

記憶力を有するラセン高分子の創成と究極機能の開拓
Development of Ultimate Functions Based on Helical
Polymers with Helicity Memory

課題番号：18H05209

八島 栄次 (YASHIMA, EIJI)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授



研究の概要（4行以内）

本研究では、生体高分子の構造と機能の模倣とは一線を画し、独自に開発した破格の不斉増幅能を有し、かつ剛直性とバネのようなしなやかさとラセン空孔をあわせ持つ「記憶力を有するラセン高分子」の機構の全貌を解明し、記憶力を有するラセン高分子・超分子を目的とする機能に応じて精密に合成する技術を確立し、生体系では実現困難な究極機能の開拓をめざす。

研究分野：高分子化学

キーワード：らせん高分子、らせん構造、キラリティ、不斉触媒、キラル分離

1. 研究開始当初の背景

生体内では多くの高分子や超分子集合体が一方巻きラセン構造を形成し、驚くべき高度な生命機能を発現している。化学者は長年にわたり、その精緻なラセン構造と機能に学び、ラセン構造の人工的な構築や機能の創出に挑んできた。しかし、ラセン構造に由来する機能創出については、現時点でもその潜在的能力が十分に発揮されていない。申請者らが20数年以上にわたるラセン研究を通じて開発した、(1) 破格の不斉増幅能を有し、かつ (2) 剛直性とバネのようなしなやかさと (3) ラセン空孔をもあわせ持つ唯一無二の「記憶力を有するラセン高分子」の出現により状況は一変した。記憶力を有するラセン高分子の最大の特長は、非共有結合を介して誘起されたラセン構造が不斉の著しい増幅を伴って直ちに記憶されることにあり、既存の合成ラセン高分子や生体高分子では実現困難な究極機能の開拓を可能にする道が拓かれた。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では、独自に開発した「記憶力を有するラセン高分子」が有する特長を最大限に活用し、生体系では実現困難な究極機能の開拓、すなわち、[1] 従来法では検出困難な微弱なキラリティの直接検出、[2] 真に実用的な溶出順序可変のキラルカラムや不斉選択性のスイッチが可能な不斉触媒の開発、[3] キラリティや光学純度をその場で観察・定量可能な究極のキラルセンサーの開発、[4] ラセン内部の空孔を不

斉場に用いた光学分割、不斉反応、物質送達を目指す。

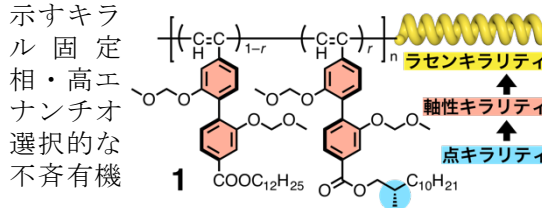
3. 研究の方法

記憶力を有するラセン高分子の特長を最大限に活用した究極機能の開拓を実現するために、ラセン高分子の構造と物性・性質ならびにラセン記憶の安定性との相関を詳細に調べ、「高分子へのラセン誘起と記憶」の機構を詳細な構造解析と理論・計算科学等を駆使して、その全貌を解明し、ラセン構造の記憶を保持したまま、望みの官能基を側鎖に導入可能であるという特長を利用し、目的とする様々の機能に最適の記憶力を有するラセン高分子の合成と機能評価を実施する。

4. これまでの成果

1. 記憶力を有するラセン高分子の設計・合成、構造解析と機構解明

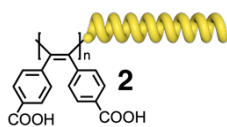
(1) 遠く離れた不斉中心の遠隔制御により、ラセンの片寄りが著しく不斉増幅するとともに、巻き方向の反転と記憶が可能なポリアセチレン誘導体 (1) の合成に初めて成功するとともに (文献1)、これまでの常識を覆し、ラセモノマーからなる高分子に一方巻きラセンが誘起・記憶できることを初めて実証し (文献3)、これらが高い光学分割能を示すキラル固定相・高エナンチオ選択的な不斉有機



触媒になりうることを見出した。

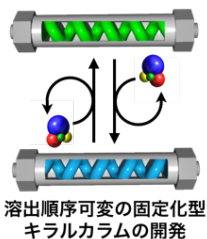
(2) フェニルアセチレン類のリビング重合可能な新規触媒の開発に成功した。分子量・分子量分布を制御した末端に任意の官能基を付与した記憶高分子の開発に繋がる成果である。

(3) 主鎖構造を完全に制御した記憶力を有する円偏光発光 (CPL) 性 *cis*-ポリジフェニルアセチレン(2)の不斉合成と構造・ラセンの向き・純度の決定に成功した (文献 5)。



