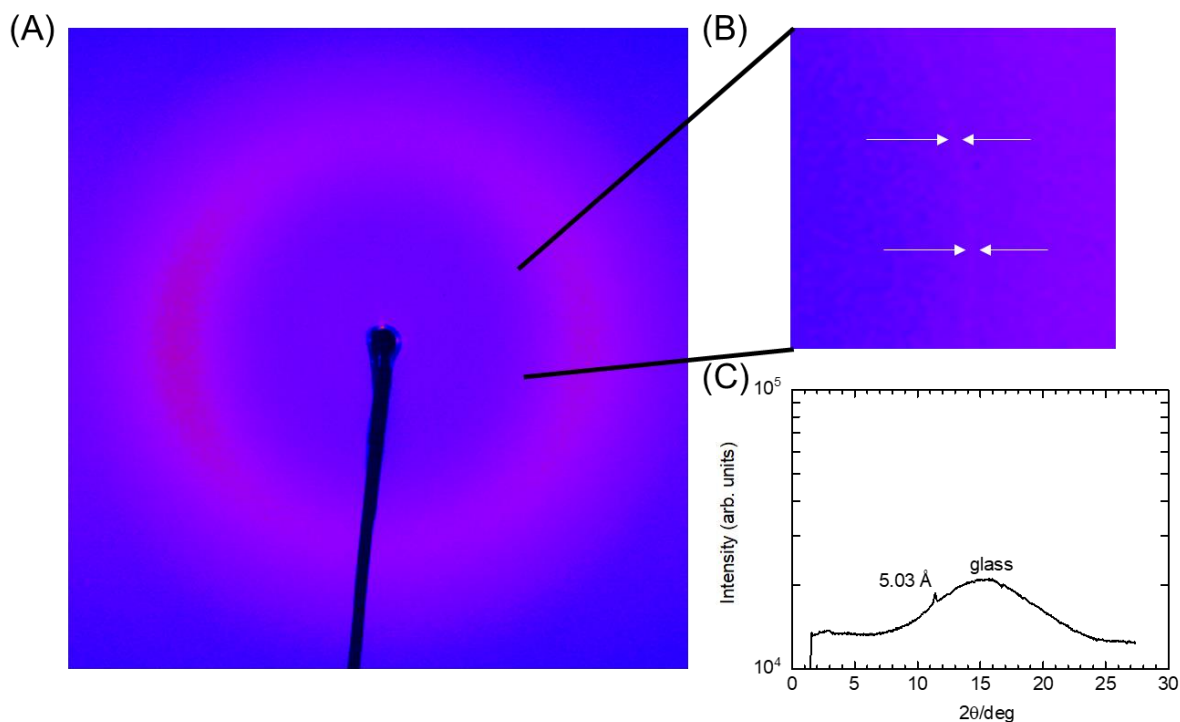


Figure 6. ThioPPI_{Mc}-(R)-CLC の電解重合膜の放射光 X 線回折の結果 ($\lambda=0.9957 \text{ \AA}$)

4.4.6 ポリフェニルイソシアニドの 3 次元導電性ネットワーク構造

ポリフェニルイソシアニドのらせん構造が保持されている場合、剛直な棒状分子が共役構造を介してつながっている可能性がある。その場合らせん主鎖を中心とした凝集体の構造の候補として、放射光 X 線回折の結果から **Figure 7A** のようなランダムな凝集体が予想される。そして隣接するらせん構造をつなぐ共役構造は 3 次元的に存在するため、ポリフェニルイソシアニドの 3 次元導電性ネットワーク構造の調製法が本研究の実験結果より示唆された。

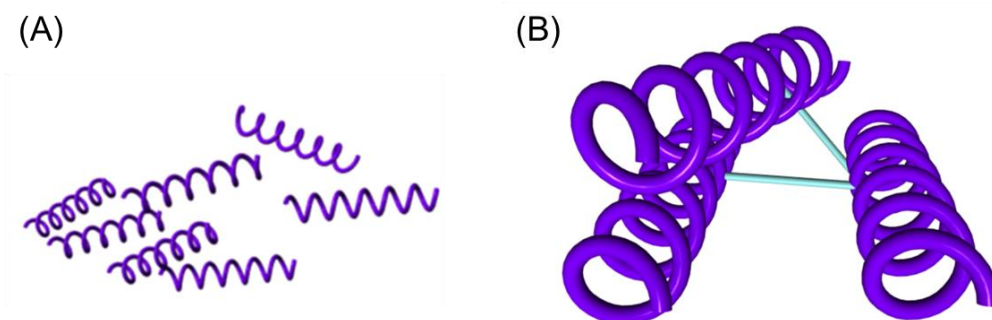


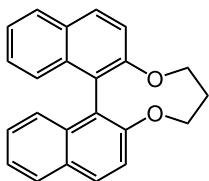
Figure 7. らせん高分子のランダム凝集体 (A) と 3 次元導電性ネットワーク構造 (B、共役構造を青色で示した) のイメージ図

