

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：13101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620096

研究課題名(和文)円偏光SCATによるラセミらせん高分子からのホモキラリティーによるらせん選択重合

研究課題名(英文) Helix-sense-selective polymerization by using homochirality derived from selective cycloaromatization (SCAT) of racemic helical polymers using circularly-polarized light

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：円偏光によるラセミらせんポリマーのらせん巻方向選択的な環化芳香族化分解(SCAT)反応によりキラリティーを生み出し、そのキラリティーを共触媒とするらせん選択重合による新たなキラリティーの創出を行った。
アキラルモノマーの重合で得られる右巻きおよび左巻きらせん主鎖が同量存在するポリフェニルアセチレン誘導体に、円偏光を照射し、一方の巻き方向のポリマーを優先的にSCATし、片巻き優先らせんポリマーを生み出すことに成功した。得られた片巻きらせんポリマーを共触媒(不斉源)とし、別のモノマーのらせん選択重合(不斉転写)し、わずかなキラリティーから大きな不斉構造のポリマーを生成(不斉増幅)することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Selective cycloaromatization (SCAT) of a racemic helical poly[3,5-bis(hydroxymethyl)-4-dodecyloxyphenylacetylene] by circularly polarized light (CPL) was investigated. The racemic helical polymer, which was synthesized by polymerization of achiral monomer under achiral conditions, has equal amounts of right- and left-handed sense helical main chains. SCAT using CPL proceeded in helix-sense-selective manner and gave a preferentially one-handed helical polymer (creation of chirality). In addition, using the chirality which was a trace amount created by CPL as chiral source, helix-sense-selective polymerization of another monomer was achieved (asymmetric amplification and asymmetric transfer).

研究分野：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

通常、キラル分子を合成する際、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が必要である。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)。どのようにしてホモキラリティーが生まれたかは謎であり、生命誕生の起因と並んで非常に興味もたれている。ホモキラリティーの起源は諸説あるが、宇宙の中性子星からの円偏光に原因を求め、円偏光放射によるラセミアミノ酸の不斉分解など化学進化のモデル実証が多く研究されている。しかしながら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せず、その上本研究のらせん高分子では大きな励起子モーメントにより上述のアミノ酸分解(2%程度の鏡像体過剰率)よりも高効率な不斉分解が期待できる。さらに化学進化過程では、現在のホモキラリティーに到達するには鏡像体過剰率が增大する(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。本研究では触媒の自己HSSPによりキラル転写・増幅過程の実現が期待できる。

2. 研究の目的

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ミノ酸から光学活性な高分子を得(ホモキラリティーの生成)、生成したホモキラリティーを不斉源とした触媒のらせん選択重合(HSSP)による、高光学純度の片巻きらせん高分子の合成(ホモキラリティーの転写・増幅)を目的とする。

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ホモキラリティー生成 SCAT に進化させることが鍵となる。これに既に我々がそ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。

STEP 1 : (1) 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 (ホモキラリティーの生成)。

(2) 自己触媒性 HSSP の確立 : HSSP で合成したポリマーを同一モノマーおよび異種モノマーの 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)。

(3) 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検討、実現する (キラル増幅)。

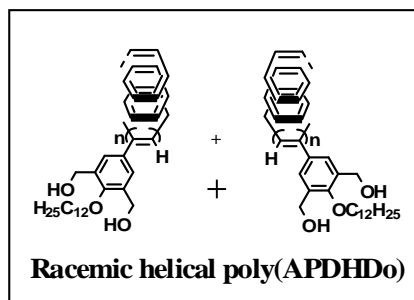
STEP 2 : STEP 1 の(1)~(3)を統合する。すなわち、すべてを満たすモノマーを生み出し、円偏光を不斉源とするホモキラリティーの生成と HSSP によるキラル転写・増幅による新たなキラル高分子を合成する。

4. 研究成果

アキラルモノマーの重合で得られる右巻きおよび左巻きらせん主鎖が同量存在するポリフェニルアセチレン誘導体に、円偏光を照射し、一方の巻き方向のポリマーを優先的に SCAT し、片巻き優先らせんポリマーを生み出すことに成功した。

