

②らせん巻き方向が規制されたらせん高分子の合成法の開発と超機能の探索

私たちは合成高分子で巻き方向の規制されたらせん高分子の合成に成功しました。巻き方向が決まっている分子は右と左の構造（つまり鏡像関係の分子）を見分け、分離できる能力を持ちます（つまり光学分割に使えます）。しかも私たちのらせん高分子は超分子的にらせん構造を安定化しているのです、構造に刺激応答性を持たせることが可能で調整機能の付与も可能です。

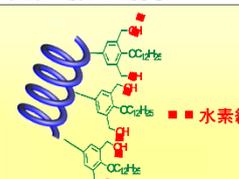
**らせん高分子自立膜から超分子自立膜を調製する!!**

**超分子とは？**

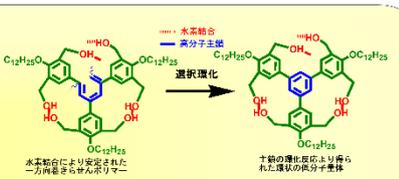
- ・複数の分子が共有結合以外の結合（配位結合、水素結合など）や比較的弱い相互作用により秩序だてて集合した化合物・単体です。

**自立膜とは？**

- ・自己支持性膜ともいい、支持なしで単独で十分な強度を持つ膜の事です。この性質は膜の利用範囲を大きく広げます。



この一方巻きらせんポリマーはその主鎖のらせん構造が水素結合により固定化される事でらせん構造が維持されています。



上の図のように、この一方巻きらせんポリマーは、水やUV照射によりポリマーの主鎖が選択的に環化反応を起こし、低分子量の環状体を形成します。



膜状態で選択的に環化反応を起こし膜状態を維持したまま環状の低分子量体を生成させる。  
⇒ 超分子自立膜の調製。

照射前 → UV照射 → 照射後

高分子自立膜 → 超分子自立膜

- ・左の写真のように、一方巻きらせん高分子膜にUV光を照射すると高分子が低分子へと変化しました（膜の色の変化）。
- ・通常では膜にならない低分子がピンセットで掴める膜になります。

最近見出した合成方法では、その主鎖のらせんが超分子的に水素結合で固定されており、主鎖のらせんとともにもうひとつのらせんを形成し、また高分子鎖としてはラダー（はしご）状であるので、「高分子—超分子キラルラダー二重らせん高分子」と呼んでいます。この新規な高分子はいろいろな機能が期待できます。たとえば最近私たちはこの高分子を用いて、高分子不斉触媒を開発し、このような規則性の主鎖らせんが有効であることを見出しました。さらにこの高分子は構造を刺激により制御できるので、その性能を調整できる従来の触媒には無い性能を持たせることが期待できます。最終的には高分子触媒である酵素の高い反応選択性を持ちながら、酵素よりも安定で使いやすい触媒の開発につながると期待できます。

## 医薬品合成の問題点と解決策、そしてこの研究の概要

安全な医薬品を作るためには一方の鏡像体のみ  
を使いたい。

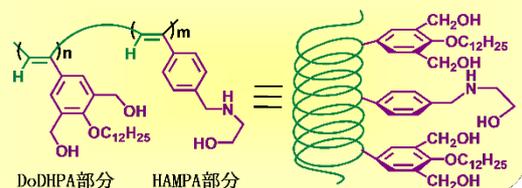
しかし普通に合成すると両方とも等量できてしまう

どうする？

1. 一方の鏡像体のみができるような特異的な合成を行う。(不斉合成という方法です)
2. 分離する。(光学分割という方法です)

キラルな高分子を使って実現！！

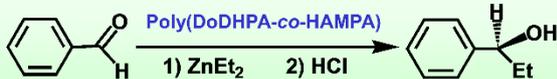
(キラルらせん高分子の例) Poly(DoDHPA-co-HAMPA)



この研究では、『キラルな分子は鏡像体を識別できる』という性質を利用して、一方のみの純粋な鏡像体を得る試みを行っています。その実現のために、上に示すような片巻きらせん構造をもつ高分子を合成し、使用しています。

らせんには右巻きと左巻きがあり、両者は鏡像関係です。そのため、片巻きらせん構造の高分子はキラルであります。

不斉合成では合成したキラル高分子を配位子として使います。下の反応ではHAMPA部分がZnに配位して反応が進行します。その結果、一方の鏡像体が優先的に生成するようになります。



光学分割では合成したキラル高分子を膜にして使います。鏡像体混合物が透過するとき、キラルな膜はそれぞれを認識して一方の鏡像体を優先的に透過してくれます。研究室では写真のような透過セルを用いて透過実験をしています。

