

人工らせん高分子合成の研究動向

—主鎖骨格の系統的分類を踏まえたらせん構造を誘起する要素と固定する要素からの整理と実践的分子設計指針—

東京農工大学 大学院工学系 応用化学専攻 有機材料化学専修 助教 岡本 昭子
東京農工大学 大学院工学系 応用化学専攻 有機材料化学専修 教授 米澤 宣行

概要

近年、光学、電子分野など幅広い分野において、合成高分子に機能性を求める傾向はますます高まっている。特に構造明確ならせん構造を有する高分子の合成法の開発は新規な物性・材料の開発につながるだけでなく、生体らせん高分子が示す精緻な機能の分子レベルでの理解に役立つという視点から、注目を集めている。本総説では構造と機能性の相関に焦点を当て、最近のらせん構造を有する高分子あるいは超分子モジュールの合成の進歩、開発と研究動向について整理、論述する。

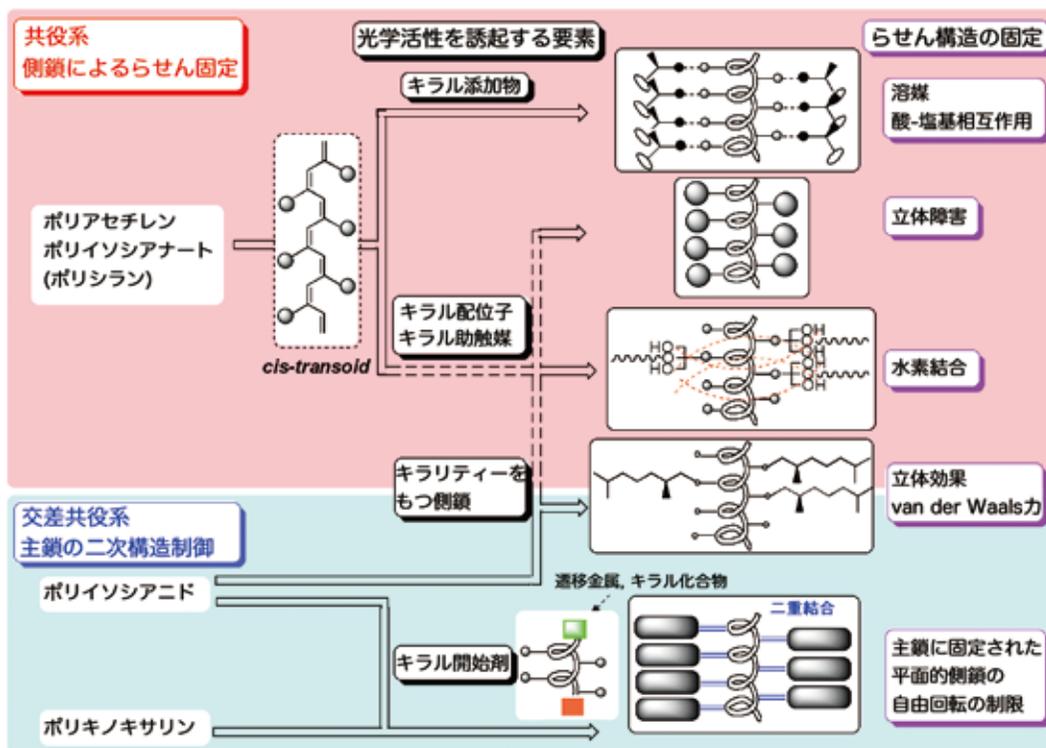
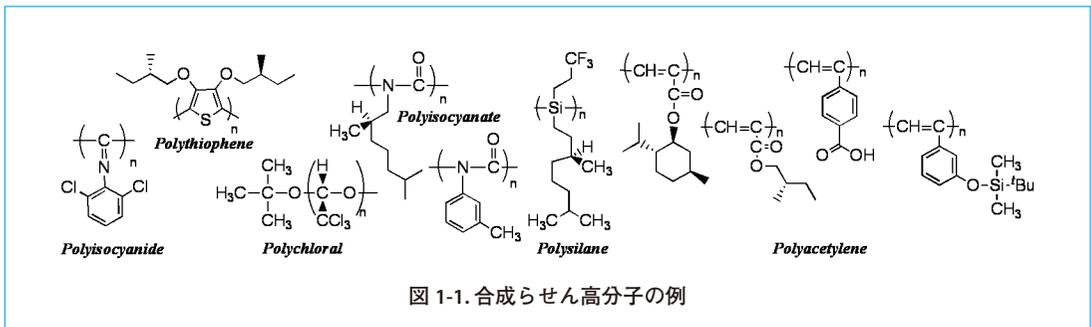


