

主論文の要約

論文題目

Studies on Helicity Induction and Memory of Polyacetylene Derivatives Bearing Dynamically Chiral Pendants and Their Applications to Chiral Separation

(動的キラルな側鎖を有するポリアセチレン誘導体のらせん誘起と記憶およびキラル分離への応用に関する研究)

氏名 石立 涼馬

論文内容の要約

1. 緒言

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高分子は、生体高分子が示す精緻な機能を分子レベルで解明するためのモデルとして、学術的な観点から有用であるだけでなく、右巻きと左巻きのらせんキラリティに起因する特異な機能の発現が期待されるため、機能性材料への応用という観点からも興味深い。これまでに様々な人工らせん高分子が合成されているが、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、僅かな光学活性ユニットを共有結合で導入することによって、高分子鎖全体が一方向巻きに片寄る「不斉増幅」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。一方、我々の研究グループではこれまでに、代表的な動的らせん高分子であるポリアセチレンの側鎖にビフェニル基を導入した誘導体 (ポリ (ビフェニルイルアセチレン)) (poly-A) が光学活性ゲスト化合物 (**1**) のキラリティに応答して一方向巻きに片寄ったらせん構造を形成し (らせん誘起)、**1** を除去後もそのらせん構造が保持される、すなわち記憶される (らせん記憶) ことを見出してきた。また、種々の測定の結果、poly-A の主鎖に一方向巻きのらせん構造が誘起・記憶される際、側鎖のビフェニル基の軸性キラリティも同時に誘起・記憶されることを明らかにし、これを高速クロマトグラフィー (HPLC) 用のキラル固定相 (CSP) に応用することで、鏡像異性体の溶出順序のス

イッチ (反転)に世界で初めて成功した (Figure 1)。

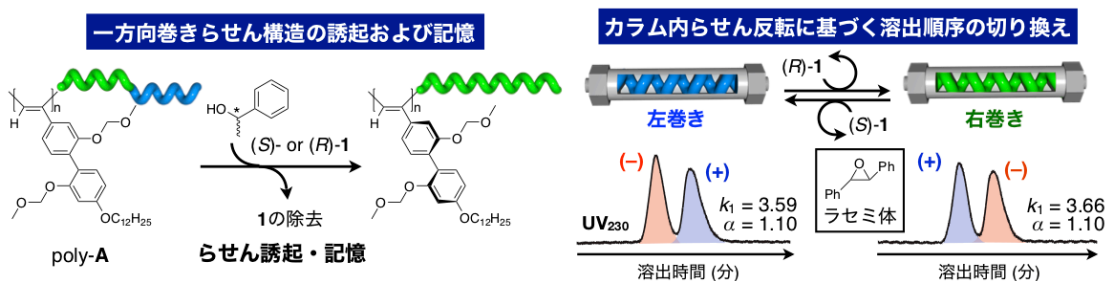


Figure 1. Schematic illustration of the helicity induction and memory of poly-A and a poly-A-based CSP capable of switching the elution order of enantiomers in HPLC.

以上の背景を踏まえ、本研究では、らせん誘起および記憶が可能なポリアセチレン誘導体から成る CSP の高性能化を目指し、分割対象となるラセミ体に対してより効果的に相互作用することが期待される様々な極性官能基を側鎖に導入したポリ(ビフェニルイルアセチレン)誘導体を新たに合成し、側鎖に導入した極性官能基がらせん誘起・記憶に及ぼす影響について詳細に検討するとともに、CSP として用いた際の光学分割能の評価を行なった。また、CSP の耐久性向上を目的として、各ポリマーをシリカゲル上に固定化する手法についても併せて検討した。さらに、ポリ(ビフェニルイルアセチレン)誘導体が不斉増幅を示すかについて検討するため、光学活性部位を側鎖に有するポリ(ビフェニルイルアセチレン)共重合体(アキラル/キラルおよびキラル(R)/キラル(S))を合成し、光学特性の評価を行なった。

