

液晶中での不斉リビング重合と新液晶相ポリマーツイストベンドネマチック相の発見

興梠紗英¹, 熊井玲児², 後藤博正^{1,*}

¹筑波大学数理物質系, ²高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

* 責任著者 研究総括

Asymmetric Living Polymerization in Liquid Crystals and Discovery of a New Liquid Crystal Phase: Polymer Twist-Bend Nematic Phase

Sae KOHROKI¹, Reiji KUMAI², Hiromasa GOTO¹

¹Department of Materials Science, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba

²Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization

Abstract

光学活性をもつコレステリック液晶中で、ポリイソシアニドのリビング重合を行った。これにより 1) 液晶中でのリビング重合が世界で初めて行われた。2) ポリイソシアニド構造中には分子の立体中心がないにもかかわらず、液晶の構造転写による片巻きらせん構造を形成し、光学活性を示した。3) 得られたポリイソシアニドは、近年低分子で見出された「ツイストベンドネマチック液晶相」を示した。この液晶相は高分子では未報告であった。得られたポリマーの構造解析を BL-8B における放射光 XRD により行い、この液晶相の形成を確認した。

1. はじめに

高分子の合成は、縮合重合やラジカル重合、そしてイオン重合などがある。汎用プラスチックであるポリプロピレンなどは、チタン系触媒を用いた配位アニオン重合で反応が行われる。また、発泡スチロールのようなポリスチレンは、主としてラジカル重合によって合成される。いずれも、主鎖は単結合からなる非共役系高分子である。一方で、分子量を大きくしたり、分子量分布のそろったポリマーを合成する方法としてリビング重合がある。この方法では末端が常に活性を保持しているため、末端に別のモノマーを導入して連続的に重合させることができる。その結果、ブロック共重合体の合成も可能である。

通常のコモナー重合反応では、理想的には連鎖反応が継続して高分子は無限に生長反応するはずであるが、実際には生長末端が活性化し続けることは困難であり、反応性が低下するためある程度の分子量に達すると停止反応が起こる。一方、リビング重合では生長末端が永続的に活性を保持しているため、分子量や分子長を制御することが可能である。このことから、リビング重合は現在、高分子科学の分野で最も注目されている合成手法の一つとなっている。

一方で、我々は導電性ポリマーの合成にも取り組んできた。導電性ポリマーの基本骨格は、単結合と二重結合、あるいは単結合と芳香環が交互に並ぶ共役系構造からなる。これに、ヨウ素等のアクセプターをドーピングするとキャリアが発生し、電気伝導性を示す。このキャリアは半導体におけるホールに類似しているが、電荷とラジカルがセットになって主鎖間を移動するポーラロンと呼ばれるもので

ある。このポーラロンは、ソリトンのような挙動を示すことが理論的に提唱されている。我々は、現在液晶中で導電性高分子を合成している [1]。この方法により、液晶の結晶的集合体構造を転写した高分子材料を作製し、その液晶由来の光学活性を確認している。この系では、分子構造内に不斉炭素が存在しないにもかかわらず光学活性を示す。これは、液晶のらせん構造が転写され一方方向にらせんが形成されるためであり、このような高分子をアトロプ異性体と呼ぶ。

また、天然においてはタマムシやカナブン、ゴミムシなどの鞘翅は、光の選択反射をもつヘリカル構造と層状構造からなり、構造色を示す (Fig. 1a)。すでに、昆虫のもつ液晶構造をフォトンファクトリー BL-8B における放射光回折実験により確認している。さらにこの研究に派生し、顕微鏡が発明されて以来約 430 年にわたり報告されてこなかった昆虫の羽内部に十字型の偏光構造が存在していることを見出した。この構造は、液晶中で合成した導電性高分子にも観測された [2]。Figure 1b に特徴的なフィンガープリント構造を示すコレステリック液晶電解液の偏光顕微鏡写真を示す。この液晶電解液中でエチレンジオキシチオフェン (EDOT) の三量体である 3EDOT を電解重合すると、そのフィンガープリント構造を転写したポリマー poly(3EDOT) が得られる (Fig. 1c)。Figures 1b,c に分子式を示す。このように、液晶中での高分子合成反応では液晶の反応環境の転写が行われる。この液晶構造を転写したポリマーは、タマムシのように虹色の選択反射を示す。