図 0-1. 概要

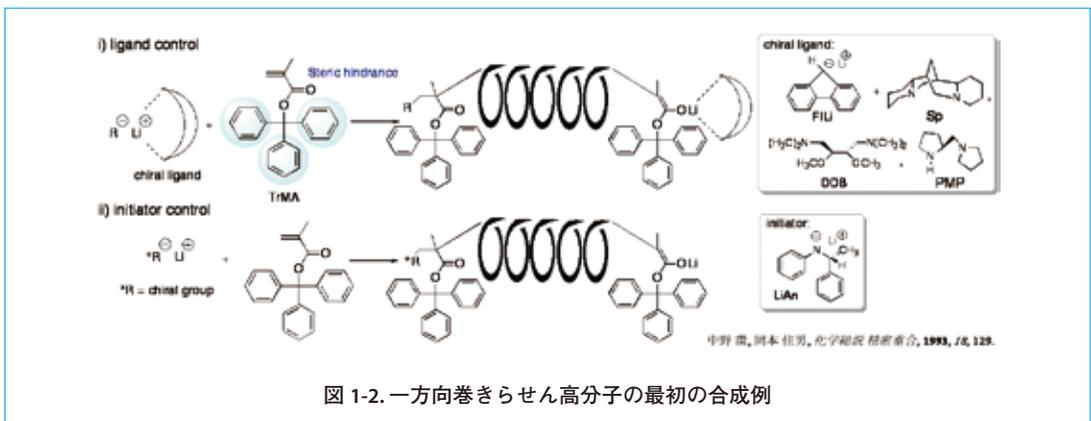
1 はじめに

1-1. 合成らせん高分子のこれまで^{1a, b}

らせん構造高分子の歴史は、タンパク質の α -ヘリックス (Pauling, 1951年)、DNAの二重らせん (Watson, Crick, 1953年)、イソタクチックポリプロピレンの3/1らせん (Natta, 1955年)とほぼ同時期に全く異なる高分子についてその二次構造が明らかになったことに始まる。中でも Natta の発見はビニルモノマーでも立体規則性を精密に制御すれば、らせん構造を人工的に構築できる点で重要であった。以降、合成らせん高分子は長く検討され続け、嵩高い置換基を持つポリイソシアナート^{2a, b}、ポリイソシアニド³、ポリクロラル⁴、ポリアルキルメタクリレートやポリシラン⁵、ポリアセチレン^{6a-d}、ポリチオフェン⁷といった種々のらせん高分子を生み出してきた (図 1-1)。これらのらせん高分子はリジッド (剛直) もしくはセミリジッドな主鎖がらせん配座を安定化させることにより存在している。



初期のらせんポリマー合成として特筆すべきは Okamoto らによるアクリル酸エステルの不斉重合⁸である。この場合、らせん方向は開始剤を構成する不斉配位子のキラリティーによって制御されている。一般に、フレキシブルな主鎖のポリマーは溶液中では主鎖を構成している結合が自由回転し、らせん配座を維持できなくなる。そこで、このようなポリマーのらせん構造の維持には、極めて嵩高いペンダント基を用い、それら互いの立体障害によって主鎖を硬くするという手法がとられてきた。例えば、ポリ(メチルメタクリレート)が溶液中でランダムコイルとなっている一方で、ポリ(トリフェニルメチルメタクリレート)は安定ならせん配座をとる (図 1-2)。つまり、何らかの方法により、らせん構造を誘起し、そのらせん方向を決めることができれば一方向巻きのらせんポリマーが合成できることになる。ビニルポリマー型合成高分子は基本的に sp^3 炭素の連続した主鎖構造を持ち、van der Waals 力のみをらせん誘起に用いてきたといえる。

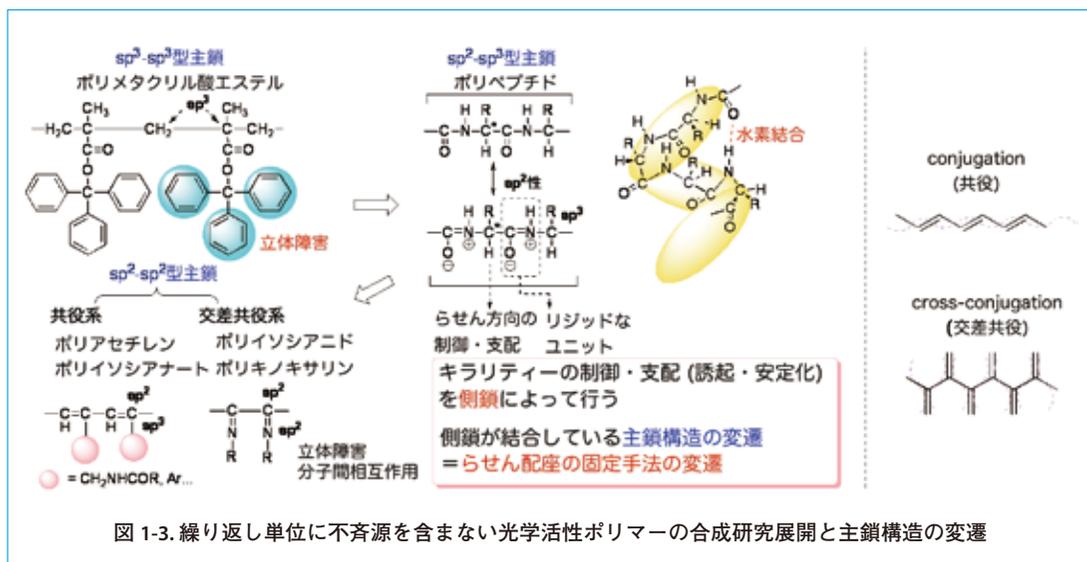


対照的に α -ヘリカルポリペプチドといった生体高分子の配座は水素結合および van der Waals 力の両方によって誘起、安定化されている。特に分子間、分子内の水素結合は二次構造に大きく寄与するものである。しかしながら、合成高分子における水素結合の適切な配列は難しく、合成 DNA やポリペプチドを除き、報告例はあまりなかった。

1-2. 展開されている研究の概要

現在、合成研究が展開されている光学活性ポリマーは、繰り返し単位に不斉中心や不斉軸を含むものと含まないものの、大まかに二つに分けて考えられる。前者ではビナフチルなどのキラルモノマーを重合させて不斉源を直接、主鎖に取り込む方法 (Habaue・Okamoto⁹, Tsubaki¹⁰ ら) を中心に、不斉触媒を用いるアキラルモノマーの不斉重合 (Okamoto¹¹, Nozaki¹² ら), ラセミ体のキラルモノマーの不斉選択重合 (Kakuchi¹³) といった主鎖を構成する繰り返し単位のキラリティーを制御する合成法も展開されている。

一方、後者はポリアセチレン、ポリイソシアナートなど (らせん配座をとりうる) セミリジッドな主鎖のポリマーに、モノマー内/外の不斉源を用いることで主鎖の異方的な立体配置 (キラリティー) の誘起と、そのらせん配座の安定化を図るものである。このような主鎖に不斉原子を含まずに、軸不斉が誘起されるタイプの光学活性ポリマーは、主鎖構造別に sp^3 - sp^3 型, sp^2 - sp^2 型の大きく分けて二種類に分類される。そして、さらに sp^2 - sp^2 型主鎖ポリマーは共役系と交差共役系に分けて考えることができる (図 1-3)。



