

光学活性ポリ(フェニルアセチレン)誘導体からなるポリマーブラシの溶媒依存的な構造変化

(金沢大理工¹・香川大創造工²・金沢大院自然³・金沢大 WPI-NanoLSI⁴) ○長谷川喜一¹・原光生²・西村達也³・前田勝浩^{3,4}

Solvent-dependent structural changes in optically active poly(phenylacetylene)-based polymer brushes (¹College of Science and Engineering, Kanazawa University, ²Faculty of Engineering and Design, Kagawa University, ³Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, ⁴Nano Life Science Institute (WPI-NanoLSI), Kanazawa University) ○ Kiichi Hasegawa,¹ Mitsuo Hara,² Tatsuya Nishimura,³ Katsuhiro Maeda^{3,4}

Poly(phenylacetylene) derivatives are one of the representative dynamic helical polymers, some of which have been reported to show reversible changes in helix sense and helical pitch in response to external stimuli. Yashima et al. reported that a poly(phenylacetylene) derivative (poly-1L) bearing an optically active alanine residue in the side chain exhibits solvent-dependent helix inversion of the polymer backbone triggered by the on/off of intramolecular hydrogen bonds between amide groups in the side chain¹⁾. Recently, we have found that poly-1L exhibits a temperature-dependent rapid change in CD and absorption spectra in toluene. In this study, we synthesized polymer brushes consisting of poly-1L on various solid substrates through the living polymerization of phenylacetylene derivatives developed by our group. The obtained polymer brushes adopted a *cis-transoidal* structure in acetone, while forming a *cis-cisoidal* structure stabilized by intramolecular hydrogen bonding between the amide groups in the side chains in toluene at room temperature. Furthermore, we confirmed solvent-dependent stretching and contraction of the helical pitch through various measurements.

Keywords : Helical polymer; Poly(phenylacetylene); Solvent-dependent; Helical pitch; Polymer brush

ポリ(フェニルアセチレン)誘導体は、代表的な動的らせん高分子の1つであり、外部刺激に応答して巻き方向やらせんピッチなどが変化する例が報告されている。八島らは、側鎖に光学活性なアラニン残基を有するポリ(フェニルアセチレン)誘導体(poly-1L)が、溶媒の極性に基づく側鎖のアミド基間の分子内水素結合の on/off によって、主鎖のらせんの巻き方向の反転現象を示すことを報告している¹⁾。

最近我々は、トルエン中において、poly-1L が CD や吸収スペクトルの急激な温度変化を示すことを新たに見出した。本研究では、我々が開発したフェニルアセチレン類のリビング重合法を用いて、各種固体基板上に poly-1L からなるポリマーブラシを合成した。得られたポリマーブラシは、室温付近において、アセトン中では *cis-transoidal* 構造を形成し、トルエン中では側鎖アミド基間の分子内水素結合により安定化された *cis-cisoidal* 構造を形成した。さらに、各種測定によって、溶媒の極性に依存してポリマー主鎖のらせんピッチが伸縮

する挙動を確認した。

1) E.Yashima et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8173-8176

