

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 25 日現在

機関番号：13101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655100

研究課題名(和文)絶対増殖不斉重合 自発分割性+自己不斉触媒性+不斉増幅性を併せ持つらせん選択重合

研究課題名(英文)Absolute self-asymmetric polymerization: spontaneous, self catalyzed, and amplified asymmetric polymerization

研究代表者

青木 俊樹 (Aoki, Toshiki)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：80212372

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：水酸基を2つ持つアキラル置換アセチレンモノマーのらせん選択重合(HSSP)がキラル共触媒を用いることなく起こること(自発HSSP)を再度確認した。自発HSSP現象の最適条件として、固相での溶融重合を見出した。次にイミノ基とアミノアルコール残基を2つ持つアキラル置換アセチレンモノマーよりのポリマーが、HSSPのキラル共触媒として機能することを再確認した。HSSPによる生成ポリマーがHSSPのキラル共触媒として用いるポリマーと同一化合物である場合を検討した。最後にHSSPがキラリティー以外の条件でも制御できることをさらに確認した。また、機構の解明をNMR,UVで行った。

研究成果の概要(英文)：We have reconfirmed the three unusual phenomena on the helix-sense-selective polymerization(HSSP) as follows: 1) Spontaneous HSSP: The HSSP happened without any chiral cocatalyst. The best condition was a melt polymerization. 2) HSSP catalyzed by chiral polymers prepared by HSSP: The HSSP proceeded when the chiral polymers prepared by HSSP of the corresponding monomer. 3) Achiral-condition control HSSP: The helical sense of the chiral polymer prepared by HSSP was controlled by achiral conditions. The mechanism was discussed by some spectra of the chiral catalytic system.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：不斉反応 らせん選択重合 自発性

1. 研究開始当初の背景

不斉重合や不斉反応では、反応生成物の右巻きか左巻き、あるいは不斉炭素の R 体か S 体かなどを選択するために、その規制の源(不斉源)として、通常キラルな分子が必要不可欠である。そのため多くは天然のキラル化合物 (L-アミノ酸など) やその誘導体を不斉源 (高価) として利用している。しかし、生命の起源に深くかかわるキラル構造の選択が如何に行われたのか、つまり、原始地球で最初のキラル分子の生成は如何にしてなされたかを考える時、キラル分子を用いない不斉合成(絶対不斉合成)に強い興味もたれる。絶対不斉合成のとりのわけ高分子合成反応における実現は、学術上、実用上大きな波及効果をもたらすと考えられる。キラルな化合物を用いず、アキラルな化合物からキラルな化合物を得る方法としては、自然分晶と円偏光による絶対不斉合成がある。この場合はいわゆる光学分割(ラセミ体の分離操作)の一種であるが、これらに適用できる化合物は限られている¹⁾。アキラル分子からのキラル超分子(分子の集合体)の調製としては、界面での自己会合を利用したものが報告されているが、その右巻きになるか左巻きにあるかの確率は 50% である^{2,3)}。この場合も、ラセミ体の分離操作(つまり収率は最高で 50%) であり、適用例は限られ、しかもその不斉収率は数パーセントにも満たない非常に低いものである^{4,5)}。そのため、この光学純度を高める手段(不斉増幅)が望まれる。

2. 研究の目的

不斉源としてのキラル分子を一切用いず、アキラルモノマーからキラル高分子を高い光学純度で得る重合反応(ここでこれを「絶対増殖不斉重合」と称する)を実現することを目的とする。申請者らが見出したフェニルアセチレンをアキラルモノマーに用いた触媒的らせん選択重合とこれに関して得られた予想外な発見とそれに関する重要な知見を用いて、「絶対増殖不斉重合」の実現を目指す。

3. 研究の方法

本研究は、申請者らが以前見出したアキラル置換アセチレンのキラル共触媒(不斉源)を用いたらせん選択重合(HSSP)(青木ら, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 6346 (2003))に既に申請者らがその糸口を見出している自発分割性、自己不斉触媒性、不斉増幅性を加え、最終目的である絶対増殖不斉重合 = 『アキラルな低分子(モノマー)から、キラルな分子(不斉源)を全く用いず、キラルな高分子を高い不斉収率で得る不斉重合』の実現達成を目指すものである。

