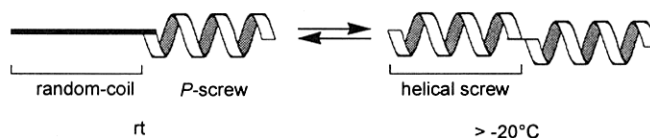
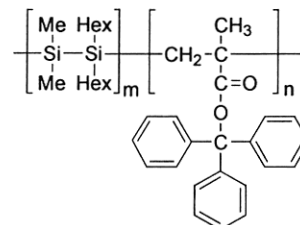


鎖状高分子の取りうる代表的な高次構造の一つにらせんがある。実際、タンパク質や DNA、多糖類などの生体高分子が左右どちらかに偏ったらせん構造をとり、その生理活性の発現と深く関わっている。一方、らせん高分子の構造制御が光学特性材料の開発を目的として活発に行われている。ポリシランは電子・光特性を示し高機能材料として注目されており、高次構造による物性の制御は重要なものである。我々のグループでは、ポリシランや炭素系主鎖骨格を巧みに組み合わせたらせん性超分子の創成と超分子構造の精密制御について研究を進めている。得られた知見は、ナノサイズの光学材料（吸収や発光）やキラルセンサーへ応用が期待できる。

今回、光学活性有機高分子鎖とポリシラン鎖とのブロック共重合体において、ポリシラン鎖へのらせん誘起の可能性があると考えた。マスクしたジシレンのアニオン重合法を用いてポリシランと、溶液中で安定な一方らせん構造のポリ（トリフェニルメチルメタクリレート）（PTrMA）のブロック共重合体を合成した。温度可変CDスペクトル測定より、室温ではブロック共重合体中のPTrMAのみが一方巻きらせん構造をとり、低温ではPTrMAらせんがポリシラン鎖にらせん誘起を起こし、ポリシラン鎖に基づく正のコットン効果が現れた。このらせん誘起は温度変化に対し可逆的であり、固体状態でも観測された。これらの現象は、“らせん構造がらせんを誘起する”ものとして理解される。さらに自己集合過程におけるらせん状高次構造の構築により、新しいナノキラル物質として期待される。



208

STM・AFMを用いたらせん高分子の高解像度観察

熊本大 ○國武 雅司・江渡 進・大平 昭博

“らせん”構造は高分子がとりうる最も重要で興味深い構造のひとつである。近年、核酸、たんぱく質、多糖等の生体高分子などに留まらず、これらに匹敵する精密に構造制御されたらせん高分子が合成され、構造と物性・機能の相関について詳細な研究が行われている。また、高分子は溶媒の種類や温度変化により会合（凝集）するが、特にらせん高分子の会合挙動⁶⁾・形態は、高次構造の制御という観点から関心が持たれている。通常、単一分子鎖あるいは会合形態に関しては、UV、CD スペクトル、静的・動的光散乱や理論計算等から集団平均として検討されているが、個々の構造についての詳細な情報は得られていない。そこで本研究ではらせん高分子の微視構造の直接観察として、特に単一高分子鎖の剛直性、らせんの巻き性、ピッチ（規則性）、分子内の欠陥構造（helix-reversal）の直接観察及びらせん高分子の会合形態の直接観察を目標として研究を行っている。微視構造の視覚的な理解は物性理論に大きな進展を付与することが期待され、実験的アプローチの成果を理論的考察にフィードバックできることが期待される。

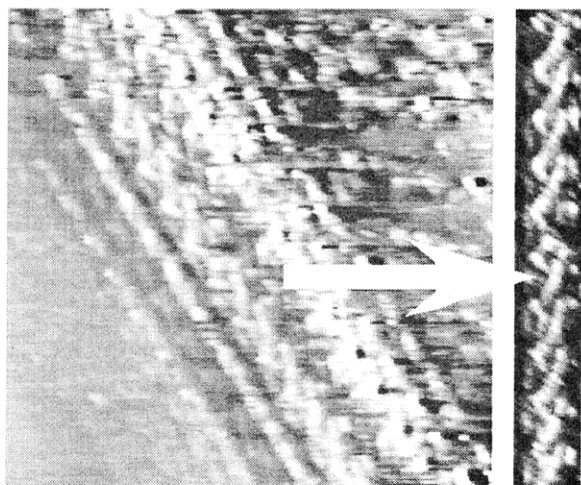


図1 光学活性ポリシランの凝集体中で電気化学STMを用いて観察された二重らせん構造

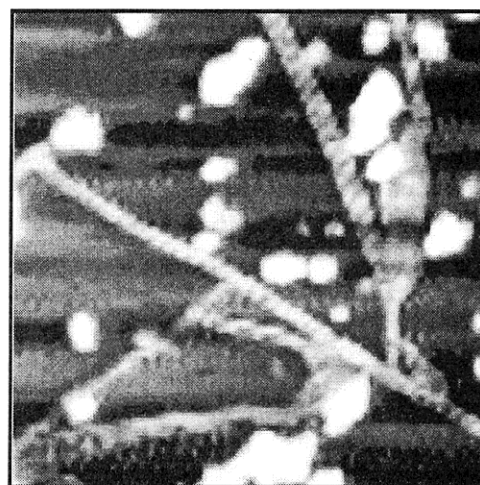


図2 AFMで観察されたジゾフィランの3重らせん構造