そして最近、原点に立ち戻った研究も行っている。具体

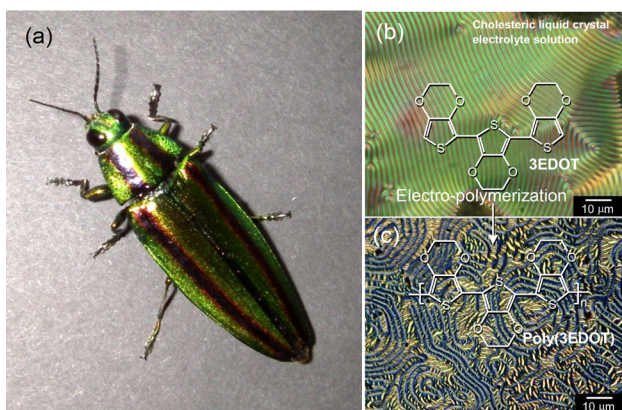


Figure 1 (a) A jewel beetle having cholesteric liquid crystal structure in the elytron. (b) Cholesteric liquid crystal electrolyte solution containing a monomer (3EDOT, trimer of 3,4-ethylenedioxythiophene). (c) Poly(3EDOT) prepared by electrochemical polymerization in the cholesteric liquid crystal. The chemical structures and synthetic scheme are shown in Figs. 1b,c.

的には、無置換の共役系高分子の合成 [3] やポリアセチレンへの再検討を開始した。ポリアセチレンのキャリアであるソリトンは通常、ドーピングを行わなければ発生しないとされている。この点に疑問を抱き、テスラコイルを用いた高電場印加によるラジカル発生手法を見出した (Figs. 2a,b)。

これを電子スピン共鳴 (ESR) 測定で確認したところ、高濃度のラジカルが発生していることが分かった。さらに、これをラジカル重合開始剤として用いるとともに、ニトロキシラジカルを用いたリビング重合法を適用することで、ポリスチレンの合成を行った。この手法を便宜的に、ソリトンラジカル重合と命名している。ポリアセチレンの高電場処理により生じたソリトンラジカルを開始剤に用いたスチレンの重合スキームを Fig. 2b (inset) に示す。このように、導電性高分子の研究から始まり、汎用高分子にも関心を広げると同時に、再び導電性高分子 - 共役系高分子の研究へと立ち戻っている。

ここで、特に興味深いのがポリイソシアニドである。ポリイソシアニドは、CとNの結合が鋭い角度で連結しながら回転する構造をもつ σ 共役系高分子に分類される。この構造上の回転は、通常の実験条件下では右巻き・左巻きを選択的に作り分けることはできない。実際にこれを合成した場合、自発的にらせん構造を形成する。この現象は、理論的にはコーネル大学の R. Hoffmann [4] らによって提唱され、名古屋大学の前田、八島ら [5] や大阪大学の鬼塚 [6] らによって合成研究が行われてきた。また、米国の M. M. Green [7] やオランダの R. Nolte [8] らは、ポリイソシアニドを用いた機能性高分子やそのキラリティについて報告している。一方で、我々は、液晶科学と重合反応を組み合わせた新手法で液晶中不斉高分子合成を開発し、得られた構造を高分子化学の分野ではあまり使われてこなかった放射光X線回折 (XRD) という抽象的な手法を用いて

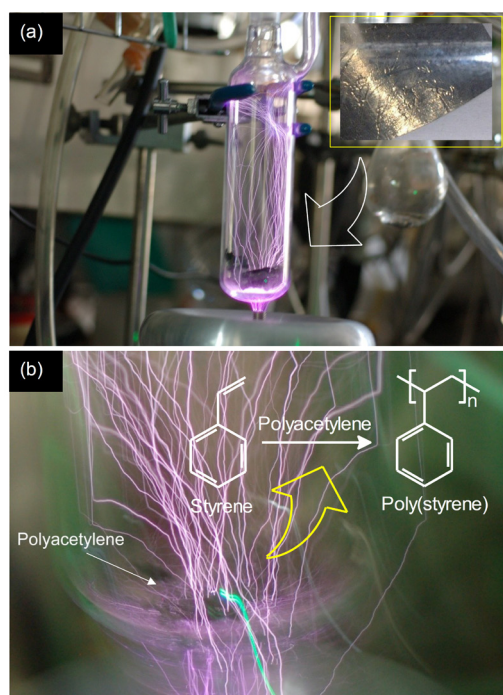


Figure 2 High-voltage treatment of polyacetylene using a Tesla coil. (a) Potential applied from the Tesla coil and discharge from the polyacetylene surface. (b) Enlarged view of (a). Inset shows polymerization of styrene using soliton radicals generated in polyacetylene by electric spark discharge.

