

令和元年6月17日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05790

研究課題名(和文) 光を不斉源とするSCATおよび不斉増幅反応を利用したキララらせんポリマーの合成

研究課題名(英文) Synthesis of chiral helical polymers by highly selective photocyclic aromatization(SCAT) using light as asymmetric source, and asymmetric amplification

研究代表者

寺口 昌宏 (TERAGUCHI, Masahiro)

新潟大学・自然科学系・助教

研究者番号：30334650

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では不斉源として円偏光のみを用い、光学活性な化学物質を使わずにラセミ高分子から光学活性な高分子を得た後、光により生成したキラリティを不斉源とした触媒的らせん選択重合(HSSP)による片巻きらせん高分子の合成を実現した。ジフェニルアゾメチン基など平面性置換基をもつフェニルアセチレンモノマーから得られたラセミらせんポリマーが円偏光照射により、効率よくらせん巻き方向選択的に分解しキララらせんポリマーを与えることを明らかにした。また、HSSP活性モノマーよりHSSPにより得られた片巻きらせん高分子をキララ共触媒(不斉源)として用い、HSSPにより高分子を得る(キララ転写)ことに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

人工的にキララ分子を合成する際には、キララの源となるものがなければ、右手、左手に相当する両方のエナンチオマー(鏡像異性体)が生成する。一方、自然界に存在するアミノ酸や糖などの生体分子は一方のエナンチオマーのみからなるホモキララティーな状態にあるが、どのようにしてホモキララティーが生まれたかやキララの源は何であったかについては謎であり、生命誕生の起因と並んで非常に興味もたれている。本研究は自然界のホモキララティーの起源やホモキララティーに至る過程のモデルとして学術的意義があるだけでなく、光不斉反応による光学活性高分子の入手法を新たに提供でき、さらに光学分割膜といった実用への利用も容易である。

研究成果の概要(英文)：In this project, at first synthesis of an optically active one-handed helical polymer from a racemic helical polymer using only circularly polarized light(CPL) as an asymmetric source without using an optically active chemical substance was achieved, and then by using the obtained a one-handed helical polymer as chiral cocatalyst which was generated by CPL as an asymmetric source, we achieved helix-sense-selective polymerization(HSSP) of achiral phenylacetylene derivatives. It has been revealed that a racemic helical polymer obtained from a phenylacetylene monomer having a planar substituent such as a diphenylazomethine group is efficiently decomposed in helix-sense-selective manner by CPL irradiation to give a chiral one-handed helical polymer. In addition, using a one-handed helical polymer obtained by HSSP as a chiral cocatalyst (asymmetric source), a new one-handed helical polymer was successfully obtained by HSSP (chiral transfer).

研究分野：機能性高分子合成

キーワード：光学活性高分子 らせん高分子 らせん巻き方向選択的分解反応 らせん選択重合 円偏光 光環化芳香族化反応

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

一般的にキラルな分子を合成する際、一方のエナンチオマー(鏡像異性体)を過剰に生成させるためには、何らかの不斉源となる分子を必要とする。一方、自然界に存在するアミノ酸や糖などの生体分子は一方のエナンチオマーのみからなる(ホモキラリティー)。ホモキラリティーの起源については謎であり、生命誕生の起因と並んで非常に興味がもたれている。ホモキラリティーの起源は諸説あり、様々な視点から研究がなされているが、本研究のような高分子の円偏光による不斉分解による光学分割の例は存在しない。また、自然界が現在のホモキラリティーに到達するまでの化学進化の過程では、初期に生じたわずかの鏡像体過剰が急激に増大する(キラル増幅)過程および多様なキラル分子に派生するためにホモキラリティーの他分子への伝播(キラル転写)過程も必須と考えられているが、これらについても謎に包まれている。本研究では触媒的自己らせん選択重合によりキラル転写・増幅過程の実現を検討する。

