

機関番号：13301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21750120

研究課題名（和文） 多糖の構造特性を活かした蛍光キラリティーセンサーの創製

研究課題名（英文） Development of Fluorescent Chirality Sensors based on Structural Modification of Polysaccharides

研究代表者

井改 知幸 (IKAI TOMOYUKI)

金沢大学・物質化学系・助教

研究者番号：90402495

研究成果の概要（和文）： グルコース環の6位に1-ピレン酪酸エステルを導入した新規セルロース誘導体が、ピレニル基の二量体形成に由来するエキシマー蛍光性を示すことを明らかにした。さらに、1,1'-bi-2-naphthol をゲスト分子として添加することで、そのエキシマー蛍光は消光していき、加えるゲスト分子のキラリティーによって消光度に違いが生じることを見出した。

研究成果の概要（英文）： The novel cellulose derivatives bearing 1-pyrenebutyl ester at the 6 position of the glucose unit exhibited the excimer fluorescence derived from a dimer formation of pyrenyl units in  $\text{CHCl}_3$ . In addition, it is found that the excimer fluorescence was quenched by the addition of 1,1'-bi-2-naphthol as a guest compound and that the quenching degree was dependent on the chirality.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：機能高分子化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：機能性高分子、らせん、バイオマス、セルロース、ポリマー、多糖

## 1. 研究開始当初の背景

生活基盤の多くを枯渇が予想される石油や石炭などの化石資源に大きく依存している現在、バイオマス多糖を繊維や建築素材などの構造材料としての利用にとどめることなく、新たな観点から機能性材料としての応用を推進していくことは、持続的発展可能な社会を目指すために必要不可欠な研究課題となっている。セルロース、アミロース、キチン、キトサン等の多糖類は、天然に豊富に存在する再生可能資源であるということだ

けでなく、精密に制御された一方向巻きらせん高分子であるという興味深い構造的特徴を有している。この多糖をテンプレートに用いて様々な機能団をらせん状に配列することにより、従来の高分子には見られない新しい機能を発現する高分子材料の開発が期待できる。実際、このような多糖の構造特性を活かした材料開発がいくつか報告されている。例えば、光学異性体の分離を目的とした高速液体クロマトグラフィー(HPLC)用のキラル固定相として応用する研究や、微弱電場刺激により動的制御可能な多糖誘導体液晶

に関する研究などが行われている。また、複数の側鎖がらせん上で互いに相互作用するという特異な環境を利用した光・電子機能などにも興味を持たれている。しかしながら、多糖を機能性材料として応用する研究は、多くの可能性を秘めながらもその展開は限定的であり、その構造的特徴を活かしたさらなる機能開発が求められている。

## 2. 研究の目的

精密に構造制御された一方向巻きらせん構造を有する高分子を利用した材料開発は、従来まったく想像がつかない新しい機能や物性発現が期待でき、21世紀の材料有機化学の発展に大きな寄与をもたらす可能性がある。これまで天然のらせん高分子・多糖を機能材料として応用展開する研究は限定的であり、多糖の構造特性を活かした新しい素子・素材の開発が今後の重要な課題となっている。本研究は、多糖及びその誘導体の新たな可能性を開拓することを基本指針として、「多糖誘導体の不斉認識能力」、「多環芳香族分子のエキシマー蛍光性」、「光学活性化化合物添加による多糖誘導体のコンフォメーション変化」を巧みに利用した新材料「キラリティー識別用エキシマー蛍光性多糖誘導体」の開発を目的とする。

## 3. 研究の方法

2-ピレンカルボン酸、1-ピレン酪酸からそれぞれ対応する酸塩化物を合成し、これらをセルロースと反応させることで、グルコース環上の3つの水酸基全てにピレニルユニットを導入した規則的な一次構造を有するセルロース誘導体 poly-1a 及び poly-1b の合成を試みた。しかし、得られた誘導体は、いずれも一般的な有機溶媒に不溶であったため引き続き不斉識別材料への応用を断念した。

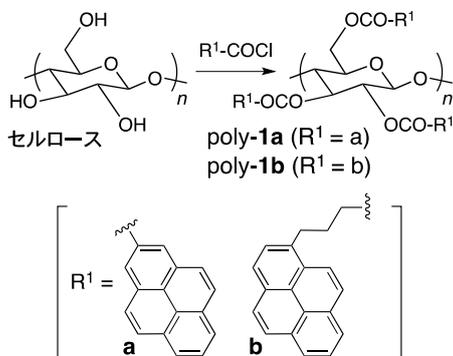


図 1. Synthesis of cellulose derivatives poly-1a and poly-1b.