解析した。当該研究は、高分子化学と物性物理の融合により実現されたものである。

これは、液晶中で導電性高分子を合成した経験を背景としている。液晶中でポリイソシアニドを合成した結果、液晶の右巻きあるいは左巻きの一方のらせん方向を選択的に転写し、片巻構造に制御されたらせん高分子ポリイソシアニドの合成に成功した。このことは、キラル触媒あるいはキラル置換基を導入することなく、反応場という外部環境のみで光学活性ヘリカルポリマーを合成できることを示している。次の段階として、この合成をリビング重合で行うことを検討した。しかし、液晶温度の制御、反応中の攪拌速度の最適化、触媒の選択など課題が山積みであった。これらを克服し、最適条件を見出した結果、液晶中における光学活性ヘリカルポリイソシアニドのリビング重合に成功した。ここで特筆すべき点は、液晶中で不斉重合を実現したこと、さらに液晶中でリビング重合を達成したことの二点である。いずれも、高分子合成の分野においては極めて新規性の高い成果である。さらに、得られた試料を顕微鏡で観察したところ、近年低分子液晶で発見され、液晶科学の分野で話題となっている「ツイストバンドネマチック相」を示すことを発見した。ツイストバンドネマチック相とは、直線的なネマチック分子配向が長軸方向にわずかに曲がりながら一つの大きなバンドル構造を形成する液晶相である。それはあたかも、魚の群れが細い小川の中を集団でばね状のらせんを描きながら進む様子に似ている。初めてこの光学模様を観察した際、これまで見たことのない口

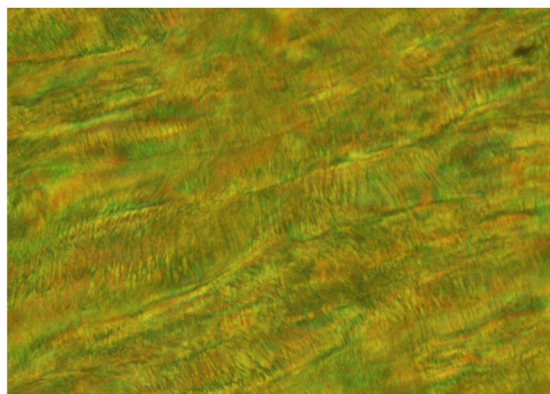


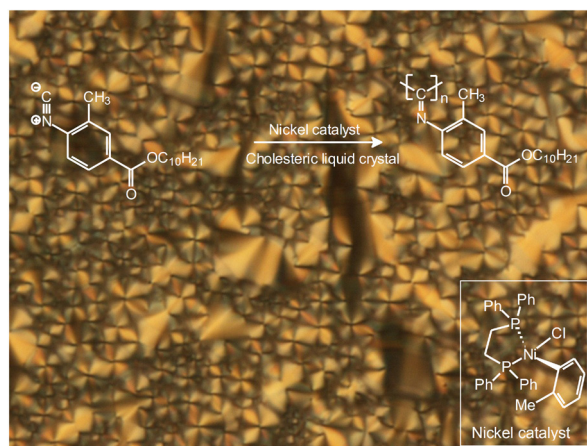
Figure 3 Polarized optical microscopy image of a polyisocyanide obtained by liquid crystal-induced asymmetric polymerization.

