

反応場をらせん構造に変えると同時に 光学活性を持つポリマーを合成する方法を開発

本研究グループでは、電氣的に光学活性を制御できる導電性ポリマー材料の研究を行っており、これまでに、光学回転や反射、色の制御が可能なポリマーを開発してきました。これらのポリマーを合成するには、まず光学活性でない液晶に光学活性な化合物を添加して、らせん構造をもつ液晶を作成します。次に、この液晶中でポリマー合成を行うことにより、光を回転させるポリマーを合成します。しかしながら、ポリマーの材料であるモノマーは光学活性がなく、そのため別の光学活性化合物の添加が必要でした。

本研究では、光学活性な添加剤を用いず、ポリマーの材料であるモノマー自体に光学活性を持たせ、これを通常の液晶に添加することにより、液晶全体をらせん構造に変えることに成功しました。このモノマー自体は、光学回転の能力は低く、らせん構造も持っていません。ところが、光学活性のない液晶にこれを少量添加することにより、液晶がらせん構造に変わることが分かりました。この状態で重合反応を行うと、モノマーはらせん構造の中で成長し、連続的な長いらせん構造と大きな光学回転を持つポリマーを形成しました。このような重合方法を「光学活性自己増幅液晶中重合」と名付けました。得られたポリマーは電氣的に光学回転を制御することができます。

研究代表者

筑波大数理物質系

後藤 博正 准教授

研究の背景

液晶中でポリマーを合成すると、その材料であるモノマーは液晶の分子配列を転写しながら重合するために、生成したポリマーは液晶のような分子配列を形成します。本研究グループはこれまでに、らせん構造を持ち光学活性（キラル^{注1)}なコレステリック液晶中にモノマーを溶解し、電気を印加すると、簡単に光学活性な導電性ポリマーが得られることを見だし（電解不斉重合法）、この方法を用いて、タマムシ色に輝くポリマーや、電気をかけると金-銀-銅に変化するポリマーを合成しています。しかし、モノマー自体には光学活性がなく、別途、反応場である液晶に添加剤として低分子キラル化合物を加えて、液晶にキラリティーを導入する必要がありました。そこで今回、モノマー自体にキラル添加剤としての性能を付与し、反応場の構造を変えつつポリマーを合成することを試みました。

研究内容と成果

本研究では、原料であるモノマー自体にキラリティーを導入しました。重合活性の高いピチオフェンにキラルなアルキル基を導入し、光学活性なモノマーを作成しました（図1）。このモノマーは、分岐構造を持つため反応場である液晶となじみやすく、かつ、キラリティーを持たないネマチック液晶をキラルなコレステリック液晶に変えるキラル添加剤としての機能を持っています。これにより、光学活性な液晶反応場を作り出すと同時に（図2）、液晶のらせん状の分子積層構造を転写しながら重合し、ポリマーに成長します（図3）。

このようにして得られたポリマーは、明確な光学回転^{注2)}や円偏光二色性^{注3)}を示し、それらは電圧により制御することができました。またらせん構造に基づく円形のレーザー回折現象^{注4)}もみられました（図4）。

今後の展開

本研究で見出した、液晶中でのキラリティーの自己増幅現象は、発光性や光学回転を電位で制御する素子の開発につながると期待されます。また、生体を構成する分子のほとんどはキラルであることから、生体内でも同様の反応が生じている可能性が考えられます。

参考図

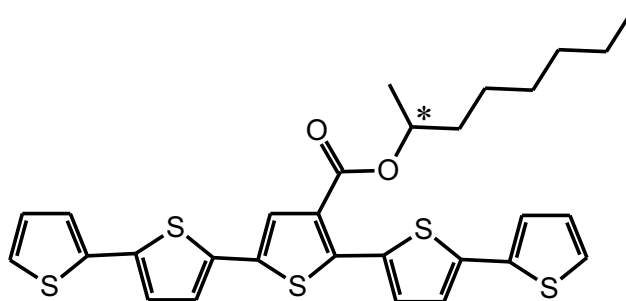
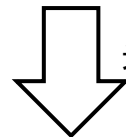
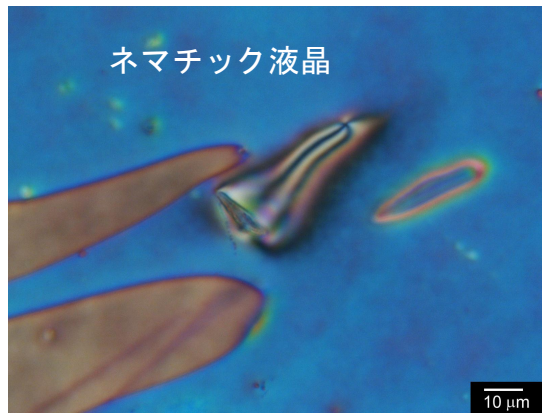


