

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		ビフェニル基含有共役高分子を用いた不斉識別能の切り換えが可能なキラル固定相の開発			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of Chiral Stationary Phases Capable of Changing Resolution Abilities Based on Conjugated Polymers Bearing Biphenyl Pendants			
研究氏 代表者	カタカナ CC	姓)イカイ	名)トモユキ	研究期間 B	2013 ~ 2014 年
	漢字 CB	井改	知幸	報告年度 YR	2015 年
	ローマ字 CZ	Ikai	Tomoyuki	研究機関名	金沢大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		金沢大学・准教授			
<p>概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)</p> <p>近年、高速液体クロマトグラフィー (HPLC)による光学分割は、分取・分析の両方の目的に利用可能な方法として発展してきており、これまでに様々なキラル固定相の開発が行われている。我々はこれまでに、主鎖骨格上に一方向巻きらせん構造を誘起・記憶することができる「動的軸性キラルなビフェニル基を側鎖に導入したポリ(ビフェニルイルアセチレン)誘導体」を用いて、不斉選択性(溶出順序)を切り換え可能なキラル固定相の開発に成功している。しかし、本固定相はシリカゲル担体上への物理吸着により調製されているため、らせん反転を伴う不斉選択性の切り換え操作を繰返すことで、シリカ表面から固定相が剥離し、カラム性能が低下するという問題を有していた。</p> <p>本研究では、エステル基含有ポリ(ビフェニルイルアセチレン)誘導体をシリカゲル表面上に固定化した「溶出順序の切り換えが可能な高耐久なキラル充填剤」の開発について検討を行った。</p> <p>ロジウム触媒を用いてエステル基(A)または水酸基(B)を有するビフェニルイルアセチレンモノマーの共重合を行うことにより、側鎖の一部に水酸基を導入したポリ(ビフェニルイルアセチレン)誘導体(poly(A<sub>0.99</sub>-co-B<sub>0.01</sub>))を合成した。得られたポリマーをシリカゲルに物理吸着させた後、二官能性架橋剤(テトラデカン二酸)との縮合反応を行い、シリカゲル上への固定化処理を行ったところ、担持したポリマーの 70%程度を固定化できることが分かった。</p> <p>上述の固定化シリカゲルをステンレスカラムに充填後、ポリマー主鎖に一方向巻きらせん構造を誘起するために、カラム内をトルエン/(R)-1-フェニルエタノール((R)-1) (1/1, v/v)混合溶液で満たし、25 °C で 24 時間静置した。得られた固定化型キラル充填剤は、従来の吸着型と比べて光学分割能が若干低下するものの、多様なラセミ化合物に対して明確な光学分割能を示した。「固定化条件」及び「カラム内で一方向巻きらせん構造を誘起する条件」を精査することで、光学分割能がさらに向上するものと考えている。続いて、トルエン/(R)- or (S)-1 (1/1, v/v)混合溶液をカラム内に満たし(25 °C、24 時間)、poly(A<sub>0.99</sub>-co-B<sub>0.01</sub>)型キラル固定相のらせんキラリティーを繰り返し切り換えて光学分割能の評価を行ったところ、保持係数及び分離係数をほぼ変えずに、溶出順序のみを繰り返しスイッチングできることが明らかとなった。</p> <p>本研究で得られた成果について特許申請中である。また、本成果を英語論文に投稿準備中である。</p>					
キーワード FA	キラリティー	らせん高分子	光学分割	不斉識別	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>								
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>						
	ページ <sup>GF</sup>		発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</sup>	
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>								
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>						
	ページ <sup>GF</sup>	～	発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</sup>	
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>								
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>						
	ページ <sup>GF</sup>	～	発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	

欧文概要 EZ

Recently, we have reported that poly(biphenylacetylene) derivatives with a dynamic axial chirality form a preferred-handed helical conformation upon complexation with optically active compounds and that the induced macromolecular helicity can be memorized even after complete removal of the optically active compounds. It was also found that the optically active poly(biphenylacetylene) with a macromolecular helicity memory can be used as a chiral stationary phase (CSP) for the high-performance liquid chromatography (HPLC).

In this research, in order to provide the solvent durability to the poly(biphenylacetylene)-based CSPs, we have immobilized the poly(biphenylacetylene) derivatives bearing ester groups onto the silica gel support via chemical bonding and their resolution abilities were evaluated. We have succeeded in developing a switchable immobilized CSP, in which the elution order of the enantiomers could be switched on the basis of reversible switching and subsequent memory of the macromolecular helicity in the polymer main-chain by sequential treatment with (*R*)- and (*S*)-1-phenylethanol in the solid state.