STEP 1 構成要素の研究 <1>らせん選択重合の自発分割性の一般化(前頁, 図 3) : 全

く不斉源を用いず重合を行い、光学純度に拘らず片巻き優先のらせんポリマーを得ることの出来るモノマーを探索し、その範囲を広げる。<2>らせん選択重合への自己不斉触媒性の定着: 同一モノマーより HSSP で合成した片巻きらせんポリマーを不斉触媒に用い、片巻きらせんポリマーを得る。適するモノマーを探索し、その範囲を広げる。この現象を *in situ* で確認する。<3>らせん選択重合の非線形性の制御の検討: 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検討、実現する。<4>リビング性の付与: HSSP にリビング性を付与し、この重合の制御を容易にする。

STEP 2 構成要素の統合による目的の達成 STEP 1 の<1> ~ <4> を組み合わせ、一体化し、つまり、すべてを満たすモノマーを生み出し、絶対増殖不斉重合により不斉源を用いずに高い光学純度で片巻きらせんポリマーを得る。

4. 研究成果

水酸基を 2 つ持つアキラル置換アセチレンモノマー類のらせん選択重合(HSSP)がキラル共触媒を用いることなく起こること(自発 HSSP)を 150 回以上確認した。自発 HSSP 現象の最適条件として、固相での溶融重合を見出した。さらにはアキラルモノマーの固体の CD により、超分子キラリティーが生成していることを始めて見出した。

次にイミノ基とアミノアルコール残基を 2 つ持つアキラル置換アセチレンモノマーよりのポリマーが、HSSP のキラル共触媒として機能することを種々の方法で確認した。特に HSSP による生成ポリマーが HSSP のキラル共触媒として用いるポリマーと同一化合物である場合を検討した。

最後に HSSP がキラリティー以外の条件でも制御できることをさらに確認した。機構の解明を NMR, UV で行った。

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 16 件)

1. Synthesis and Enantioselective Permeability of One-handed Helical Multihydroxy Poly(phenylacetylene) Membrane by In Situ Removal of the Original Chiral Substituents, Lijia Liu, Kazuomi Mottate, Toshiki Aoki,* Takashi Kaneko, and Masahiro Teraguchi, *Chem. Lett.*, **43**, 237-239 (2014) 査読有
2. Helix-Sense-Selective Polymerization of 3,5-Bis(hydroxymethyl)phenylacetylene

