

らせん光と電気を用いた新しい光学活性高分子の合成法を開発

研究成果のポイント

1. らせん光と電気ですせん状光学活性高分子の合成に成功しました。
2. 触媒や光学活性材料を用いない、光学活性物質の創成手法を見出しました。

国立大学法人筑波大学数理物質系の後藤博正准教授は、世界で初めて、らせん光を用いた「絶対不斉電解重合(注1、2)」に成功しました。

本研究では、触媒にも液晶にもよらず、光と電気ですせん構造を誘導する新しい重合法として、円偏光(注3)パルスレーザーを照射しながら導電性高分子の電解重合(注4、5)を行いました。その結果、右回りあるいは左回りのらせん構造をもつ光学活性な高分子を選択的に合成しました。

本研究の成果は、Philosophical Magazine Letters誌に、2016年10月11日付けでオンライン公開されました。

* 本研究は、科学研究費補助金「液晶・光・相転移を用いた電解重合による機能性高分子の開発」(No. 25410218, 期間: 2013-04-01-2016-03-31)によって実施されました。

研究の背景

従来、導電性高分子の作製には、触媒を用いて作成する方法の他に、材料となるモノマーに電気を加えることにより合成する電解重合法があります。後藤准教授はこれまで、液晶を用いて不斉触媒を使わずに左手型と右手型の分子の混在した原料から右あるいは左まわりのらせん構造をもつ導電性高分子を合成する方法を考案し、この研究を続けてきました。本研究ではさらに、触媒にも液晶にもよらず、光と電気のみによって、光学活性を有する導電性高分子の合成を試みました。

不斉炭素を含む化合物の合成において、不斉触媒を用いる方法では、触媒そのものが右手型あるいは左手型の構造をもつ不斉であるため、触媒作用により生成する化合物が不斉構造をもちます。少量の不斉触媒で多量の不斉化合物を合成できる点が特徴です。

また、不斉なヘリカル液晶(コレステリック液晶)を用いる方法では、化学反応的には原料に作用しませんが、高分子が成長するときに、液晶のヘリカル構造の中で反応が進むために液晶の構造を転写します。そのため、得られる高分子もヘリカルな液晶環境に似た構造をもち、不斉な高分子となります。この方法のメリットは触媒にも原材料のモノマーにも高価な不斉分子を用いることなく、外部環境のみで不斉炭素をもたない材料から不斉高分子を合成できることです。また使用後の液晶は再利用が可能のため、何度でもこの不斉反応を行うことができます。

一方、光や磁場・電気を用いる方法は、不斉合成のきっかけとなる最初の段階で、不斉触媒や不斉なヘリカル液晶を使わずに化学反応に不斉をもたらすことが特徴です。光などを用いるだけで不斉が誘導されるので、簡便に不斉化合物を作り分けることができます。

研究内容と成果

本研究では、右回りあるいは左回りの円偏光パルスレーザーを照射しながら、導電性高分子の電解重合を行いました。その結果、照射する光に応じて、選択的に右回りあるいは左回りのらせん構造をもつ光学活性な高分子の合成に成功しました(図 1~3)。この方法により、触媒にも、原材料であるモノマーにも高価な光学活性体を用いずに、化学的な不斉構造ゼロの状態から分子の左手型と右手型をつくり分けられることを実証しました。現在までに、不斉構造をもつ低分子でもこのような試みが行われてきましたが、共役系高分子(導電性高分子前駆体)でこのような合成を電気化学的に行ったのは本研究が初めてです。

実際に用いた化合物は、ポリチオフェンを主鎖骨格にもち、側鎖に発色団であるアゾベンゼンをもっています。ポリチオフェンはらせん構造をもつことが可能な導電性高分子です。またアゾベンゼンは染料や CD にも用いられる色素で、レーザー光をよく吸収します。このモノマーを有機溶媒であるアセトニトリルに溶かし、さらに電解質である有機塩を加えます。この溶液に、作用電極である透明導電性ガラス(ITO ガラス)と対向電極(プラチナ線)を浸します。ここにパルスレーザー円偏光を照射しながら両極間に電位を与えると、光を受けながら電解反応が生じます。このとき、パルスレーザー円偏光はらせん構造を誘導し、電気は高分子を成長させるために働きます。

