助成番号　210863				５－２

研 究 成 果 報 告 書

研究テーマ（和文）	電荷移動特性を有するπスタック高分子の創製			
研究テーマ（英文）	Development of π-Stacked Polymers with Charge Transfer Properties			
研究期間	2021年 ～ 2023 年		研究機関名　大阪大学大学院理学研究科	
研究代表者	氏名	（漢字）	神林 直哉	
		（カタカナ）	カンバヤシ ナオヤ	
		（英文）	Naoya Kanbayashi	
	所属機関・職名		大阪大学大学院理学研究科 高分子科学専攻・助教	
共同研究者 ＊２名をこえる場合は、【別紙追加用紙】（P3）に３人目以降を追記してください。	氏名	（漢字）		
		（カタカナ）		
		（英文）		
	所属機関・職名			
	氏名	（漢字）		
		（カタカナ）		
		（英文）		
	所属機関・職名			

概要 （600 字～800 字程度にまとめてください。）

本研究課題では、リビング環化共重合反応によるπスタック型らせん高分子の合成技術を基盤として、合成法の確立及びその機能理解とともにその機能開拓に取り組んだ。その結果、「①πスタックらせん高分子の安定化及びその構築過程の解明」「②末端構造の精密制御」「③末端構造制御に基づくπスタック構造を介したエネルギー移動」に関する研究成果を得た。これにより、πスタック高分子の機能化を目指すための基礎を確立することができた。①では、側鎖置換基によるらせん構造の安定性について調査したところ、比較的嵩高いシクロヘキシルアラニンを有する場合に熱や極性溶媒に対して高い安定性を示した。また、置換基が重合挙動に与える影響について調べたところ、安定ならせん構造を形成する側鎖置換基では、重合初期に主鎖が絡まった準安定状態を形成し、その後不可逆な構造変化を経て、熱力学的に安定な核となるらせん状の π スタック構造を形成後、重合の進行とともにらせん構造が伸長することを明らかにした。次に②では、リビング重合反応の特徴を活かし、市販のアリールハライドから簡便に開始剤であるアリールパラジウム錯体を合成する方法を確立し、それを用いた重合反応をおこなうことで、開始末端に多種多様な置換基を導入することができた。また、重合後、成長末端に残っているパラジウム錯体を一酸化炭素とチオールで処理することで、成長末端の官能基化にも成功した。更に③では、②の末端官能基化法を基に、開始末端にアントラセン誘導体を導入した。得られたらせん状のπスタック高分子は、主鎖のキノリン環の励起波長に対して開始末端由来の発光を示し、この発光は主鎖のキノリン環から開始末端のアントラセン部位への分子内エネルギー移動に由来することを明らかにした。

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）

雑誌	論文課題	Stability Enhancement of π-Stacked Helical Structure using Substituents of Amino Acid Side Chain: Helix Formation via NucleationElongation Mechanism				
	著者名	神林直哉、片岡裕貴、岡村高明、鬼塚清孝	雑誌名	Journal of the American Chemical Society		
	ページ	6080～6090	発行年	2022	巻号	144
雑誌	論文課題	Synthesis Methodology of End-Functionalized Poly(quinolylene-2,3-methylene)s: Living Cyclocopolymerization Using Aryl Palladium Initiators Conveniently Prepared from Versatile Aryl				
	著者名	神林直哉、山﨑和樹、西尾 美穂、鬼塚清孝	雑誌名	Macromolecules		
	ページ	5027～5037	発行年	2022	巻号	55
雑誌	論文課題	Synthesis of Helically π-Stacked Poly(quinolylene-2,3-methylene)s with Anthracene Derivatives at the Chain End: Intramolecular Energy Transfer Based on the π-Stacked Architecture				
	著者名	神林直哉、西尾 美穂、岡村高明、鬼塚清孝	雑誌名	Polymer Chemistry		
	ページ	412～420	発行年	2023	巻号	14
雑誌	論文課題	Facile End-functionalization of Poly(quinolylene-2,3-methylene) Using the Terminal Palladium Complex: Thiocarbonylation through Formation of an Acyl-Palladium Complex at the Polymer				
	著者名	神林直哉、成川まなみ、岡村高明、鬼塚清孝	雑誌名	Macromol. Rapid. Commun.,		
	ページ	2300251	発行年	2023	巻号	44
図書	書名					
	著者名					
	出版社		発行年		総ページ	

英文抄録（100 語～200 語程度にまとめてください。）

This report outlines our research on synthesizing π-stacked helical polymers through living cyclocopolymerization, with the aim of establishing synthetic methods, understanding their functions, and exploring functionalization. We achieved significant results regarding: (i) the stabilization and elucidation of construction processes of π-stacked helical polymers; (ii) precise control of end structures; and (iii) energy transfer via π-stacked structures based on end-functionalization. Our findings revealed that bulky cyclohexylalanine side chains provide high stability against heat and polar solvents to helical structures. Additionally, we observed that side chain substitution groups initially formed metastable entangled states during polymerization, gradually transition to thermodynamically stable helical π-stacked structures as polymerization proceeds. Leveraging living cyclocopolymerization, we developed a straightforward method to synthesize aryl palladium complexes from commercially available aryl halides, facilitating the introduction of various substituents at the initiation end. Furthermore, utilizing end-functionalization, we introduced anthracene derivatives, enabling energy transfer from the main chain's quinoline rings to the terminal anthracene group. This study underscores the importance of stable π-stacked structures for efficient energy transfer, offering valuable insights for practical applications.