

報告番号	甲 第 14481 号
------	-------------

# 主 論 文 の 要 旨

## 論文題目

Studies on Helicity Control of Helicate and Polyacetylene Derivatives Mediated by Deracemization and Applications to Chiral Materials

(デラセミ化を介したヘリケートおよびポリアセチレン誘導体のらせん構造制御とキラル材料への応用に関する研究)

氏 名 伊藤 正樹

## 論 文 内 容 の 要 旨

### 1. 緒言

高純度の光学活性化合物を簡便かつ高効率で得る方法の開発は、医薬、農薬、食品などの生理活性物質を扱う分野のみならず、非線形光学材料、強誘電性液晶などの機能性材料の研究、開発の面からも、ますます重要になっている。ラセミ化合物から光学活性体を得る有効な方法の一つとして、鏡像異性体を分離する光学分割が挙げられる。しかし、この光学分割法では、目的とする鏡像異性体の収率は最大でも 50%に制限されるという大きな欠点がある。一方、鏡像異性体を逆の絶対配置の異性体に変換するデラセミ化の手法では、望みの鏡像異性体のみを定量的（理論収率 100%）に得ることが可能になるため、アトムエコノミーの観点から注目を集めている。

一方、生体高分子の多くは一方向巻きのらせん構造を形成し、生命維持に不可欠かつ高度な機能の発現に重要な役割を果たしている。巻き方向の制御されたらせん構造を有する分子や高分子は、生体高分子が示す高度な機能を分子レベルで解明するためのモデルとして、学術的な観点から興味深いだけでなく、らせんキラリティに起因する特異な機能の発現も期待されるため、機能性材料への応用の観点からも有用である。我々のグ

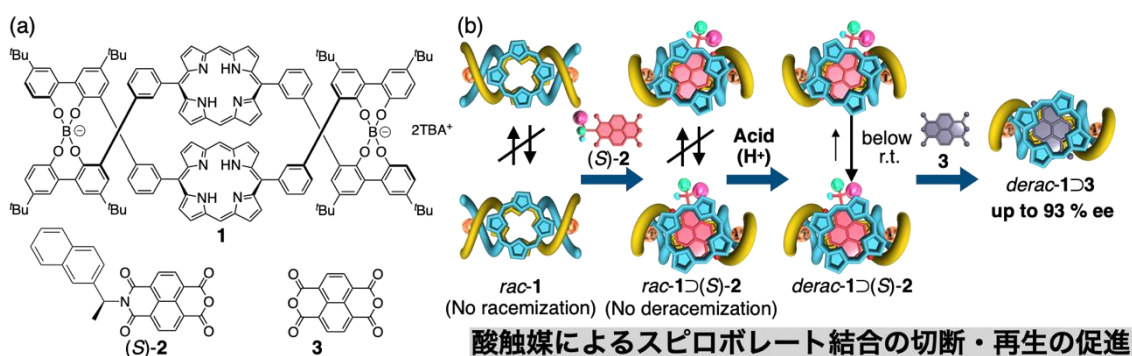
ループではこれまでに、らせん構造を有する様々な分子や高分子を合成し、その構造制御や機能開拓に関する研究を行ってきた。最近、中央にポルフィリン部位を有する二重らせん型ホウ素ヘリケートの合成に成功するとともに、得られたヘリケートがらせん空孔内に電子欠乏性芳香族分子を極めて強固に包接し、その結果、らせん構造のねじれ運動とポルフィリン環の回転運動が同時に、かつ一方向に連動して起こることを見出している。有機溶媒中、光学活性ゲスト存在下、右巻きと左巻きらせんが等量混在するラセミのポルフィリンホウ素ヘリケートを 80℃ で加熱することで、系中に微量に存在する水がデラセミ化反応を促進し、最大 72% ee で一方向巻きのらせんに片寄ることを報告している。

一方、高分子鎖中で迅速ならせん反転が起こる「動的らせん高分子」は、少量の光学活性部位を共有結合を介して側鎖や主鎖に導入することにより、高分子鎖全体が一方向巻きに片寄る「不斉増幅現象」を示すことや、光学活性ゲスト化合物との非共有結合により、重合後にらせんの巻き方向を制御できることが報告されている。我々の研究グループではこれまでに、動的な軸性キラリティを有するビフェニル基を側鎖に導入したポリアセチレン誘導体が光学活性化合物のキラリティに応答して一方向巻きらせん構造を形成し（らせん誘起）、光学活性化合物を除去した後も、そのらせんキラリティが主鎖に記憶として保持されること（らせん記憶）を見出している。

