

## 人工高分子の不均一な折りたたみ構造を発見

～単調・均一な立体構造からより複雑で高次元な高次構造の制御へ～

### ポイント

- ・人工高分子が“ターン構造”と“らせん構造”を含む不均一な折りたたみ構造を形成。
- ・折りたたみ構造に基づく円偏光発光特性の増幅を実現。
- ・人工高分子に対し均一な立体構造のみならずタンパク質並みの複雑な高次構造を制御できる可能性。

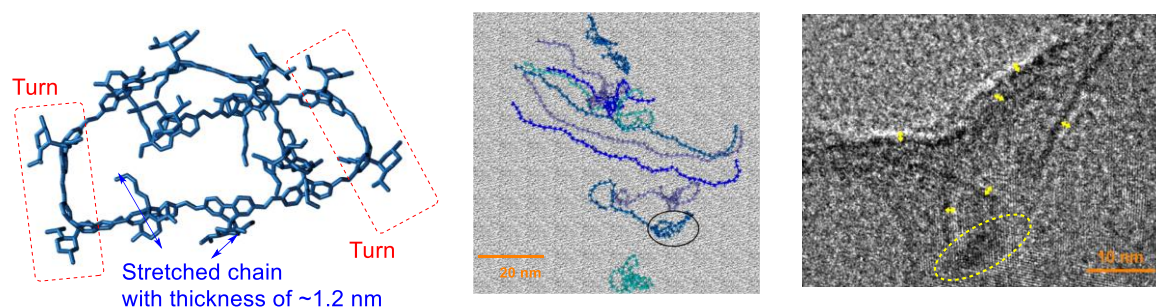
### 概要

北海道大学触媒科学研究所高分子機能科学研究部門の中野 環教授、同大学院総合化学院博士後期課程 ウ ペンフェイ氏、カタンザロ大学のアドリアナ ピエトロパウロ准教授、金沢大学の前田勝浩教授、芝浦工業大学の永 直文教授らの研究グループは、発光性材料として知られるポリフルオレンビニレン\*<sup>1</sup> 誘導体が、固体中で鎖が急角度で折れ曲がる“ターン構造\*<sup>2</sup>”と一方向にねじれた“らせん構造\*<sup>3</sup>”から成る不均一な折りたたみ構造を形成することを発見しました。

人工高分子の制御立体構造として一方向巻きのらせん構造が知られており、この構造に基づいて医薬品原料などのラセミ体\*<sup>4</sup> の不斉識別、円偏光発光\*<sup>5</sup> 等を含む実用的キラル機能が実現されていますが、従来は、均一で単調ならせん構築が制御の焦点でした。これに対して、らせん構造を含む天然高分子であるタンパク質は、らせんに加えてβ-構造、ターン構造等が精巧に組み合わされた不均一な折りたたみ構造を持っています。しかし、人工高分子には、複数の2次構造からなる折りたたみ構造制御の明確な例はありませんでした。

研究グループは、側鎖にキラルなメオメンチル基を有するポリフルオレンビニレン誘導体が、薄膜中および懸濁液中（いずれも固体中）で一方向にねじれた“らせん構造”が鋭く折れ曲がった“ターン構造”により連結された不均一折りたたみ構造を形成することを実験および理論化学的手法により明らかにしました。この成果は、人工高分子の高次構造研究を不均一で複雑な高次構造を目標としより高度な応用を目指すものへと発展させる端緒となり得るものです。

なお、本研究成果は、2022年8月12日（金）公開の *Angewandte Chemie International Edition* 誌にオンライン掲載されました。



ポリフルオレンビニレンの折りたたみ構造（左）、ガラス表面での構造シミュレーション（中）、透過型電子顕微鏡観察イメージ（右）

## 【背景】

高分子材料は私たちの生活を支える重要な物質であり、食品容器や繊維などに用いられる比較的汎用的なものから、より先端的で高度な機能を発現するものまで様々な高分子が作られています。高分子材料の物性・機能は原料である高分子鎖の立体構造に強く影響されます。このため、高分子合成化学の研究分野では高分子鎖の立体構造制御研究が盛んに行われており、特に一方向巻きの「らせん構造」が最も広く研究されています。これは、一方向巻きのらせん構造を有する人工高分子が、医薬品中間体などのラセミ体の分割、不斉触媒、円偏光発光等の実用的な機能を発現するためです。

