

2025年1月20日

報道関係者各位

国立大学法人筑波大学
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構

液晶中で生長する不斉リビング重合に世界で初めて成功

光学活性な液晶を反応環境とし、らせん方向のそろった高分子のリビング重合に成功しました。本方法では、光学不活性なモノマーが、液晶の不斉（鏡像異性）構造を転写しながら生長し、光学活性を持つ高分子が得られます。このような高分子合成は、不斉化学や高分子化学の分野で初めての成果です。

ポリイソシアニドは、らせん構造を持つことで知られている高分子であり、不斉触媒（鏡像異性体の合成に用いる触媒）により、らせんの巻方向（右または左）を制御することが可能です。これにより円偏光二色性や旋光性などの光学活性を付与できることから、安定な光学活性高分子材料としての開発が行われてきました。

本研究グループは、液晶反応場を外部環境として、化学的な反応ではなく物理的な作用により、光学活性を持たないモノマーから光学活性を持つ導電性高分子を合成してきました。今回、鏡像異性構造を持つ液晶を溶媒に用いた不斉リビング重合に世界で初めて成功しました。

得られたポリイソシアニドについて円偏光二色性測定を行ったところ、らせん構造に基づいた光学活性を確認しました。さらに、近年、液晶の研究分野で発見、注目されているツイストバンドネマチック相の液晶性を示すことが分かりました。高分子でツイストバンドネマチック液晶が見いだされたことは、液晶分野においても重要な知見となります。

本反応は、生体内で、キラル構造を持つアミノ酸が酵素により生長して、らせん構造を持つタンパク質を合成することにも比類し、バイオミメティックテクノロジー（生物の機能を模倣し活用する技術）の一つになると考えられます。

研究代表者

筑波大学 数理物質系

後藤 博正 准教授

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

熊井 玲児 教授

研究の背景

DNA の二重らせん構造など、1950 年代始めにらせん構造を持つ高分子が相次いで発見されて以来、人工的ならせん高分子合成の研究が高分子化学の分野で活発に行われてきました。らせん高分子を合成するためには、光学活性（光が物質を透過する際に偏光方向が回転する性質）な触媒を用いたり、光学活性な置換基をモノマーに導入したりする方法があります。

本研究グループはこれまでに、らせん構造を持つコレステリック液晶中で導電性高分子を合成するなど、電気化学的に光学回転角^{注1)} や円偏光二色性^{注2)} を制御できる光学活性材料を開発してきました。しかしながら、液晶中で、開始反応と生長反応のみからなり分子鎖長が精密に統制されたリビング重合^{注3)} を行うことはできませんでした。

研究内容と成果

本研究では、らせん構造を持つことで知られるポリイソシアニド（図 1）を、コレステリック液晶中（図 2 左）でキララ^{注4)} ではないニッケル触媒を用いて、リビング重合で合成することに成功しました。反応溶媒の液晶は、攪拌や昇温、モノマーや触媒の濃度によって、らせん構造が壊れてしまいます。本反応では、それらを克服するための最適条件を設定することで、リビング重合を可能としました。

重合反応中のポリイソシアニドは、時間とともに分子量は直線的に伸びる一方で、分子量分布は一定の値を示すという、リビング重合の特徴を示しました。また、反応溶媒として用いたコレステリック液晶は、重合反応進行中も液晶性を保っていました。さらに、得られたポリイソシアニドについて、放射光（磁場などにより電子の進行方向を変えた際に発生する電磁波）による X 線構造解析を行ったところ、らせん構造を持つツイストバンドネマチック液晶^{注5)} 相（図 2 右）であることが分かりました。これを超伝導マグネット中で磁場配向させると、らせん状のツイストバンドネマチック液晶ドメインが一方向にそろった構造（一軸配向）になることが、高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設のビームライン BL-8B による解析により明らかになりました。加えて、これを用いたらせん状のブロック共重合体^{注6)} の合成も行いました。ブロック共重合体は、異なる性質の高分子鎖を一本にしているため、それぞれの高分子の物理的・化学的性質を併せ持つため、粘弾性や強度の調整が可能な他、磁性と導電性などを兼ね備えたものを作成することもできます。本研究では、複数の波長域での円偏光二色性を持つ高分子が得られました。