前述した初期のポリアクリル酸エステルは sp^3 - sp^3 型主鎖構造ポリマーに属し、コンホメーションの安定化にはエステル基のわずかな立体構造の違いが大きな影響を及ぼしている。ポリペプチドも基本的には sp^3 - sp^3 型ポリマーであるがペプチド結合内の共鳴に基づく sp^2 的な性格が 120° の結合角、平面構造を主鎖にもたらし、全体としてリジッドなポリマーといえる。 α -ヘリックスのらせん方向は α -炭素のキラリティーで決まり、分子内水素でそれが安定化されている。その後、研究は sp^2 - sp^α ($\alpha = 2, 3$) 型ポリマーへと変遷していくこととなった。ポリアセチレン、ポリイソシアナートは共役系 sp^2 - sp^2 型主鎖ポリマーで、 sp^2 - sp^3 結合により結合した側鎖がキラリティーを制御 (誘起, 安定化・固定化) することとなる。また、ポリイソシアナートは交差共役系 sp^2 - sp^2 型主鎖ポリマーで、 sp^2 - sp^2 結合により結合した側鎖がキラリティーを制御・支配 (誘起, 安定化・固定化) することとなる。側鎖による立体制御は共有結合的/非共有結合的手法など様々な取り組みがなされている。合成の自由度といった面で特に注目されているこの分野については、いろいろな制御方法が提案され、近年、盛んに研究が行われてきている。

② らせんを誘起する・安定化させる

本総説では繰り返し単位に不斉中心や不斉軸を含まない合成らせんポリマーの研究に焦点を当て、1) らせん配座の固定（安定化）手法、2) 分子外不斉要素による不斉誘導（誘起）、3) 分子内不斉要素による不斉誘導（誘起）の三つに分けて最近の研究動向を紹介する。

2-1. らせん配座の固定手法

ここではらせん誘起に伴って、らせん配座を保持する方法について取り上げる。その手法としては主に1) ホスト-ゲスト分子間相互作用、2) 金属原子の配位、3) van der Waals 力、4) 酸-塩基相互作用、5) 水素結合、6) 嵩高いペンダント基による立体効果、などがある。

Moore らはアセトニトリル中、らせん配座をとる *m*-フェニレンエチレンオリゴマー（ホスト）がキラルモノテルペン（ゲスト）と1:1の錯体を形成することでらせん配座が固定されることを報告している¹⁴（図2-1）。また、Inouye らはポリ(*m*-エチニルピリジン）（ホスト）がサッカライド（ゲスト）を鋳型として、水素結合によるらせん配座を誘起することを見出した¹⁵。ここでのらせん配座は分子間水素結合とリジッドな主鎖構造によって固定されている。

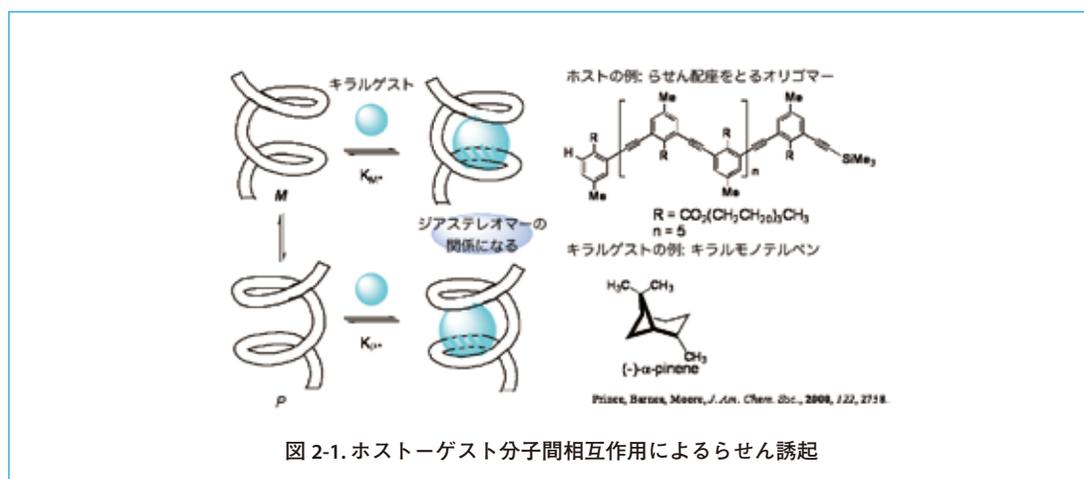


図 2-1. ホスト-ゲスト分子間相互作用によるらせん誘起

Ogoshi¹⁶, Shinkai ら¹⁷は Zn や Cu を配位させることで多環式化合物にらせん配座を誘起し、キラル添加物との分子間相互作用によって一方巻きのをらせんを固定化している（図2-2）。そのらせん方向はキラル添加物の構造に依存している。Ishimaru らは Zn(II) を配位させたラセミ体のポルフィリンダイマーにキラルアミン-Zn 相互作用でらせん配座を誘起させた後、キラルアミンの除去、クラウンエーテル部位への Ba²⁺ 配位を経て、一方巻きのをらせん配座を保持させている¹⁸。

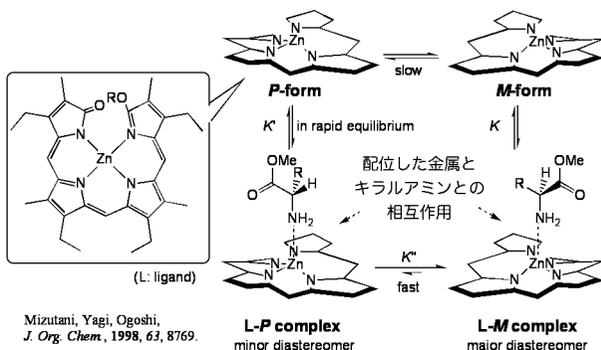


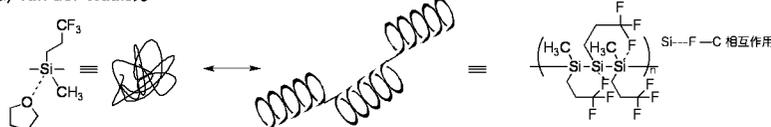
図 2-2. 金属原子の配位によるらせん誘起

Fujiki らは Wurtz カップリングによって種々のらせんポリシラン合成に成功している。長鎖アルキル側鎖の末端にトリフルオロメチル基を有するポリシランは微弱な Si---F-C 相互作用によってらせん構造を誘起、保持している。彼らはこのような分子間の微弱な van der Waals 力を利用して、機能材料への展開も図っている (図 2-3a: 「不斉転写, 不斉増幅; Topic 1」にて詳述)¹⁹。