2. 様々な極性官能基を側鎖に有するポリ(ビフェニルイルアセチレン)誘導体のらせん誘起および記憶とスイッチングキラル固定相への応用

ビフェニル部位の4'位に様々な極性官能基を導入したポリ(ビフェニルイルアセチレン)誘導体 (poly-B–poly-D)を合成した (Figure 2)。得られたポリマーの円二色性 (CD) スペクトルを光学活性ゲスト (1)存在下で行なったところ、ポリマー主鎖の吸収領域に明確な誘起 CD (ICD)を発現した。また、再沈殿により 1 を除去した後もその ICD の強度は変化しなかった。すなわち、ビフェニル基の4'位に極性官能基を導入した場合でも、らせん誘起および記憶が可能であることを明らかにした。また、一方向巻きらせん構造を記憶として保持した poly-B–poly-D をシリカゲルにコーティングすることで調製した物理吸着型 CSP は、種々のラセミ体に対して光学分割能を示し、従来の poly-A と比較して不斉識別能が著しく向上することが分かった。さらに、poly-B–poly-D を分子間で架橋することで、シリカゲルに固定化できることも見出し、(R)-または(S)-1 を用いてシリカゲル上でポリマーのらせんの巻き方向を反転させることにより、溶出順序を自在にスイッチ可能な極めて安定な化学結合型 CSP の開発にも成功した。

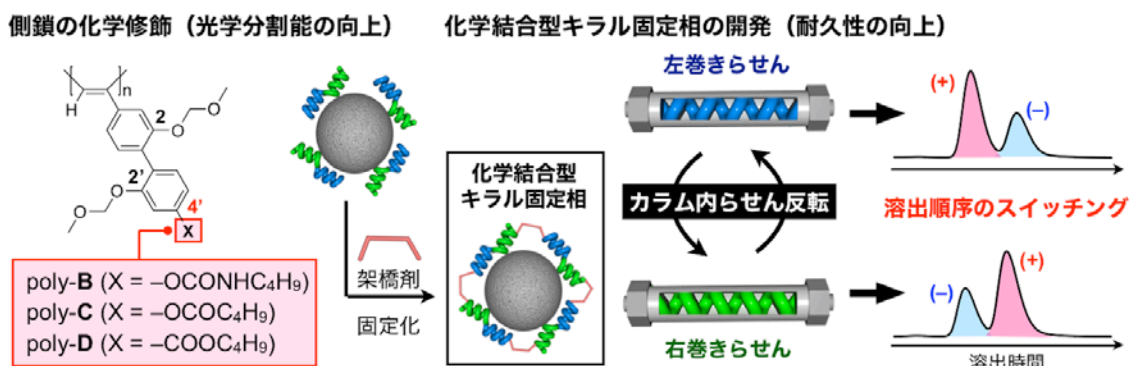


Figure 2. Structures of poly-B–poly-D and schematic illustration of immobilization of poly-B–poly-D onto macroporous silica gel and elution order switching of the enantiomers.

3. 複数の極性官能基を側鎖に有するポリ (ビフェニルアセチレン) 誘導体のらせん誘起および記憶とキラル固定相への応用

ビフェニル基の 2,2'-位にアセチル基を導入したポリ (ビフェニルアセチレン) 誘導體 (poly-E) を新たに合成した (Figure 3)。得られた poly-E の CD スペクトル測定を **1** 存在下で行なったところ、ポリマーの主鎖領域に明確な ICD を発現し、**1** を除去した後も ICD の強度が変化しなかったことから、本ポリマーにおいても前述の poly-A–poly-D と同様に、光学活性ゲストを用いたらせん誘起および記憶が可能であることが分かった。また、らせん記憶した poly-E を CSP に応用したところ、様々なラセミ体に対して光学分割能を発現し、2,2' 位にメトキシメトキシ (MOM) 基を有する poly-B–poly-D では分離できなかったラセミ体 (**2**) とその誘導體に対しても優れた光学分割能を示すことが分かった。

らせん誘起・記憶が可能な新たなポリマーの合成とキラル固定相への応用

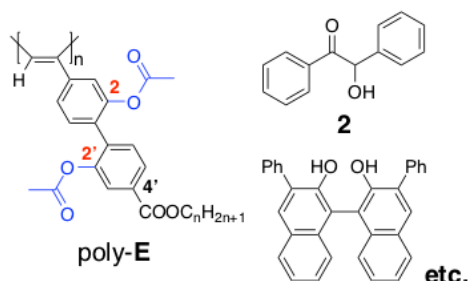


Figure 3. Structures of poly-E and racemates.