(1) 円偏光 SCAT によるキラリティーの創出

ラセミアミノ酸 **poly(APDHDdo)** の合成 : APDHDdo モノマーを乾燥トルエン中、 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ - トリエチルアミン(TEA)触媒を用いて窒素下、室温で3時間重合し、ラセミアミノ酸 **poly(APDHDdo)** を合成した。



ラセミアミノ酸 **poly(APDHDdo)** 膜の調製 : ラセミアミノ酸 **poly(APDHDdo)** の乾燥 THF 溶液(0.02 M)を石英板上にキャストし、THF 蒸気飽和雰囲気下で約 2~3 時間かけて室温で溶媒を揮発させた後、一晚減圧乾燥してラセミアミノ酸 **poly(APDHDdo)** 薄膜を調製した。またラセミアミノ酸 **poly(APDHDdo)** 自立膜は、テフロンシート上にラセミアミノ酸 **poly(APDHDdo)** THF 溶液をキャストし、約 6 時間かけて室温で溶媒を揮発させた後、減圧乾燥して調製した(膜厚: 20 μm)。

円偏光(*R*または*L*-CPL)照射: 光源は高圧水銀ランプ(254~579 nm)、及びキセノンランプ(385~740 nm)を使用し、広帯域 1/4 波長板から成る円偏光板と波長カットフィルターを用いて可視光(400 nm)を窒素雰囲気下、室温で照射した。

APDHDdo モノマーをアキラルな触媒系($[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ - TEA)によって重合し、橙色固体(Yield: 95%, M_w : 6.24×10^6 , M_w/M_n : 7.17)を得た。生成ポリマーの UV、 ^1H NMR、IR などのスペクトルデータは HSSP によって得られたポリマーと同様の結果を示した。一方、生成ポリマーの円二色性(CD)測定ではコットン効果は観測されず CD 不活性であり、アキラルな触媒系で得られた **poly(APDHDdo)** は、HSSP で得られる **poly(APDHDdo)** と同様のシス-シノイダルらせんコンホメーションを持ち、アキラルな *P*-helix と *M*-helix を等量含むラセミアミノ酸であることが明らかになった。

CD 不活性な **poly(APDHDdo)** 薄膜に *R*-または *L*-CPL を 2 時間照射したところ、それぞれ明確な逆符号のコットン効果が現れ、互いに鏡像関係であることが確認できた(Figure 1)。コットン効果の強度は CPL 照射時間が経過するにつれて増大した。

また、CD 不活性な **poly(APDHD_o)** 自立膜に *R*-または *L*-CPL 照射後、THF に溶解し、溶液状態でコットン効果が見られることを確認できた。

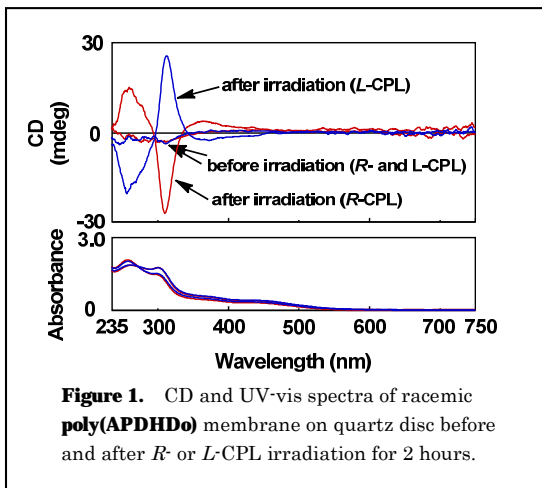


Figure 1. CD and UV-vis spectra of racemic **poly(APDHD_o)** membrane on quartz disc before and after *R*- or *L*-CPL irradiation for 2 hours.

CPL 照射開始後の分子量変化について調べたところ、クロマトグラムのピークトップの分子量はほとんど変化せず、面積の照射時間に依りて減少することが明らかになった。また、それに対応して SCAT 生成物由来のピーク面積は増大した。すなわち、円偏光による SCAT のらせん巻方向選択性が極めて高いことが明らかになった。

(2) 円偏光 SCAT の速度論的考察

ラセミアセンポリマーの合成: ドデシル基を有するシス-シソイダルラセミアセンポリ置換アセチレン(**poly(APDHD_o)**)は、アキラルなロジウム触媒系を用いた重合、または鏡像対称な円二色性(CD)スペクトルを示す2つのらせん **poly(APDHD_o)** を等量混合して調製した(Table 1)。得られたポリマーは 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)で得られる片巻らせんポリマーと一致することを確認した。

Table 1. Characterization of racemic helical **poly(APDHD_o)**

Run	$M_w \times 10^{-6}$ ^{c)}	M_w/M_n ^{c)}
1 ^{a)}	2.47	13.8
2 ^{b)}	1.53	11.1

a) Prepared by polymerization using achiral catalyst system, [Rh(nbd)Cl]₂-Et₃N. b) Mixture of equal amounts of right and left-handed helical polymer. c) By GPC (THF, PSt standard).

