

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月17日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750086

 研究課題名（和文） 高分子の側鎖配向による構造キラリティーの発現制御と
刺激増幅型キラリ識別への展開

 研究課題名（英文） Structural Chirality Based on Side-chain Ordering of Polymer and
its application of Stimuli-responsive Chiral Discrimination

研究代表者

春藤 淳臣（SHUNDO ATSUOMI）

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：40585915

研究成果の概要（和文）：

側鎖配向によってキラリティーを誘起しうるキラリ高分子を設計・合成した。高分子膜の表面特性を、キラリ液体をプローブとした接触角測定によって評価した結果、不斉選択的な濡れ性が明らかになった。この不斉選択的な濡れ性は、キラリ液体に誘起される膜表面の局所コンフォーメーション変化と密接な関係があることが明らかになった。また、キラリ高分子に蛍光性部位を導入することによって、キラリ液体の光学純度を蛍光発光によって検出できるフィルムの開発にも成功した。

研究成果の概要（英文）：

We have designed and synthesized a polymer having the structural chirality induced by the side-chain ordering. The contact angle measurements using chiral liquids as a probe revealed that the polymer film has the enantioselective surface properties. The enantioselectivity was associated with a surface organization via the local conformational change of the polymer chains. Also, we have successfully fabricated a polymer film, which enables us to determine the enantiomeric purity of the liquids by observing the change in the fluorescence emission.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：表面・界面、キラリティー、薄膜

1. 研究開始当初の背景

(1) 医薬品の多くは光学活性体であり、一方の対掌体は副作用や競合阻害などを引き起こす場合も少なくないため、絶対配座や光学純度の決定、光学分割は避けて通れないプロセスとなっている。このようなニーズがあるにもかかわらず、キラリ識別が分離・分析化

学における重要な課題として未だ残っている背景には、(1) 対掌体の物理・化学的性質に差がないこと、(2) キラリ識別の機構が十分に解明されていないこと、(3) キラリ化合物の構造的多様性などに起因している。キラリ化合物の構造的多様性がますます拡大している社会背景のもと、「どんな対掌体でも

検出・分離できる」ホスト材料はおろか、その原理・理論さえ確立されておらず、世界中で新たなキラリ識別に関する報告がなされているのが現状である（文献多数）。

(2) 分子識別において高い選択性を求める最も簡単な手法は、シクロデキストリンのような大環状化合物をホストとして用いる方法であり、今までに数多くの報告例がある。一方、生体系の超分子識別は DNA や酵素のような高次構造をもつ直鎖状高分子によって発現されており、むしろこの方が選択性を制御する点においては格段に有利となっている。我々は、これまでに自己組織性の直鎖状高分子がゲスト分子に対する選択性を増幅させるという超分子的な分子形状識別を明らかにしてきた。一連の研究を通じてとくに注目している点は、高分子の主鎖あるいは側鎖配向によって多重相互作用効果ならびに分子スリット効果が生じ、それがゲスト分子の構造のわずかな差異を識別する要因になっていることにある。本研究課題では、この作用機構をさらに発展的にキラリ識別へ利用するため、官能基を配列させるマトリクスとして側鎖配向性のクシ型高分子を新たに提案するものである。

2. 研究の目的

これまでのキラリ識別の多くは、アミノ酸誘導体などを側鎖にもつ高分子が利用されているが、単一側鎖の効果を超える識別能は期待できない。一方、分子間で誘起・増幅されるキラリティーは、超分子ゲルにおいてしばしば観測されるが、物理的に脆弱であり、マテリアル化が甚だ難しい。本研究では、これらの相反した要求を解決するマトリクスとして、側鎖配向性のクシ型高分子を新たに提案する。側鎖に軸性キラリ部位を導入し、配向を通じて側鎖内と側鎖間のキラリティーを誘起・増幅させ、キラリ識別能の飛躍的な向上およびその精密制御を実現する。最終的には、「どんな対掌体でも検出・分離できる」夢のキラリ識別マテリアルの開発を目指す。