2. 研究の目的

本研究は、まず(1)不斉源として円偏光のみを用い、光学活性な化学物質を使わずにラセミア高分子から光学活性な高分子を得る、次に(2)光により生成したキラリティーを不斉源とした触媒的らせん選択重合(HSSP)による高光学純度の片巻きらせん高分子の合成(キラリティーの転写・増幅)、を目的とする。我々が以前に見出した、らせん置換ポリアセチレン膜の定量的光環化分解(SCAT)の光源に円偏光を選択し、光という物理的因子に起因する高効率なキラリティーの生成を目指す。さらにHSSPと結び付けることで、光のみを不斉源とする高効率・高光学収率のキラリティーの創出、転写・増幅の実現を目指す。

3. 研究の方法

本研究は、我々が見出したらせんポリマー膜の可視光による定量的光環化分解(SCAT)を円偏光を不斉源とするキラリティー生成SCATに進化させ、さらに我々が展開の糸口を見出している自己不斉触媒性らせん選択重合(HSSP)と不斉増幅性HSSPを組み合わせる。

SCATの進化：円偏光照射によるらせんポリマーのらせん巻き方向選択的SCATの実現、自己触媒性HSSPの確立：HSSPで合成したポリマーをHSSPのための触媒として用いて片巻きらせんポリマーを得る(キラル転写)、HSSPの非線形性の制御：不斉源の光学純度と生成ポリマーの光学純度の非線形性を実現する(キラル増幅)以上の各要素およびこれらの組合せを検討する。

4. 研究成果

1) 新規イミン結合を含む平面性置換基を有するラセミアらせんポリマーの円偏光照射によるらせん巻き方向選択的分解反応(HSSD)

ラセミアらせんポリマーの合成: アキラルなロジウム触媒系を用いた重合により、ドデシル基およびイミノ基を有するポリ置換フェニルアセチレン(それぞれ poly(APDHD_o)、poly(APDHI))を合成した(Table 1, Scheme 1)。得られたポリマーは円二色性(CD)測定でコットン効果を示さないことを確認し、¹HNMR、

IR、UVなどの他のスペクトルデータがらせん選択重合(HSSP)によって得られた片巻きらせんポリマーと完全に一致することを確認した。

Table 1. Synthesis of racemic helical poly(APDHD_o) and poly(APDHI)^{a)}

No.	Monomer	Cocatalyst	Solvent	[M] ₀ (M)	Yield (%)	M _w × 10 ⁻⁶ ^{b)}	M _w /M _n ^{b)}
1	APDHD _o	Et ₃ N	Toluene	0.1	89.0	2.47	13.8
2	APDHI	DL-DMPEA ^{c)}	THF	0.05	77.3	10.6	11.6

a) For 3h at r.t., [M]₀ / [[Rh(nbd)Cl]₂] = 100, [Cocatalyst] / [[Rh(nbd)Cl]₂] = 250.

b) By GPC (THF, PSt standard). c) DL-N,N-dimethyl-1-phenylethylamine.

ニル基を有するモノマーから得られたポリマーの薄膜に CPL を照射することで環化芳香族化分解反応が進行することが確認できた。

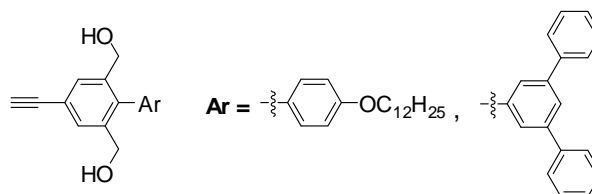
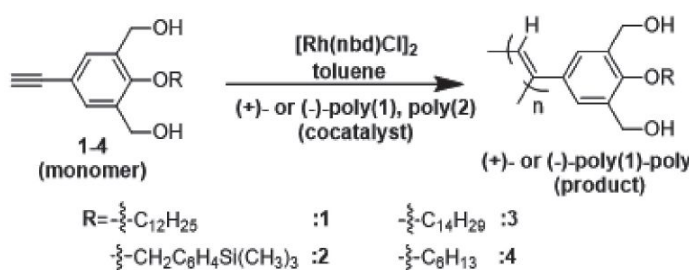


Chart 1.