電気化学的に合成されたポリチオフェンは通常、右手型と左手型の立体構造が 50%ずつ混在しています。しかし本方法では、照射されるレーザー円偏光と同方向にらせんを巻くポリチオフェンのみが光分解され、残った片側の巻き方向のらせん構造をもつ不斉高分子のみを選択的に得ることができます。

今後の展開

高分子には低分子に見られない「高分子効果」があります。これは低分子が連続してつながることにより、低分子の物理的性質が大きく現れることをいいます。例えば低分子では小さかった導電性が、高分子になると大きく現れ、導電性高分子となります。光学活性物質も高分子化することにより、この光学活性が大きく現れ光を回転させます。

今回は、側鎖にアゾベンゼンをもつポリチオフェンを合成しましたが、将来的には光でさまざまな光学活性物質を合成できることを示唆しており、食品や医薬品の合成(注 6)にも貢献できる可能性をもちます。

参考図

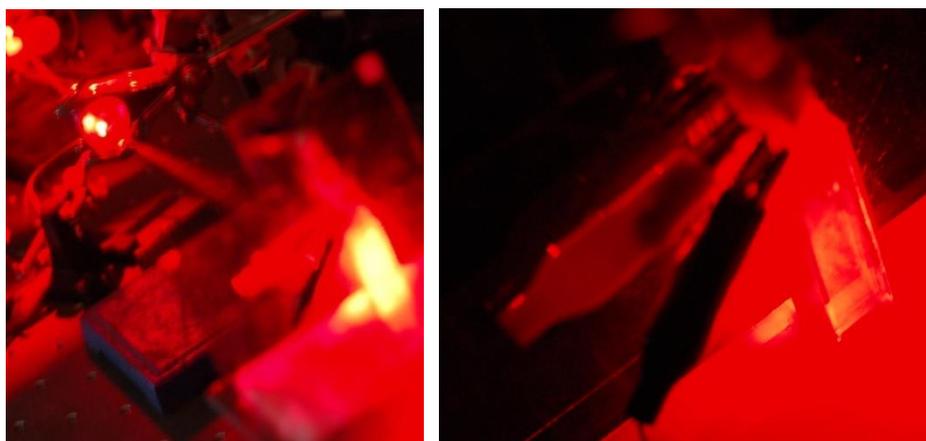


図1. 赤色レーザー照射の場合の予備実験セットアップ。(左)パルスレーザーを照射し、これを凸レンズで拡大、それを円偏光板(まず光を直線光に変え、次にこれを回転させる)を通し、モノマーと電解質を溶解した電解液に、参照電極と対向電極を浸した石英ガラス製の電気化学セルにレーザーを照射する。(右)レーザーを受光している電気化学セル。パルスレーザーは光チョッパーを用いて作成。

