

平成 22 年 4 月 30 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2008～2009

課題番号：20850023

研究課題名（和文） 新規キラル高分子を用いる機能性材料の創成

研究課題名（英文） The creation of functional materials based on novel chiral polymers

研究代表者

福原 学 (FUKUHARA GAKU)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：30505996

研究成果の概要（和文）：

基底状態においては、光学活性なビナフチルオキシエチレン側鎖を有するポリチオフェンを基盤とするキラリティーセンサーを構築し、種々のキラルなカチオン性ゲストとしてアミノ酸誘導体に対する新規な不斉認識手法を開発した。励起状態化学として、多糖類であるセルロースにアントラセンカルボン酸を連結した修飾多糖のキラル光化学反応を行い、良好な立体選択性が得られ、さらに詳細なジアステレオ区別機構を解明した。

研究成果の概要（英文）：

In the ground state, a newly synthesized polythiophene possessing an optically active binaphthyl tethered by an oxyethylene linker is capable of recognizing various amino acid derivatives as chiral cationic guests. In sharp contrast to the ground-state polymer chemistry, photoirradiation of anthracenecarboxylate-appended cellulose gave the cyclodimers with high stereoselectivities, examined the detailed diastereodifferentiating mechanism.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,320,000	396,000	1,716,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,520,000	756,000	3,276,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：高分子化学

キーワード：キラル高分子・キラル光化学・超分子化学・不斉認識化学・多糖化学

1. 研究開始当初の背景

高分子科学は白川、MacDiarmid、Heegerら三名による高分子の研究に対し2000年にノーベル化学賞が贈られたことから、基礎的学問にとどまらず応用面でも社会に対する波及効果は高く、現代化学の最重要テーマである。近年、数多く報告されている高分子の

中でもとりわけ化学的、物理的に特徴のあるキラル高分子の物性に大きな興味を持たれている。キラル高分子はキラル識別材料、強誘電性液晶、表面修飾電極、化学・生体系高感度センサーやナノテクノロジーとも関連し、現在もっとも活発に基礎・応用両面における研究が進められている分野である。また

反応場として不斉合成へ応用できる可能性も秘めているため、非常に魅力的な材料として注目を集めている。

そこで本研究課題では、基底・励起両状態での高分子マニピュレーションを最終目標とし、(I)キラルポリマーを基盤とするキラリティーセンサーの構築(基底状態化学)ならびに(II)光増感剤修飾多糖の合成・光不斉反応への展開(励起状態化学)を目指した。

2. 研究の目的

上述したように、主に二つの研究課題に取り組んだ。すなわち、(I)については、従来の化学センサーは、検体認識サイトの立体的・電子的変化に基づくスペクトル変化を読み取るものであったが、共役高分子センサーが検体に対するシグナル出力増幅が可能であることに想を得、キラル共役ポリマーを用いるキラリティーセンサーへと適用範囲を拡大することを目的とした。(II)については、これまで高分子が励起状態を経るエナンチオ区別過程にどのような影響を及ぼすかは全く知られておらず、分子レベルからマクロな範囲において多糖類が光反応基質に及ぼしている因子を多次的に制御することで、励起状態を経るキラル光反応をも制御することを目的とした。

3. 研究の方法

まず(I)については、ピチオフェンモノマー単位の3,3'-位を光学活性なビナフチルオキシエチレン鎖で架橋した新規なキラルポリチオフェンを設計し、合成した。このキラルポリチオフェンとモノマーの溶液中での紫外可視ならびに円二色性(CD)スペクトルを測定し、各々のキロプティカル特性を比較した。モノマーと大きく異なり、ポリチオフェンではUVスペクトルにおいて400~680 nmにポリマー主鎖の π - π^* 遷移に相当する吸収帯が観測された。また、この吸収帯におけるCDならびに異方性因子には、キラルなビナフチル側鎖による誘起CDが非常に弱いながらも正のコットン効果として観測された。次に、このキラルポリチオフェンがゲスト包接に伴いどのようなスペクトル変化を引き起こすかを調べるために、キラルカチオン性ゲストとしてアミノ酸のメチルエステル塩酸塩を用い、ジクロロメタン中でUVならびにCDスペクトル測定を行った。その結果、UVにおいて長波長領域では淡色効果、短波長領域では濃色効果が観測され、結果として395 nmに等吸収点が認められた。この変化量から錯形成定数を算出することが可能であった。従って、本キラルセンサーはポリチオフェン主鎖の動的構造変化を鋭敏に捉え、キラルシグナルをCDではなく、UVで検出可能であった。また、モノマーの平衡定数と比較