Yashima, Okamoto らはポリアセチレンの側鎖カルボン酸 (リン酸) とキラルアミンとの酸-塩基相互作用を利用して主鎖に一方巻きらせんを誘起し、その後、キラルアミンをアキラルアミノアルコールに置換することで誘起したらせん配座の保持に成功している (図 2-3b: 「不斉記憶; Topic 2」にて詳述)²⁰。

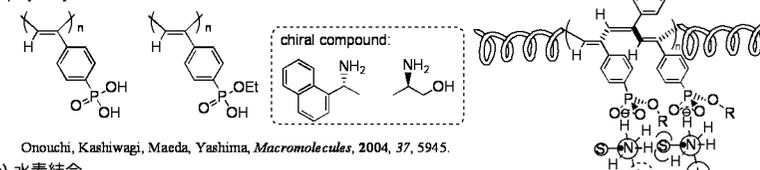
Masuda らは cis-transoid 構造を誘起させた、キラリティーをもつ嵩高い側鎖のポリ (N-プロパルギルアミド) が、側鎖間での水素結合を利用してらせん配座を保持していると述べている (図 2-3c)²¹。

a) van der Waals力



b) 酸-塩基相互作用

polyacetylene:



c) 水素結合

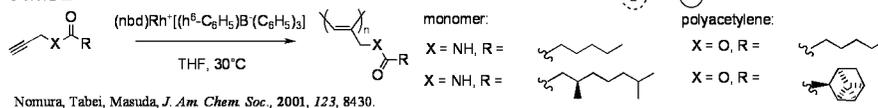
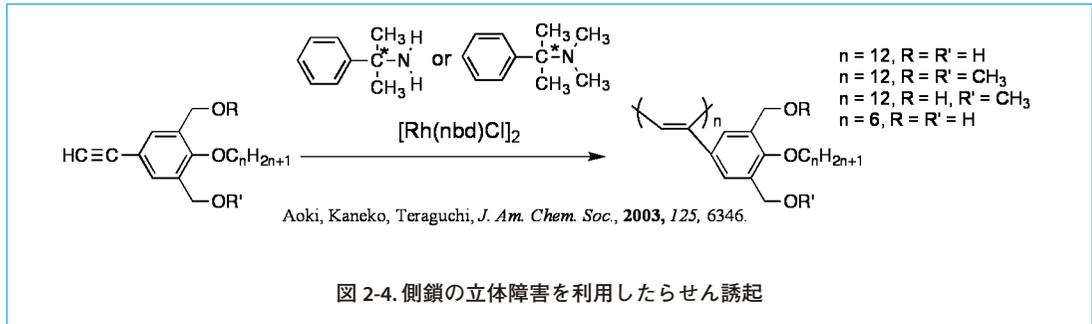


図 2-3. 種々の分子間/分子内相互作用によるらせん誘起

Aoki らの研究はこれまで述べてきた研究とは一線を画している。Yashima, Masuda らの合成研究では、らせん配座の保持にアキラルアミノアルコールやキラリティーをもつ側鎖の存在が必要不可欠であった。一方、Aoki らはキラルな助触媒として (*R*)-/(*S*)-フェニルエチルアミン (*R/S*-PEA) を使うほかは不斉源を用いることなく、一方向巻きのみらせん配座を維持させている (図 2-4)^{22, 23}。これは水素結合や嵩高いペダント基の立体障害がユニット間で効果的に働くよう、モノマーの官能基の置換位置が工夫されていることによる。