4.5 結論

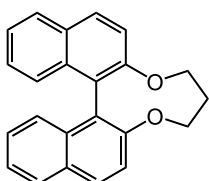
本章では側鎖にチオフェン環を導入したポリフェニルイソシアニドをコレステリック液晶中で合成し、光学活性を有することを示した。さらに THF 溶液中での電解重合によりポリフェニルイソシアニドの電解重合膜をはじめて調製した。放射光 X 線回折の結果からその微細な繰り返し

構造を確認した。非常に薄膜であることと弱い成膜性であることなどの課題を解決することでポリフェニルイソシアニドの導電性材料としての応用が期待される。

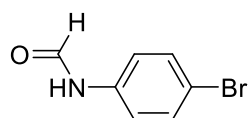
4.6. 化合物の評価



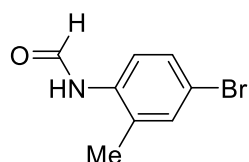
(*R*)-BN: white powder (2.68 g, 55%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 7.94 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 7.87 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 7.44 (d, 2H, $J = 9.2$ Hz), 7.37–7.33 (m, 2H), 7.26–7.21 (m, 4H), 4.41–4.28 (m, 4H), 1.97–1.92 (m, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 154.62, 133.41, 130.39, 129.58, 128.08, 126.30, 126.15, 124.21, 123.87, 119.18, 71.92, 30.68.



(*S*)-BN: white powder (2.92 g, 60%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 7.95 (d, 2H, $J = 9.2$ Hz), 7.88 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.46 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz), 7.38–7.34 (m, 2H), 7.27–7.21 (m, 4H), 4.42–4.30 (m, 4H), 1.98–1.93 (m, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 154.65, 133.42, 130.41, 129.61, 128.11, 126.33, 126.18, 124.23, 123.88, 119.21, 71.93, 30.66.

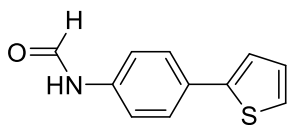


N-(4-bromophenyl)formamide (1a): white powder (94%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 8.65 (d, $J = 11.2$ Hz, 1H), 8.38 (s, 1.47H), 8.057 (br, 0.86H), 7.47 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.44 (s, 6H), 6.99–6.95 (m, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 162.06, 158.74, 135.79, 132.78, 132.07, 121.42, 120.32, 118.26, 117.46.

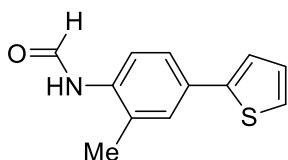


N-(4-bromo-2-methylphenyl)formamide (1b): white powder (92%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 8.49 (d, $J = 11.2$ Hz, 0.27H), 8.43 (s, 0.25H), 7.82 (d, $J = 8.4$ Hz, 0.26H), 7.67 (d, $J = 8.4$ Hz, 0.2H), 7.59 (br, 0.22H), 7.38 (s, 0.28H), 7.32 (d, $J = 7.6$ Hz, 1.19H), 7.01 (d, $J = 8.4$ Hz, 0.36H), 2.27–2.20 (m, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 162.60, 158.81, 133.98, 133.20, 133.09, 131.63, 130.33, 130.10, 129.81,

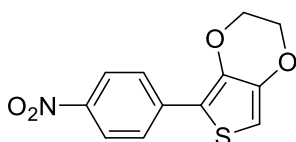
129.69, 124.74, 124.24, 121.91, 119.04, 17.53.



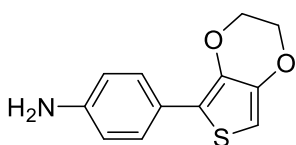
N-(4-(thiophen-2-yl)phenyl)formamide (2a): white powder (70%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 10.29 (s, 1.4H), 8.83 (d, $J = 11.2$ Hz, 0.28H), 8.28 (s, 1H), 7.64–7.58 (m, 5H), 7.49–7.48 (m, 1.5H), 7.43–7.42 (m, 1.5H), 7.23 (d, $J = 8.8$ Hz, 0.6H), 7.12–7.09 (m, 1.4H) ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 162.35, 159.55, 143.05, 137.62, 126.11, 128.40, 126.44, 125.91, 125.75, 125.03, 123.00, 119.54, 119.28, 117.80.