- Connected with a Rigid and π -Conjugated Substituent, Zhichun Shi, Yoshinori Murayama, Takashi Kaneko*, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, *Chem. Lett.*, **42**(9), 1087–1089 (2013) 査読有
3. Chiral Amplification during Asymmetric-Induced Copolymerization of Phenylacetylenes with Tight Cis-Cisoidal Main Chains, Lijia Liu,* Kazuomi Mottate, Geng Zhang, Toshiki Aoki,* Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, *Macromol. Rapid Commun.*, **34**(14), 1140–1144, (2013) 査読有
 4. Folding-Induced Through-Space Magnetic Interaction of Poly(1,3-phenyleneethynylene)-Based Polyradicals, Takashi Kaneko, Hiromasa Abe, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, *Macromolecules*, **46**(7), 2583–2589 (2013) 査読有
 5. Helix-sense-selective Polymerization of Substituted Acetylenes by Using an Isolated Rh Chiral Initiator with an Amino Acid Ligand, Yu Zang, Tomoyuki Ohishi, Toshiki Aoki,* Masahiro Teraguchi, and Takashi Kaneko, *Chem. Lett.*, **42**(4), 430–432 (2013) 査読有
 6. Excellent oxygen permselectivity of fluorine-containing poly(trimethylsilyldiphenylacetylene)s prepared by direct alkylation of perfluorodecyl groups in membrane state, Takashi Sato, Naoki Yoshida, Akihiro Ishida, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki * and Takashi Kaneko, *Polymer*, **54**(9), 2231–2234 (2013) 査読有
 7. Living-like helix-sense-selective polymerization of an achiral substituted acetylene having bulky substituents, Yu Zang, Kazuki Nakao, Hiroki Yotsuyanagi, Toshiki Aoki,* Takeshi Namikoshi, Toyokazu Tsutsuba, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, *Polymer*, **54**(7), 1729–1733 (2013) 査読有
 8. Helix-Sense-Selective Polymerization of Achiral Acetylene Monomer Catalyzed by Rh Zwitterionic Complexes with Tethered Chiral Amino and Ether Groups, Naoya Onishi, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko, Masahiro Teraguchi, Natsuhiko Sano, Toshio Masuda, Masashi Shiotsuki,* Fumio Sanda,* *Chem. Lett.*, **42**, 278–280 (2013) 査読有
 9. Top-down Preparation of Self-Supporting Supramolecular Polymeric Membranes Using Highly Selective Photocyclic Aromatization of Cis-Cisoid Helical Poly(phenylacetylene)s in the Membrane State, Lijia Liu, Takeshi Namikoshi, Yu Zang, Toshiki Aoki,* Shingo Hadano, Yunosuke Abe, Ikuya Wasuzu, Toyokazu Tsutsuba, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**(2), 602–605 (2013) 査読有
 10. Two Modes of Asymmetric Polymerization of Phenylacetylenes Having an L-Amino Alcohol Residue and Two Hydroxy Groups, Hongge Jia, Yu Zang, Jun Li, Toshiki Aoki,* Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **50**(24), 5134–5143 (2012) 査読有
 11. Polymerization of Phenylacetylene-Based Monodendrons with Alkoxy Peripheral Groups, and Oxygen/Nitrogen Permeation Behavior of Their Membranes, Takashi Kaneko,* Kazuaki Sato, Yoshihiko Uchiya, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, *Int. J. Polym. Sci.*, **2012**(1), Article ID 974204 (2012) 査読有
 12. Helix-Sense-Selective Polymerization of Achiral Phenylacetylenes with Two N-Alkylamide Groups to Generate the One-Handed Helical Polymers Stabilized by Intramolecular Hydrogen Bonds, Masahiro Teraguchi,* Daisuke Tanioka, Takashi Kaneko, Toshiki Aoki, *Macro. Lett.*, **1**(11), 1258–1261 (2012) 査読有
 13. Enhanced Gas Permselectivity of Copoly(Hyperbranched Macromonomer) Synthesized by One-pot Simultaneous Copolymerization of Dimethylsilyl-containing Phenylacetylenes, Jun Li, Jianjun Wang, Yu Zang, Toshiki Aoki,* Takashi Kaneko, Masahiro Teraguchi, *Chem. Lett.*, **41**, 1462–1464 (2012) 査読有
 14. Synthesis of stable and soluble one-handed helical poly(substituted acetylene)s without chiral pendant groups via polymer reaction in membrane state, Yunosuke Abe, Toshiki Aoki,* Hongge Jia, Shingo Hadano, Takeshi Namikoshi, Yuriko Kakihana, Lijia Liu, Yu Zang, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, *Polym. Commun.*, **53**(11), 2129–2133 (2012) 査読有
 15. Pseudo helix-sense-selective polymerization of achiral substituted acetylenes, Yu Zang, Toshiki Aoki,* Lijia Liu, Yunosuke Abe, Yuriko Kakihana, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, *Chem. Commun.*, **48**(39), 4761–4763 (2012) 査読有

和文総説

1. 『2D ポリマー』膜の合成 究極の分子分離膜をめざして、青木俊樹、藏雨、宮田真

理、棚木宏幸、中尾和樹、王建军、寺口昌宏、未来材料、13(2), 31-38 (2013) 査読有

[学会発表](計 22 件)

招待講演

1. Yu Zang, Lijia Liu, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, and Toshiki Aoki* / Synthesis of chiral polyphenylacetylenes having one-handed helical backbone without any other chiral moieties / International Chiral Meeting (ICM 2012), Zhangjiajie, China, 2012. 8. 2,3,
2. Yu Zang, Yunosuke Abe, and Toshiki Aoki* / Mechanism of Highly Selective Photocycloaromatization(SCAT) of Cis-Cisoidal Helical Poly(phenylacetylene)s in Membrane State FOR Petit Top-Down Preparation of Self-Supporting Supramolecular Polymeric Membranes / The 44th International Symposium on Macromolecules (MACRO 2012) – IUPAC World Polymer Congress, Blacksburg, Virginia, USA, 2012.6.24-29, Invited presentation.