光学活性高分子を利用した不斉識別において高い能力を発現させるためには、規則的な一次構造を有する高分子を用いて、その構造上に均一な不斉識別サイトを形成させることが必要不可欠となる。そこで次に、6位のみ位置特異的にピレニル基を導入することを試みた。具体的には、グルコース環の6位の一級水酸基が、2,3位の二級水酸基よりも反応活性であることを利用して、6位水酸基を高いトリフェニルメチル基で保護する過程を経て、6位のみを選択的にピレニルユニットを導入した poly-4a 及び poly-4b を合成した (図 2)。また 2,3 位水酸基には、これまでのキラル固定相の研究を踏まえて、不斉識別能力が向上することが期待される 3,5-ジメチルフェニルカルバメートを導入した。得られた誘導体はクロロホルムなどの有機溶媒に良好な溶解性を示したため、これらの誘導体を用いて不斉識別能の評価を行った。

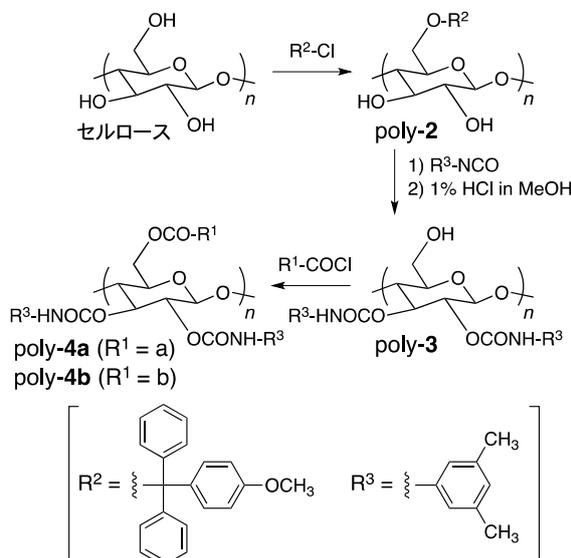


図 2. Synthesis of cellulose derivatives poly-4a and poly-4b.

## 4. 研究成果

得られたセルロース誘導体をシリカゲル上に担持し、カラムに充填後、溶離液にヘキサン/2-プロパノール (90:10) を用いた HPLC により 10 種のラセミ体 (図 3) に対する光学分割能の評価を行った結果を表 1 にまとめる。比較のために、これまでに報告されている全ての水酸基を 3,5-ジメチルフェニルカルバメートで置換したセルロース誘導体 poly-5 の結果も併せて載せている。poly-4a 及び poly-4b とともに、poly-5 をキラル固定相に用いた時よりも若干分離係数が低下するラセミ体が存在するものの、多くのラセミ体に対して良好な不斉識別能を有していることが分かった。特に、poly-4b を用

いた場合、ラセミ体 **9** に対して、極めて効率良く不斉識別を行えることが明らかになった。

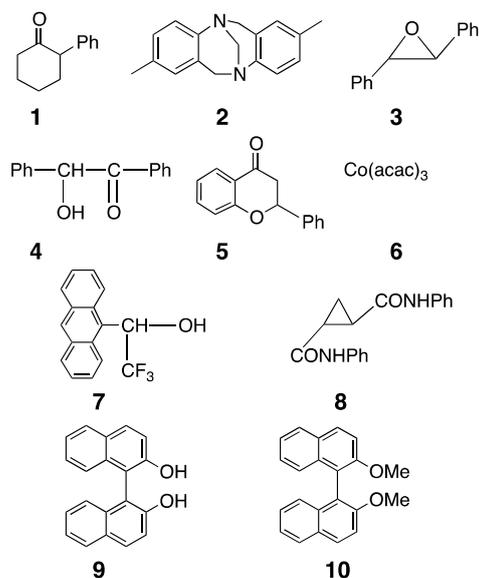


図 3. Structures of racemates.