ープ状構造に驚き、詳細な解析を行った。この構造は、液晶分野において最も新しく、かつ希少な相の一つである。また、アトロプ異性体からなる分子でツイストバンドネマチック相が確認された例はこれまでにない。さらに、高分子でこのような特異な液晶相を示した報告は我々が初めてである。この微細構造を、放射光 XRD により解析し、ツイストバンドネマチック相であることを確認した。本報告では、この相を示すポリイソシアニドの合成方法およびその光学的構造 (Fig. 3) について報告する。

2. 実験

【合成】

合成は Scheme 1 に示すように、イソシアニドの炭素—窒素三重結合に対するカルボアニオンの開環重合によって行った。この時、ニッケル錯体とホスフィン配位子を用いることでリビング重合が進行することが報告されている。しかし、当初は液晶中でリビング重合が可能であるかについては確信がもてなかった。キラルな液晶場を形成するため、一般に液晶ディスプレイに用いられるベンチルシアノピフェニル (5CB) にキラル分子を少量添加した。このキラルドーピング処理により、液晶はヘリカル構造をもつキラルネマチック相へと変化した。この場合、キラルネマチック相へと構造は変化するものの、相転移が起こるわけではない。キラルネマチック相は緩やかなねじれ構造をもつが、基本的にはネマチック相と同様に層状構造は形成しない。しかし、化学反応に必要な攪拌を激しく行うと力学的な脆さによりらせん構造は崩れ、元のネマチック相、あるいは液晶構造をもたない等方相へと変化してしまう。そこで、この攪拌速度を最小限に抑え、一分間に 10 回転以下にすることで液晶相を維持しながら反応を進捗させることが分かった。反応は室温で行った。キラルネマチック液晶中の反応溶液は、光学的な選択反射から虹色に輝き、反応終了後においてもその輝きは維持された。反応終了後、大過剰のメタノールで洗浄すると、液晶成分はすべてメタノールに溶解した。一方で、得られた光学活性ポリイソシア



Scheme 1 Synthesis of polyisocyanides via living polymerization in a liquid crystal. The background is the cholesteric liquid crystal solvent in which the polymerization reaction occurs.

ニドは沈殿として析出したため、濾別により回収し、その後真空乾燥して粉末状のポリイソシアニドを得た。

3. 結果

【分子量測定】

ゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) を用いて、得られたポリイソシアニドの分子量測定を行った。反応の進行中、一定の時間間隔で反応溶液を回収し、それぞれの分子量および分子量分布を GPC により測定した。分子量分布は約 1 付近で一定に保たれたまま反応が進行することが確認された。これらの結果は、典型的なリビング重合の特徴を示すものである。液晶中でこの重合反応の進行を追跡した例はこれまでに報告例がない。リビング重合ではモノマーの添加量の増加に伴い分子量 (M_n) が直線的に増加する。また、分散度 (M_w/M_n , M_w : 重量平均分子量, M_n : 数平均分子量) は高分子の生長過程において一定に保たれる [9]。

【赤外線吸収スペクトル】

赤外線吸収スペクトルにおいては、モノマーではイソシアニド基の三重結合 ($C \equiv N$) に由来する吸収が確認された一方、重合後にはこの $C \equiv N$ 吸収は消失していた。これは重合により三重結合が開裂し、炭素部位で単結合が連続的に伸びた主鎖構造が形成されたためである。すなわち、重合によってポリマーが生成し、化学構造が変化したことが分かった。

【光学活性】

得られたポリイソシアニドには光学活性な置換基は含まれていない。一方、主鎖がらせん構造を形成しているため、光学活性を示すことが期待される。Fig. 4 に円偏光二色性 (CD) スペクトルを示す。右巻き液晶および左巻き液晶をそれぞれ用いた場合、液晶のヘリカル方向と同方向のらせん構造が形成されていることが CD スペクトルにより明らかとなった。具体的には、長波長側から短波長側に向けて信号が + から - へ変化する場合は右巻き、反対に - から +

