

高分子へのラセン誘起とその記憶

八 島 栄 次

名古屋大学大学院工学研究科 教授

1. はじめに

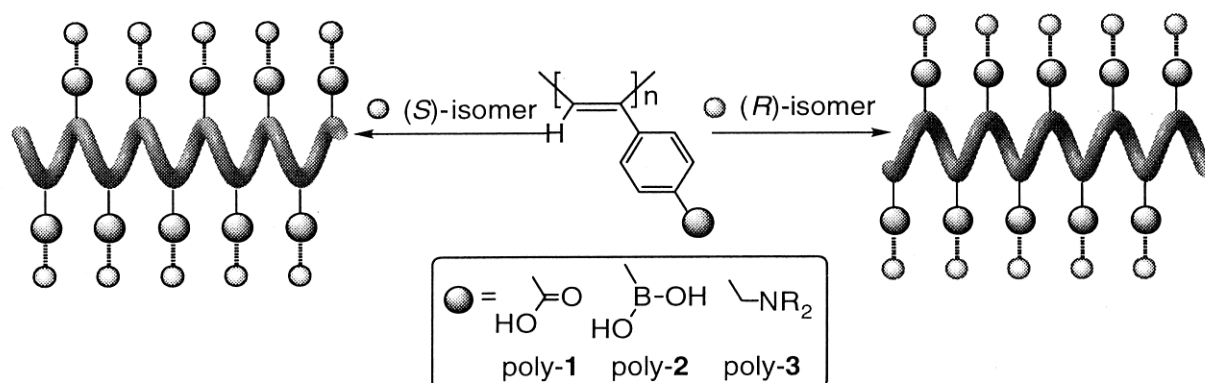
らせん高分子の構築と制御は、生体高分子を模倣するという学術的な興味だけでなく、キラル識別材料や液晶材料への利用、触媒科学や分析化学における幅広い応用の可能性もあり、高分子や超分子化学の分野で活発に研究されている。右巻きと左巻きのらせんは互いに鏡像体の関係にあるので、他にキラルな要因がなくても光学活性になりうる。本講演では、光学不活性な高分子へのらせん誘起を中心に最近の研究成果を紹介する。

2. ポリフェニルアセチレン誘導体へのらせん誘起

側鎖に光学活性な置換基を有するポリアセチレン誘導体は、主鎖の共役二重結合領域に明確な誘起円二色性 (CD) を示すことから、主鎖が左右どちらか一方方向巻きに片寄ったらせん構造を形成している可能性が古くから指摘されてきた。一方、光学活性なモノマーを使用することなく、光学不活性なポリフェニルアセチレン誘導体にダイナミックな一方方向巻きのらせんを誘起させることも可能である。ロジウム触媒を用いて合成した側鎖にカルボキシル基(poly-1)²⁾、ボロン酸残基(poly-2)³⁾、アミノ基(poly-3)⁴⁾などを有するシーストランソイド構造のポリフェニルアセチレン誘導体は、光学不活性な高分子であるが、光学活性なアミンや糖、酸等の存在下、ダイナミックならせん構造を形成し (Scheme 1)、光学活性体の絶対配置、立体化学等を反映した分裂型の誘起CDを長波長領域に示す。一例として、様々の光学活性アミン存在下でのpoly-1のCDスペクトルをFig. 1に示す。これまでに20数種類のキラルなアミンやアミノアルコールについて同様のCDスペクトルを測定してきたが、一級アミンであれば例外なく、誘起CDの符号と絶対配置との間によい相関が見られた。誘起CDの符号をプローブとすることにより、様々の光学活性アミンの絶対配置を予測することが可能である。

カルボキシル基の代わりに、ボロン酸残基をパラ位に有するpoly-2は、水溶液中、アミノアルコール、ジオールなどの光学活性体およびグルコースやガラクトースなどの単糖、二糖、オリゴ糖、コール酸やデオキシコール酸等のステロイド存在下、誘起CDを長波長領域に示す。また、側鎖にアミノ基を有するpoly-3も、光学活性なマンデル酸等の酸存在下、長波長領域に誘起CDを示す。ゲストと相互作用可能な官能基でポリアセチレン誘導体を修飾することにより、任意のゲストのキラリティーに応答する誘起らせんポリマーの構