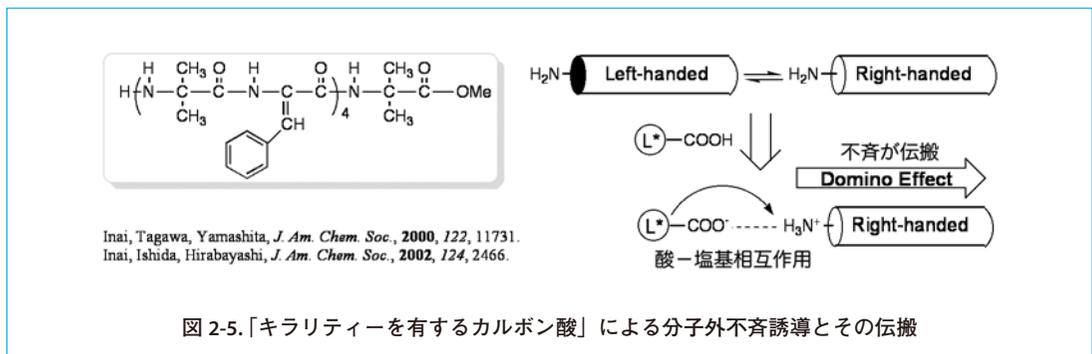


2-2. 分子外不斉要素による不斉誘導

ここでは主鎖、側鎖に不斉源を持たないポリマーの分子外要素による一方向巻きのみらせん誘起について述べる。

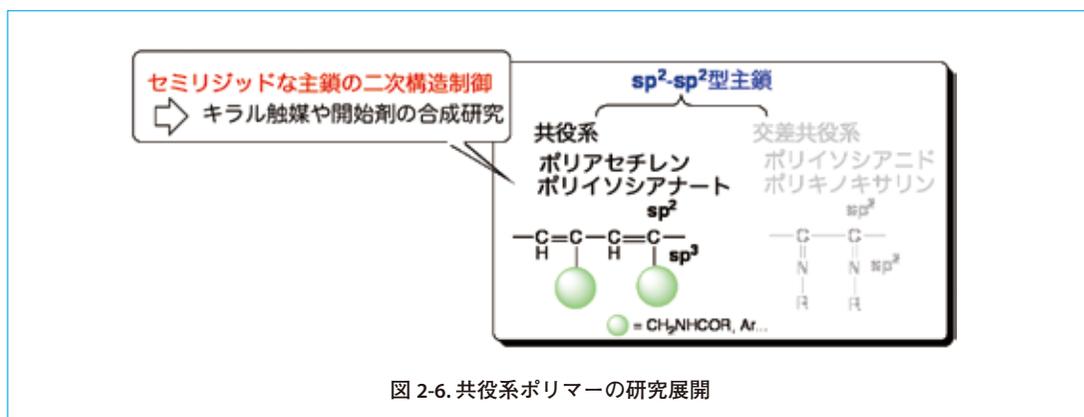
Green らはキラルなクロロアルカン溶媒中でポリ(ヘキシルイソシアナート)がらせん配座に基づく Cotton 効果を示すことを報告している²⁴。Yashima らはキラル添加剤と側鎖極性官能基との分子間相互作用を利用して、らせん構造を誘起している。例えばキラルアミンと側鎖カルボン酸との酸-塩基相互作用によるポリイソシアニドのみらせん誘起²⁵や側鎖クラウンエーテルがキラル添加物を捕捉することによるポリフェニルアセチレンのみらせん誘起²⁶などがある。これらの概念を基にした一つ応用として、彼らのみらせん構造の高分子電解質²⁷への利用を挙げている。

また、Fujiki らはキラルアルコールの添加によりポリシランがらせん誘起されることを見い出している²⁸。さらに Masuda らはアキラルな *N*-プロパルギルアミドにキラルアルコールやキラルアミンを添加すると、側鎖アミド基との水素結合により一方向巻きのみらせん構造が誘起されることを報告している^{1b}。Inai らはキラルカルボン酸がアミノ酸の N 末端に酸-塩基相互作用するだけで、ポリペプチド鎖全体にキラルカルボン酸の絶対配置に依存した、一方向巻きのみらせんが誘起されること (ドミノ効果) を見い出している (図 2-5)²⁹。

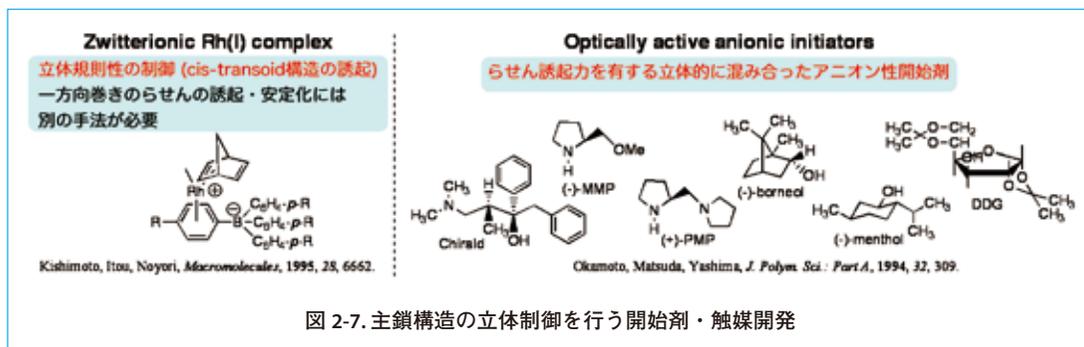


一方、キラリティーを持たない添加剤、溶媒についてもらせん誘起が認められている。Okamoto らは CHCl_3 とした良溶媒中で誘起 CD を示さなかったポリチオフェンがメタノールもしくは Cu(II) の添加によって不斉誘起することを報告している³⁰。この研究はその後、クロロホルム-アセトニトリル混合溶媒中、 Cu(II) -ピピリジル錯体がポリチオフェンへのドーピングを起こさないという知見と融合され、キララなスイッチ超分子へと展開されている³¹。

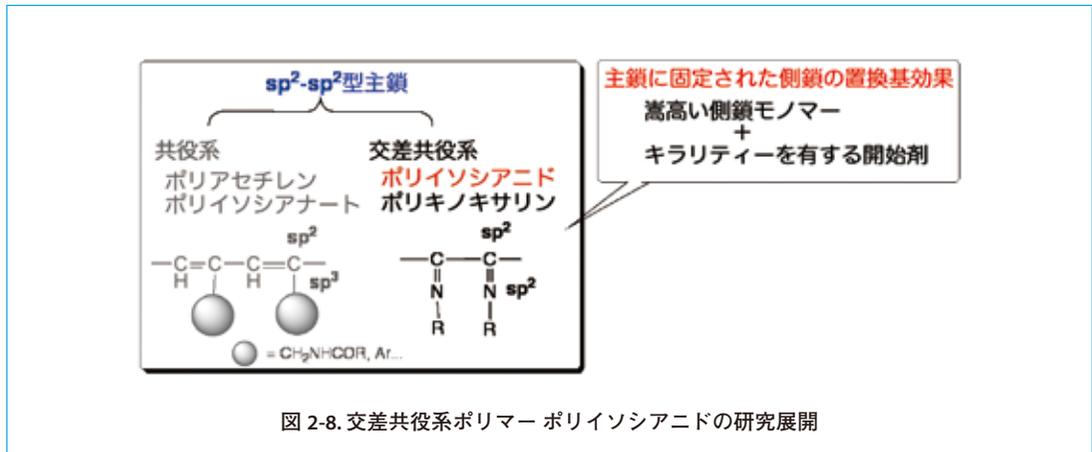
キララ触媒、開始剤の開発研究も目覚ましく、主鎖のフレキシビリティに応じて不斉源を含む側鎖の高さを考慮したモノマーとの組み合わせが工夫されてきた。ポリアセチレン、ポリイソシアナートの場合は共役系主鎖に単結合 (sp^2 - sp^3 型) で結合した側鎖によるキラリティーの制御となる。従って、主鎖構造自体の立体制御を行うキララ触媒の開発を中心に研究が進められてきた (図 2-6)。