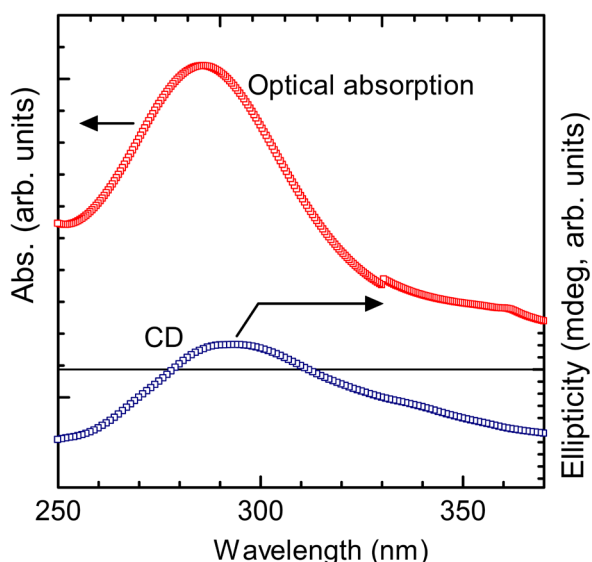


Figure 4 Optical absorption spectrum (top) and circular dichroism (CD) spectrum (bottom) of a polyisocyanide obtained by living polymerization in a liquid crystal medium.

へ変化する場合は左巻きであることを示している。また、このような分裂型のスペクトルはダビドフ分裂と呼ばれ、発色団がねじれた配置をとった場合に現れる特徴的なスペクトルである。以上の結果から、液晶のらせん構造が重合反応時にポリマーの主鎖へ転写され、アトロプ異性に由来するらせん高分子が形成されることで光学活性が発現したと考えられる。これにより、リビング重合に加え、液晶中での不斉重合に成功したことを確認した。

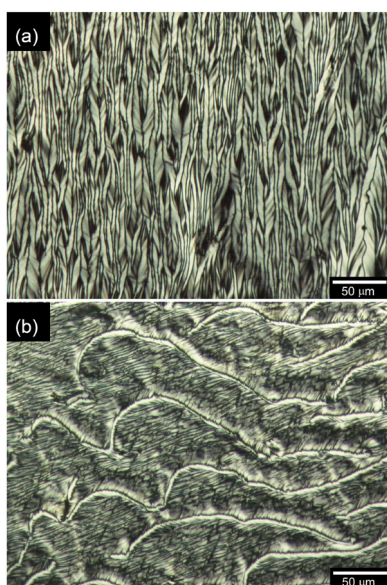


Figure 5 Polarized optical microscopy images of the polyisocyanide prepared in a cholesteric liquid crystal. (a) Oriented sample. (b) Random domain sample.

【液晶性】

得られた試料をテトラヒドロフランやジクロロメタンに溶解し、これをガラス基板上で徐々に溶媒を蒸発させてポリマーフィルムを作製した。この時、ポリマーは溶媒中では完全に溶解しているが、溶媒の蒸発に伴い濃度が上昇すると自発的に会合状態を形成し、液晶となる。このようなリオトロピック液晶性は、本ポリマーでは完全に溶媒が蒸発した後もその配向構造を維持することが確認された。これは低分子液晶には見られない特徴である。このようにして得た試料を偏光顕微鏡を用いて観察したところ、Fig. 5aに示すように、細長く伸びた液晶ドメインが観察され、その内部には一定間隔で斜めの縞模様が確認された。この光学構造は、近年発見されたツイストバンドネマチック相に特徴的なものである。さらに、BL-8Bにおける放射光 XRD 測定により、液晶特有の回折ピークが観測された。ポリマーにおいてツイストバンドネマチック相が確認された報告は、本研究が世界初である。偏光顕微鏡を用いると、磁場配向や基板のラビング処理による様々な光学模様が観察される。配向処理を行った場合、ツイストバンドネマチック相のドメインが一行に並んだロープ状組織が観察された。一方、ドメインがランダムに配向した場合、ツイストバンドネマチック相が波を打つような構造が見られた (Fig. 5b)。この構造は液晶の分野において例がなく、極めて新規性の高い光学構造である。

4. 結論

液晶中で不斉重合を行うことで、光学活性基をもたないモノマーから光学活性を示すヘリカルポリイソシアニドを得ることに成功した。本成果は、かつて Hoffmann らが理論的に提唱したポリイソシアニドのヘリカル構造形成に加え、らせん方向制御によるキラリティ発現を実証するものである。さらに、リビング重合を液晶中で行うことにも成功し、得られたポリマーがツイストバンドネマチック相を示すことを発見した。最終的な構造決定は、BL-8Bにおける放射光 XRD 測定によって行った。本研究は、導電性ポリマーの開発から始まり、汎用プラスチックの合成、液晶材料の開発、さらには液晶場を用いた不斉重合へと展開してきた研究の集大成と位置付けられる。そして新しい液晶相を示すヘリカルポリマーの合成を実現した。生体内ではアミノ酸を材料として酵素がタンパク質を生合成する (Fig. 6)。これが集合してサブユニットを作る。本方法では触媒を含む液晶中でのリビング重合 (Fig. 7(1)) により、ヘリカルなポリイソシアニドが合成される (Fig. 7(2))。これがキラルな集合体を作り、ツイストバンドネマチック相を形成する (Fig. 7(3))。そして光学顕微鏡下でロープ状の液晶組織として観察される (Fig. 7(4))。