N-(2-methyl-4-(thiophen-2-yl)phenyl)formamide (2b): white solid (56%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 8.49 (d, $J = 10.8$ Hz, 0.3H), 8.38 (s, 0.2H), 7.89 (d, $J = 8.8$ Hz, 0.2H), 7.74 (d, $J = 8.4$ Hz, 0.2H), 7.39–7.34 (m, 2H), 7.20–7.16 (m, 2H), 7.07 (d, $J = 8.0$ Hz, 0.6H), 7.01–6.97 (m, 1H), 2.25 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 162.55, 158.89, 128.66, 128.06, 127.97, 124.93, 124.64, 124.38, 124.34, 123.11, 123.06, 122.92, 120.67, 17.56

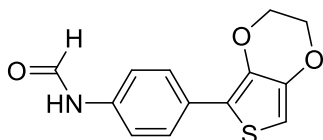


5-(4-nitrophenyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine (3): brown solid (34%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 8.19 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.84 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 6.46 (s, 1H), 4.47–4.19 (m, 2H+2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 145.38, 142.43, 139.74, 125.63, 124.03, 100.95, 64.98, 64.26

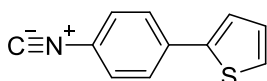


4-(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)aniline (4): white solid (61%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 7.49 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.67 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 6.18 (s, 1H), 4.27–4.21 (m, 2H+2H), 3.69 (br, 2H).

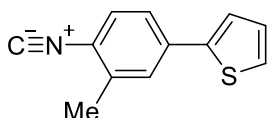
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 145.13, 144.85, 142.07, 136.60, 127.28, 127.15, 123.67, 117.99, 115.10, 95.62, 64.63, 64.49



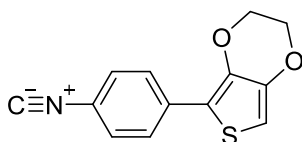
N-(4-(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)phenyl)formamide (5): white solid (66%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 0.86 (d, $J = 11.8$ Hz, 0.47H), 8.37 (s, 0.49H), 7.90 (d, $J = 11.2$ Hz, 0.45H), 7.68 (t, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.53 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.06 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 6.28 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 4.32–4.22 (m, 2H+2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 165.12, 158.69, 142.20, 137.96, 135.12, 134.69, 130.49, 129.83, 127.20, 126.58, 119.93, 118.94, 116.25, 97.62, 97.36, 64.77, 64.72, 64.49.



2-(4-isocyanophenyl)thiophene (6a): yellow solid (87%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 7.77 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.65–7.63 (m, 2H), 7.60 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.18–7.16 (m, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 164.61, 141.32, 135.00, 128.79, 127.27, 127.13, 126.34, 125.37



2-(4-isocyano-3-methylphenyl)thiophene (6b): yellow solid (76%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 7.88–7.70 (m, 1H), 7.69–7.68 (m, 1H), 7.66–7.64 (m, 1H), 7.62–7.60 (m, 1H), 7.44–7.41 (m, 1H), 7.18–7.16 (m, 1H), 2.31 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 164.70, 140.23, 135.29, 134.74, 128.55, 127.18, 127.16, 127.03, 125.31, 17.3



5-(4-isocyanophenyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine (7): yellow solid (50%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 7.72 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.33 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.36 (s, 1H), 4.33–4.24 (m, 2H+2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ from TMS): δ 164.06, 142.27, 139.24, 134.42, 126.54, 126.34, 115.51, 99.17, 64.84, 64.32.