国際会議

1. Geng Zhang, Sawa Taguchi, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko and Toshiki Aoki* / Unusual Phenomenon in Helix-Sense-Selective Polymerization-Control of the Helical Sense of Polyphenylacetylenes by Changing an Achiral Condition/ The 13th Pacific Polymer Conference (PPC 2013), Kaohsiung, Taiwan 2013.11.19. Poster presentation. Abstracts, S1-094
2. Yu Zang, Lijia Liu, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko and Toshiki Aoki* / Pseudo helix-sense-selective polymerization of achiral phenylacetylene /International Chiral Meeting (ICM 2012), Zhangjiajie, China, 2012. 8.2,3, (ポスター賞受賞)
3. Yu ZANG, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko and Toshiki Aoki* / Helix-sense-selective polymerization of achiral phenylacetylene having two bulky imino substituents, / The 44th International Symposium on Macromolecules (MACRO 2012) – IUPAC World Polymer Congress, Blacksburg, Virginia, USA, 2012.6.24-29.

国内学会

1. 金子隆司、時志春、村山善則、寺口昌宏、青木俊樹 / ビフェニル基を有する 3,5-ビス(ヒドロキシメチル)フェニルアセチレンのらせん選択重合とそのポリマーの蛍光特

性 / 第 62 回高分子討論会、金沢(金沢大学 角間キャンパス) 2013 年 9 月 13 日、口頭、3D01、p. 2641-2642.

2. 筒場豊和、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / 低分子量体を用いた超高分子量シス-シソイダルポリフェニルアセチレン片巻きらせん選択重合体の分子構造の解明 / 第 62 回高分子討論会、金沢(金沢大学 角間キャンパス) 2013 年 9 月 12 日、ポスター、2Pf024、p. 2669-2670.
3. 張耿、田口紗和、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / ポリフェニルアセチレンのらせん選択重合におけるらせん巻き方向のアクラル条件による制御 / 第 62 回高分子討論会、金沢(金沢大学 角間キャンパス) 2013 年 9 月 11 日、口頭、1D14、p. 2591-2592.
4. 松井香奈、棚木宏幸、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / らせん選択重合により得られたシス-シソイダルポリフェニルアセチレンを鋳型とした ADMET 後重合によるマルチストランドポリマーの合成 / 第 62 回高分子討論会、金沢(金沢大学 角間キャンパス) 2013 年 9 月 11 日、口頭、1D15、p. 2593-2594.
5. 中尾和樹、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / かさ高い置換基を持つアクラルな置換アセチレンのリビング的らせん選択重合 / 第 62 回高分子学会年次大会、京都(京都国際会議場) 2013 年 5 月 31 日、ポスター、3Pc027、p.504.
6. 棚木宏幸、松井香奈、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / ビニル基をペンダントに持つらせん選択重合体を鋳型としたリボン、カラム、あるいはシート状特殊構造高分子の合成 / 第 62 回高分子学会年次大会、京都(京都国際会議場) 2013 年 5 月 29 日、ポスター、1Pb008、p.165.
7. 西村卓浩、寺口昌宏、名畑信之、金子隆司、青木俊樹 / ポルフィリンまたは亜鉛ポルフィリン部位と 2 つの水酸基を有するフェニルアセチレンのらせん選択重合 / 第 62 回高分子学会年次大会、京都(京都国際会議場) 2013 年 5 月 29 日、ポスター、1Pa009、p.166.
8. 藏雨、劉立佳、垣花百合子、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / Pseudo helix-sense-selective polymerization of achiral substituted acetylenes - A new concept and its realization - / 第 61 回高分子学会年次大会、横浜(パシフィコ横浜) 2012 年 5 月 31 日、口頭、3K14、p.411.
9. 遠藤大慶、寺口昌宏、安部佑之介、垣花百合子、劉立佳、金子隆司、青木俊樹 / 円偏光によるらせんポリ置換アセチレン膜のらせん巻き方向選択的光分解反応 / 第 61 回高分子学会年次大会、横浜(パシフィコ横浜) 2012 年 5 月 30 日、口頭、2E06、p.287.
10. 棚木宏幸、垣花百合子、劉立佳、寺

