

不斉高分子の新しい合成法を開発
～天然繊維の表面構造を利用した「繊維界面不斉重合法」～

研究成果のポイント

1. 綿繊維のキラル^{*1}構造を利用して、キラル構造を持たないモノマーから、キラルなポリマーを合成する方法を開発しました。
2. この方法により、不斉触媒やキラルなモノマーを使わずに、光学活性^{*2}を示すポリアニリンを重合することに成功しました。

筑波大学数理物質系 後藤博正准教授らの研究グループは、天然キラル物質である綿の表面で重合反応を行うことにより、キラルな構造をもたず光学活性を示さないモノマーから、キラルで光学活性を示すポリマーを合成することに成功しました。

セルロース高分子(綿・麻など)やタンパク質高分子(絹など)といった天然繊維は、キラルなシート状構造やらせん構造を形成しています。これらは光学的に活性で、円偏光を吸収したり、光を回転させる性質を持っています。本研究では、綿の繊維の表面界面でアニリンの重合反応を行い、導電性高分子ポリアニリンを合成しました。通常ポリアニリンは光学活性を示しませんが、綿の上で合成することにより、円偏光二色性^{*3}を示すことがわかりました。これは綿のキラル構造を転写しながらポリアニリンが合成されたことによります。

キラルなポリマーを合成する化学的手法は一般に不斉重合と呼ばれます。本研究で開発した、繊維表面のキラリティーを転写して、アキラル(キラルでない)なモノマーからキラルなポリマーを得る方法を「繊維界面不斉重合法」と名付けました。

本研究成果は、2014年7月2日付けで米国の科学誌「Journal of Applied Polymer Science」にオンライン掲載(Early View)されました。

研究の背景

キラル工学は、医薬品、光学材料、通信システムなどの開発において重要な技術です。キラル物質には、分子が非対称な左手系(L体)と右手系(D体)があります。生体はキラルな左手系のアミノ酸がベース(最近の研究では生体内にD体アミノ酸も一部あることも見出された)となっており、一方、糖やこれがつながったセルロースは右手系のキラル構造を持っています。植物はセルロースを作り、これが紙パルプやセルロイドの原料として使われています。

キラル物質は左手系・右手系のいずれも光学的に活性で、光を回転させる性質があります。セルロースは自然界で最も多い天然高分子ですが、光学材料への応用はほとんどなされてきませんでした。本研究ではセルロース(綿繊維)のもつキラリティーを反応場として用いてキラルな合成高分子ポリアニリンを作成し、この光学活性を確認しました。

研究内容と成果

本研究では、綿の繊維の表面界面でアニリンの重合反応を行い、導電性高分子ポリアニリンを合成しました(図1)。通常、ポリアニリンは光学活性を示しませんが、キラル構造を持つ綿の上で合成することにより、円偏光二色性を示すことがわかりました(図2)。これは綿のキラルな構造を転写しながらポリアニリンが合成されたことにより(図3)。このように、繊維表面のキラリティーを転写して、アキラル(キラルでない)なモノマーからキラルなポリマーを得る合成方法を「繊維界面不斉重合法」と名付けました。

同様の方法で合成繊維上でもポリアニリンをコンポジット化することができますが、その場合のポリアニリンは光学活性を示しません。また、天然繊維のキラリティーを転写しながらポリマーが繊維上で成長することについての報告は、これまでありませんでした。

キラリティーをもつ化合物の合成は、従来、不斉触媒を用いて化学反応的に行われてきました。本研究グループでは、現在までの研究において、キラルな液晶の中で高分子の合成を行い、不斉触媒を用いるなどの化学的な不斉反応に頼らず、光学活性な液晶がとりまくキラルな環境を利用して、キラルな物質を合成してきました(液晶溶媒不斉重合法、電解不斉重合法)。

本研究では、この液晶反応場ではなく、天然繊維表面をキラルな反応場として用いたことが特徴です。自然界は生体由来のキラル物質で満ちています。その一つである綿繊維を反応の場として用いて、キラルな合成ポリマーを作成しました。出来上がったポリアニリンは綿のキラル構造に依存する立体構造をもつと思われます。綿は可視光域に光吸収をもたない一方で、ポリアニリンには紫外-可視-近赤外領域にわたって光吸収が見られます。本方法で得たポリアニリン(綿との複合体)はこの帯域で光学活性を示します。ポリアニリンが綿繊維のキラル構造に影響を受けながら、界面で合成され、構造的転写によりキラルな構造を形成することは、天然物のキラリティーを合成高分子に転写したことになります。このことは、新しい不斉重合の形として意義のあることです。