3) 自己触媒らせん選択重合 (自己触媒 HSSP) の検討

片巻きらせんポリマーの主鎖のキラリティーによる HSSP を達成するために、助触媒となる 3 種類のキラルポリマー、すなわち低分子量のポリ(1) (Low M_w (-)-poly(1))、架橋ポリ(1) (Crosslinked (-)-poly(1)) および(-)または(+)-ポリ(2)をモノマー 1 および 2 の HSSP により



Scheme 2. Helix-sense-selective polymerization (HSSP) of achiral phenylacetylenes **1-4** by using one-handed helical poly(phenylacetylene)s (poly(1) or poly(2)) as chiral cocatalysts.

調製した Scheme 2, Table 2)。これらは助触媒として機能した後、重合系より容易に取り除くために溶解性を調節した。

これらの 3 種類の片巻きらせんキラルポリマーをキラル助触媒として用いて、アキラルフェニルアセチレンモノマー 1、3、および 4 の HSSP を検討した (Scheme 2)。結果を Table 2 に

Table 2. Helix-sense-selective polymerization (HSSP) of achiral phenylacetylenes **1, 3, and 4** by using one-handed helical poly(phenylacetylene) ((-)- or (+)-poly(1), poly(2)) as chiral cocatalysts^a

No.	Monomer ^b	Cocat. ^b	[Cocat.]/[Monomer] /wt%	Yield /%	M_w^c /10 ⁵	M_w/M_n^d	g_{308}^e /x10 ⁻³
1	1	Low M_w (-)-poly(1)	0.85	35	3.5	2.1	-1.6
2	1	Crosslinked (-)-poly(1)	5.0	37	3.3	2.3	-1.8
3	1	(+)-poly(2)	0.50	41	1.8	1.7	1.9
4	3	(+)-poly(2)	0.50	2.0	7.1	2.1	2.2
5	4	(-)-poly(2)	0.50	7.8	5.3 ^e	2.4 ^e	-0.46 ^e
6	4	(+)-poly(2)	0.50	2.0	9.5 ^e	2.4 ^e	0.39 ^e

^a[Monomer] = 0.10 M, [Monomer]/[[Rh(nbd)Cl]₂] = 200, in toluene at 28 °C for 24 h. ^bFor the codes, see Scheme 2. ^cBy GPC based on PSt standard (eluent: THF). ^d $g_{308} = [\theta]_{308}/(3300 \times \epsilon)$ at 308 nm in THF ($c = 0.0010 \text{ mol L}^{-1}$). ^eFor the soluble part.

示す。

Table 2 中の No. 1 および 2 で片巻きらせん poly(1) を助触媒として得られた poly(1) は円偏光二色性 (CD) スペクトルを示した (Figure 2)。このことは、助触媒であるポリマーの主鎖のキラリティーにより HSSP が誘起したことを示している。また、CD シグナルの形状は、(R)-(+)-1-フェニルエチルアミンを助触媒として合成した poly(1) と同様であり、このことから助触媒であるポリマーの主鎖キラリティーが、新たに生成したポリマーの主鎖キラリティーに転写されたことが明らかとなった。この結果は HSSP によ

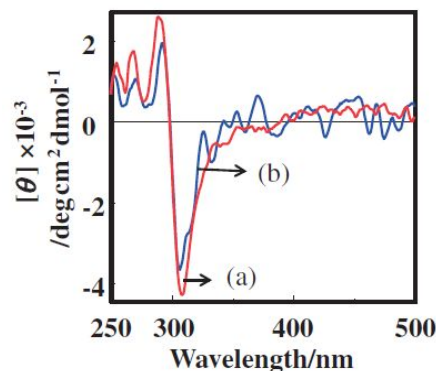


Figure 2. CD spectra of (1)-poly(1)s prepared by using (a): low M_w (-)-poly(1) and (b): crosslinked (-)-poly(1) as chiral cocatalysts.

