

新規らせん高分子の合成と応用

利用者：^a金沢大学, ^b名古屋大学

前田勝浩^a, 下村昂平^a, 井改知幸^a, 石立涼馬^a, 加納重義^a, 八島栄次^b

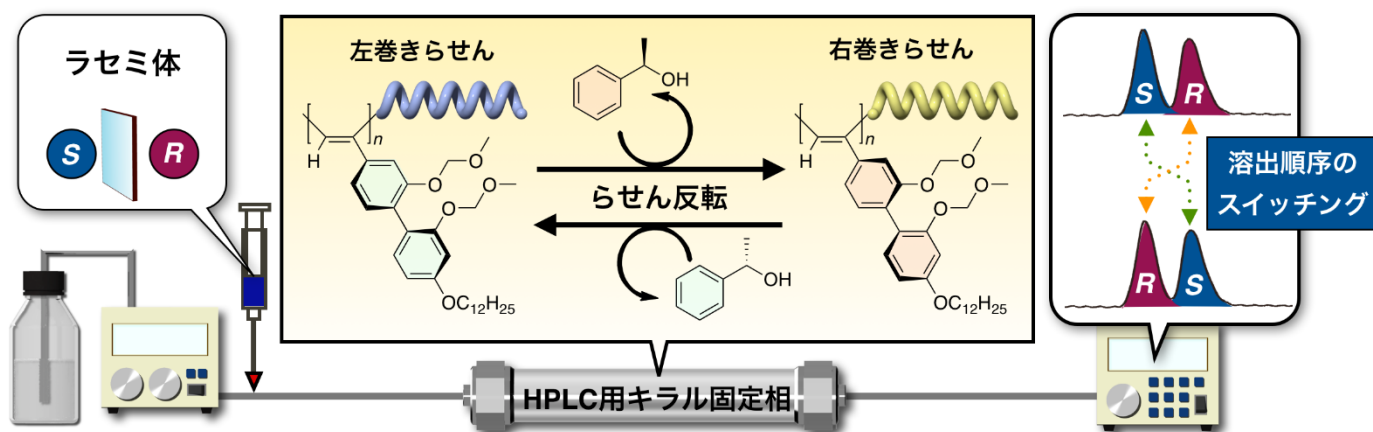
研究支援者：名古屋大学 田浦大輔, 逢坂直樹, 八島栄次

【研究目的】

高速液体クロマトグラフィー(HPLC)によるエナンチオマーの分離(光学分割)は、光学活性化合物の分取・分析の両方に有効であるため、医薬品の開発研究等の分野において極めて重要な技術になっており、様々なHPLC用キラル固定相が開発されています。HPLCによる光学分割では、先に溶出する成分が後から溶出する成分に重なることがあるため、実際の分析では、少ない成分が先に溶出する方が好ましく、逆に、大量の光学活性体を分取する際は、必要とする成分が先に溶出した方が高い光学純度で得られます。しかし、溶出順序を自在に制御可能なキラル固定相は、これまで開発されていませんでした。本研究では、動的な性質を有する新規らせん高分子を合成して、エナンチオマーの溶出順序を自在に反転(スイッチング)できるHPLC用のキラル固定相の開発を目指しました。

【成果】

ポリアセチレンの側鎖にビフェニル基を導入した新規ポリアセチレン誘導体を合成し、固体状態で光学活性アルコールと相互作用させることによって、ポリマー主鎖に一方方向巻きのらせん構造が誘起されるだけでなく、一旦誘起されたらせん構造が光学活性アルコールを除去した後も記憶として保持されることを見出しました。さらに、このポリマーをシリカゲルにコーティングしてHPLC用のキラル固定相として応用し、光学活性アルコールを含む溶離液をカラム内に通液する前処理により、ポリマーのらせんの巻き方向を反転させることによって、エナンチオマーの溶出順序を自在にスイッチングすることに世界で初めて成功しました。本成果は、英国科学雑誌 *Nature Chemistry*, 2014, 6, 429として出版されました。



固体状態で一方方向巻きのらせん誘起と記憶が可能なポリアセチレン誘導体を利用した溶出順序の反転が可能なHPLC用キラル固定相の模式図

【支援実施機関からのコメント】

金沢大学の前田勝浩教授、加納重義教授らの研究グループは、らせん構造を有する高分子の合成と応用に関して、常に分野を先導する研究を行っておられます。今回、名古屋大学との共同研究を遂行する過程で、らせん構造を固体中で自在に誘起し、それを記憶できるという、想像すらしなかった新現象に遭遇し、その機構の解明と構造決定を名古屋大学のキラル解析装置等を駆使して行い、本成果を発表するに至りました。共同研究は現在も継続し、さらに優れた機能を有するらせん高分子の創製に繋がることが期待されます。

【参考文献等】

- [1] Shimomura, K.; Ikai, T.; Kanoh, S.; Yashima, E.; Maeda, K. *Nat. Chem.* **2014**, 6, 429-434.
- [2] Ishidate, R.; Shimomura, K.; Ikai, T.; Kanoh, S.; Maeda, K. *Chem. Lett.* **2015**, 44, 946-948.
- [3] 特許第5757602号「不斉選択性の切り替えが可能なクロマトグラフィー用充填剤」