表 1. Separation factors ( $\alpha$ ) on poly-**4a**, poly-**4b**, and poly-**5**

Racemates	poly- <b>4a</b> <sup>a</sup>	poly- <b>4a</b> <sup>a</sup>	poly- <b>5</b> <sup>b</sup>
<b>1</b>	1.38 (-)	1.28 (-)	1.17 (-)
<b>2</b>	2.11 (+)	1.14 (-)	1.31 (+)
<b>3</b>	1.32 (+)	1.18 (-)	1.96 (-)
<b>4</b>	1.23 (+)	1.22 (+)	1.50 (+)
<b>5</b>	1.03 (-)	1.0	1.34 (-)
<b>6</b>	1.33 (+)	~1 (+)	~1 (+)
<b>7</b>	1.78 (-)	2.21 (-)	2.77 (-)
<b>8</b>	1.32 (+)	1.55 (+)	1.99 (+)
<b>9</b>	1.10 (-)	2.56 (-)	1.13 (-)
<b>10</b>	1.09 (+)	1.0	1.18 (+)

The sign in parentheses represent the optical rotation of the first-eluted enantiomers. Eluent: hexane-2-propanol (90:10)  
<sup>a</sup> Column: 25 x 0.20 cm (i.d.), flow rate: 0.1 ml/min. <sup>b</sup> Column: 25 x 0.46 cm (i.d.), flow rate: 0.5 ml/min.

poly-**4a** 及び poly-**4b** の蛍光スペクトルを測定したところ、2-ピレンカルボン酸エステルとして導入した誘導体 (poly-**4a**) ではピレニル基単独のモノマー蛍光性を示し、1-ピレン酪酸エステルとして導入した誘導体 (poly-**4b**) は、ピレニル基の二量体形成に由来するエキシマー蛍光性を示すことが分かった (図 4)。poly-**4b** は、グルコース環とピレニルユニットの間に柔軟なプロピル基をスペーサーとして有しているために二量体形成しやすくなっているものと考えられる。

次に、エキシマー蛍光を示した poly-**4b** を用いて蛍光キラリティーセンシング特性に

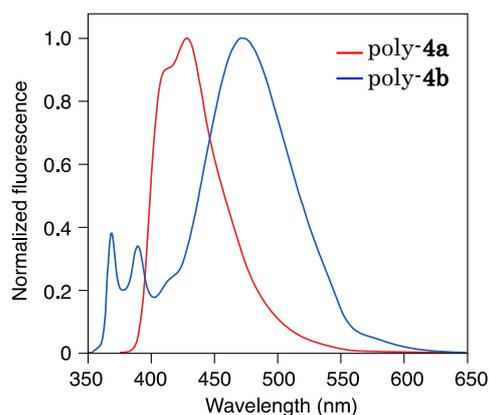


図 4. Fluorescence spectra of poly-**4a** and poly-**4b** ( $5.0 \times 10^{-5}$  M in  $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 350$  nm) at rt.