って調製されたキラルポリマーによって触媒された HSSP の初めての例であり、本重合系では HSSP により生成したキラルポリマーが自己触媒となり自己複製によりキラリティを増大する可能性があることが示唆された。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 12 件)

1. Synthesis of a novel AB block copolyacetylene consisting of a dynamic cis-transoidal racemic helical sequence and a static cis-cisoidal one-handed helical sequence, Guanwu Yin*, Junpei Suzuki, Toshiki Aoki*, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Chem. Lett., 48(6), 506-509(2019)、査読有 DOI: <https://doi.org/10.1246/cl.190109>
2. Helix-sense-selective Polymerization of Phenylacetylenes Having a Porphyrin and a Zinc-Porphyrin Group: One-handed Helical Arrangement of Porphyrin Pendants, Masahiro Teraguchi*, Nobuyuki Nahata, Takahiro Nishimura, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko, Polymers, 11(2), 274(2019)、査読有 DOI: <https://doi.org/10.3390/polym11020274>
3. [Rh(L-alanine)(1,5-Cyclooctadiene)] Catalyzed Helix-Sense-Selective Polymerizations of Achiral Phenylacetylenes, Qingyu Wang, Hongge Jia*, Yongqiang Shi*, Liqun Ma, Guoxing Yang, Yazhen Wang, Shuangping Xu, Jianjun Wang, Yu Zang, Toshiki Aoki, Polymers, 10(11), 1223(2018) 、査読有 DOI: <https://doi.org/10.3390/polym10111223>
4. Synthesis and Ultrahigh Oxygen Permeability of Silicon-containing cis-cisoidal Poly (substituted phenylacetylene)s, Chenxi Xu, Toshiki Aoki*, Liqun Ma*, Hongge Jia, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Chem. Lett., 47, 1314-1317(2018)、査読有 DOI: <https://doi.org/10.1246/cl.180641>
5. Ultrahigh oxygen permeability of chemically-modified membranes of novel (co)polyacetylenes having a photodegradative backbone and crosslinkable side chains, Mingyu Zhang, Toshiki Aoki*, Lijia Liub, Jianjun Wang, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Polymer, 149, 117-123(2018)、査読有 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.06.075>
6. Transformer of achiral amounts to chirality: double reversal of enantioselectivity using a single cocatalyst in asymmetric polymerization, Guanwu Yin, Geng Zhang, Toshiki Aoki*, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Jesus Rodriguez Castanon, Masashi Shiotsuki, Fumio Sanda, Macromolecules, 50(19), 7468-7474(2017) 、査読有 DOI: 10.1021/acs.macromol.7b01671
7. A new analysis method for quantitative determination of triads of copoly(substituted acetylene)s' backbones by highly selective photocyclic aromatization, Guanwu Yin, Nenei Nagaoka, Lijia Liu, Toshiki Aoki, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Chem. Lett., 46(11), 1608-1611(2017) 、査読有 DOI:<https://doi.org/10.1246/cl.170697>
8. Helix-sense-selective Polymerization of Achiral Phenylacetylenes and Unique Properties of the Resulting Cis-cisoidal Polymers, Liu Lijia*, Yu Zang*, Hongge Jia, Toshiki Aoki*, Takashi Kaneko, Shingo Hadano, Masahiro Teraguchi, Mari Miyata, Geng Zhang, Takeshi Namikoshi, Polym. Rev. 57(1), 89-118 (2017)、査読有 DOI:10.1080/15583724.2016.1160930
9. Novel Isolated, L-Amino Acid-Ligated Rhodium Catalysts that Induce Highly Helix-Sense-Selective Polymerization of an Achiral 3,4,5-Trisubstituted Phenylacetylene, Hongge Jia*, Yongqiang Shi, Liqun Ma, Xuan Gao, Yazhen Wang, Yu Zang, Jijun Peng, Toshiki Aoki, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Toshio Masuda, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 54(15),2346-2351(2016) 査読有 DOI: 10.1002/pola.28106

(他 3 件)

〔学会発表〕(計 13 件)

