

■ はじめに

19世紀中頃、アニリンを元にした世界初の人工染料モープがPerkinによって合成された。染色性を高める助色団の一つとして知られているアミノ基(-NH₂)の特性を用いた例である。21世紀となり、アニリンは導電性ポリマーのポリアニリンとして広く使われている。

導電性ポリマーは電気伝導性や発光・吸収特性、エレクトロクロミズム特性を示し、有機半導体等として実用化されている。中でもポリアニリンは環境安定性や熱安定性が良く、重合が簡便であることが特徴である。また、安定して高い電気伝導性がある事から固体電解コンデンサや有機太陽電池の正孔注入層として用いられている。

現在、キラルポリマーが盛んに研究されており、キラル識別能を用いたキラルカラムの充填剤への応用等が期待されている。キラルな物質は旋光度の符号を用いて(+)体と(-)体の2つに分けられ、対掌体の違いが生理活性の違いとなって示される。例として(+)-ナプロキセンは鎮痛・抗炎症作用があり医薬品として用いられるが、(-)-ナプロキセンは薬効がない。このように生物の世界においてキラリティは重要な意味を持つ。本研究はポリアニリンに光学活性基を導入し片巻きのらせん構造をもつポリマー、ヘリカルポリアニリンを合成することを目的としている。

■ 活動内容

1. 前駆体の合成

(S)-(+)-2-ブタノールと2-ニトロフェノールを反応させることでCompound 1を得た(Scheme 1)。光学純度の高いモノマーを得るためにS_N2反応により高選択的にWalden反転を起こすことで知られる光延反応を用いた。旋光度測定の結果、Compound 1の旋光度の符号は(-)であった。よって、右旋性を示す出発化合物から左旋性を示す前駆体が得られたことを確認した。

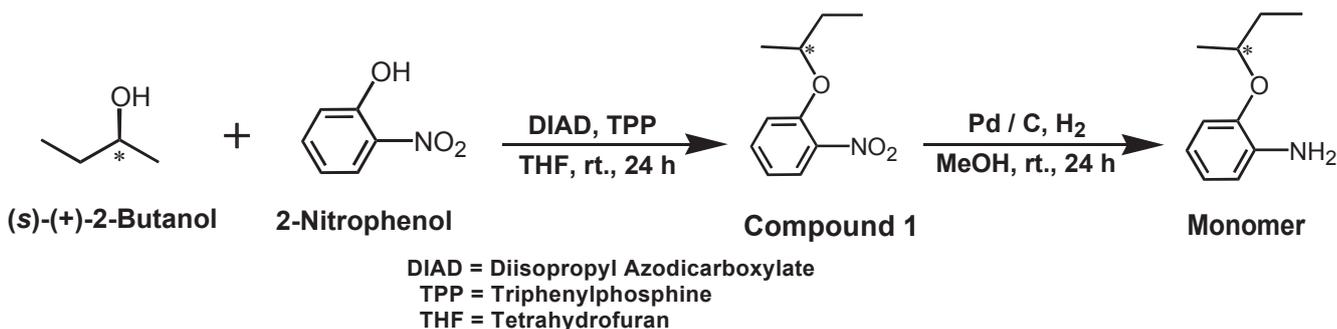
2. モノマーの合成

置換基のニトロ基(-NO₂)を還元しアミノ基(-NH₂)にすることで目的のモノマーを得た(Scheme 1)。アニリンが大気中の酸素により酸化されることを防ぐため、副反応が起きにくく精製が単純な水素ガスで置換する反応を選んだ。

■ 今後の展望

得られたモノマーを界面重合し、主鎖がらせん構造をとるキラルポリマーを合成する予定である。このポリマーは光学活性基を側鎖に導入したため左旋性を保ち右巻きらせんとなり、旋光性をもつと予測される。ポリマーの構造から、従来のポリアニリンがもつ電気伝導性を失わず、置換基に染色性を高めることで知られるメチル基(-CH₃)も有している。

したがって今までにないキラル染料や、キラル導電性ポリマー、医薬品の基礎となる可能性がある。キラル構造と機能・物性の相関を理解しポリアニリンのキラル化学の発展に貢献していきたいと考えている。



Scheme 1. Synthetic Route to Monomer

代表発表者 貝塚 勇気(かいつか ゆうき)
 所属 筑波大学理工学群応用理工学類物質
 分子工学専攻

問合せ先 〒305-8577 茨城県つくば市天王台 1-1-1
 TEL: 029-853-5474 FAX: 029-853-4490

■キーワード: (1)キラルポリマー
 (2)ポリアニリン
 (3)光学活性