3. 研究の方法

(1) 相互作用部位、キラリ炭素、長鎖アルキル基を側鎖に併せもつキラリ高分子を設計・合成する。側鎖配向に伴うキラリティー誘起・増幅・制御を明らかにする。

(2) キラリ高分子を製膜し、その不斉選択的な表面特性を明らかにする。また、表面特性と高分子の凝集状態との相関を明らかにし、不斉選択性の発現に関する知見を得る。

(3) 側鎖に発光性のユニットを導入したキラリ高分子を新たに設計・合成する。薄膜を

作製し、蛍光キラリ検出フィルムへの応用を検討する。

4. 研究成果

(1) ビフェニル基とキラリアルキル基を側鎖に併せもつ新規キラリ高分子を設計・合成した。高分子のキラリ配向状態を分光学的に評価し、 π - π 相互作用に基づく側鎖配向とそれによるキラリティーの誘起・増幅を明らかにした。また、温度・溶媒によって配向状態、ひいてはキラリティーの制御が可能であることを確認した（図1参照）。

(2) キラリ高分子は、溶媒キャスト法やスピコート法によって簡便に製膜できること、また、得られた膜は自己支持性があることを確認した。小角 X 線散乱および広角 X 線回折

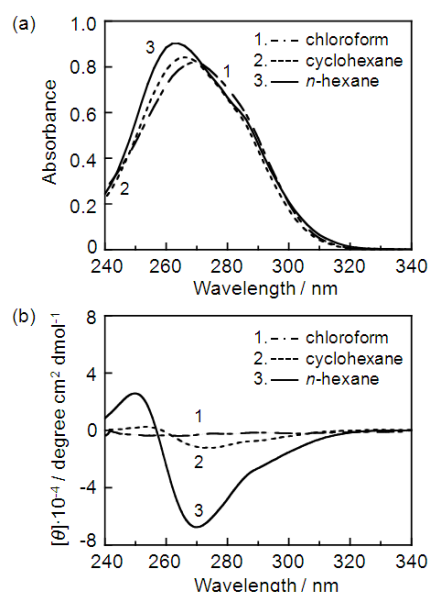


図1 (S)体のキラリ高分子溶液の (a) 紫外・可視吸収スペクトルおよび (b) 円二色性スペクトル

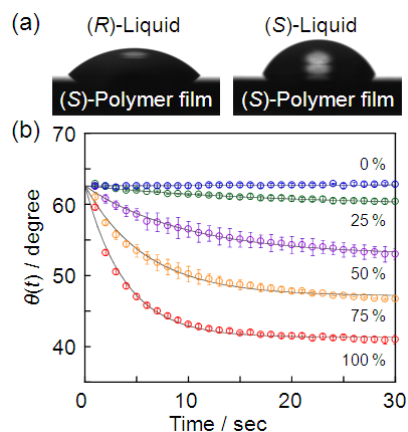


図2 (a) (S)体のキラリ高分子膜上における(R)体および(S)体のキラリ液体の液滴、(b) (S)体のキラリ高分子膜上における(R)体と(S)体のキラリ混合液体の接触角の経時変化

測定によって、高分子鎖は側鎖配向に基づく層状構造を形成していること、および製膜に用いる溶媒によって層状構造の配向状態を制御できることを明らかにした。

(3) キラル液体をプローブとして接触角測定によって、膜表面の不斉選択的な濡れ性を明らかにした。とくに、プローブ液体の光学純度を接触角とその経時変化によって決定できることを確認した(図2参照)。また、膜界面における高分子の凝集状態および局所コンフォメーションを、それぞれ原子間力顕微鏡および和周波発生分光に基づき評価した。その結果、キラル液体によって誘起される高分子膜表面の構造再編成を明らかにした。