以上の背景を踏まえ、本研究では、ポルフィリンヘリケートのらせんキラリティの効率的制御を目指し、触媒量の酸を用いた低温でのデラセミ化反応の開発を検討した。また、ピリジン *N*-オキシド部位を有する動的軸性キラルなビアリールユニットを側鎖に導入したポリ（ビアリールイルアセチレン）誘導体を合成し、側鎖のデラセミ化を介した主鎖のらせん構造制御および不斉触媒への応用を検討した。さらに、本ポリマーのビアリール基上に様々な置換基を導入し、らせん構造形成や不斉触媒能及びキラル固定相として利用した際のキラル識別に及ぼす影響についても併せて検討を行った。

## 2. ビスポルフィリン部位を有する二重らせんホウ素ヘリケートの酸を用いた効率的なデラセミ化反応の開発

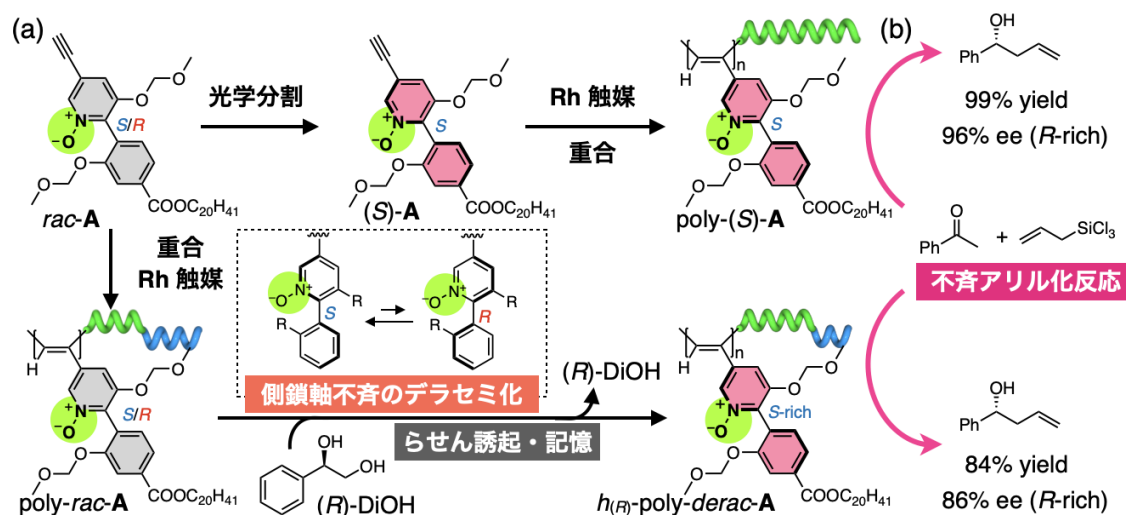
光学活性なゲスト (*S*)-**2** を包接させたラセミのヘリケート *rac*-**1** を様々なブレンステッド酸を含む有機溶媒に溶解し、種々の温度条件で静置した。取り込まれた (*S*)-**2** をアキラルなゲスト **3** で置換し、既報の **3** を包接した完全に左巻きのヘリケートとの CD 強度の比較から光学純度を算出した (Figure 1)。*p*-トルエンスルホン酸を含む有機溶媒中、室温下、*rac*-**1** に (*S*)-**2** を包接させたところ、酸触媒によりスピロボレート結合の切断・再生が促進され、加熱することなくデラセミ化が進行することを見出した。より低温条件下でもデラセミ化反応は効率的に進行し、特に、*N,N*-ジメチルホルムアミド中、-20℃ 条件下、93% ee の一方向巻きヘリケート *derac*-**1** が生成し、デラセミ化によってらせんの巻き方向を効率的に制御できることを明らかにした。



**Figure 1.** (a) Structures of a double-stranded bisporphyrin helicite (**1**) and electron-deficient chiral ((*S*)-**2**) and achiral (**3**) aromatic guests. (b) Schematic representations of acid-catalyzed deracemization of *rac*-**1** upon inclusion complex formation with (*S*)-**2** and the replacement of the chiral guest by an achiral **3** to give *derac*-**1**⊃**3**.

### 3. 側鎖のデラセミ化に基づくポリ(ビアリールイルアセチレン)誘導体のらせん構造制御及び不斉有機触媒能の発現

ピリジン *N*-オキソド部位を有する動的軸性キラルなラセミのビアリールイルアセチレンモノマー (*rac*-**A**) を合成した (Figure 2a)。光学分割により得られた光学活性モノマー ((*S*)-**A**) 及び *rac*-**A** をそれぞれロジウム触媒を用いて重合することで、poly-(*S*)-**A** 及び poly-*rac*-**A** を得た。Poly-(*S*)-**A** の円二色性 (CD) スペクトル測定を行ったところ、ポリマー主鎖の共役二重結合に由来する吸収領域に一方巻きに片寄せたらせん構造に由来する明確な誘起 CD が観測された。Poly-(*S*)-**A** をらせん高分子型不斉有機触媒として使い、ベンズアルデヒドの不斉アリル化を行ったところ、反応が定量的かつ高不斉選択的 (99% yield, 96% ee) に進行することを見出した (Figure 2b)。さらに、光学活性

