



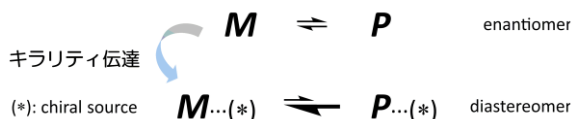
上遠野 亮

(北海道大学大学院理学研究院化学部門)

「テレフタルアミドを基盤とする巨大分子の動的キラル化学」

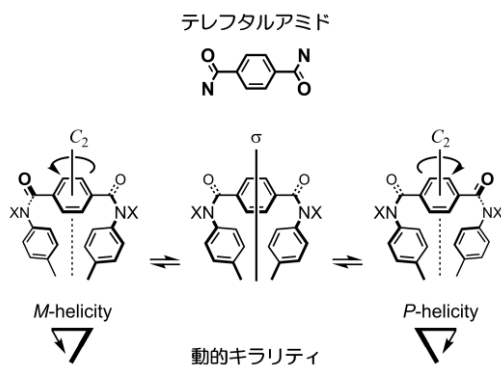
キラリティに関連した研究は、基礎化学のみならず材料科学や計算科学、物理学など幅広い分野で様々な立場から進められている。本発表では、特に、『動的に』キラル

な分子に焦点をあてる。それは、キラルな配座をとることができて、自身の鏡像となる配座との間で動的に相互変換できるような分子である。このような分子は、対掌となる二つの配座のラセミ混合物として存在し、それ自体では光学活性を示さない。しかしながら、分子内または分子間で別の不斉源(*)と相互作用(キラリティ伝達)することで、一方のキラル配座を他方に対し優先することができるようになり、光学活性な状態(キロプティカル特性)を創り出すことができる。



分子構造とキロプティカル特性の間には、何か相関があるのだろうか？あるとすれば、それはどのような関係だろうか。筆者は、構造有機化学の立場から、これを知りたいと考えている。分子の構造を自在に設計し、明確な分子構造を基にして、キロプティカル特性を観測する。こうして、多様なキラル分子に対する知見を蓄積することで、この課題に取り組みたいと考えている。

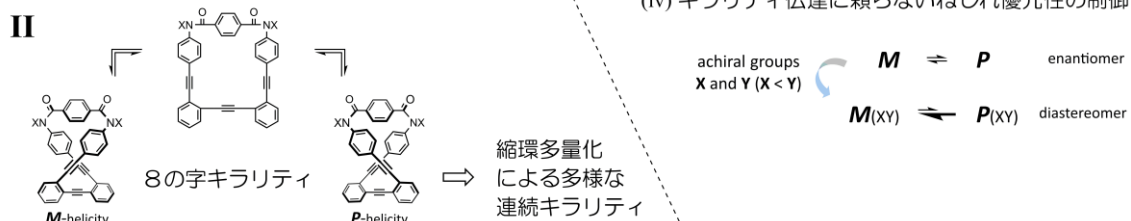
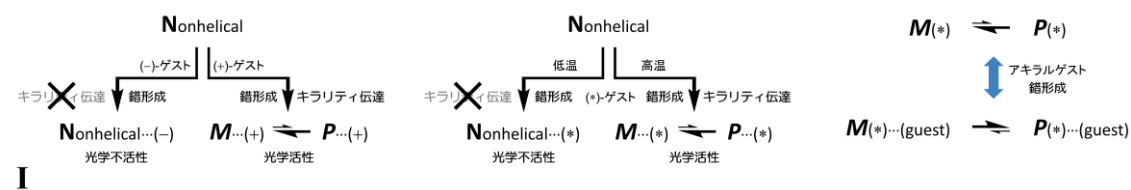
筆者は、テレフタルアミドの構造的特徴に基づいて、これまでにいくつかの動的にキラルな分子を設計してきた。具体的には、テレフタルアミドのベンゼン環上の二つのアミド基が創り出す局所的なキラル空間を分子全体に投影する。これにより、多様なキラル構造を造り出すことができる。



このテレフタルアミド部位を環状骨格内に組み込んだ分子の数例を紹介する。ここでは、『動的に』キラルな分子に特有な現象をいくつか見ることができた(I): (i) 立体化学特異的な構造変化 ("鍵と鍵穴"); (ii) 誘起コットン効果の温度依存性における逆転現象; (iii) ねじれ優先性の反転現象; (iv) キラリティ伝達に頼らないねじれ優先性の制御、等である。以上は、比較的剛直で員数の小さな環状分子を対象としてきた。一方、柔軟でかつ員数の大きな環状分子を足場とする場合には、分子の折りたたみが、キラリティ伝達に基づくねじれ優先性の制御に対して有効な方法の一つであることを報告してきた。

これらの環状分子群の中に、動的な平衡にある両対掌体の存在比を定量的に決定できる分子が存在する。これを基にして、現在、分子の形状や大きさとキロプティカル特性の関連性を見出そうとする計画を推進している(II)。具体的には、動的な8の字キラリティを有する環状分子を単位構造として、これを同一分子内で複数化する。それらの一部を、現在までの進捗および近い将来の展望として紹介する。

(i) 立体化学特異的な構造変化 (ii) 誘起コットン効果の温度依存性における逆転現象 (iii) ねじれ優先性の反転現象



以上の内容の一部は、次の卒業論文/修士論文（予定を含む）にまとめられている。田中優貴・河合駿佑・日下慶一・工藤隆晃・小原優大・坂本和生・青木洸則・齋藤将生・宮下怜（敬称略）ら。

謝辞 本研究は、化学部門有機化学第一研究室（鈴木孝紀教授・藤原憲秀准教授（当時）・河合英敏助教（当時）・石垣侑祐助教らスタッフおよび上記学生他）にて行われた研究の一部であり、全構成員によるご指導・ご支援に深く感謝申し上げます。特に、忍耐強く実験に取り組んでいた（いる）上記学生諸氏の不断の努力に感謝します。加えて、本研究の基幹となっている三重結合およびアミド基は、大北雅一助手（当時）・辻孝教授（当時）よりご指導を賜り、深く感謝申し上げます。