すると約40倍であったことから、モノマーでは検体をmg量必要としていたのに対し、本センサーでは μ g量での検知が可能であることもわかった。さらに、生体内での神経伝達に関して重要な役割を担っているアセチルコリンに対しても高い結合定数を示したことから、生体系センサーへの応用展開も十分に視野にはいる結果であった。

(II)に関しては、光増感反応に比べるとより容易な直接励起系の光反応ではじめた。すなわち、プロキラルな光反応基質として2-アントラセンカルボン酸(AC)を選出し、これを多糖に修飾した、修飾多糖をキラル足場として用いるジアステレオ区別光二量化反応を行った。多糖としては主鎖が柔軟な2,3-ジ-O-メチルセルロースを選択した。ACの導入率の異なるAC-Cell53%, 42%, 22%を合成し、ジクロロメタン中でのキロプティカル特性を調べるとともに、光不斉反応へと展開した。

まず、AC-Cell42%のCDスペクトルにおいてはモル円二色は小さいものの負のキラリティーに帰属できる、エキシトンカップリングが観測された。すなわち、左ねじれのコンフォーマーが優先していると考えられた。また蛍光スペクトルでは、モノマーと比較して、その強度が非常に小さかったことから、二量化反応が促進されることが示唆された。

これらを基に光不斉反応を行ったところ、興味深いことに照射時間(転化率)によって立体選択性(HH/HT比)およびeeに大きな違いが認められた。これは、主鎖が柔軟なため近接位の反応が終了した後に、遠隔位の二量化反応も進むためである。すなわち反応初期過程においてはHH/HT比が90:10となり、eeも5-8%から20-22%まで向上した。この近接・遠隔位アタック機構は、蛍光寿命より詳細に解析した。

4. 研究成果

以上より本研究課題において得られた成果は主に二つに大別でき、研究の目的にも記した(I)キラル共役ポリマーを基盤とするキラリティーセンサーの構築ならびに(II)多糖類であるセルロースを用いるキラル光化学である。(I)に関しては、光学活性なビナフチルオキシエチレンを修飾したポリチオフェンを合成し、このキロプティカル特性を吸収、円二色ならびに蛍光スペクトルにより詳細に検討した。また、各種アミノ酸誘導体の滴定実験を行い各々の錯形成定数を算出したところ、エナンチオ選択性(K_D/K_L)はバリニンにおいて本系最高値である7.3を達成した。さらに対応するモノマーユニットに対して約40倍もの錯形成定数であったことから、非常に少量の検体でも検出可能であることが明らかとなった。こ

の成果は *Chem. Eur. J.* に受理された。さらに、吸収スペクトルだけではなく、蛍光でも検知可能であることもわかった (*Chem. Lett.* to be submitted.)。

(II) に関しては、2,3-*O*-ジメチルセルロースをキラル足場とする2-アントラセンカルボン酸のキラル光反応を行ったところ、*anti-head to head* 体で22% ee と良好な光学収率を達成するとともに HH:HT = 90:10 と非常に高い立体選択性が観測された (*J. Org. Chem.* submitted.)。またこの結果をうけて、さらにキラル足場の適用範囲を拡大し、アミロースへと展開した。アミロース系は水溶液中で光反応が行えるため、さらなるホスト分子(γ -シクロデキストリン)の添加により複合超分子系へと展開でき、飛躍的な ee 向上が観測された (*Org. Lett.* to be submitted.)。このような多糖類を用いるキラル光化学に適用限界を広げる前に、種々のキラルホストを用いた光反応の成果も得られた。すなわち、合成ホストであるキラル分子クリップを光増感ホストとするキラル光反応結果が *Photochem. Photobiol. Sci.* に、同じグルコース単位からなるシクロデキストリンを用いるキラル光反応結果が *J. Org. Chem.* に、またポリマーに匹敵する分子量ではあるが単分散の分子シャペロン(84kDa)のキラル光反応結果が *Photochem. Photobiol. Sci.* に、さらにキラルイオン性液体中での光反応が *Chem. Commun.* に受理された。