研究開始当初は、得られたポリマーが液晶性を示すことは期待していなかった。また、光学構造を観察した結果、今まで観察してきた液晶のいずれのタイプにも属さなかったため液晶ではないとあきらめたが、S-XRD 測定によりサンプルが液晶性をもつことが確認され、ツイストバンド

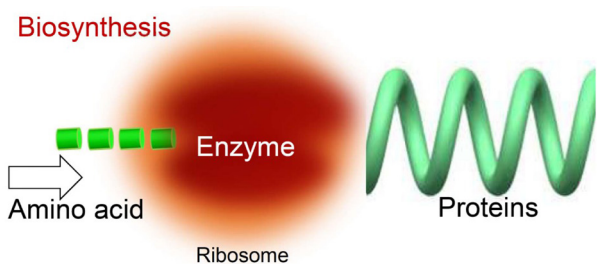


Figure 6 Biosynthesis by enzyme in ribosome for production of proteins from amino acid.

ネマチック相であることが判明した。

液晶の核となる液晶性置換基（メソゲン）をもたず、そして不斉炭素もない本高分子が新型の液晶を示し、光学回転および円偏光二色性を示した。さらに低分子にない液晶の形態を維持したまま固化してフィルムになる機能をもつなどの多くの新規現象を見出した。今後さらに研究を進め、柔軟な電気・光学活性固体素子への開発につなげていきたい。

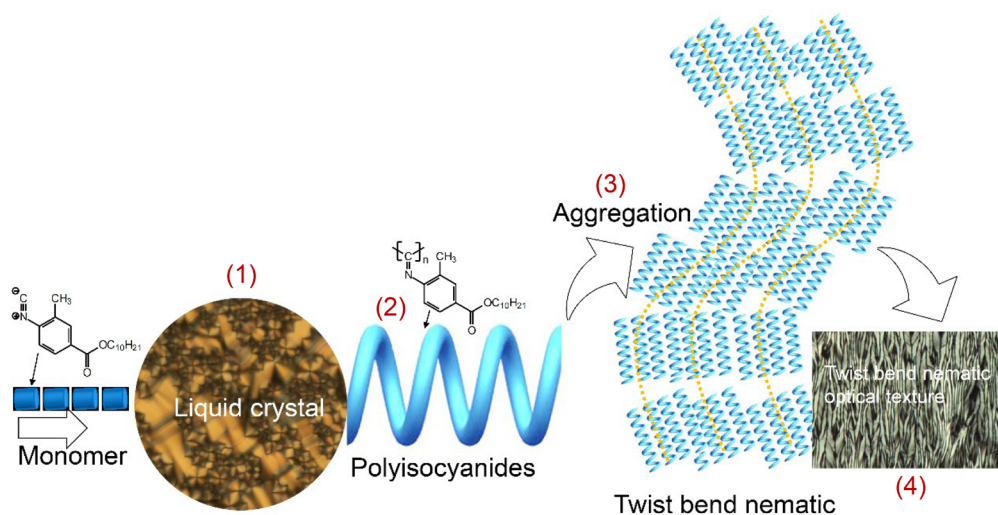
謝辞

本研究で行った放射光 XRD 測定は、放射光共同利用実験を通してフォトンファクトリーのビームライン BL-8B にて行わせていただきましたことを感謝申し上げます（課題番号 2025G521）。

