

高分子主鎖の溶媒依存性キラリティ反転に基づいた新機能性材料開発

(京大院工) 長田裕也

近年のキラル化学の発展に伴って、不斉触媒・キラルカラムクロマトグラフィー用固定相・不斉光学材料など、様々な機能性材料開発が進められてきた。特に、革新的な機能を有するキラル機能性材料の基本骨格として、主鎖にらせん構造を有する高分子に注目が集まっており、現在盛んに研究が行われている。高分子主鎖のらせんキラリティを制御する方法の一つとして、側鎖部位への光学活性置換基の導入を挙げることができる。側鎖に導入された光学活性置換基によって主鎖の左右らせん構造はジアステレオマーの関係になるため、どちらか一方の主鎖らせん構造を優先的に誘起することができる。

我々はこれまでに、遷移金属錯体を開始剤とした 1,2-ジイソシアノベンゼン類のリビング重合によるポリ(キノキサリン-2,3-ジイル) (以下 PQX と略する) の合成と、その主鎖らせんキラリティ制御について研究を行ってきた。PQX の側鎖としてキラル置換基を導入することで、主鎖に一方向巻きらせん構造を誘起することができるほか、溶媒の違いに応じて主鎖の不斉らせん構造が完全に反転することなど、本骨格に特徴的な現象を見出している [1]。例えば、(R)-2-ブトキシメチル基を側鎖に有する PQX は、クロロホルム中において完全な右巻き構造をとるが、1,1,2-トリクロロエタン中では完全な左巻き構造をとる (図 1)。このような特徴を生かした不斉高分子配位子としての利用についても検討を行っており、溶媒系を変えることでキラル高分子配位子のらせんキラリティを反転させ、両エナンチオマーを高いエナンチオ選択性で作り分けることにも成功している [2]。



図 1. ポリ(キノキサリン-2,3-ジイル) (PQX) の溶媒依存性らせん反転

最近の研究において、側鎖の構造と主鎖らせんキラリティの溶媒依存性の関係について検討を進めたところ、(S)-3-オクチルオキシメチル基を側鎖に有する PQX (図 2、ポリマー1) が、*n*-オクタン中で完全な左巻き構造を、シクロオクタン中で完全な右巻き構造をとることが分かった [3]。種々のアルカン溶媒について網羅的に測定を行ったところ、直鎖アルカンでは左巻き誘起、環状アルカンでは右巻き誘起、分岐アルカンでは中間的な挙動をとる傾向があることが分かった。またこの現象を利用し、溶媒効果の違いが小さいアルカン系溶媒を使い分けることで、不斉触媒反応のエナンチオ選択性を自在にスイッチングすることが可能である。

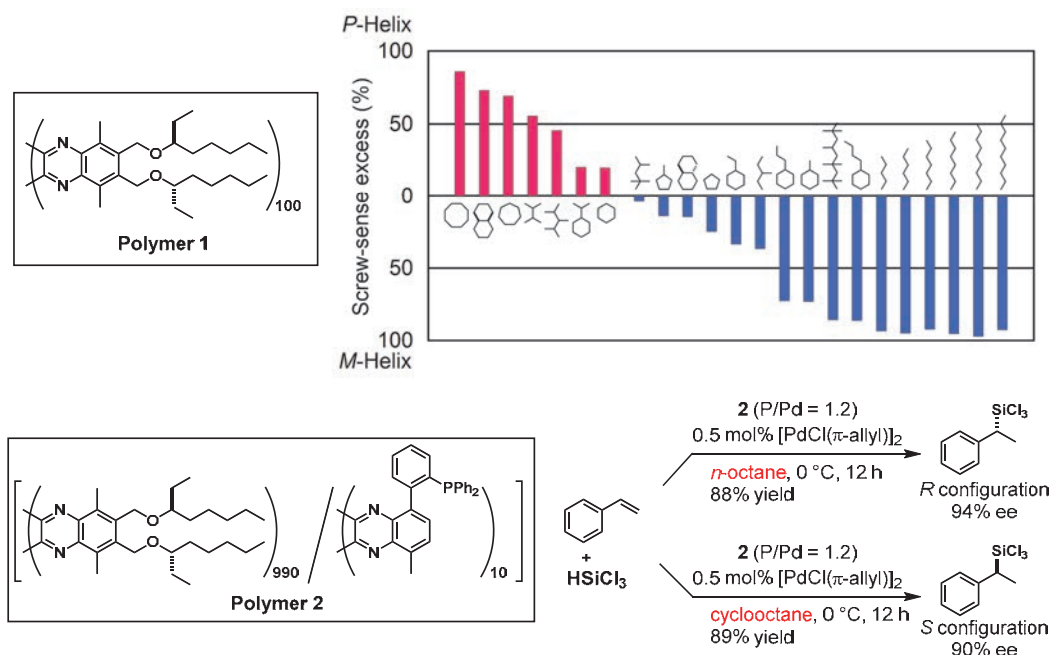


図2. アルカン溶媒間でらせん反転を示す PQX とその高分子不斉配位子としての応用

一方で、これまでに計算科学的アプローチによる溶媒依存性らせん反転現象の機構解明について興味を持たれてきたが、その進展は未だ限定的である [4]。本現象を取り扱う上で、以下のような問題点を解決する必要がある。(1) これまでに高分子主鎖におけるらせん誘起挙動について、実測値をよく再現できる数理モデルが提案されており [5]、繰り返し単位 1 ユニットあたりに僅かな左右らせん間のエネルギー差 (ΔG_h) が存在し、1 本鎖中のモノマー単位繰り返し数 (N) に比例して左右のエネルギー差が積算され、全体として左右らせん構造の間に大きなエネルギー差 ($\Delta G_h \times N$) が生じて全体の左右らせん構造が決定される。この数理モデルに当てはめると、上述の PQX において ΔG_h は 0.1 ~ 0.5 kJ/mol 程度となり、慎重に扱うべき小さな値であることが分かる。(2) 一方で PQX のサイズはかなり大きく、例えば 100 量体 PQX の場合で分子量はおおよそ 3.3 kDa、非水素原子数で 2400 個程度となる。また、低分子量 PQX をモデルとして採用した場合には、末端構造や繰り返し単位数の効果が無視できなくなり、かえって複雑な挙動を示す場合がある。さらに、(3) 考慮すべき溶媒効果の違いは極めて小さく、例えばクロロホルム/1,1,2-トリクロロエタン、あるいは *n*-オクタン/シクロオクタンでは、それぞれ極めてよく似た物性値を有しているため、溶媒効果の違いを近似的に取り扱うのは難しい。(4) 最後に、溶液状態の高分子の構造解析手法は限られており、PQX の溶液中における初期構造についても問題が残っている。この点については、ごく最近の研究において、量子ビーム小角散乱法を利用することで溶液中での構造情報が得られつつある。本講演後にどのような計算科学的アプローチが考えられるのか、ぜひご提案を頂きたい。

- [1] (a) Yamada, T.; Nagata, Y.; Sugimoto, M. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4914–4916 (b) Nagata, Y.; Yamada, T.; Adachi, T.; Akai, Y.; Yamamoto, T.; Sugimoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10104–10113.
- [2] Yamamoto, T.; Yamada, T.; Nagata, Y.; Sugimoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7899–7901.
- [3] Nagata, Y.; Nishikawa, T.; Sugimoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 15901–15904.
- [4] 本田龍之介, 城戸健太郎, 佐藤啓文, 日本化学会第 92 春季年会, **2012**, 3A4-04.
- [5] Lifson, S.; Andreola, C.; Peterson, N. C.; Green, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8850–8858.