



堺井 亮介

(旭川工業高等専門学校 物質化学工学科)

## 「比色分析への応用を指向した機能性共役高分子の開発」

共役高分子は高分子主鎖上に共役構造を有する高分子の総称であり、その主鎖共役系のために色調や蛍光特性を有するものが数多く知られている。特に、外部刺激に応答し、色調や蛍光特性を変化させることが可能な共役ポリマーは、化学センサーとしての応用が大変有望視されている。共役高分子を活用したセンサーは分子ワイヤー効果や協同効果などに基づく感度の向上など、低分子化合物由来の化学センサーにはない特徴を有している場合がある。従って、これらの利点を活かし、種々の分子認識部位（レセプター）が導入された共役高分子が実際に数多く開発されており、各種化学センサーとしての応用が検討されている。特に我々は、環境保全等の指標となるアニオンおよび産学問わず重要なキラル化合物に焦点を絞り、これまで研究に取り組んできた。以下に研究成果の概略を示す。

### 1. アニオンの比色検出

アニオン種は環境汚染の指標として用いられるなど様々な分野で重要な分析対象となっている。このため、アニオン種を迅速かつ簡便に検出する方法の開発が求められている。本研究では、アニオンレセプターを有する種々の共役高分子を合成しアニオンの比色検出に利用可能であるか評価した。

一例として、ウレア基を有するポリ(フェニルアセチレン) (**poly-1**)について述べる。目的とする **poly-1** は、ロジウム (I) 触媒を用いた重合により合成した。得られた **poly-1** の THF 溶液は、主鎖共役由来し、黄色溶液を与えた。**poly-1** の THF 溶液に塩化物イオン（テトラブチルアンモニウム塩として）を添加すると、その色調は赤色へと劇的に変化した（図 1）。紫外可視吸収（UV-vis）および円二色性（CD）スペクトル測定の結果から、この色調変化は側鎖ウレア基と塩化物イオンとの相互作用による主鎖共役系の伸長に基づくことが示唆された。さらに、塩化物イオン以外の様々なアニオンの添加に対しても、**poly-1** はアニオン種に依存した明瞭な色調変化を示した。従って、**poly-1** を用いることでアニオン種を目視により迅速かつ簡便に識別することが可能であ

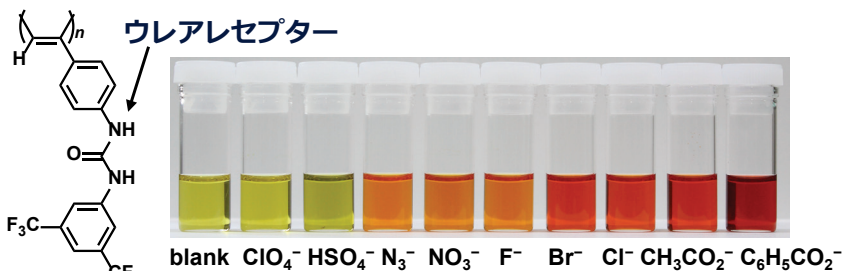


図 1. ウレアレセプターを有するポリ(フェニルアセチレン) (**poly-1**) を用いたアニオンの比色検出。

る。また、吸光度測定を行うことで定量分析に利用できることも実証した。なお、アニオン認識能はポリマーの分子設計に大きく依存した。すなわち、レセプター部位や側鎖構造を調節することで、任意のアニオン選択性の付与や感度の向上が実現できることを見出した。

## 2. キラリティーの比色認識

産学問わずキラル物質の重要性が増しつつあるのに伴い、迅速かつ簡便なキラル分析法の開発が強く求められている。そこで本研究では、キラル物質のキラリティーを異なる色で示すことが可能な共役高分子の開発を試みた。具体的には、前述のアニオン認識に関する知見を活かし、光学活性カルボキシレートの比色キラル分析の実現を目指した。以下に、側鎖に L-リシン由来のキラルレセプターを導入したポリ(フェニルアセチレン) (**poly-2**) について例示し紹介する。

**poly-2** の THF 溶液にキラルゲストとして D- および L-フェニルアラニン (Phe) のテトラブチルアンモニウム塩を加え、UV-vis スペクトル測定を行ったところ、ゲストのキラリティーに強く依存した吸収スペクトルの変化が観察された。すなわち、D-Phe を加えた場合の極大吸収波長は 529 nm、L-Phe では 499 nm であり、その差は 30 nm に及んだ。また、この吸収波長の差に由来し、D-Phe を加えた場合 **poly-2** は赤紫色を示すのに対し、L-Phe の存在下では赤色を呈した (図 2)。なお、この色調の差は肉眼でもはっきりと認識することが可能である。さらに、**poly-2** の CD スペクトルや NMR 測定などから、**poly-2** の主鎖構造やキラルレセプターの配列制御がこのキラル認識にとって重要な役割を担っていることが明らかとなった。

**poly-2** は、フェニルアラニンのみならず様々な光学活性カルボン酸誘導体に対しても、同様のキラリティーに依存した色調変化を示した。従って、**poly-2** を用いることで色調の差異によりキラリティーを簡便に識別可能であることがわかった。

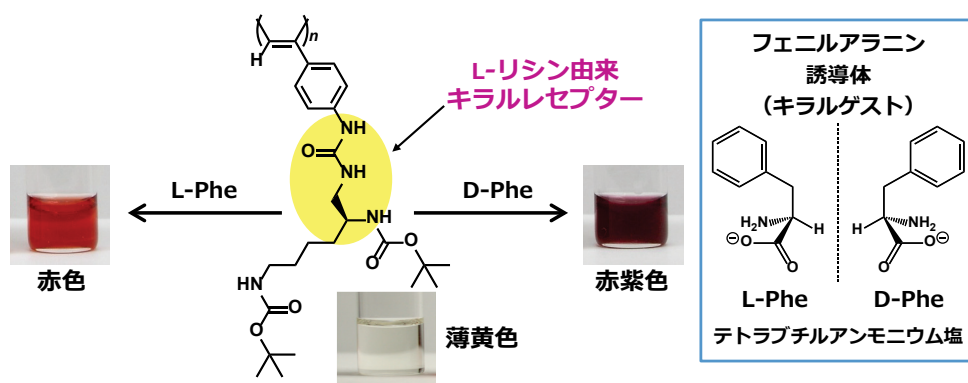


図 2. キラルレセプターを有するポリ(フェニルアセチレン)(**poly-2**) が示すゲストのキラリティーに依存した色調変化。

また、**poly-2** は D 体および L 体の混合物に対して組成に依存した色調変化を示した。すなわち、D 体の含有量の増加とともに極大吸収波長は長波長側へシフトした。従って、上述の定性的なキラル識別能に加えて、**poly-2** は光学純度の見積もりなどの定量的なキラル分析についても利用可能であることがわかった。さらに、同様の比色キラルセンシング能を有する共役高分子を複数合成しており、分子設計がキラル認識能に与える影響を明らかにした。

この度の日本化学会北海道支部奨励賞の受賞を大変光栄に存じます。本研究を進めるにあたりご指導、ご支援頂きました北海道大学 大学院工学研究院の覚知豊次 名誉教授 (現在、長春理工大学 特別招聘教授) および佐藤敏文 教授、旭川工業高等専門学校の高橋英明 前校長、津田勝幸 教授に厚く御礼申し上げます。また、本研究を実際に行ってくれた学生の皆様の不斷の努力に心より感謝申し上げます。