他方、天然高分子であるタンパク質はらせん構造だけでなく $\beta$ -構造、ターン構造等が精巧に組み合わせられた複雑に制御された折りたたみ構造を持っています。これに対して、人工高分子に対してらせん以外の高次構造が制御された例は極めて少なく、また、複数の2次構造を組み合わせた複雑な折りたたみ構造制御の明確な例はありませんでした。

本研究では、発光性材料として知られるポリフルオレンビニレン誘導体が溶液中では一方向巻きのらせん構造のみを有するのに対し、固体薄膜中および懸濁液中では、鎖が急角度で折れ曲がる“ターン構造”と一方向にねじれた“らせん構造”から成る不均一な折りたたみ構造を形成することを発見しました。

## 【研究手法】

キラルな置換基であるネオメンチル基を導入したポリフルオレンビニレン誘導体を合成し、化学構造、分子量等の基礎的特性評価に加えて、高次構造研究の重要な手がかりとなる円偏光二色性(CD)スペクトルを溶液中、固体薄膜中および懸濁液中で測定しました。また、固体構造の詳細を調べるため透過型電子顕微鏡観察も行いました。さらに、分子動力学計算およびメタダイナミクスシミュレーションにより理論化学的にガラス基板表面で複数の鎖をモデリングして鎖構造を予測し、加えて、予測構造の理論スペクトル計算から構造詳細に関する知見を得ました。

## 【研究成果】

まず、CD スペクトル研究より、ネオメンチル基を導入したポリフルオレンビニレン誘導体は溶液中では一方向巻きのらせん構造を有し、らせんの偏り度合いは側鎖に導入したネオメンチル基の数にはほとんど依存しないことが示されました。次に、光学活性ポリフルオレンビニレン誘導体をガラス基板上で固体薄膜としたところ、溶液とは全く異なるパターンの溶液中より遥かに高い強度のCDスペクトルを示しました。加えて、固体の高分子は効率の高い円偏光発光特性も示します。

当初、これらはらせん高分子について既に知られているらせん状の束状の集合体(バンドル)の形成によるものと考えましたが、透過型電子顕微鏡(TEM)観察でもプローブ顕微鏡観察でもバンドルは見つからず、TEMでは真すぐに伸びたらせん状の鎖にくわえて折れ曲がり(ターン構造)と思われる像が確認されました。そこで、構造詳細を調べるためガラス基板上に10本の55量体モデルを載せたモデルについての理論化学計算を行ったところ、TEM像によく似た、らせん鎖が途中で急角度で折れ曲がったターン構造が再現しました。さらに、計算で得られたらせんとターンから成る折りたたみ構造に対して理論的にCDスペクトルおよび円偏光発光スペクトルを計算したところ、実験で得られたスペクトルとよく一致したことから、光学活性ポリフルオレンビニレン誘導体は溶液中では一方向巻きのらせん構造を、固体中ではターン構造とらせん構造からなる折りたたみ構造を形成することを結論しました。

## 【今後への期待】

ポリフルオレンビニレンがなぜ固体中でらせん構造の途中にターン構造が発生するのか、詳しいメカニズムはまだわかっておらず、また、折りたたみ構造の形成がどの程度の一般性を持つのか未だわかりません。これらの視点から、鎖の化学構造の変種を合成し、実験研究と理論研究を組み合わせた検討を続けています。

これまでの高分子の高次構造研究の対象は、ほぼ、らせん構造を目的とするものに限られており、さらに、らせんをできるだけ均一に単調に制御するために様々な手法が開発されており、研ぎ澄まされた均一らせんが合成されています。他方で、らせん以外の構造としては僅かにジグザグの折りたたみ構造、 $\pi$ スタック型構造等の例があるのみであり、複数の高次構造の組み合わせの例は報告されていませんでした。らせんより複雑な高次構造を人工高分子に対して制御することにより、これまでにない機能や物性が発現する可能性があり、本研究の成果は、人工高分子の高次構造研究の格段の発展の端緒となり得るものです。