2. 究極機能の開拓

(1) 真に実用的な溶出順序可変キラルカラムの開発を目指し、著しい不斉増幅と超高速ラセン誘起・記憶が可能なラセン高分子、そのシリカゲルへの簡便な化学結合法を開発した (文献 2)。



(2) 実現困難と予想された自己学習能力を有する記憶高分子の実証とキラル識別に初めて成功した。自己学習能力を有するキラルカラムや不斉触媒の開発に繋がる成果である。

(3) 世界最高峰の分離能を有する記憶高分子の開発と一度の吸脱着で光学的に純粋な鏡像体を完璧な不斉選択性 (>99% ee) で得ることに成功した。

(4) バネ運動に立脚した可逆的な色変化を示す記憶高分子を用いて、キラルアミンのキラリティ (*R/S*)と光学純度を色の変化としてその場で識別可能なキラルリトマス紙のプロトタイプの開発に成功した。

(5) 二重ラセンが形成する不斉空間は、本研究が目指す究極機能の開拓にも威力を発揮する。実際、二重ラセンの不斉空孔・不斉場を用いて、ヘリケートの高不斉選択的デラセミ化反応及び高不斉選択的光反応 (98% ee) (文献 4) を達成した。

(6) ラセンを誘起・記憶したシンジオタクチックポリメタクリル酸メチル (st-PMMA) のラセン空孔が、ポリ乳酸やペプチドのラセンの左右を高度に識別し、同じ巻き方向のラセン高分子が不斉選択的に包接される特異な現象を見出した。ラセン空孔内での重合反応も可能と期待される。

上記以外にも、連鎖重合と超分子重合が極めて高い不斉増幅を伴って連続して進行する前例の無いイソシアニド誘導体のラセン選択重合の開発、アキラル4元ブロック共重合体による自発的ホモラセン相分離構造の開発やプロペラキラリティをほぼ完全に制御した、配位結合を駆動力とする超分子ラセン高分子の合成にも成功している。

5. 今後の計画

本研究の鍵となる「記憶力を有するラセン高分子の創成と究極機能の開拓」を可能にする

る多種多様のラセン高分子の合成と物性評価、構造解析にかなりの時間を要したが、結果として、目的とする究極機能を発現しうる新規な記憶力を有するラセン高分子群にたどり着いた。さらに、ラセミ体から一方向巻きのラセンを誘起・記憶可能なラセン高分子の創成とキラル固定相・不斉触媒への応用に代表されるように、予想もしなかった新しい発見にも遭遇した。今後は、2年間で得た知見・成果および当初計画には無かった予想外の発見を踏まえ、合成・構造解析に成功した新規な記憶力を有するラセン高分子を用いた究極機能達成に向けた検討を加速させる。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

1. Unexpectedly Strong Chiral Amplification of Chiral/Achiral and Chiral/Chiral Copolymers of Biphenylacetylenes and Further Enhancement/Inversion and Memory of the Macromolecular Helicity, R. Ishidate, A. J. Markvoort, K. Maeda, and E. Yashima,* *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 7605-7614 (2019).

2. Helicity Induction and Memory Effect in Poly(biphenylacetylene)s Bearing Various Functional Groups and Their Use as Switchable Chiral Stationary Phases for HPLC, R. Ishidate, T. Sato, T. Ikai, S. Kanoh, E. Yashima,* and K. Maeda,* *Polym. Chem.*, **10**, 6260-6268 (2019).

3. Chiral/Achiral Copolymers of Biphenylacetylenes Bearing Various Substituents: Chiral Amplification through Copolymerization, Followed by Enhancement/Inversion and Memory of the Macromolecular Helicity, T. Ikai, R. Ishidate, K. Inoue, K. Kaygisiz, K. Maeda, and E. Yashima,* *Macromolecules*, **53**, 973-981 (2020).

4. Enantiodifferentiating Photodimerization of a 2,6-Disubstituted Anthracene Assisted by Supramolecular Double-Helix Formation with Chiral Amines, A. Urushima, D. Taura, M. Tanaka, N. Horimoto, J. Tanabe, N. Ousaka, T. Mori, and E. Yashima,* *Angew. Chem., Int. Ed.* (2020), DOI: 10.1002/anie.201916103.

5. Helix-Sense-Selective Synthesis of Right- and Left-Handed Helical Luminescent Poly(diphenylacetylene)s with Memory of the Macromolecular Helicity and Their Helical Structures, K. Maeda,* M. Nozaki, K. Hashimoto, K. Shimomura, D. Hirose, T. Nishimura, G. Watanabe, and E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* (2020), DOI: 10.1021/jacs.0c02542.

八島栄次、東レ科学技術賞 (2019)

7. ホームページ等

<http://www.helix.chembio.nagoya-u.ac.jp/j/TOP.html>