ポリアセチレン主鎖の立体制御には Rh や Mo といった遷移金属触媒が用いられている。中でも $[(\text{nbdt})\text{RhCl}]_2$ や $\text{MoOCl}_4-n\text{Bu}_4\text{Sn}$ などは cis-transoid 構造を与える効果的な触媒とされてきた。Noyori らは $\text{Rh}^+(\text{diene})[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ 型双性イオン性 Rh(I) 錯体のジエン配位子が重合反応の進行に極めて大きな影響を与えることを見出した³²。そして、 $\text{Rh}^+(\text{nbdt})[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ を開始剤とし、長いアルキル側鎖をもつキララモノマーと組み合わせることで一方向巻きのポリアセチレンの合成に成功している (図 2-7 左)。彼らの開始剤はハロゲンを含まず、かつ反応温度が室温以下という穏やかな条件でも高分子量体を与えるものである。Okamoto らは (-)-メントールや (S)-(+)-2-(1-ピロリジニルメチル)ピロリジンのリチウム塩などのアニオン性開始剤が芳香族ポリイソシアナートに一方向巻きのらせん配座を付与すると述べている (図 2-7 右)^{2b}。



ポリイソシアニド、ポリキノキサリンは交差共役型主鎖のポリマーである。ポリイソシアニドの場合、らせん制御・支配は二重結合 (sp^2 - sp^2 型) で主鎖に結合している側鎖に依る。従って、キラリティーをもつ開始剤の開発に伴って、モノマーの置換基効果にも大きな注意が払われるようになった (図 2-8)。



Nolte らは嵩高い置換基を持つアキラルなイソシアニドに (*R*)-(+)-/*S*)-(-)-(1-phenylethyl)methylamine とテトラキス (*tert*-ブチルイソシアニド)Ni(II) からなる錯体を開始剤として作用させることでらせん方向選択的にポリイソシアニドを得ている³。

また、Takahashi らは白金-パラジウム二核錯体とキラルイソシアニド-アキラルイソシアニドからなるオリゴマーを開始剤に用いて一方向巻きのポリイソシアニドの合成に成功している (図 2-9)³³。コポリマーのらせん方向はキラルホモポリマーと同じ向きである。ここではオリゴマーがランダム共重合体となっていることが重要で、キラルモノマーがいわば *Sergeants-Soldiers* 則のような熱力学的制御によって、らせん方向を支配している。類似した研究として、Drenth らはアキラルなイソシアニドとキラルな嵩高い側鎖をもつイソシアニドとの共重合による一方向巻きのポリイソシアニドの合成に成功している³⁴。ただし、この場合、らせん方向はキラルな側鎖のモノマーのみから合成したホモポリマーとは逆である (図 2-10 左)。この意外な結果に対しては次のような説明がなされている。アキラルなイソシアニドが重合すると右巻き、左巻きのらせんポリマーが同確率で生成し、ラセミ混合物のらせんポリマーが生成することになる。一方、キラルなイソシアニドが重合すると片側だけのらせん構造が得られる。アキラルなイソシアニドに対して、キラルなイソシアニドの重合は遅いことも分かっている。この重合速度の小さいキラルなイソシアニドモノマーはアキラルなイソシアニドから得られるらせんポリマーの成長末端で反応することも可能であるが、二つのらせんポリマー末端との反応速度の差が極めて大きく、その反応は事実上キラルイソシアニドが与えるらせんポリマーと同じ向きの末端に限られる。さらに、キラルイソシアニドが結合したらせんポリマーはその次の反応が極めて起こりにくくなる。その結果、片側のらせんの生成が大きく抑制され、残った反対側のらせんポリマーの活性末端でのみ反応が進行し、その向きのらせんポリマーが優先的に得られることになる (図 2-10 右)。

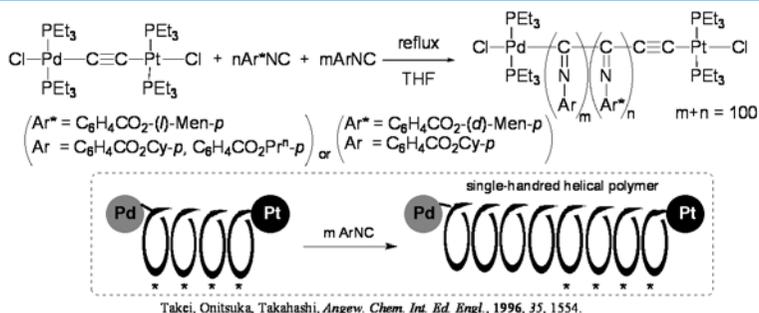


図 2-9. 白金-パラジウム二核錯体とキラルオリゴマーによるらせん誘起

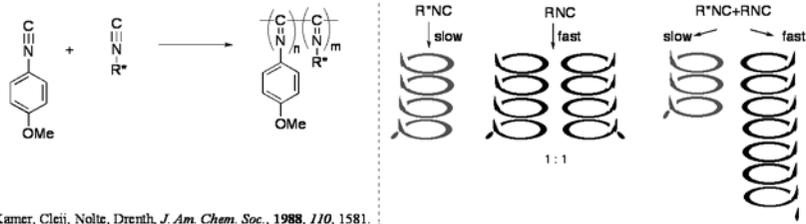


図 2-10. モノマーの重合速度の違いを利用した一方向巻きらせんの優先的形成

ポリイソシアニドは、側鎖によるキラリティーの制御・支配が「独立」しているのに対し、ポリキノキサリンでは、>C=N結合が二つずつキノキサリンの芳香族性に取り込まれた平面的側鎖となって主鎖を固定している。従って、キノキサリンを主鎖に取り込みながら、らせん誘起と固定の二つの役割を同時に行うための工夫がなされてきた（図 2-11）。