口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / ビニル基を有するポリフェニルアセチレンの後重合によるヘテロラダーポリマーの合成とキャラクタリゼーション / 第 61 回高分子学会年次大会、横浜 (パシフィコ横浜)、2012 年 5 月 30 日、口頭、2C08、p.163.

11. 和須津郁弥、安部佑之介、菊地一智、藏雨、劉立佳、垣花百合子、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / 置換アセチレンのらせん選択重合および生成シス - シソイダルポリマーの選択的環化芳香族分解の分子設計を用いた反応機構の提案 / 第 61 回高分子学会年次大会、横浜 (パシフィコ横浜)、2012 年 5 月 29 日、ポスター、1Pg003、p.471.
12. 菊地一智、田口紗和、和須津郁弥、大石智之、劉立佳、垣花百合子、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / 置換アセチレンのらせん選択重合(HSSP)の種々の特異な挙動と機構 - アキラル制御 HSSP、絶対 HSSP、自己 HSSP、不斉増幅 HSSP と機構解明 / 第 61 回高分子学会年次大会、横浜 (パシフィコ横浜)、2012 年 5 月 29 日、ポスター、1Pg001、p.469.
13. 富樫勇太、劉立佳、垣花百合子、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司 / フェノキシラジカルを有するポリ(1,2-フェニレンエチニレン-1,2-フェニレンビニレン)のらせんフォルダマー形成における溶媒効果 / 第 61 回高分子学会年次大会、横浜 (パシフィコ横浜)、2012 年 5 月 29 日、ポスター、1Pe103、p.1310.
14. 加藤史也、垣花百合子、金子匠、劉立佳、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / 超分子前駆体よりの可溶性ポリシルセスキオキサンのラダー構造の完全性と気体選択透過性との関係 / 第 61 回高分子学会年次大会、横浜 (パシフィコ横浜)、2012 年 5 月 29 日、ポスター、1Pd004、p.440.
15. 劉立佳、宮田真理、垣花百合子、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / Highly selective cycloaromatization of cross-linked helical polyphenylacetylenes for preparation of novel 2D polymer membranes / 第 61 回高分子学会年次大会、横浜 (パシフィコ横浜)、2012 年 5 月 29 日、ポスター、1Pa015、p.435.
16. 安部佑之介、和須津郁弥、垣花百合子、劉立佳、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / シス-シソイダル片巻きポリ置換フェニルアセチレン膜の光高選択トポケミカル環化芳香族化分解反応の機構 / 第 61 回高分子学会年次大会、横浜 (パシフィコ横浜)、2012 年 5 月 29 日、口頭、1D11R、p.204.
17. 菊地一智、大石智之、垣花百合子、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / 2 つの水酸基を持つアキラルなフェニルアセチレンモノマーのキララル触媒系を用いたらせ

ん選択重合の高度化 / 第 60 回高分子討論会、岡山、2011 年 9 月 28 日、ポスター、1Pe025、p. 2740-2741.

〔図書〕(計 2 件)

1. 青木俊樹*、寺口昌宏、金子隆司、化学便覧応用化学編第 7 版 II、1 . 高分子分離膜、a . 気体分離膜、() 特殊構造高分子膜、日本化学会編、丸善、1901-1902、2013
2. 青木俊樹*、寺口昌宏、金子隆司、化学便覧応用化学編第 7 版 II、1 . 高分子分離膜、c . 光学分割膜、日本化学会編、丸善、1903、2013

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

〔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) 研究代表者

青木 俊樹 (Aoki Toshiki)
新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号 : 80212372

(2) 研究分担者

寺口 昌宏 (Teraguchi Masahiro)
新潟大学・自然科学系・助教
研究者番号 : 30334650