ラセミアセンポリマー膜または溶液の調製: ラセミアセンポリマー膜は、ポリマーの乾燥 THF またはクロロホルム溶液(1.00 ~ 4.00 mM)を石英板上にキャストし、溶媒蒸気

飽和雰囲気下、室温で溶媒を揮発させた後、一晚減圧乾燥して調製した。ラセミアセンポリマーの溶液は、乾燥トルエンを溶媒として調製し(2 mM)、ベンゾフェノン(1 mM)を増感剤として用いた。

円偏光(*R*-または *L*-CPL)照射: 光源は高圧水銀ランプ(254 ~ 579 nm)を使用し、広帯域 1/4 波長板から成る円偏光板と波長カットフィルターを用いて可視光(400 nm)を窒素雰囲気下、室温で照射した。

CPL-SCAT の反応速度と選択性: ラセミアセン **poly(APDHD_o)** 膜に円偏光(CPL)と通常光を同一条件(22 μm, 46 W/m², 30 °)で照射し、照射時間に対する SCAT 収率を比較した(Figure 2)。

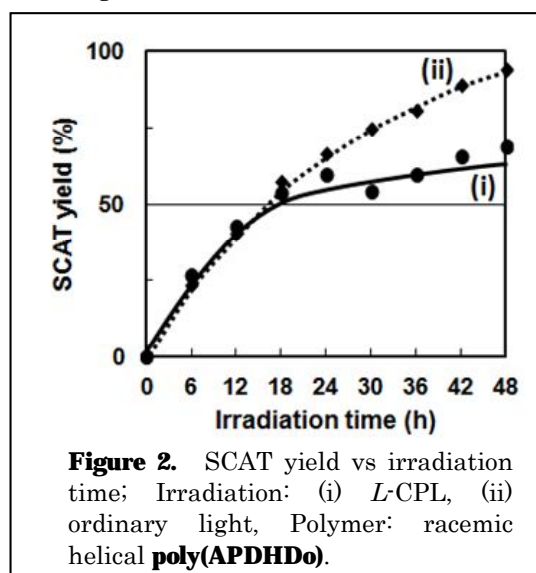


Figure 2. SCAT yield vs irradiation time; Irradiation: (i) *L*-CPL, (ii) ordinary light, Polymer: racemic helical **poly(APDHD_o)**.

また、鏡像対称な CD スペクトルを示す 2 つのらせん **poly(APDHD_o)** に *R*-または *L*-CPL を照射し、CD 強度(g 値: $[\theta] / 3300\epsilon$)の変化を比較した(Figure 3, 4)。*R*-CPL 照射 15 日後、鏡像対称な CD スペクトルは負のコットン効果が大きい非対称なスペクトルとなり(Figure 3)、約 4 倍速い反応速度で一方のらせん巻方向を有するポリマーの分解反応が進行したことが確認された(Figure 4)。