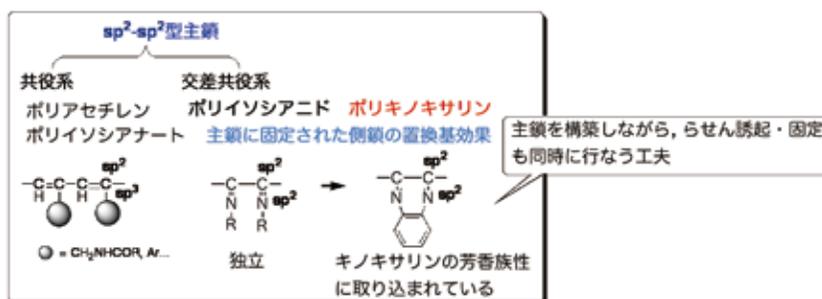


図 2-11. 交差共役系ポリマーポリキノキサリンの研究展開

Ito らは Pd(II) 錯体を用いた 1,2-ジイソシアノアレーンの重合を行ってきた³⁵。その研究の中で、キラルなホスフィン配位子を持つ Pd(II) 錯体があり大きな一方らせん性のポリキノキサリンを与えなかったのに対し³⁶、光学分割した五量体 Pd(II) 錯体は高いらせん方向選択性を示したことを報告している (図 2-12)³⁷。別途行なった検討により、これら Pd(II) 錯体の不斉選択性はホスフィン上の置換基に依らないことが明らかとなっている³⁶。つまり、Pd(II) 錯体のらせん方向選択性はホスフィン配位子のキラリティーに依るのではなく、主鎖の二次構造に起因したものであるといえる。この知見を基に Suginome らは単純な不斉要素であるビナフチルを含む Pd(II) 錯体を用いて 1,2-ジイソシアノノ-3,6-ジ-p-トルイルベンゼンのらせん方向選択的重合に成功した³⁸。これは開始剤自体が高いらせん方向性でらせん構造を前形成していることが鍵となっているため、ビナフチル上の置換基の選択により、らせん方向選択性の向上も同時に達成される。

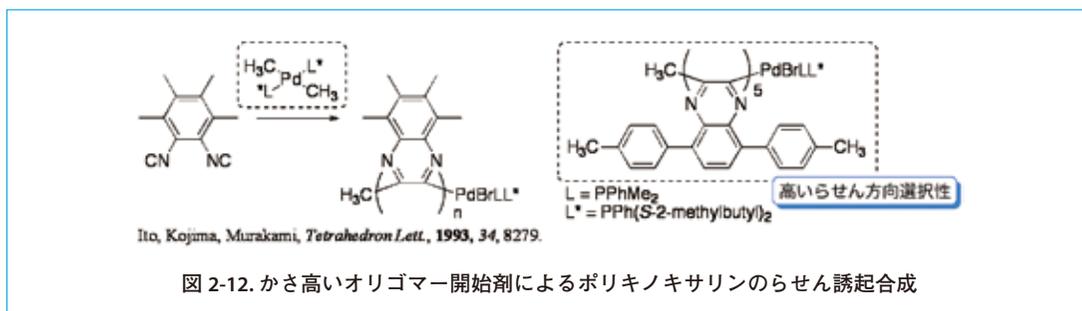


図 2-12. かさ高いオリゴマー開始剤によるポリキノキサリンのらせん誘起合成

2-3. 分子内不斉要素による不斉誘導

ここではモノマー分子内に不斉源を有するケースについて紹介する。方法としてはキラルな側鎖をもつモノマーの直接重合、側鎖同士の分子間作用相互作用、立体障害を利用するものなどがある。

Masuda らは長さ、高高さの異なるキラルな置換基を持つモノマーでポリアセチレンを合成し、比旋光度におよぼす置換基効果について調べている (図 2-13)^{6b}。ここでは、側鎖アルキレンスパーサーが短かすぎると主鎖周辺の立体障害が大きくなり、長すぎるとランダムコイルが優先することによりらせん方向選択性が低下すると述べられている。また、高高さに関しては γ 炭素の立体配置の方が主鎖の二次構造に大きく影響することが明らかにされている。

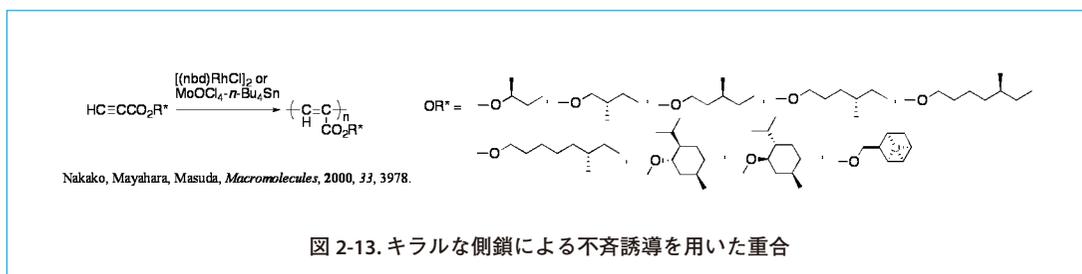
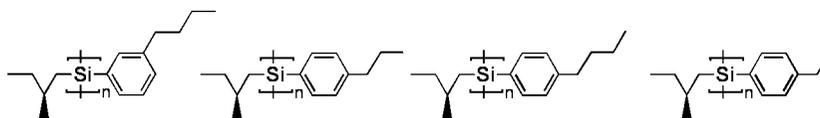


図 2-13. キラルな側鎖による不斉誘導を用いた重合

Koe らはアルキル基の置換位置や長さが異なるアキラルな側鎖とキラリティーを有する側鎖を合わせ持ったポリシランの合成を報告している (図 2-14)³⁹。CD スペクトルでは、THF 中、全てのポリマーが正の Cotton 効果を示し、その強度も同程度であった。UV スペクトルでもそれぞれのポリマーの吸収帯、 λ_{max} はほとんど変わらなかった。このことは単一のらせんポリシランが示す光学的性質は主鎖の二次構造に由来していることを示している。しかし、このポリマーを良溶媒 (THF, イソオクタン) に溶解させた後、貧溶媒 (メタノール, エタノール) と混合することで形成されるらせん会合体は、

そのらせん方向がアルキル基の置換位置によって変わる。また、その CD 強度は良溶媒-貧溶媒の混合比に依存している。これはアキラルな側鎖の置換基効果や溶媒の極性がらせん会合体のピッチや直径に影響を及ぼす因子であることを示唆している。



Peng, Motonaga, Koe, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 13822.