Scheme 1



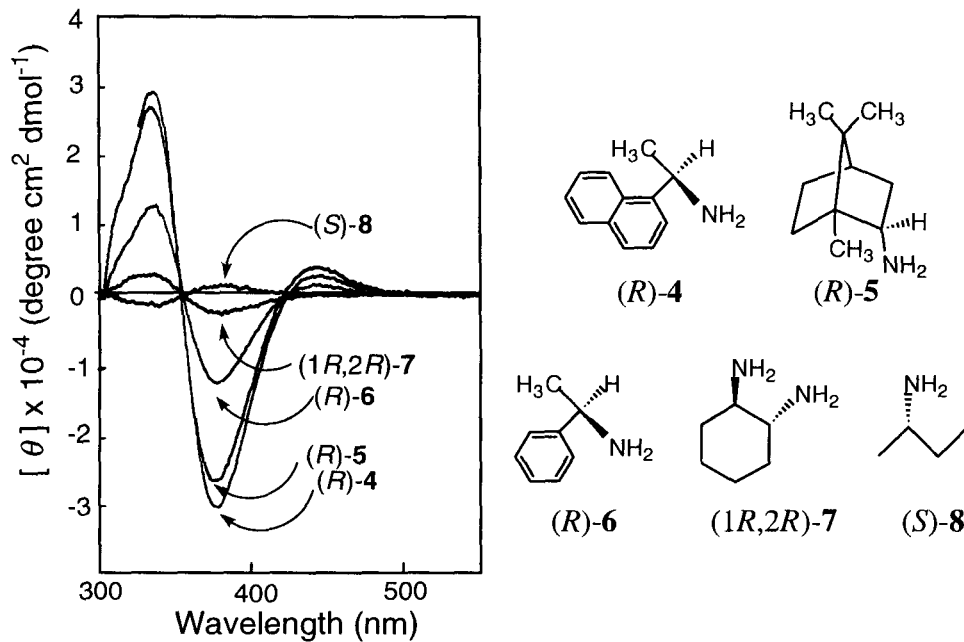
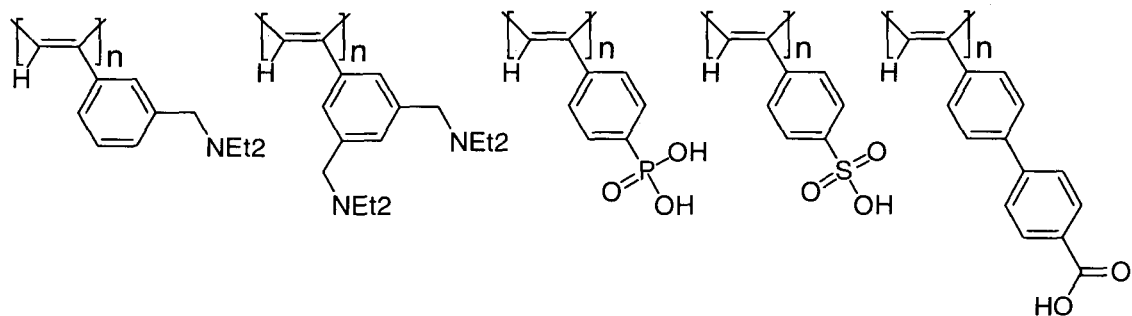


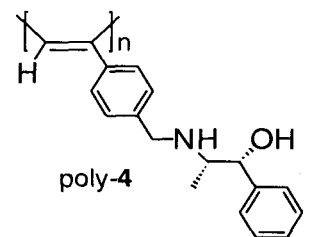
Fig. 1 CD spectra of poly-1 with (*R*)- or (*S*)-amines (4—8) in DMSO. The CD spectra were measured in a 0.05 cm quartz cell at ambient temperature (*ca.* 20–22 °C) with a poly-1 concentration of 1.0 mg (6.8 μmol monomer units) / mL. [amine] / [poly-1]=50.

築が可能である。上記以外の誘起らせんポリマーの構造を下記に示す。



3. キラリティーに応答してヘリックス-ヘリックス転移を起こすポリフェニルアセチレン

フェニル基上の側鎖に光学活性なアミノアルコール残基を導入すると、酸のキラリティーに応答してらせんの向きが変わるポリフェニルアセチレン誘導体が構築できる(poly-4)⁵⁾。例えば、(*S*)体のマンデル酸をpoly-4に対して50当量加えても、CDスペクトルはほとんど変化しないが、(*R*)体のマンデル酸を加えると、そのパターンは大きく変化し、50当量の(*R*)体存在下、poly-4のCDパターンはほぼ反転することがわかった。これは、ポリマーと(*R*)体のマンデル酸が錯体を形成するに伴い、ポリマー主鎖がヘリックス-ヘリックス転移を起こしたためと考えられる。