4.7 参考文献

- (1) Kajitani, T.; Okoshi, K.; Sakurai, S.; Kumaki, J.; Yashima, E. Helix–Sense Controlled Polymerization of a Single Phenyl Isocyanide Enantiomer Leading to Diastereomeric Helical Polyisocyanides with Opposite Helix–Sense and Cholesteric Liquid Crystals with Opposite Twist–Sense. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (3), 708–709. <https://doi.org/10.1021/ja0576536>.
- (2) Wang, Q.; Liu, Y. Q.; Gao, R. T.; Wu, Z. Q. Selective Synthesis of Helical Polymers. *J. Polym. Sci.* **2022**.
- (3) Kamer, P. C. J.; Nolte, R. J. M.; Drenth, Wiendelt. Screw Sense Selective Polymerization of Achiral Isocyanides Catalyzed by Optically Active Nickel(II) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (20), 6818–6825. <https://doi.org/10.1021/ja00228a035>.
- (4) Ishikawa, M.; Maeda, K.; Yashima, E. Macromolecular Chirality Induction on Optically Inactive Poly(4-Carboxyphenyl Isocyanide) with Chiral Amines: A Dynamic Conformational Transition of Poly(Phenyl Isocyanide) Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (25), 7448–7458. <https://doi.org/10.1021/ja0259537>.
- (5) Courty, S.; Tajbakhsh, A. R.; Terentjev, E. M. Stereo–Selective Swelling of Imprinted Cholesteric Networks. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91* (8), 085503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.085503>.
- (6) Liu, W. B.; Gao, R. T.; Zhou, L.; Liu, N.; Chen, Z.; Wu, Z. Q. Combination of Vancomycin and Guanidinium Functionalized Helical Polymers for Synergistic Antibacterial Activity and Biofilm Ablation. *Chem. Sci.* **2022**, *13* (35), 10375–10382. <https://doi.org/10.1039/D2SC03419K>.
- (7) Wang, C.; Xu, L.; Zhou, L.; Liu, N.; Wu, Z. Q. Asymmetric Living Supramolecular Polymerization: Precise Fabrication of One–Handed Helical Supramolecular Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61* (33), e202207028. <https://doi.org/10.1002/anie.202207028>.
- (8) Gao, B. R.; Wu, Y. J.; Xu, L.; Zou, H.; Zhou, L.; Liu, N.; Wu, Z. Q. Synthesis of Optically Active Helical Polycarbenes through Helix–Sense–Selective Polymerization Strategy and Their Application in Chiral Separation. *ACS Macro Lett.* **2022**, *11* (6), 785–791. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.2c00212>.
- (9) Song, X.; Li, Y. X.; Zhou, L.; Liu, N.; Wu, Z. Q. Controlled Synthesis of One–Handed Helical Polymers Carrying Achiral Organoiodine Pendants for Enantioselective Synthesis of Quaternary All–Carbon Stereogenic Centers. *Macromolecules* **2022**, *55* (11), 4441–4449. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c00810>.
- (10) Xu, L.; Gao, B. R.; Xu, X. H.; Zhou, L.; Liu, N.; Wu, Z. Q. Controlled Synthesis of Cyclic–Helical Polymers with Circularly Polarized Luminescence. *Angew. Chem.* **2022**, *134* (28), e202204966. <https://doi.org/10.1002/ange.202204966>.
- (11) Padinger, F.; Rittberger, R. s.; Sariciftci, N. s. Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13* (1), 85–88. <https://doi.org/10.1002/adfm.200390011>.
- (12) Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. High–Efficiency Solution Processable Polymer Photovoltaic Cells by Self–Organization of Polymer Blends. *Nat. Mater.* **2005**, *4* (11), 864–868. <https://doi.org/10.1038/nmat1500>.

- (13) Wu, Z. Q.; Ono, R. J.; Chen, Z.; Bielawski, C. W. Synthesis of Poly(3-Alkylthiophene)-Block-Poly(Arylisocyanide): Two Sequential, Mechanistically Distinct Polymerizations Using a Single Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (40), 14000–14001. <https://doi.org/10.1021/ja106999q>.
- (14) Hayashi, H.; Iseki, T.; Nimori, S.; Goto, H. Vapour-Induced Liquid Crystallinity and Self-Recovery Mechanochromism of Helical Block Copolymer. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 3948. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03948-7>.
- (15) Lee, J.; Shin, S.; Choi, T. L. Fast Living Polymerization of Challenging Aryl Isocyanides Using an Air-Stable Bisphosphine-Chelated Nickel(II) Initiator. *Macromolecules* **2018**, *51* (19), 7800–7806. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01090>.
- (16) Standley, E. A.; Smith, S. J.; Müller, P.; Jamison, T. F. A Broadly Applicable Strategy for Entry into Homogeneous Nickel(0) Catalysts from Air-Stable Nickel(II) Complexes. *Organometallics* **2014**, *33* (8), 2012–2018. <https://doi.org/10.1021/om500156q>.
- (17) van Es, J. J. G. S.; Biemans, H. A. M.; Meijer, E. W. Synthesis and Characterization of Optically Active Cyclic 6,6'-Dinitro-1,1'-Binaphthyl-2,2'-Diethers. *Tetrahedron Asymmetry* **1997**, *8* (11), 1825–1831. [https://doi.org/10.1016/S0957-4166\(97\)00185-7](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(97)00185-7).
- (18) Wang, X.; Wang, Q.-G.; Luo, Q.-L. Synthesis of Isonitriles from N-Substituted Formamides Using Triphenylphosphine and Iodine. *Synthesis* **2015**, *47* (1), 49–54. <https://doi.org/10.1055/s-0034-1379111>.