らせん構造を持つ高分子化合物にはタンパク質などもあります。本反応は、生体内でキララ構造を持つアミノ酸が酵素により生長し、らせん構造を持つタンパク質を生成することに比類します（図 3）。生体内で行われている反応に似たことを高分子合成で再現できることから、本方法は高分子合成におけるバイオミメティックテクノロジー（生物の機能を模倣し活用する技術）の一つになると考えられます。

参考図

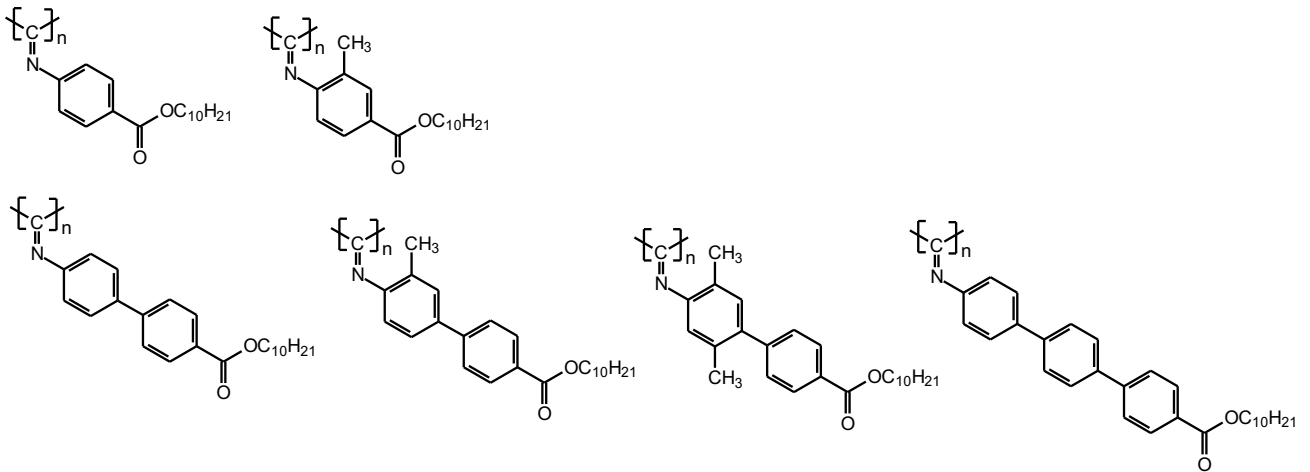


図1 本研究に用いたポリイソシアニドの構造式

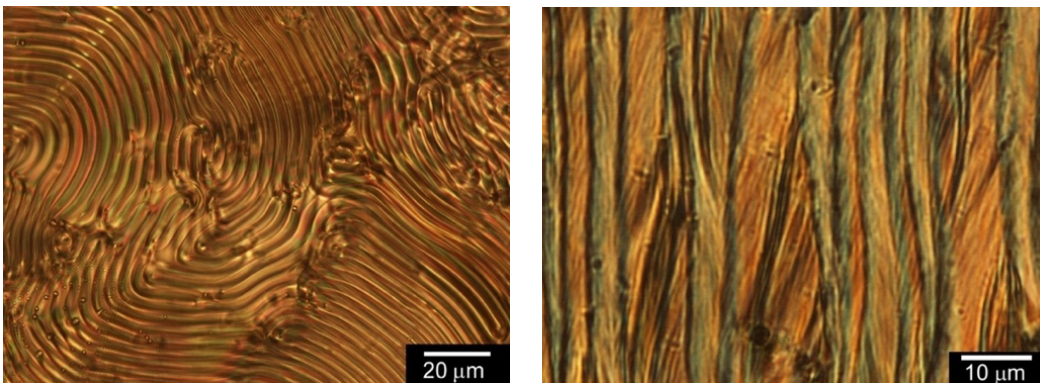


図2 (左) コレステリック液晶相の偏光顕微鏡写真と、(右) ポリイソシアニドのツイストバンドネマチック相 (ロープ状組織) の偏光顕微鏡写真

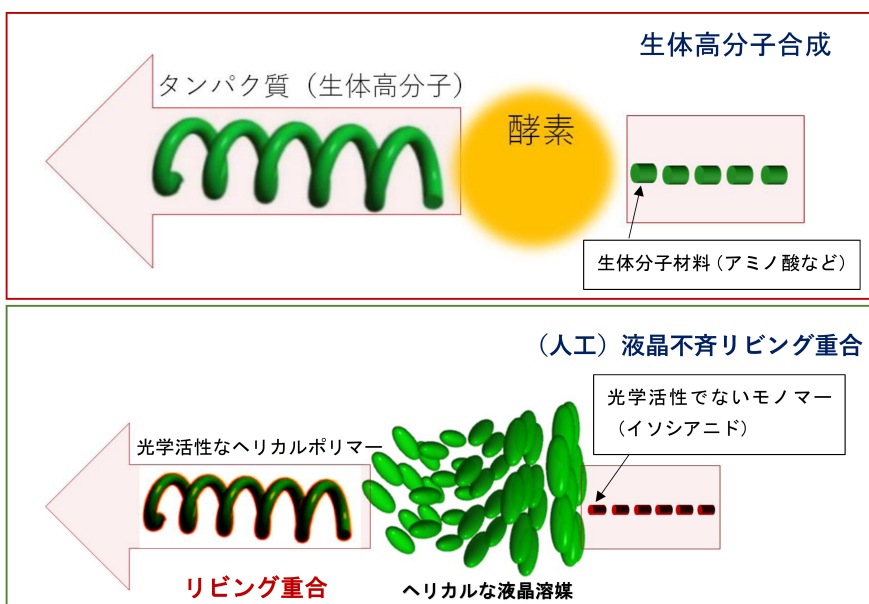


図3 (上) 生体高分子合成の概念図と、(下) 本研究で開発したリビング重合による光学活性らせん高分子の合成

今後の展開

液晶中での不斉リビング重合の成功は世界初です。今回得られたツイストバンドネマチック相は電気機械応答（フレクソエレクトリック効果^{注7)}をもつ液晶と言われており、微小な電場発生素子や、圧力センサー、液晶ディスプレイなどへの応用につながる可能性があります。今後さらに、キラルな外部環境による物理的な機構を用いた不斉合成とリビング重合を用いた高分子精密合成を組み合わせ、ポリイソシアニド以外の系の光学活性高分子の合成も試みる予定です。

用語解説

注1) 光学回転角

直線偏光を媒質に入射させたときに、その媒質が光を回転させたことによる入射光と透過光の間で、ずれた（回転した）角度をいう。

注2) 円偏光二色性

物質が円偏光を吸収する際に左回りの円偏光（左円偏光）と右回りの右円偏光に対して吸光度に差が生じる現象で、物質がキラリティーをもち光学活性であるときに見られる。

注3) リビング重合

モノマーが鎖状に生長する際に、生長末端が常に活性で停止反応や副反応が生じない重合反応。高分子は通常、長さの違う分子鎖の集合体で、その長さに分布を持つが、リビング重合の場合、集合体を構成するそれぞれの分子鎖が同じ長さで揃って成長するため、精密重合とも呼ばれる。