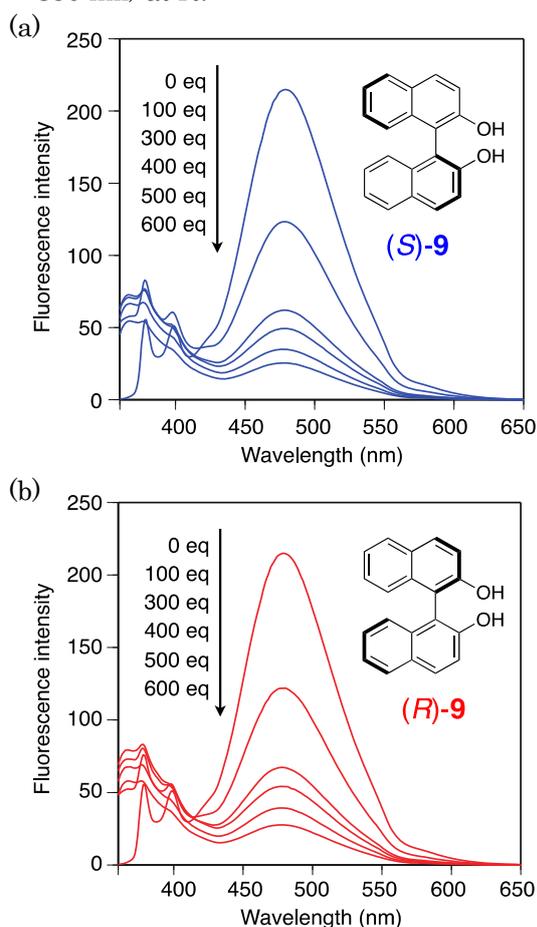


図 5. Fluorescence spectra of poly-**4b** ( $5.0 \times 10^{-5}$  M,  $\lambda_{\text{ex}} = 350$  nm) with (*S*)-**9** (a) and (*R*)-**9** (b) at rt.

ついて検討を行った。poly-**4b** のクロロホルム溶液に、光学分割可能であったキラル化合物をゲスト分子として加え、その蛍光スペクトルの変化を調べた。いずれのゲスト分子を用いても poly-**4b** のエキシマー蛍光がモノマー蛍光へスイッチングする挙動は観測されなかったが、**9** をゲスト化合物として添加することで効率的にエキシマー蛍光が消失することが分かった。そこで、(*R*)-**9** 及び(*S*)-

9 を光学活性ゲストに用いて、それぞれの消光度の変化を調べた (図 5, 6)。

その結果、(S)-9 をゲスト分子として用いた方が、(R)-9 よりも消光の程度が大きくなり、poly-4b を用いて蛍光キラリティーセンシングが可能であることを見出した。しかしながら、その差は小さく、さらには目的のエキシマー蛍光とモノマー蛍光のスイッチングを利用したキラリティーセンシングの達成には至っていない。

今後は本研究で得られた知見を足がかりとして、多糖の骨格や側鎖の種類を変えた様々な蛍光性多糖誘導体を合成し、実用的な蛍光キラリティーセンシング材料の開発に取り組んでいきたい。

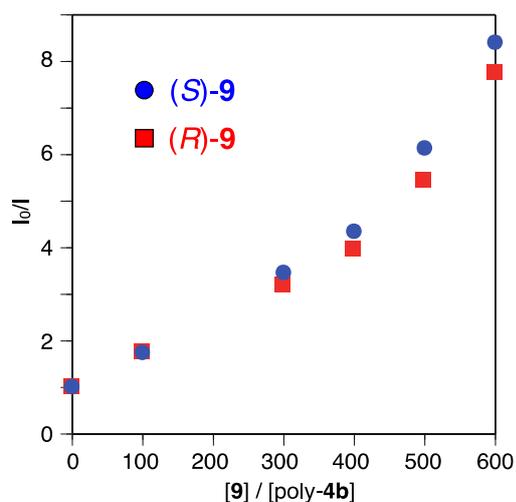


図 6 Stem-Volmer plots of poly-4b with (R)- or (S)-9 at rt.

#### 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)

[学会発表] (計 3 件)

- ① 井改知幸, Development of Asymmetric Organocatalysts Based on Cellulose Derivatives Bearing *N*-Oxide Groups, The 22nd International Symposium on Chirality, 2010年12月17日, ハワイコンベンションセンター (U.S.A)
- ② 井改知幸, Synthesis of Cellulose Derivatives Bearing *N*-Oxide Groups and Their Application to Asymmetric Organocatalysts, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010年7月13日, 札幌コンベンションセンター (北海道)
- ③ 井改知幸, *N*-オキシド基を有する多糖誘導体の合成と不斉有機分子触媒への

応用, Symposium on Molecular Chirality 2010, 2010年7月11日, 札幌コンベンションセンター (北海道)

[その他]

ホームページ等

<http://kohka.ch.t.kanazawa-u.ac.jp/lab5/lab5.html>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

井改 知幸 (IKAI TOMOYUKI)  
金沢大学・物質化学系・助教  
研究者番号: 90402495

##### (2) 研究分担者

該当なし

##### (3) 連携研究者

該当なし