引用文献

- [1] H. Goto, Phys. Rev. Lett., **98**, 253901 (2007).
- [2] H. Goto, K. Komaba, R. Kumai, Micron, **150**, 103136 (2021).
- [3] S. Kohroki, H. Goto, FUTURUM: Tsukuba Sci. J., **9**, 97 (2025).
- [4] C. Kollmar, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., **112**, 8230 (1990).
- [5] K. Maeda, M. Ishikawa, E. Yashima, J. Am. Chem. Soc., **126**, 15161 (2004).
- [6] N. Kanbayashi, S. Tokuhara, T. Sekine, Y. Kataoka, T. Okamura, K. Onitsuka, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **56**, 496 (2018).
- [7] S. Lifson, C. E. Felder, M. M. Green, Macromolecules, **25**, 4142 (1992).
- [8] H. J. Kitto, E. Schwartz, M. Nijemeisland, M. Koepf, J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, J. Mater. Chem., **18**, 5615 (2008).
- [9] H. Goto, T. Yonehara, H. Hayashi, S. Nimori, R. Kumai, R. Miyashita, Macromolecules **58**, 212 (2025).

(原稿受付日：2026年3月4日)

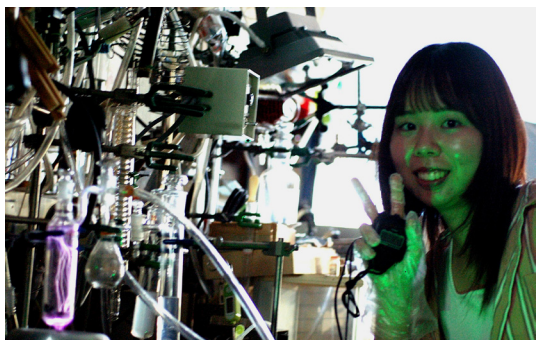


- (1) Living polymerization in liquid crystal
- (2) Production of polyisocyanides with helical structure
- (3) Chiral aggregation
- (4) Twist bend nematic

Figure 7 (1) Living polymerization in liquid crystal. (2) Production of polyisocyanides. (3) Chiral aggregation. (4) Liquid crystal aggregation forming twist bend nematic phase, observed by polarized optical microscopy.

著者紹介

興梧紗英 Sae KOHROKI



ストップウォッチで時間を測りながらテスラコイルを用いたポリアセチレンの高周波・高電圧処理（左下）を行っている様子。画像中の緑の光は照明用緑色発光ダイオードのライトから。

筑波大学大学院 理工情報生命学術院 数理物質科学研究群
応用理工学学位プログラム 物性・分子工学サブプログラム
博士課程前期1年次在籍

〒305-8573

茨城県つくば市天王台 1-1-1 筑波大学物質工学域後藤研究室

e-mail: s2520362@u.tsukuba.ac.jp

略歴：2024年筑波大学応用理工学類卒業，2024年筑波大学大学院物性・分子工学サブプログラム入学より現在に至る。

2024年に筑波大学応用理工学類長賞受賞

最近の研究：導電性高分子ポリアニリンの合成

趣味：編み物

熊井玲児 Reiji KUMAI

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光
第一研究系 教授

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

e-mail: reiji.kumai@kek.jp

略歴：1995年 東京大学大学院総合文化研究科博士課程修了，工業技術院産業技術融合領域研究所主任研究官，産業技術総合研究所研究員，同主任研究員を経て，2011年 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所教授，現在に至る。博士（理学）。

最近の研究：凝縮系固体における構造物性研究

後藤博正 Hiromasa GOTO

筑波大学数理物質系物質工学域（教員組織），筑波大学大学院 理工情報生命学術院 数理物質科学研究群 応用理工学学位プログラム 物性・分子工学サブプログラム（大学院），筑波大学理工学群応用理工学類（大学）准教授。

〒305-8573

茨城県つくば市天王台 1-1-1 筑波大学物質工学域

e-mail: gotoh@ims.tsukuba.ac.jp

略歴：白川英樹名誉教授（2000年ノーベル化学賞受賞）門下にて1996年度筑波大学大学院工学研究科物質工学専攻修了，1997年～筑波大学物質工学系助手，その間1999

年～文部省在外研究員でフロリダ大学化学科（J. R. レイノルズ研究室，現ジョージア工科大）に留学の後，同専任講師～組織名改編を経て現在に至る。2006年～PI. 白川研を継承。

最近の研究：液晶と導電性高分子

茶道：（裏千家小習許状：千 玄室 大宗匠），教育用やさしいラジオの製作の面白実験教室。