

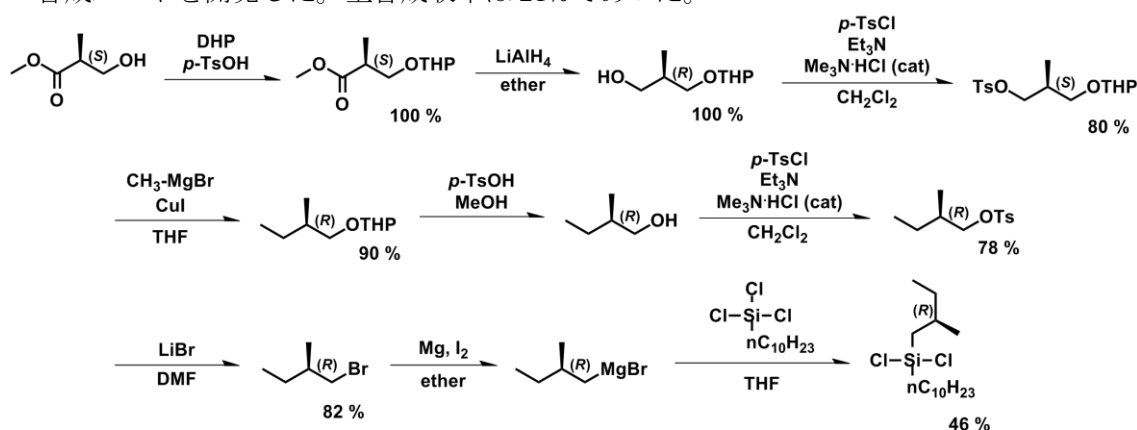
光学異性体ポリマー合成のための R 体モノマー合成

Asymmetric Synthesis of R form monomer for synthesis of enantiomeric polymers

応用化学生物学科 大越研人 (Kento OKOSHI)

Liquid crystal (LC) phases formed by rigid-rod-like particles have been studied extensively in both theoretical and experimental way. It has been predicted that the binary systems of rigid-rod-like particles with slightly different shapes segregated into each smectic phase by the numerical experiments and computer simulations. To verify this prediction, we are performing an experimental study on the binary mixtures of polysilanes with opposite helicities to observe an optical resolution of enantiomeric polymers which has never been reported in the literature. In this study, we developed the synthetic route for R-form monomer, decyl-(R)-2-methylbutyl-dichlorosilane, which is not commercially available.

棒状の剛体粒子の濃厚相における振る舞いについては、計算モデルを用いたコンピュータシミュレーションが古くから行われており、典型的な液晶相転移である、ネマチック相—スメクチック相—カラムナー相の相転移が再現されている。一方で、このような剛体粒子混合系の挙動についても広範に調べられており、ほんのわずかの形の違いでスメクチック相同志の相分離が起こることが予測されている。我々は、ポリシランと呼ばれる非常に剛直ならせん高分子の分子量分布を狭く調製することにより、スメクチック相が発現することを発見し、これらの理論的予測の実験的検証に取り組んでいる。例えば、S 体の光学活性側鎖を持つ左巻きらせんポリシランをポリイミド配向膜上に展開すると、層法線がラビング軸に対して時計回りに 33 度傾いたスメクチック相を形成することから、R 体の光学活性側鎖を持つ右巻きらせんポリシランと混合して相分離がおこれば、時計回りに 33 度傾いたスメクチック相と、反時計回りに 33 度傾いたスメクチック相の 2 種類のドメインが観察されるはずである。これらの光学異性体高分子の化学的性質は全く同一であり、このようなエントロピーを駆動力とした高分子の光学分割が観察されれば、初めての発見となる。ただ、R 体の光学活性側鎖を合成する原料は市販されていないため、以下の 9 step のモノマー合成ルートを開発した。全合成収率は 21% であった。



Scheme 1 Synthesis of decyl-(R)-2-methylbutyl-dichlorosilane.

参考文献 : A.Tai, E. Syouno, K. Tanaka, M. Fujita, T. Sugimura, Y. Higashiura, M. Kakizaki, H. Hara, and T. Naito “Regio- and Stereochemical Study of Sex Pheromone of Pine Sawfly; *Diprion nipponica*”, *Bull. Chem. Soc. Jan.*, **75**, 111 (2002)