

平成 30 年 1 月 13 日

若手研究者海外挑戦プログラム報告書

独立行政法人 日本学術振興会 理事長 殿

受付番号 201780077

氏 名 石立 涼馬

(氏名は必ず自署すること)

若手研究者海外挑戦プログラムによる派遣を終了しましたので、下記のとおり報告いたします。
なお、下記記載の内容については相違ありません。

記

1. 派遣先：都市名 ミュンヘン (国名 ドイツ)
2. 研究課題名（和文）：ポリ（ビフェニルイルアセチレン）へのらせん構造の誘起と記憶を利用したらせん高分子不斉触媒の創製
3. 派遣期間：平成 29 年 8 月 30 日 ～ 平成 29 年 8 月 30 日（95 日間）
4. 受入機関名・部局名：ミュンヘン大学・化学科

5. 派遣先で従事した研究内容と研究状況（1/2 ページ程度を目安に記入すること）

らせん高分子は、らせん構造特有のキラリティを有することから、不斉反応における優れた触媒になりうると期待できる。ポリアセチレンに代表される「動的らせん高分子」は、動的ならせんに特徴的な“不斉増幅”を示し、光学純度の低い光学活性ゲスト化合物と相互させた場合でも、極めて高い光学純度のポリマーを得ることができる。一方、今回の派遣先である Oliver Trapp 教授の研究グループでは最近、不斉認識部位を有する軸不斉化合物を触媒に用いた不斉反応において、生成物が触媒と相互作用し、触媒構造を変化させることで、不斉選択性が反応の進行とともに自己増殖する興味深い不斉触媒の開発に成功している。

本研究では、Oliver 教授らが開発した自己増殖型触媒を動的らせんポリマーの側鎖に導入することで、さらに格段に優れた自己増殖能を示すらせん高分子型不斉触媒の開発が可能であると期待し、研究を行った。

出発原料に 1,1'-bi-2-naphthol を用いた 7 段階の反応により、不斉認識部位を有するアセチレンモノマー (A) を得た。得られた A にゲスト化合物 (A を用いた反応で得られる生成物) を添加し、³¹P NMR 測定を行ったところ、S 体のゲスト存在下で非常に大きくピークがシフトすることが分かった。この結果は、A の不斉認識部位が、S 体のゲスト化合物と選択的に相互作用し、A の構造を変化させたことを示唆している。続いて、A をロジウム触媒 ([Rh(nbd)Cl]₂) を用いて重合することで、褐色のポリマー (poly-A) を得た。生成ポリマーを不斉配位子として用いて不斉反応を行ったところ、32% ee で S 体の生成物を得た。一方、A を用いた場合には、不斉選択性を発現しなかったことから、ポリマー主鎖が形成する一方向巻きのらせん構造が、不斉選択性の発現に重要な役割を果たしていることが示唆された。さらに、S 体もしくは R 体のゲスト化合物存在化で A を重合させた場合、各エナンチオマー間で重合挙動が大きく異なるという興味深い現象も示した。

6. 研究成果発表等の見通し及び今後の研究計画の方向性 (1/2 ページ程度を目安に記入すること)

帰国後も、**Oliver Trapp** 教授と連絡を取り合い、共同研究として本プロジェクトを継続している。今後はまず、モノマーを用いた不斉反応において、不斉選択性が発現しない理由を追究する。具体的には、触媒分子の二次元 **NMR** 測定や単結晶 **X** 線解析を行い、触媒の構造を明らかにする。触媒構造と不斉選択性の関係を明らかにすることは、不斉自己増殖のメカニズムを解明することに直結しているため、大変興味深い。モノマーの構造を明らかにした後は、サイズ排除クロマトグラフィー (**SEC**) により、合成したポリマーの分子量や分子量分布を調べる。また、円二色性 (**CD**) スペクトル測定からポリマー主鎖のらせん構造を明らかにする。さらに、分子モデリングなどの計算を用いて、ポリマー上での「不斉認識部位」および「触媒活性部位」の構造を解析し、高分子の側鎖に導入したことによるモノマー状態との違いについて詳細に検討する。ポリマーの構造を明らかにした後は、本ポリマーを触媒として用いた不斉反応における反応温度や溶媒などを変化させ、高い不斉選択性を示す反応最適条件の検討を行う。最終的には、反応時間や触媒充填量を様々に変化させて不斉反応を行い、本ポリマーが不斉増殖挙動を示すかについて検討する。以上のことを明らかにし、本研究成果を学会等で発表するとともに、学術論文として国際誌に投稿したいと考えている。また、本共同研究は、私がこれまでに行ってきた研究とも密接に関連しているため、今回の研究で得られた結果や考察は、今後の研究において大いに活かされると確信している。

7. 本プログラムに採用されたことで得られたこと (1/2 ページ程度を目安に記入すること)

留学するにあたって必要な各種書類の手配や居住物件探しなどの準備に始まり、滞在中に行った実験、海外での一人暮らしで体験した事など、日々の全てが新鮮かつ刺激的であり、この留学経験は、生涯忘れる事の出来ない貴重な財産となった。今回の派遣先であるミュンヘン大学の **Oliver Trapp** 研究室では、研究室のメンバーは 9 時頃に実験を開始し、19 時頃に帰宅するというスタイルであった。また、昼食後と 15 時にはほとんどのメンバーがリフレッシュルームに集い、コーヒブレイクをとっていた。緩やかな雰囲気が漂っている一方、休憩時間以外は自分の仕事に非常に集中しており、メリハリがしっかりしていると感じた。さらに、学生一人ひとりにフード付きのドラフト型実験台が割り当てられており、有機溶媒や実験試薬を使用する際の制限なども多く、化学物質を扱う際の意識がかなり高いという印象を受けた。また、普段から使用している器具や物質でも、その研究室オリジナルの扱い方・テクニックなどを体験することができ、とても良い勉強になった。毎週行われるグループセミナーや成果報告会では、学生が自由に発言できる雰囲気が漂っており、先生と学生だけでなく学生同士の議論も密であった。このように、研究室のメンバー同士が情報を共有し、自然に意見をぶつけ合える環境作りは、見習うべき点であると思った。英語でのディスカッションでは伝えたい言葉がすぐに出てこず、悔しい思いをしたこともあったが、自身の英語力がまだまだ未熟であることに気付く良いきっかけとなった。研究だけでなく、英語学習という観点からも大変価値のある滞在であった。

また、ミュンヘンにはコンビニというものが無く、夜 8 時になると全てのスーパーが閉まり、日曜日には営業していなかった。どこにでもコンビニがあり、24 時間営業のスーパーすらある日本から来た私にとってはとても驚きだった。休日は、研究室のメンバーとスポーツをしたりハイキングに行ったりした。また、ドイツ国内だけでなく、スイスやオーストリア、イタリアなどの国を旅行した。パスポートと財布だけを持って、気軽に他国に行けることがとても新鮮であったと同時に、隣り合った国でも特色が大きく異なることに驚かされた。このように研究だけでなく、異文化に触れ、肌で感じられることも留学の醍醐味であると感じた。以上のように、様々な国や地域に直接赴き、異文化を肌で感じられたことや、海外の研究スタイルを体感し、テクニックを学べたこと、さらに、外国人研究者と友情を育み、多くのことを語り合えた背景には、本プログラムに採用され、経済的なサポートがあったことの寄与が大きい。また、自分は本プログラムに採用された一人の研究者であるという自負から、精神的にも自身を鼓舞することができたと感じている。