

# バイオベース光学活性 $\delta$ -トルキシシン酸誘導体を用いた

## ポリアミド合成

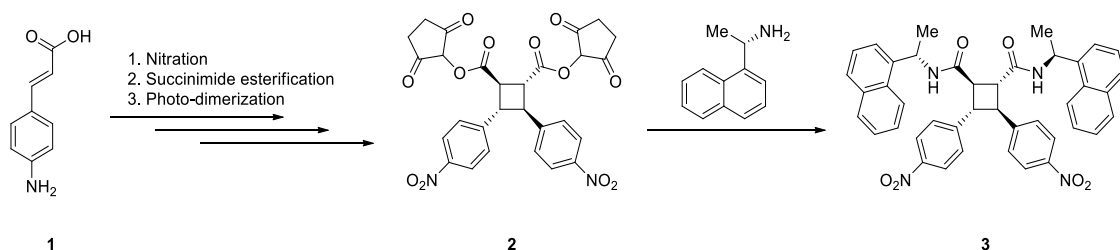
北陸先端大 環境 エネルギー ○奥田淳也・立山誠治・金子達雄

【要旨】光学活性なモノマーおよびポリマーはそれらのキラリティに基づいた機能を示すことが多い。組換え微生物の発酵生産で得られる 4-アミノ桂皮酸は、光二量化反応によって様々な異性体を生成する。その中でも $\delta$ -トルキシシン酸誘導体はキラリティを有する。しかし通常はラセミ体として得られる。本研究では光学分割を施した $\delta$ -トルキシシン酸誘導体とそれをモノマーとして得たバイオベースポリアミドの合成について報告する。

【緒言】近年、高分子材料に付加価値を求める傾向が高まりつつある。機能性を付与する方法の一つに、キラリティを活用する手法が挙げられる。光学活性な分子はそのキラリティに基づくユニークな機能を示すことで知られている。特に、単一のキラリティからなるポリマーは、一方向巻きの螺旋を形成し、キラル認識能や不斉触媒作用などを示す<sup>1)</sup>。しかしながら、多くの螺旋ポリマーは柔軟な主鎖と、キラルな側鎖で構成されており、螺旋構造の安定性に乏しい。材料としての用途を広げるためには、芳香族のような剛直で安定性の高い構造を主鎖に有する螺旋ポリマーの開発が求められている。

本研究室では、バイオベースの芳香族ポリマー合成原料として、4-アミノ桂皮酸に着目してきた。組み換え微生物の発酵生産によって得られる 4-アミノ桂皮酸は[2+2]光環化付加によって、いくつかの異性体を生成する<sup>2,3)</sup>。その中でも、 $\delta$ -トルキシシン酸誘導体はキラリティを有し、通常、ラセミ体として得られる。本発表では、 $\delta$ -トルキシシン酸誘導体の光学分割とそれを用いた光学活性なポリアミドの合成について報告する。

【実験】4-アミノ桂皮酸から誘導された 4-ニトロ桂皮酸 *N*-ヒドロキシコハク酸イミドエステルの光二量化反応により、選択的に $\delta$ -トルキシシン酸誘導体を得ることに成功した。このラセミ体光学分割のため、光学活性な 1-(1-ナフチル)エチルアミンと反応させてジアステレオマーへと誘導し、ジアステレオマー間の溶解度の差を利用して分離した

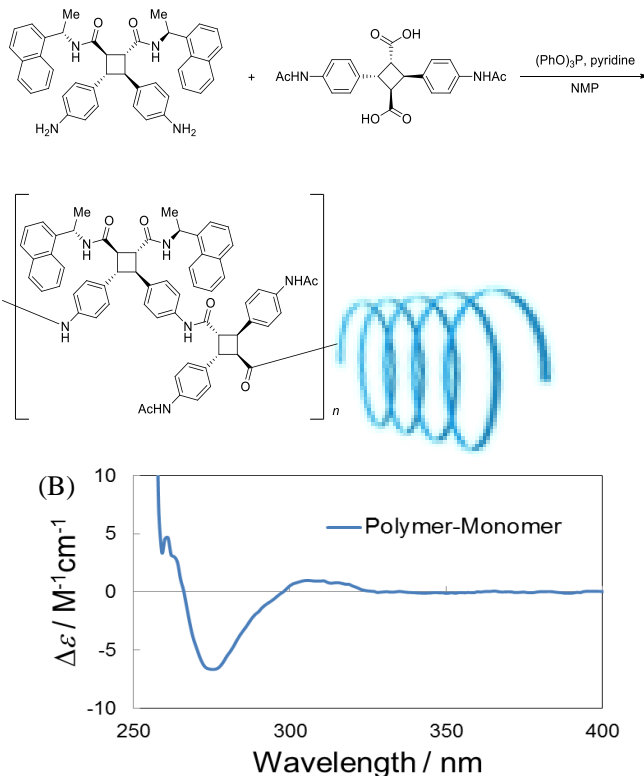


Scheme 1. Synthetic route of  $\delta$ truxinic acid derivatives.

(Scheme 1.). 得られた光学活性な $\delta$ -トルキシニン酸誘導体をジアミンとして、同じく 4-アミノ桂皮酸由来のジカルボン酸と *N*-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶媒中で亜リン酸トリフェニル、ピリジンを用いて重合した。(A)

【結果・考察】 合成されたポリアミドの数平均分子量は 5109、重量平均分子量は 6829、分散度は 1.4

であった。十分に分子量が伸びなかった理由として、 $\delta$ -トルキシニン酸誘導体の屈曲構造が挙げられる。重合に用いられるアミノ基が接近し、立体障害になったと考えられる。CD スペクトルの測定結果から、螺旋構造に特有の正、負両方のコットン効果が確認された。このことから、合成されたポリアミドが螺旋構造をとっていることが示唆された。



**Figure 1.** (A) Syntheses of aromatic bio-based polyamides derived from optically-active 4,4'-diamino- $\delta$ -truxinic acid derivatives. (B) CD spectrum of polyamide.

【結論】 バイオベースマテリアルの 4-アミノ桂皮酸から、新規芳香族ジアミンとして $\delta$ -トルキシニン酸誘導体

の合成に成功した。光学分割を施した $\delta$ -トルキシニン酸誘導体を用いてポリアミド合成を行ったところ、単一のキラリティに基づく螺旋構造の形成が示唆された。

【謝辞】 本研究は科学研究費助成事業（科研費）基盤研究 B (15H03864) のもとで行われた。

【参考文献】 1) Shen J., Okamoto, Y., *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 1094-1138. 2) Suvannasara P., Tateyama S., Miyazato A., Matsumura K., Shimoda T., Ito T., Yamagata Y., Fujita T., Takaya N., Kaneko, T., *Macromolecules*, **2014**, *47*, 1586-1593. 3) Pattabiraman M., Kaanumalle S. L., Natarajan A., Ramamurthy V., *Langmuir*, **2006**, *22*, 7605-7609.

### Syntheses and polymerization of optically-active derivatives of bio-based $\delta$ -truxinic acid

○Jun-ya Okuda, Seiji Tateyama, Tatsuo Kaneko  
(Energy and Environment Area, Japan Advanced Institute of Science and Technology [JAIST],  
1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292, Japan.  
Tel: +81-761-51-1631, E-mail: kaneko@jaist.ac.jp