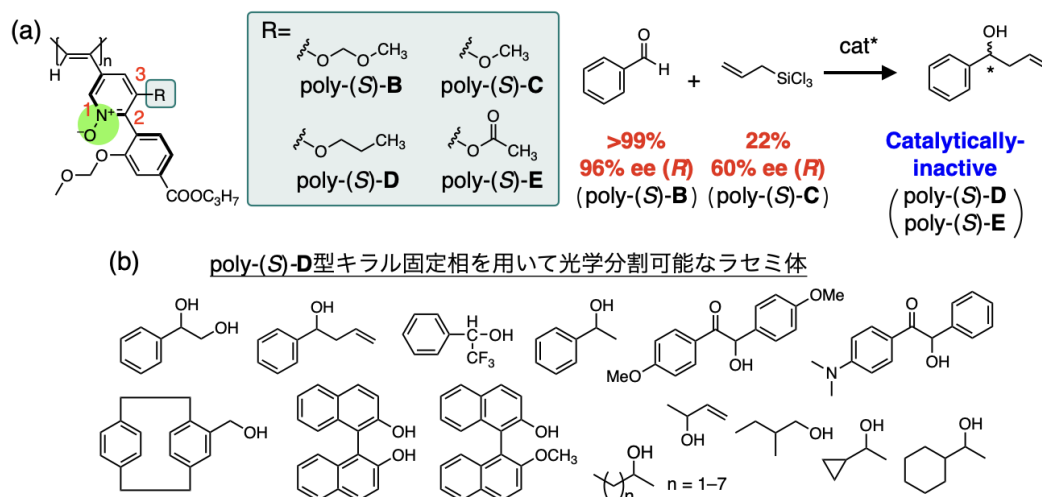


**Figure 2.** (a) Synthesis of poly-(*S*)-**A** and poly-*rac*-**A** and schematic illustration on the preferred-handed macromolecular helicity induction in poly-*rac*-**A** through the simultaneous helicity and axial chirality induction and its subsequent dual static memory, mediated by deracemization of the axially chiral pendants with a chiral alcohol ((*R*)-DiOH). (b) Enantioselective allylation of benzaldehyde catalyzed by poly-(*S*)-**A** and *h*(*R*)-poly-*derac*-**A**.

ゲスト化合物 ((*R*)-DiOH) を用いると側鎖のビアリール基がデラセミ化し、これにより、光学不活性な poly-*rac*-**A** の主鎖に一方向巻きらせん構造を誘起・記憶する事に成功した。得られたらせん記憶型ポリマー (*h*(*R*)-poly-*derac*-**A**) は、アリル化反応に対して優れた不斉触媒能 (84% yield, 86% ee) を示し、ラセミのモノマーから高性能ならせん高分子型不斉有機触媒を開発できることを実証した。

#### 4. 主鎖近傍に様々な置換基を導入した一方向巻きらせん状ポリ(ビアリールイルアセチレン)誘導体の合成と不斉有機触媒およびキラル固定相への応用

ピリジル-*N*-オキシド部位の 3 位に、メトキシメトキシ (MOM) 基の代わりにメトキシ基、プロポキシ基、アセチロキシ基を導入した新たな *N*-oxide 含有光学活性アセチレンモノマーを合成、重合し、光学活性なポリ(ビアリールイルアセチレン)誘導体 (poly-(*S*)-**C** – poly-(*S*)-**E**) を合成した (Figure 3a)。得られたポリマーはいずれも、主鎖の吸収領域に明確な誘起 CD を示し、ビアリールの軸不斉が主鎖へと伝搬し、一方向巻きに片寄せらせん構造が形成したことが分かった。興味深いことに、いずれのポリマーも側鎖ビアリールユニットの軸不斉は同一の (*S*) 体であるにも関わらず、アセチロキシ基を有する poly-(*S*)-**E** のみ、主鎖の吸収領域の CD 符号、すなわち、らせんの巻き方向が他のポリマーとは逆であった。これらのポリマーを不斉触媒に用い、ベンズアルデヒドのアリル化を行ったところ、poly-(*S*)-**C** – poly-(*S*)-**E** の触媒活性は、MOM 基を有する poly-(*S*)-**B** と比べて著しく低下した (Figure 3a)。一方、キラル固定相への応用を検討したところ、主鎖近傍の置換基の構造に依存してそれぞれ異なる光学分割能を示し、中でも、プロポキシ基を有する poly-(*S*)-**D** が脂肪族アルコールを含む種々のキラルアルコールに対して非常に優れた不斉識別能を示すことが分かった (Figure 3b)。



**Figure 3.** (a) Enantioselective allylation catalyzed by the one-handed helical poly-(*S*)-**B**–poly-(*S*)-**E**. (b) Structures of racemates resolved on the poly-(*S*)-**D** based chiral stationary phase.