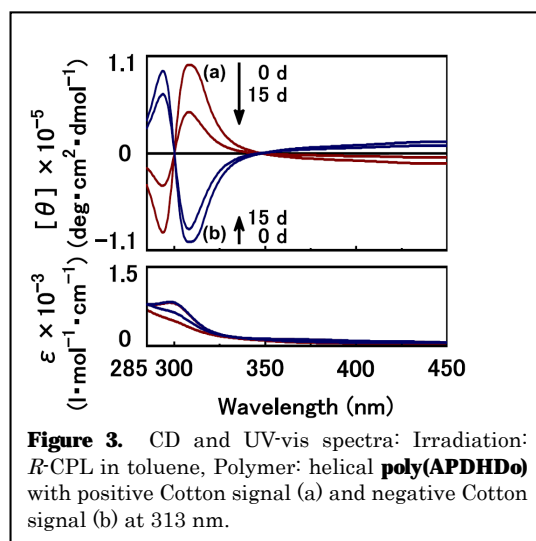
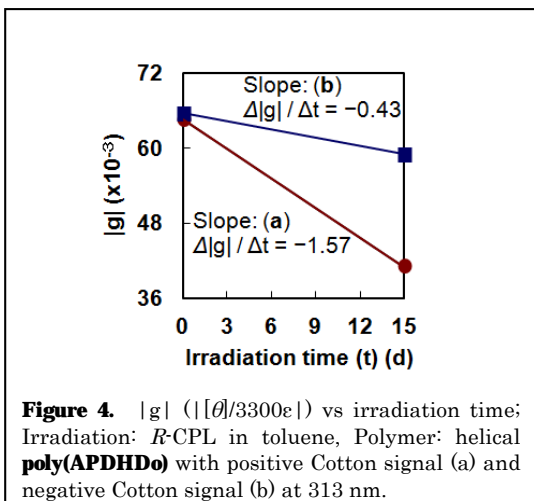
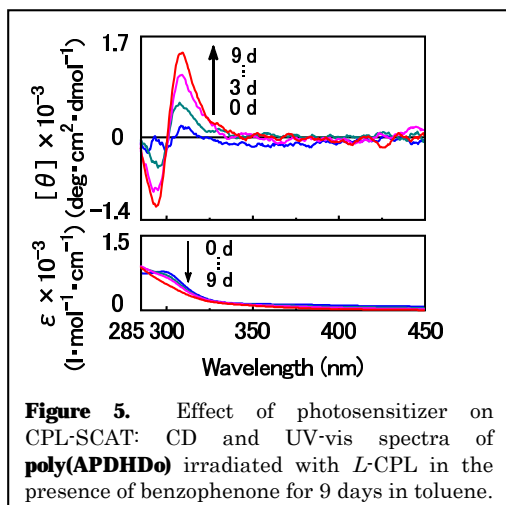


Figure 3. CD and UV-vis spectra: Irradiation: *R*-CPL in toluene, Polymer: helical **poly(APDHD_o)** with positive Cotton signal (a) and negative Cotton signal (b) at 313 nm.

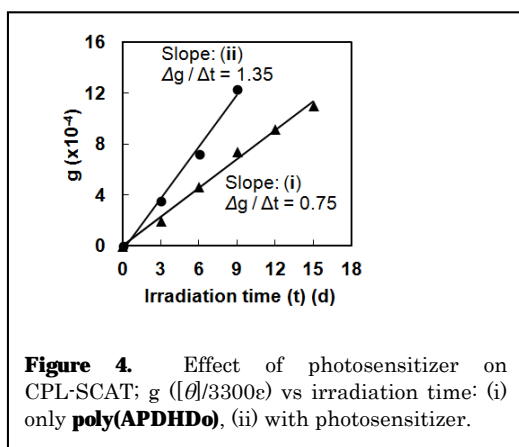


CPL-SCAT の分解機構: 増感剤(ベンゾフェノン)を含むラセランセン poly(APDHD_o)の溶液に *L*-CPL を照射した結果を示した(Figure 5, 6)。



増感剤存在下でのらせん巻き方向選択分解の反応速度は、増感剤が無い場合と比較して約2倍向上することがわかった(Figure 6)。

さらに照射時の温度をこれまでの30 から10 に下げることで反応速度の向上(約2倍)が見られた。低温下ではポリマーの運動が抑制されるため、コンホメーションが制御され、シス-シソイダルらせん構造がより安定化されたためであると考えられる。



SCAT の反応速度はポリマーのコンホメーションに大きく影響され、シス-シソイダルらせん構造が安定であるほどラジカル経路の SCAT 速度が大きくなり、選択性も向上することが明らかになった。

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25件)