第5章

総括

本博士論文では全体を通してコレステリック液晶を重合溶媒とした光学活性高分子の合成を行い光学特性の評価を中心に行った。

第1章ではコレステリック液晶中での液晶電解不斉重合法により光学活性 poly(*bis*EDOT) (EDOT: 3,4-ethylenedioxythiophene) を合成した。重合に用いた 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) は電解重合の支持塩として機能し、重合後の poly(*bis*EDOT)と電荷移動錯体 (CT 錯体) を形成したことが示唆された。光学活性高分子と低分子電子受容体からなるはじめての液晶中重合は CT 錯体液晶電解重合法として報告した。

第2章ではコレステリック液晶中での液晶溶媒不斉重合法により直鎖アルキル基を側鎖に有するアキラルなフェニルイソシアニドモノマーを、リビング重合触媒を用いて重合した。ポリフェニルイソシアニドの液晶中リビング重合法による合成は本論文が初めての方向となる。また、ポリフェニルイソシアニドの液晶性を応用した磁場配向膜の作製に成功した。合成後の高分子を配向できるという点で本論文の成果は液晶性を示す高分子を対象に適応範囲を拡大できる可能性が示された。

第3章では分岐アルキル鎖を側鎖に有するキラルなフェニルイソシアニドモノマーを、重合時のコレステリック液晶誘導用のキラルインデューサーとして用いた。これにより液晶場をモノマーのキラリティーに応じたコレステリック液晶相へと自己誘導し、次いで重合が進行した。自己誘導されたキラル液晶場は片手らせん構造のポリフェニルイソシアニドの環境を提供した。

分岐アルキル鎖を有するフェニルイソシアニドはキラルインデューサーとして機能し、コレステリック液晶相を整えることができる。そのため液晶への親和性が高く、ポリフェニルイソシアニドも液晶性を示した。磁場配向実験では首尾よく配向膜が調製できることが分かった。第2章および第3章で調製されたポリフェニルイソシアニドの磁場配向膜は放射光 X 線回折実験により、らせん主鎖の異方的な凝集に由来する繰り返し構造を有することが示された。

第4章ではポリフェニルイソシアニドの導電性材料を目指した、電解重合膜の作製に取り組んだ。ポリフェニルイソシアニドの側鎖の共役構造に注目し有機溶媒中での電解重合により成膜したポリフェニルイソシアニドを作製できることが分かった。剛直ならせん構造を有する高分子を含む導電性材料としての機能が期待される。

謝辞

後藤博正准教授は私の指導教員として日々熱心にご指導くださいました。そして研究に取り組む真摯な姿勢、専門性の高い技術を学ばせていただきました。また、国内外の研究機関における研修および国内外の学会における発表の機会を頻繁に与えてくださいました。後藤研究室での研鑽の6年間は何ものにも代え難いものであり、大きく成長させていただきました。心より感謝いたします。

木島正志教授、小林正美准教授、大石基准教授は私の博士論文審査で副査をご担当くださいました。心より感謝いたします。

物質・材料研究機構の二森茂樹様は無冷媒超電導マグネットを用いた強磁場での実験を許可くださいました。これにより磁場配向における研究成果を得ることができました。心より感謝いたします。

高エネルギー加速器研究機構の熊井玲児様、佐賀山基様、奥山大輔様は放射光 X 線回折測定において技術的な補助をしてくださいました。心より感謝いたします。

I am grateful to Dr. Kiebooms for the many advices in the summer research program.

後藤研究室の皆様は個性にあふれ、刺激的な日々は私の研究のモチベーションとなりました。特に林宏紀さんはポリフェニルイソシアニドプロジェクトで手厚くサポートしていただきました。心より感謝いたします。そして研究室で出会った、王傲寒さん、秦志勇さん、工藤友紀さん、沈皓月さん、菊池亮介さん、山辺康平さん、江口直人さん、伊藤露杏さん、大瀧雅士さん、廣川翔大さん、駒場京花さん、大高生さん、谷津晃子さん、宮下椋さん、市川真衣さん、越川裕介さん、喜多透さん、柳田一樹さん、竹林祐太さん、四家豊加さん、山口勝人さんに心より感謝いたします。

オープンファシリティ推進機構分析部門の先生方は装置の利用法やデータ処理の方法を教えてくださいました。心より感謝いたします。

本研究は、JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム JPMJSP2124 の支援を受けたものです。

最後に私の学生生活をいつも応援してくれた家族に心より感謝いたします。