## 論文情報

論文名 : Non-uniform Self-folding of Helical Poly(fluorenevinylene) Derivatives in the Solid State Leading to Amplified Circular Dichroism and Circularly Polarized Light Emission (らせん状ポリフルオレンビニレン誘導体の固体中での不均一折りたたみ構造の形成による円偏光二色性と円偏光発光特性の増幅)

著者名 Pengfei Wu<sup>1,2</sup>, Adriana Pietropaolo<sup>3</sup>, Mariagrazia Fortino<sup>3</sup>, Shuhei Shimoda<sup>1</sup>, Katsuhiro Maeda<sup>4</sup>, Tatsuya Nishimura<sup>4</sup>, Masayoshi Bando<sup>1,2</sup>, Naofumi Naga<sup>5</sup>, Tamaki Nakano<sup>1,2,6</sup>  
(<sup>1</sup>Institute for Catalysis, Hokkaido University,<sup>2</sup>Graduate School of Chemical Science and Engineering, Hokkaido University,<sup>3</sup>University of Catanzaro, <sup>4</sup>Kanazawa University, <sup>5</sup>Shibaura Institute of Technology, <sup>6</sup>Integrated Research Consortium on Chemical Sciences)

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

DOI 10.1002/anie.202210556

公表日 2022年8月12日(金)(オンライン公開)

## お問い合わせ先

北海道大学触媒科学研究所 教授 中野 環 (なかのたまき)

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

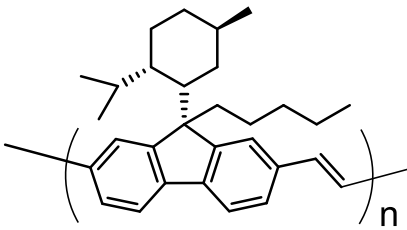
U R L <http://polymer.cat.hokudai.ac.jp/>

## 配信元

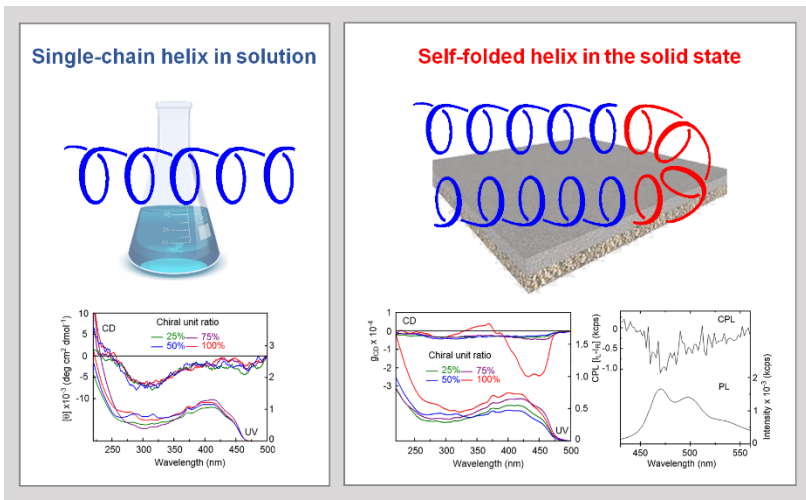
北海道大学社会共創部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

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

## 【参考図】



側鎖にネオメンチル基を導入した光学活性ポリフルオレンビニレン誘導体



光学活性ポリフルオレンビニレン誘導体の溶液中（左）および固体中での構造と特性（右）

## 【用語解説】

- \*1 ポリフルオレンビニレン … フルオレンとエチレン基が交互に繋がった発光性の導電性高分子。
- \*2 ターン構造 … タンパク質にみられる鎖の折れ曲がった部分。
- \*3 らせん構造 … 左右どちらか一方向に巻いたねじれ構造。らせん階段やコイル状の「ばね」等に見られる。
- \*4 ラセミ体 … 医薬品等は左右構造を有するものが多く、左右が一对一に混ざったものをラセミ体という。医薬品製造に当たっては、左右を別々に取り出して（分割して）、左右それぞれの構造と薬効の関係を明らかにすることが望ましいとされている。  
一方向に巻いたねじれ構造。らせん階段やコイル状の「ばね」等に見られる。
- \*5 円偏子発光 … 電場（磁場）の振動が円状に回って伝わる光。円偏子発光する LED はディスプレイのエネルギー消費抑制に役立つ。