1. 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
2. Highly Emissive, Optically active Poly(diphenylacetylene) Having Bulky Chiral Side Group, Hyojin Kim, Kyo-Un Seo, Young-Jae Jin, Chang-Lyoul Lee, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Toshiki Aoki*, Giseop Kwak*, ACS Macro Letters, 5(5), 622-625(2016) 査読有 DOI: 10.1021/acsmacrolett.6b00184
3. Influence of Hydrodynamic Environment on Chain Rigidity, Liquid Crystallinity, Absorptivity, and Photoluminescence of Hydrogen-Bonding-Assisted Helical Poly(phenylacetylene), Young-Jae Jin, Hyojin Kim, Mari Miyata, Guanwu Yin, Takashi Kaneko, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, Giseop Kwak*, RSC Advances, 6(43), 36661-36666(2016) 査読有 DOI: 10.1039/C6RA01940D
4. 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
5. Asymmetric Restriction of Intramolecular Rotation in Chiral Solvents, Young-Jae Jin, Hyojin Kim, Jong Jin Kim, Nam Ho Heo, Jong Won Shin, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Toshiki Aoki, Giseop Kwak*, Crystal Growth & Design, 16(5), 2804-2809(2016) 査読有 DOI:

- 10.1021/acs.cgd.6b00128
- Catalytic Helix-Sense-Selective Polymerisation of Achiral Substituted Acetylenes Containing Bulky -Conjugated Planar Substituents Yielding Soluble and Statically Stable One-Handed Helical Polymers, Y. Zang, X. Wang, W. Zhang, T. Aoki, M. Teraguchi, T. Kaneko, L. Ma, H. Jia, RSC Advances, 5 (129), 106819-106823 (2015) 査読有 DOI: 10.1039/C5RA20211F
 - Optically Active Conjugated Polymer Nanoparticles from Chiral Solvent Annealing and Nanoprecipitation, Hyojin Kim, Young-Jae Jin, Beomsu Shin-Il Kim, Toshiki Aoki*, Giseop Kwak*, Macromolecules, 48 (13), 4754-4757 (2015) 査読有 DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01034
 - A Helical polyphenylacetylene having amino alcohol moieties without chiral side groups as a chiral ligand for the asymmetric addition of diethylzinc to benzaldehyde, Lijia Liu*, Qing Long, Toshiki Aoki*, Geng Zhang, Takashi Kaneko, Masahiro Teraguchi, Chunhong Zhang, Yudan Wang, Chirality, 27 (8), 454-458 (2015) 査読有 DOI: 10.1002/chir.22455
 - A Chiral supramolecular polymer membrane without any chiral substituents by highly selective photocyclic aromatization of a one-handed helical cis-cisoidal polyphenylacetylene, Lijia Liu*, Qing Long, Toshiki Aoki*, Takeshi Namikoshi, Yunosuke Abe, Mari Miyata, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Yudan Wang, Chunhong Zhang, Macromol. Chem. Phys. (IF 2.451), 216 (5), 530-537 (2015) 査読有 DOI: 10.1002/macp.201400526
 - Two-dimensional and related polymers: concepts, synthesis and their potential application as separation membrane materials, Yu Zang, Toshiki Aoki, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Liqun Ma, Hongge Jia, Polym. Revi., 55(1), 57-89 (2015) 査読有 DOI: 10.1080/15583724.2014.963235
 - Synthesis and oxygen permeation of novel polymers of phenylacetylenes having two hydroxyl groups via different lengths of spacers, Yu Zang, Toshiki Aoki, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Liqun Ma, Hongge Jia, Polymer, 56, 199-206 (2015) 査読有 DOI:10.1016/j.polymer.2014.11.042
 - Synthesis of sequential poly(1,3-phenyleneethynylene)-based

- polyradicals and through-space antiferromagnetic interaction of their solid state, Takashi Kaneko, Kyohei Iwamura, Ryo Nishikawa, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, Polymer, 55 (5), 1097-1102 (2014) 査読有 DOI:10.1016/j.polymer.2014.01.019
- Facile synthesis of five 2D surface modifiers by highly selective photocyclic aromatization and efficient enhancement of oxygen permselectivities of three polymer membranes by surface modification using a small amount of the 2D surface modifiers, Jianjun Wang, Yu Zang, Guanwu Yin, Toshiki Aoki*, Hiroyuki Urita, Ken Taguwa, Lijia Liu, Takeshi Namikoshi, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Liqun Ma, Hongge Jia, Polymer, 55(6), 1384-1396 (2014) 査読有 DOI:10.1016/j.polymer.2013.11.046 (他 12 件)

〔学会発表〕(計 33 件)