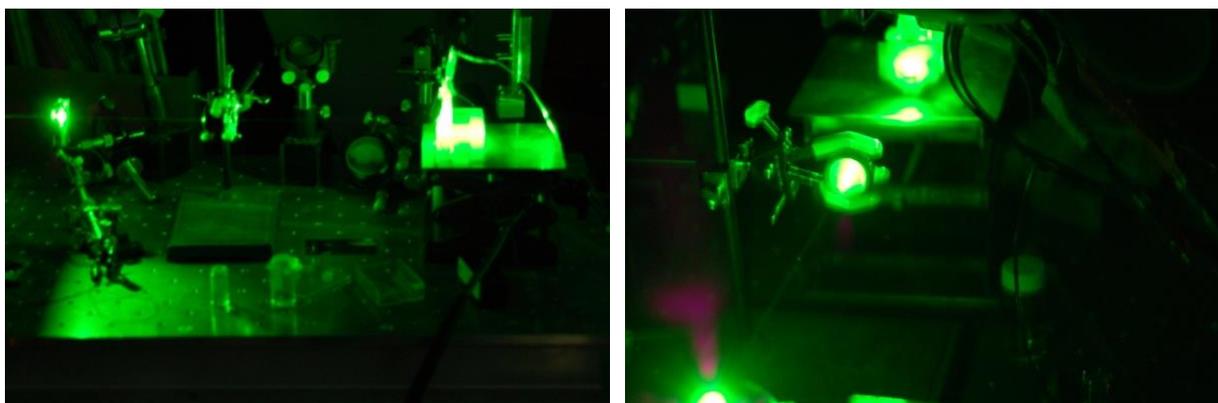


図2. 緑色レーザー下での電解重合。(左)左方向から緑色パルスレーザーを照射しレンズを通して拡大、次に円偏光板を通して電気化学セルにパルス円偏光レーザーを照射しながら電解重合を行う。(右)レンズとレーザーを受ける電気化学セル。緑色レーザー下では効率的に不斉高分子を合成できる。

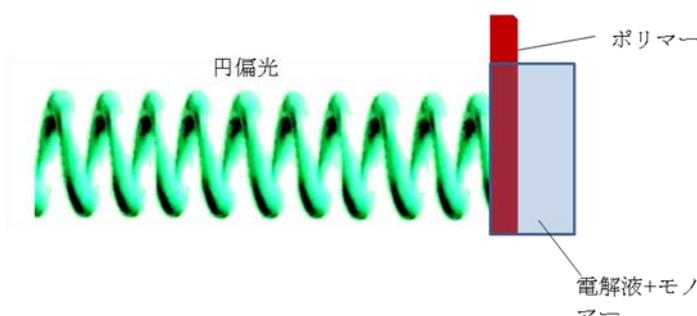


図3. 円偏光による電解重合の模式図。左方向から電気化学重合用セルに円偏光を照射しながら電位を加えることにより電解重合が進み、基板上に不斉高分子薄膜が生成する。

用語解説

注1)不斉

立体的に非対称な分子構造。有機物質の場合、「不斉炭素」をもつことや、左あるいは右回りのねじれ、あるいはらせん構造をもつ場合がある。このような分子は右回りあるいは左回りの円偏光のどちらかを優先的に吸収あるいは発光する。また直線偏光を特定の角度で回転させる性質をもつ(光学回転)。

注2)絶対不斉重合

化学的な方法を用いずに、重力、遠心力、電気、光などの物理的な外部摂動により右手型あるいは左手型の分子を作り出す方法を絶対不斉合成という。

注3)円偏光

右回りあるいは左回りのどちらかにらせん状に回転する光。

注4)導電性高分子

パイ共役系と呼ばれる単結合と二重結合が連続して連なる骨格をもつ高分子に、電子を与えるまたは電子を奪う(ドーピング処理)ことにより、有機物でありながら電気が流れる性質を付与する。

注5)電解重合

電極表面で電子が奪われる(酸化)あるいは電子を受け取って(還元)電気化学的に重合反応が行われる高分子合成法。

注6)食品や化学調味料、医薬品などでは、右手型あるいは左手型の分子を厳密に作り分ける、あるいは分離精製する必要がある。例えば、同じ分子構造をもついても右手型と左手型(不斉構造が異なる)では味が異なる。

参考文献

- [1] 放射光による絶対不斉重合, 後藤 博正, 川畑公輔, 新田佑介, 川島裕嗣, 中尾裕則, 張小威, 平野馨一, 村上洋一, 伊藤正久, Photon Factory Activity Report 2011, 29 B, 2011P101 (2012).
- [2] M. Yamamoto, R. Nakamura, K. Oguri, S. Kawagucci, K. Suzuki, K. Hashimoto, K. Takai, Angew. Chem. Int. Ed., 52, 10758 (2013).

掲載論文

【題名】 Absolute asymmetric electrochemical polymerization

(絶対不斉電解重合)

【著者名】 H. Goto

【掲載誌】 Philosophical Magazine Letters

問合わせ先

後藤 博正(ごとう ひろまさ)

筑波大学 数理物質系 准教授