4. 側鎖に光学活性部位を有するポリ (ビフェニルアセチレン) 共重合体の不斉増幅とさらなるらせんキラリティの増大/反転および記憶

光学活性部位を側鎖に有するポリ (ビフェニルアセチレン) 共重合体 (poly-(**F**_{1-r}-co-**F**(**R**)_r) and poly-(**F**(**R**)_r-co-**F**(**S**)_{1-r})) をそれぞれ合成し、CD スペクトル測定を行なったところ、得られた共重合体の ICD 強度は、キラルユニットの含有量および光学純度に対して著しい正の非線形効果を示し、本ポリマーが非常に大きな不斉増幅能を有することが分かった。さらに、これらの共重合体に対して光学活性ゲスト ((**S**- and (**R**)-**1**) を添加した場合、らせんの片寄りの増大と巻き方向の反転が観測され、ゲスト化合物との非共有結合相互作用を介したさらなるらせん構造の制御が可能であるこ

とを明らかにした。また、ゲスト化合物を用いて制御されたらせん構造は、ゲスト除去後も記憶されることも分かった (Figure 4)。従来の動的らせん高分子では、「らせんの片寄り (らせんの光学純度)」はキラルユニットの含有量および光学純度に依存し、「らせんの巻き方向」は導入したキラルユニットによって決定されることから、本研究で得られた結果は、これまでの動的らせん高分子の不斉増幅の常識を覆す成果であると言える。

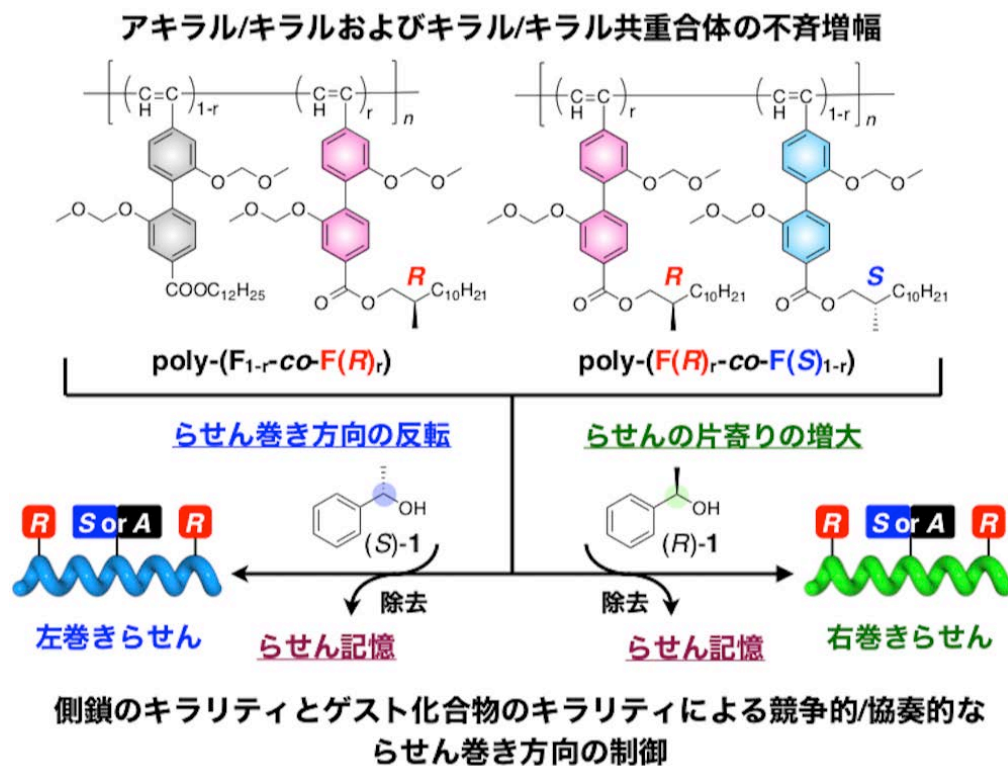


Figure 4. Schematic illustrations of chiral amplification of the poly-(F_{1-r}-co-F(R)_r) and poly-(F(R)_r-co-F(S)_{1-r}), and further enhancement and inversion of the macromolecular helicity of the copolymers upon noncovalent interactions with (S)- or (R)-**1**, and subsequently memory of the helicity after removal of **1**.