招待講演

- Toshiki Aoki*, Takashi Kaneko, Masahiro Teraguchi / Application of Highly Selective Photocyclicaromatization for Membrane Materials / APME2015, パシフィコ横浜, 神奈川県横浜市, 2015.10.18-22
- Toshiki Aoki*, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko / Development of Helix-Sense-Selective Polymerization of phenylacetylenes and Application of the Obtained Cis-cisoidal Polymers / International Congress on Science & Nature(ISNaC) 2015, Kuala Lumpur, Malaysia, 2015.9.21-23
- Toshiki Aoki / Synthesis of Supramolecular Polymer Membranes by Highly Selective Photocyclic Aromatization of Cis-Cisoidal Helical Poly(Substituted Acetylene) and Their Permselectivities / 2015 International Symposium on Polymer Materials, Harbin, China, 2015.7.8-10
- Toshiki Aoki / Synthesis and Pemeation of 2D Polymers and Related Polymers / 2014 International Symposium on Polymer Materials, Harbin and Qiqihar, China, 2014.7.4
- Toshiki Aoki / Synthesis of Two-dimentional Polymers and Related Polymers for Gas Permselective Membranes / 2014 International Symposium on Polymer Materials, Harbin and Qiqihar, China, 2014.7.2

国際会議

1. Kaori Sono, Kana Matsui, Yu Zang, Toshiki Aoki, Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko / Synthesis of novel multistaranded copolymers by postpolymerization of template poly(substituted phenylacetylenes) / 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), Hawaii, USA, 2015.12.15-20
(他 4 件)

国内学会

1. 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 - シソイダルラセミらせんポリ置換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
2. 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らせんポリフェニル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
3. 若田部悟史、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司 / ホルミル基を有するポリ(1,3-フェニレンエチニレン)の合成と動的共有結合性分子内架橋によるらせん構造の固定化 / 第 64 回高分子学会北陸支部研究発表会、石川県能美市(石川ハイテクセンター)、2015.11.15
4. 山下恭平、森谷まどか、勝然勇也、宮田真理、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / 自立型 2D ポリマー(2DP)膜の合成(7) ~ シス-シソイダルポリフェニルアセチレンのペンダント末端官能基の高分子間重縮合体膜の合成と高選択光環化芳香族化分解(SCAT)およびグラフト化による可溶化 ~ / 第 64 回高分子討論会、宮城県仙台市 (東北大学 川内キャンパス)、2015.9.15
5. 老田一生、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司 / 側鎖にフェニルニトロニルニトロキシド残基とニトロニルニトロキシド残基を有するポリ(1,3-フェニレンエチニレン)型キラルポリラジカルの合成とらせん折り畳み形成 / 第 64 回高分子学会年次大会、北海道札幌市 (札幌コンベンションセンター)、2015.5.28
6. 須賀史哉、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司 / 折り畳まれたポリ(アントリレンエチニレン)のダイマーモデルの合成と性質 / 日本化学会第 95 回春季年会、千葉県船橋市(日本大学理工学部船橋キャン

パス)、2015.3.27

7. 松井香奈、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / 2 種の重合官能基を持つモノマーの二段階重合により得られたマルチストランドコポリマー膜の酸素選択透過性 / 膜シンポジウム 2014、兵庫県神戸市 (神戸大学百年記念館)、2014.11.26
8. 佐藤菜、勝然勇也、山下恭平、宮田真理、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / 自立型 2D ポリマー(2DP)膜の合成(2) ~ シス-シソイダルポリフェニルアセチレンのカラムナー間 2DADMET 重合体膜の高選択光環化芳香族化分解(SCAT)による 2D 剥離 ~ / 第 63 回高分子討論会、長崎県長崎市 (長崎大学 文教キャンパス)、2014.9.25
9. 宮田真理、勝然勇也、山下恭平、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / 自立型 2D ポリマー膜の合成 ~ シス - シソイダルポリフェニルアセチレンのカラムナー間 2D 重縮合体膜の高選択光環化芳香族化分解による 2D 剥離 ~ / 第 63 回高分子学会年次大会、愛知県名古屋市 (名古屋国際会議場)、2014.5.30
10. 齋藤龍輔、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹 / グラフェンナノリボン化ポリ(p-トリメチルシリルフェニルアセチレン)膜の合成と気体透過性 / 第 36 回日本膜学会年会、東京都 (早稲田大学西早稲田キャンパス)、2014.5.12,13

(他 13 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