綿繊維はセルロース(D体)からなります。このキラルな構造をテンプレートとしてポリマーが生長し、その結果、ポリアニリンにセルロースのキラルな構造が転写されます。一方、通常のポリアニリン合成法では、ポリアニリンは分子レベルでランダムな構造を形成するため光学活性は示しません。一方、合成化学的に(+)-あるいは(-)-カンファースルホン酸やキラルなアルキル基などキラルな置換基をポリアニリンに導入すると、らせん構造を形成し、キラルなポリアニリンを得ることができます。しかしながら本研究の方法では、キラルな置換基を化学的に導入せずに、繊維のキラルな形状による影響のみでキラルなポリアニリンを合成することが特徴です。

アキラルなモノマーからキラルなポリマーを得るには、重合反応において不斉触媒を使用したり、キラルなモノマーを材料にして、これを重合する方法がありますが、反応にはあづからない繊維の表面を用いてキラルな物質が得られることは今まで確認されてきませんでした。本研究は天然高分子を用いて、キラルな合成高分子を作成することで、光学活性高分子の新しい合成方法を開拓するとともに、自然界に豊富に存在するキラル物質を活用し、安価に新しいキラル化合物を作成する試みです。

今後の展開

本方法では重合反応の過程で、分子レベルでの綿のキラルな形状を、ポリアニリンが転写したために、光学活性を持つポリアニリンを得ました。これにより天然物、天然繊維を利用したキラル反応の可能性が広がりました。本方法は分子インプリンティング*⁴の可能性も秘めています。