注4) キラル

右手と左手の関係のように、自身の鏡像と重ね合わせることができない性質を持つ構造。キラルは「手」を表すラテン語「Chiro」に由来する。右巻きと左巻きのらせん構造もキラルの一つ。

注5) ツイストバンドネマチック液晶

くの字型に折れ曲がった分子がらせん状に凝集した構造を持つ液晶凝集体。高速応答性のディスプレイなど電気光学デバイスへの応用が期待されている。

注6) ブロック共重合

異なる化学構造を持つ複数のモノマーユニットを連結させた高分子。

注7) フレクソエレクトリック効果

結晶や液晶に曲げ変形を加えると、電気分極が発生する現象。

研究資金

本研究は、科研費の研究プロジェクト（研究代表者：後藤博正）の一環として実施されました。

掲載論文

【題名】 Asymmetric synthesis of chiral polyisocyanides from achiral monomers with living polymerization in liquid crystal reaction field

（液晶反応場でのリビング重合によるキラルポリイソシアニドの不斉合成）

【著者名】 Hiromasa Goto, Takuya Yonehara, Hiroki Hayashi, Shigeki Nimori, Reiji Kumai, Ryo

【掲載誌】 Macromolecules (ACS)

【掲載日】 2025年1月2日

【DOI】 10.1021/acs.macromol.4c01017

問い合わせ先

【研究に関すること】

後藤 博正 (ごとう ひろまさ)

筑波大学数理物質系物質工学域 准教授

URL: http://www2.ims.tsukuba.ac.jp/~gotosh_lab/

【取材・報道に関すること】

筑波大学広報局

TEL: 029-853-2040

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp

高エネルギー加速器研究機構

TEL: 029-879-6047

E-mail: press@kek.jp