4. らせんの形 (キラリティー) の記憶

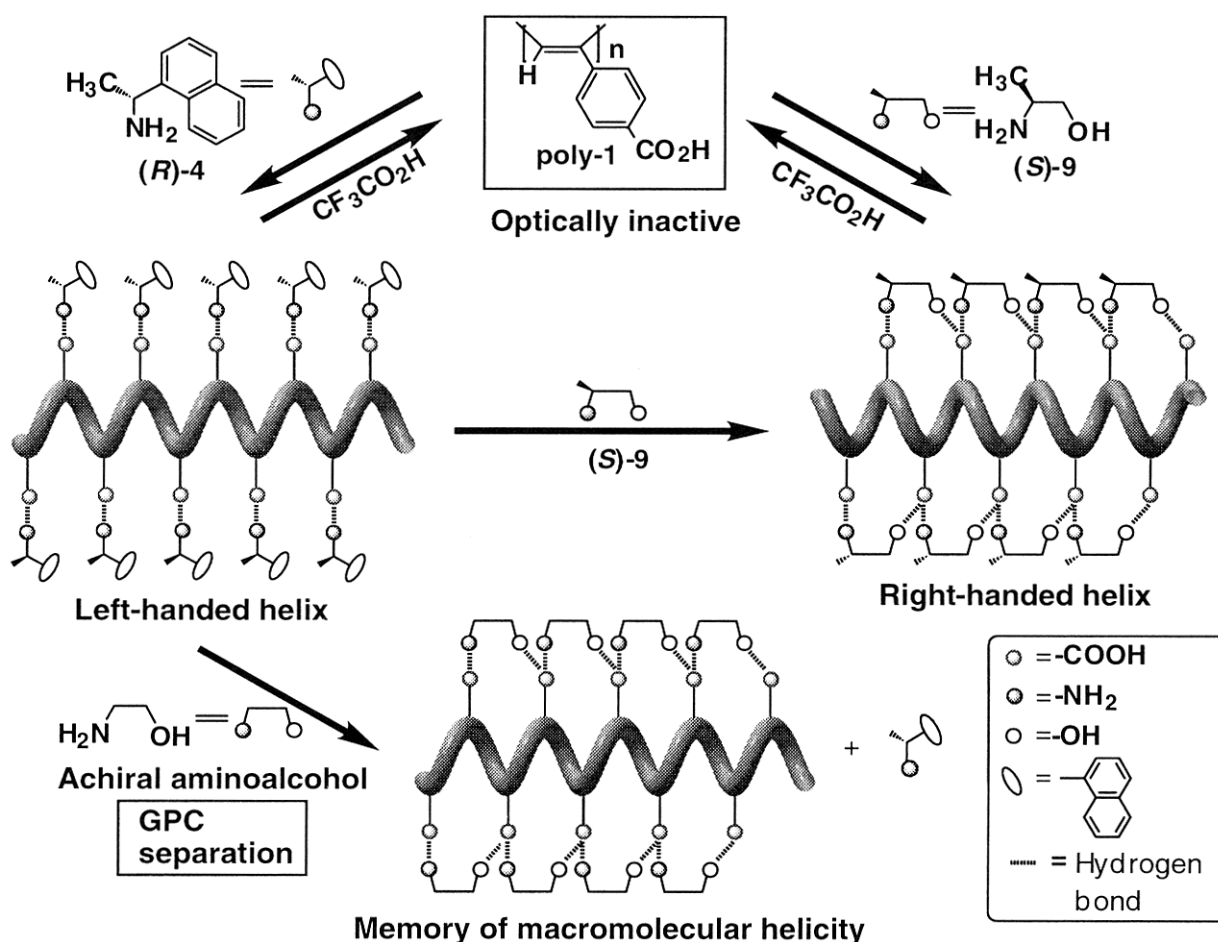
最近、光学活性なアミン存在下誘起されたpoly-1の動的な一方向巻きのをらせん構造が、ゲルろ過クロマトグラフィー(GPC)で光学活性体を完全に除去し、光学不活性な様々なアミンで置換後も、そのらせんキラリティーを記憶として長時間保持できることを見出した⁶⁾。Scheme 2にpoly-1へのらせん構造の誘起とその記憶の概念図を示す。

らせん構造は光学不活性なアミンで置換直後は完全ではないが、時間とともにもとの形に「修復 (repair)」

されることもわかった。また、らせん構造の記憶を介添えする光学不活性なアミンの構造の違いによって、記憶の効率は大きく変化し、中でも光学不活性なアミノアルコールを用いた場合には長時間らせん構造が保持された（計算上の半減期は室温で4年以上）。この手法を用いると、キラルならせん構造を壊すことなく、光学活性なアミンを様々な光学不活性なアミンで置き換えることも可能となり、キラル識別材料やセンサー、膜、液晶材料への利用など、新規なキラル材料としての応用が期待される。

非共有結合的な相互作用を介した光学不活性高分子へのらせん誘起は、ポリフェニルアセチレン誘導体だけでなく他の高分子についても同様に起こるかなり一般性の高い現象である可能性が強い。実際、カルボキシル基を有するポリフェニルイソシアニドやポリホスファゼン⁷⁾もまた、光学活性アミン存在下、動的な一方向巻きのらせん構造に基づくと思われる光学活性を示す。

Scheme 2



6. 文献

- 1) 八島栄次、現代化学、No.12, 52 (2000).
- 2) E. Yashima, T. Matsushima, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11596 (1995); **119**, 6345 (1997).
- 3) E. Yashima, T. Nimura, T. Matsushima, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9800 (1996).
- 4) E. Yashima, Y. Maeda, and Y. Okamoto, *Chem. Lett.*, 955 (1996); E. Yashima, Y. Maeda, T. Matsushima, Y. Okamoto, *Chirality*, **9**, 593 (1997).
- 5) E. Yashima, Y. Maeda, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8895 (1998).
- 6) E. Yashima, K. Maeda, Y. Okamoto, *Nature*, **399**, 449 (1999).
- 7) E. Yashima, Y. Maeda, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7813 (2000).