参考図



図1. 綿の上に合成したポリアニリン(複合体)の走査型電子顕微鏡写真

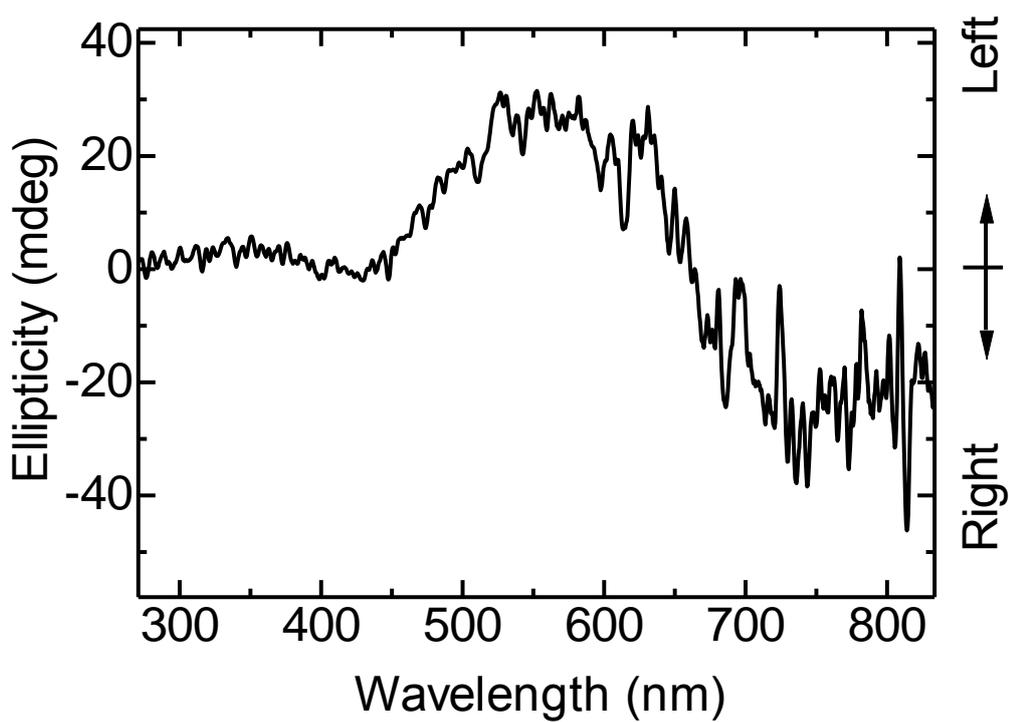


図2. 綿繊維上に合成したポリアニリンの円偏光二色性スペクトル

長波長から短波長側(図の右側から左へ)に右円偏光(図中、下方向)から左円偏光(図中、上方向)の光吸収が見られる。

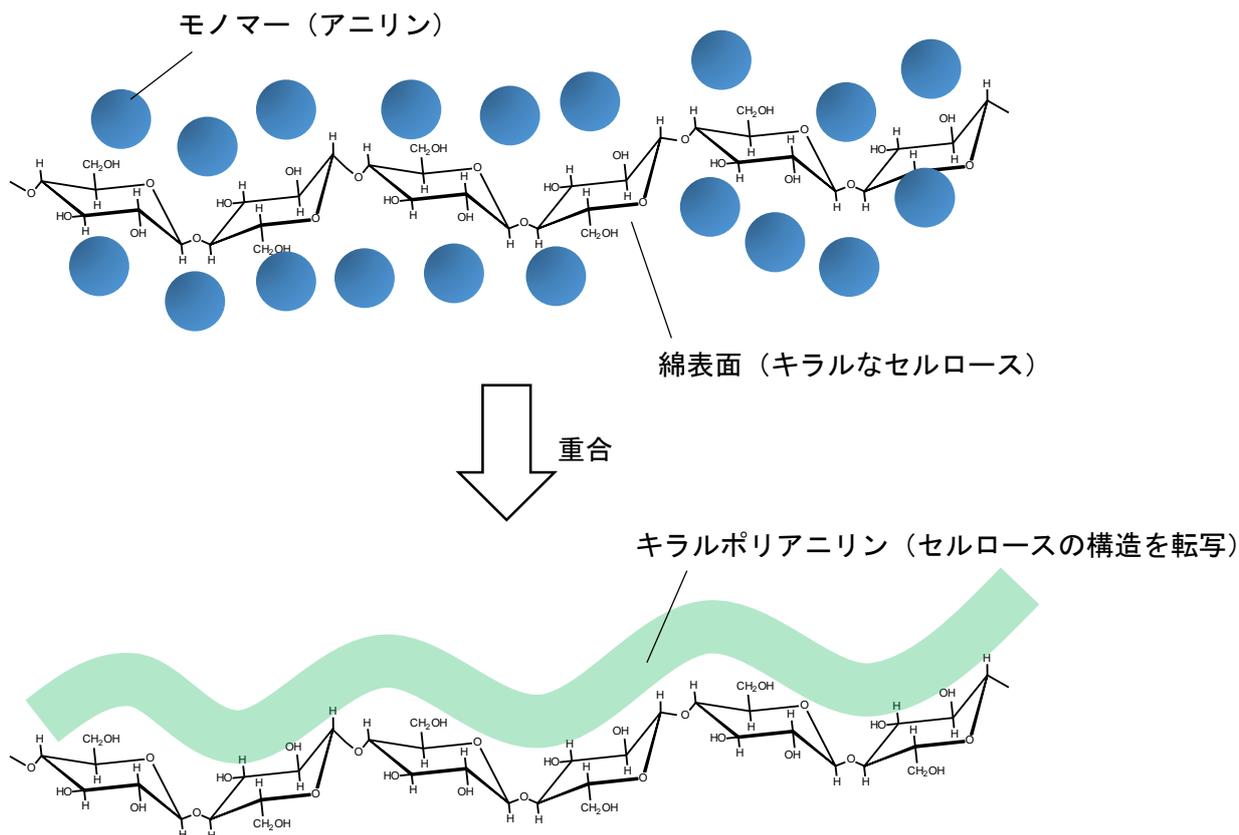


図3. 綿（セルロース）上でのアニリンモノマーの重合とコンポジットの生成

重合後は綿繊維をポリアニリンでコートした形となる。綿繊維のもつキラリティーをポリアニリンが写し取り、ポリアニリンは可視領域で光学活性を示す。

用語解説

*1 キラル

右手と左手のように、物体が、同じ構成であるにもかかわらず、自らの鏡像と重ね合わせることができない性質のこと。

*2 光学活性

光が特定の方向にのみ振動する偏光面を回転させる(光学回転)性質のこと。磁場や電場によらず、自身がキラリティーをもち、光学回転を示す物質を一般的に光学活性物質と呼ぶ。

*3 円偏光二色性

光学活性の一つで、キラルな物質が左回りにらせんを描く左円偏光と右回りの右円偏光を吸収する時、それぞれの吸光度に差が生じることをいう。

*4 分子インプリンティング

ある分子を鋳型として、モノマーと共存させた状態で高分子を合成した後に、鋳型分子を除去することで鋳型と同じ形・大きさの空隙をポリマー中に構築する方法。この空隙は鋳型分子を特異的に認識することができるため、異物や不純物などを選択的に分離するといった応用が可能となる。

掲載論文

- 【題名】 Textile-surface interfacial asymmetric polymerization
（和訳） 繊維表面 界面不斉重合
- 【著者】 Hiromasa Goto, Jinmi Jwa, Kuniharu Nakajima and Aohan Wang
- 【掲載誌】 Journal of Applied Polymer Science

問い合わせ先

後藤 博正(ごとう ひろまさ)
筑波大学 数理物質系 准教授