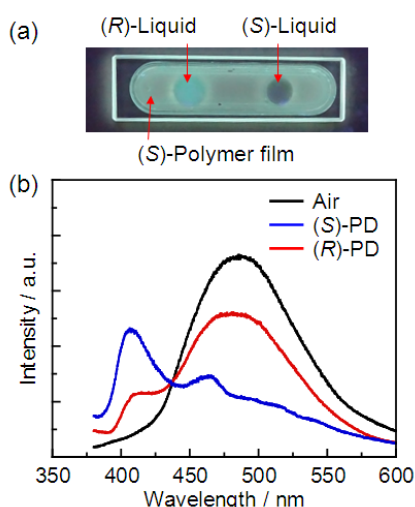


図3 (a) (R)体および(S)体のキラル液体を着滴した(S)体のキラル高分子膜の蛍光発光の変化、(b) (R)体および(S)体のキラル液体に浸漬した(S)体のキラル高分子膜の蛍光スペクトル

(4) ナフトレンジイミドを導入したキラル高分子を新たに設計・合成した。同高分子を製膜し、膜表面の不斉選択性を評価した。その結果、キラル液体のキラリティーに依存した蛍光発光を確認した(図3参照)。また、蛍光偏光解消測定の結果、膜表面の高分子の運動性がキラリティーに依存して変化することを明らかにした。これらの結果は、液体のキラル情報を運動性変化に基づき蛍光発光に変換できることを示しており、蛍光キラル検出フィルムの応用が期待できる。

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0件)

〔学会発表〕(計8件)

① 春藤淳臣、堀耕一郎、池田拓也、田中敬二、

高分子膜表面の構造再編成を利用する不斉識別場の構築、第15回高分子表面研究討論会、2013年2月1日、東京

② 堀耕一郎、池田拓也、春藤淳臣、田中敬二、キラル液体界面における光学活性高分子の凝集状態と不斉選択性、日本化学会西日本大会、2012年11月11日、佐賀

③ 堀耕一郎、池田拓也、春藤淳臣、田中敬二、キラル高分子膜表面の構造再編成を利用する不斉選択性、第61回高分子討論会、2012年9月20日、名古屋

④ 本田尚哉、池田拓也、春藤淳臣、平井智康、君塚信夫、田中敬二、立体規則側鎖型誘起キラル高分子の膜表面における不斉選択性、第49回化学関連支部合同九州大会、2012年6月30日、福岡

⑤ 池田拓也、春藤淳臣、君塚信夫、田中敬二、側鎖型誘起キラル高分子膜の不斉選択的表面特性、日本化学会第92春季年会、2012年3月25-28日、東京

⑥ 春藤淳臣、池田拓也、藤井義久、小川紘樹、増永啓康、田中敬二、側鎖型誘起キラル高分子の膜凝集状態、第25回日本放射光学会年会 放射光科学合同シンポジウム、2012年1月6-9日、佐賀

⑦ 池田拓也、宇野弘基、春藤淳臣、小池淳一郎、浅田匡彦、堀米操、小川紘樹、増永啓康、君塚信夫、田中敬二、側鎖型誘起キラル高分子膜の表面特性、第60回高分子討論会、2011年9月28-30日、岡山

⑧ 池田拓也、春藤淳臣、小池淳一郎、浅田匡彦、堀米操、小川紘樹、増永啓康、君塚信夫、田中敬二、側鎖型誘起キラル高分子の合成とその薄膜凝集状態、第48回化学関連支部合同九州大会、2011年7月9日、福岡

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~tanaka-lab/cgi-bin/research/index.html>

<http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K004176/announceList.html>

受賞

2013年2月

第15回高分子表面研究討論会・優秀発表賞

題目：高分子膜表面の構造再編成を利用する
不斉識別場の構築

6. 研究組織

(1) 研究代表者

春藤 淳臣 (SHUNDO ATSUOMI)

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：40585915