これら(I), (II)ともに非常に発展性の高い結果であったため、スタートアップの目的を達成できたと自負している。また、キュカービチュリルに関する解説文が単名著者として有機合成化学協会誌に掲載されたことも大きな収穫といえる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- ① 福原学、C. Chiappe、A. Mele、B. Melai、F. Bellina、井上佳久、Photochirogenesis in chiral ionic liquid: Enantiodifferentiating [4+4] photocyclodimerization of 2-anthracenecarboxylic acid in (*R*)-1-methyl-3-(2,3-dihydroxypropyl)imidazolium bistriflimide、*Chemical Communications*、査読有、awaiting proofreading.
- ② 福原学、井上佳久、Chirality-Sensing Binaphtho-Crown Ether-Polythiophene Conjugate、*Chemistry—A European Journal*、査読有、awaiting proofreading.
- ③ 播戸一樹、座古保、迫野昌文、前田瑞夫、和田健彦、西嶋政樹、福原学、楊成、森直、

T. C. S. Pace、C. Bohne、井上佳久、Bio-Supramolecular Photochirogenesis with Molecular Chaperone: Enantiodifferentiating Photocyclodimerization of 2-Anthracenecarboxylate Mediated by Prefoldin、*Photochemical & Photobiological Sciences*、査読有、in press

④ 福原学、Cucurbit[*n*]uril 誘導体ならびに類縁体合成の新展開、有機合成化学協会誌、査読有、67 巻、2009、1282-1283

⑤ 福原学、森直、井上佳久、Competitive Enantiodifferentiating Anti-Markovnikov Photoaddition of Water and Methanol to 1,1-Diphenylpropene Using A Sensitizing Cyclodextrin Host、*The Journal of Organic Chemistry*、査読有、74 巻、2009、6714-6727

⑥ 福原学、F.-G. Klärner、森直、和田健彦、井上佳久、Supramolecular Complexation and Photochirogenesis with Inherently Chiral Molecular Clip: Enantiodifferentiating Photoisomerization of (*Z,Z*)-1,3-Cyclooctadiene and Polar Photoaddition to 1,1-Diphenylpropene、*Photochemical & Photobiological Sciences*、査読有、7 巻、2008、1493-1500

[学会発表] (計 52 件)

① 福原学、井上佳久、光学活性な認識部位を有するポリチオフェンのキラリティーセンサーへの展開、日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 26~29 日、近畿大学 (大阪府)

② 福原学、井上佳久、完全メチル化 α -シクロデキストリンを側鎖に有するポリチオフェンのキロプティカル特性ならびに分子認識挙動、第 26 回シクロデキストリンシンポジウム、2009 年 9 月 8~10 日、総合文化センター (栃木県)

③ 福原学、井上佳久、光学活性ビナフチルオキシエチレン側鎖を持つポリチオフェンのキラル認識挙動、Symposium on Molecular Chirality 2009、2009 年 5 月 12~13 日、大阪大学 (大阪府)

④ 福原学、F. Wang、井上佳久、T. M. Swager、ポリチオフェン/カーボンナノチューブ系による気化性化学物質のセンシング、高分子討論会、2008 年 9 月 24 日~26 日、大阪市立大学 (大阪府)

⑤ 福原学、F.-G. Klärner、森直、和田健彦、井上佳久、キラル分子クリップを光増感ホストとする超分子不斉光化学反応、光化学討論会、2008 年 9 月 11 日~13 日、大阪府立大学 (大阪府)

他 47 件

[その他]

ホームページ等

<http://www.dma.jim.osaka-u.ac.jp/kg-portal/asp/RX0011D.asp?UNO=18642&page=>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福原 学 (FUKUHARA GAKU)
大阪大学・工学研究科・助教
研究者番号：30505996