1. 長岡 年寧、蘆 延慶、山口 湧也、寺口 昌宏、金子 隆司、青木 俊樹 / らせんアセチレンポリマーの高選択光環化芳香族化反応生成物の利用と機能 - 超分子キラルポリマー調製、ポリマーのミクロ構造分析と超分子膜の分離性能 - / 第 68 回高分子学会年次大会、大阪 (大阪府立国際会議場) 2019 年 5 月 30 日
2. 大友 諒平、寺口 昌宏、金子 隆司、青木 俊樹 / アミド基を持つアキラルフェニルアセチレンの種々のらせん選択重合と生成ポリマーの反応、性質と機能 / 第 68 回高分子学会年次大会、大阪 (大阪府立国際会議場) 2019 年 5 月 30 日
3. 坂田 俊、浪越 毅、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / 選択透過性- ビニルエーテル基のオリゴメリゼーションとポリアセチレンの高選択光環化芳香族化分解による改質と選択透過性の変化 / 日本膜学会第 41 年会、東京 (早稲田大学西早稲田キャンパス) 2019 年 5 月 9 日
4. 鈴木純平、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / エナンチオマー選択らせん選択重合体の円偏光らせん選択 SCAT による dl-メントールの光学分割 / 日本化学会第 99 春季年会、神戸 (甲南大学) 2019 年 3 月 16 日
5. 蘆延慶、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / Enantioselective permeation through one-handed

helical polymer membranes improved by enantioselective imine exchange reaction with permeants and by partially decomposed reaction of the membrane / 膜シンポジウム 2018、神戸 (神戸大学百年記念館)、2018 年 11 月 13 日

6. 長岡年寧、尹官武、金子隆司、寺口昌宏、青木俊樹 / 定量的光環化 3 量体生成物による置換アセチレン重合体の構造の定量分析 (1) GPC または NMR による共重合体の三連子の決定 / 第 66 回高分子学会北陸支部研究発表会、新潟 (新潟大学)、2017 年 11 月 19 日
7. 尹官武、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / 不斉源非共存下でのアキラルアセチレンのらせん選択重合 / 第 65 回高分子討論会、横浜 (神奈川大学 横浜キャンパス)、2016 年 9 月 14 日
8. 尹官武、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / アキラル条件によるらせん選択重合のキラリティーの制御と機構 / 第 65 回高分子討論会、横浜 (神奈川大学 横浜キャンパス)、2016 年 9 月 14 日
9. 武尾駿、園佳央理、森谷まどか、宮田真理、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / 2D ポリマー (2DP) 膜の透過 (3): シス シソイダルポリフェニルアセチレンの高選択光環化芳香族化分解生成物よりの 2D 構造化合物を含むポリマー膜の酸素選択透過性 / 第 65 回高分子討論会、横浜 (神奈川大学 横浜キャンパス)、2016 年 9 月 14 日
10. 宮田真理、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / 円偏光を用いたシス - シソイダルラセミアセチレンのらせん巻き方向選択的光環化芳香族化分解 (SCAT): らせん巻き方向選択分解の機構と選択性の向上 / 第 65 回高分子討論会、神奈川県横浜市 (神奈川大学 横浜キャンパス)、2016.9.15
11. 宮田真理、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / シスシソイダルラセミアセチレンの円偏光を用いた高選択光環化芳香族化分解 (SCAT): らせん巻き方向選択的 SCAT の選択性と反応速度の向上 / 第 65 回高分子学会年次大会、兵庫県神戸市 (神戸国際会議場・展示場)、2016.5.26

(他 2 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.gs.niigata-u.ac.jp/~kantak00/AokenHP/JpnTop.htm>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 青木 俊樹

ローマ字氏名: (AOKI, toshiki)

所属研究機関名: 新潟大学

部局名: 自然科学系

職名: 教授

研究者番号 (8 桁): 80212372

研究分担者氏名: 金子 隆司

ローマ字氏名: (KANEKO, takashi)

所属研究機関名: 新潟大学

部局名: 自然科学系

職名: 教授

研究者番号 (8 桁): 90272856

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。