

高分子らせん構造による分子間相互作用の増幅に 基づいたキラルシフト試薬の開発

代表研究者 山本 武司
京都大学大学院 工学研究科 講師

共同研究者 杉野目 道紀
京都大学大学院 工学研究科 教授

研究要旨

生理活性物質をはじめとするキラル化合物の不斉識別は現代化学における重要な基盤技術となっており、実践的な分析手法の開拓が進められている。なかでも、研究室レベルで一般的な分析機器である核磁気共鳴（NMR）装置を用いたキラルシフト試薬による不斉識別は、クライオプローブの開発による NMR シグナル感度の飛躍的向上が近年達成されたことで、より有力な手法となっている。しかしながら、分析できるキラル化合物の官能基や大きさに制限があることや、キラルシフト試薬自体のシグナルが分析を阻害してしまうことが問題となっており、新たな分子設計が求められていた。本研究ではキラルエーテル側鎖により一方向巻きのらせん不斉が誘起されたポリ（キノキサリン-2,3-ジイル）（PQX）をキラルシフト試薬として用いることで、様々なキラル化合物の ^1H 、 ^{13}C および ^{19}F NMR による不斉識別を実現した。PQX とキラル化合物と間に働く弱い分子間相互作用が不斉識別の鍵となっており、エポキシドやエーテル、エステル、アルコールのみならず、従来の手法では不斉識別が困難なハロアルカンやアルカンなどの幅広いキラル化合物の鏡像異性体シグナルを極性官能基の有無にかかわらず分離することができた。また、高分子と低分子の運動性の差により生じる緩和時間の違いから、PQX のシグナルのみを選択的に消去することが可能であり、「見えない」キラルシフト試薬として利用できることも明らかにした。これらの結果は、PQX が実践的なキラルシフト試薬として機能することを示している。