図 1. 本研究で用いた光学活性モノマー（ピチオフェン-キラルフェニレン-ピチオフェン）の分子構造（*はキラル部位を示す）。



光学活性モノマーの添加

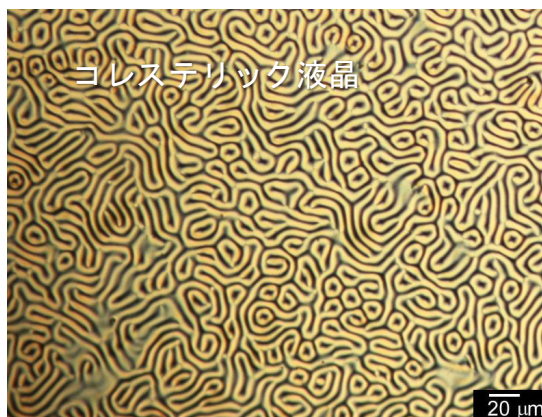


図 2. モノマー添加による反応場へのらせん構造の誘導。反応場となるネマチック液晶（上図）はらせん構造を持たない。これに光学活性モノマーを添加すると、らせん構造を形成し、コレステリック液晶としての特徴的な指紋状構造に変化する（下図）。

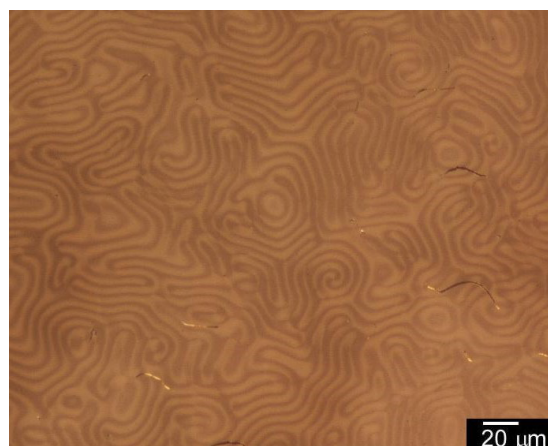


図 3. 図 2 下図に示したらせん構造の液晶に電位を印加し、重合反応を行うことにより得られたポリマーの偏光顕微鏡写真。ポリマー自体には液晶性はないが、液晶構造を転写しているために、液晶と同様の指紋状構造を示す。

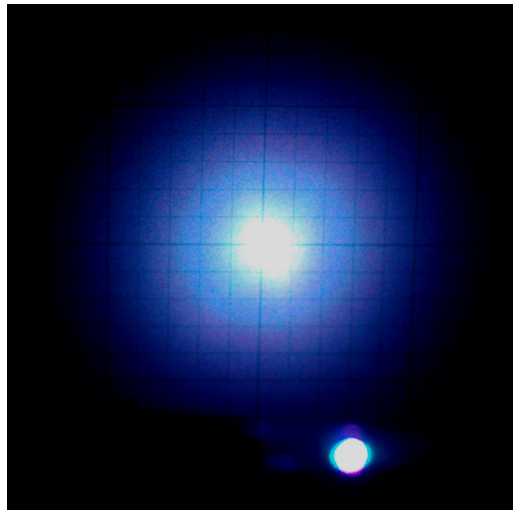


図 4. 得られたポリマーの白色レーザー回折像。光の波長に依存して内側から青－緑－赤が見られる。最外部の輪は二次回折の青色のリング。このポリマーは、可視光の波長程度の長さで繰り返し構造（らせん構造）を持つために、赤青緑を含む白色レーザーからの光を回折し、円形のフーリエ変換像を示す。

用語解説

注1) キラル（キラリティー）

右手と左手のように、重ね合わせることができない性質。キラル分子は光を一方向に回転させる「光学活性」を持つ。

注2) 光学回転

ある物質を光が通過する際に、その光（波としての振動方向）が回転する現象（旋光）。キラルな物質においては、自然に光学回転が生じる（自然回転）。磁場によって生じる磁場回転もある。

注3) 円偏光二色性

光学活性な物質に円偏光（光の波の振幅の方向が円を描く）を照射したときに、左円偏光と右円偏光とで光の吸収に差が生じる現象。この吸収の差を利用して、物質の構造を解析することができる。

注4) レーザー回折現象

周期性（繰り返し）の構造を持つ物質中でレーザー光が回折する現象。回折角度から、分子構造を解析することができる。

研究資金

本研究は、科研費（No. 20K05626）の研究プロジェクトの一環として実施されました。

掲載論文

【題名】 Reaction field induction self-amplification optical activity during polymerization in liquid crystal

（液晶中重合での反応場誘導型自己増幅光学活性）

【著者名】 Hiromasa Goto

【掲載誌】 Molecular Crystals and Liquid Crystals

【掲載日】 2022年5月13日

【DOI】 10.1080/15421406.2022.2073421

問合わせ先

【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