図 2-14. アキラルな側鎖とキラルな側鎖を併せもつポリシラン

近年は純粋にキラリティーを有するモノマーのみから合成するホモポリマーの報告は少なく、アキラルモノマーとの共重合を合わせて報告しているケースが多くなっている。これらは円偏光二色性の非線形効果を調べ、少量のキラルモノマーの添加による Majority 効果や Sergeants and Soldiers 則 (図 2-15) を狙っているものと解釈できる。

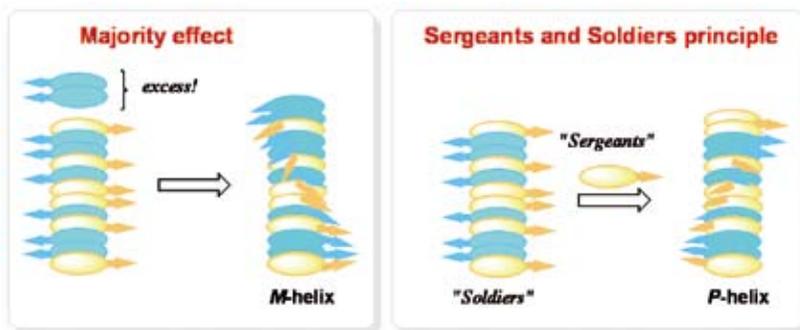


図 2-15. Majority 効果と Sergeants and Soldiers 則

例えば、Takahashi らのオリゴマー開始剤^{33b} (2-2. にて前述) を用いた重合では、ランダム共重合体の場合キラリティーをもつ側鎖を有するモノマー含有率と比旋光度は非線形の関係にある。しかし、ブロック共重合体の場合にはその関係が線形となっている。従って、この系はコポリマー中のキラルな側鎖のモノマーの分布の制御や必要添加量の調整など多くの要因が競争的に関与している重合反応となっているものと思われる。Masuda らは *N*-プロパルギルアルキルアミドとキラルな側鎖のモノマーとの共重合を行っている^{1a}。ここでは長い β -枝分かれアルキル鎖をもつ *N*-プロパルギルアルキルアミドを用いた場合、不斉増幅が見られている^{1a}。Yashima らは $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ 存在下、キラルなカルバモイロキシ基を有するモノマーとアキラルなモノマーを共重合させ、アキラルなモノマー置換基の立体効果について調べている^{6d}。彼らは *p*-*tert*-ブチルジフェニルシロキシ基をもつアキラルコモノマーと *p*-カルバモイロキシ基をもつキラルコモノマーとの共重合体がキラルな側鎖のモノマーから合成されるホモポリマーに比べ、約二倍の比旋光度を示すという結果を得ている。このとき、共重合体のらせん方向はキラルな側鎖のモノマーのみから合成されるホモポリマーと逆になっている。つまり、このケースではキラリティーをもつ側鎖の熱力学的制御よりもアキラルコモノマーの嵩高いペンダント基の立体効果がポリマー鎖全体のらせん誘起を支配しているといえる。

脂肪族アセチレンやジ置換アセチレンの新規らせんポリマーは合成的知見として有用である。KondoらはRh(nbd)[B(C₆H₅)₄]存在下、11-ドデシン-1-オールとコレステリル3-ブチニルカルボナートを側鎖に持つ二種類のアセチレンの共重合に成功した(図2-16a)⁴⁰。この共重合体は空気中でも安定で、シス型構造をとる一方向巻きのみらせんポリマーである。そして、誘起CDのCotton効果は含まれるコレステリル部位の量に影響を受ける。また、Masudaらは嵩高いキラルなピナニル基を側鎖に導入することでジ置換ポリアセチレンの一方向巻きのみらせん誘起を伴う重合に成功している(図2-16b)⁴¹。Tangらはキラリティーを側鎖にもつモノマーから種々のジ置換ポリアセチレンを合成し、それらのみらせん反転は温度に依存していると述べている(図2-16c)⁴²。

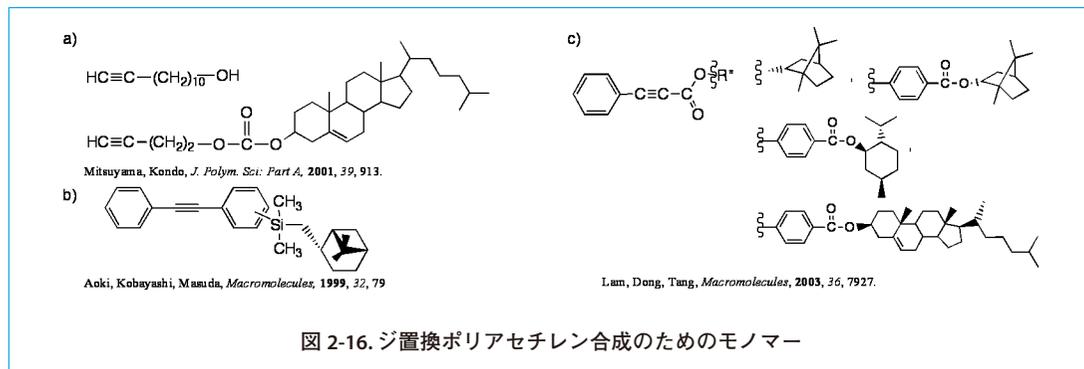


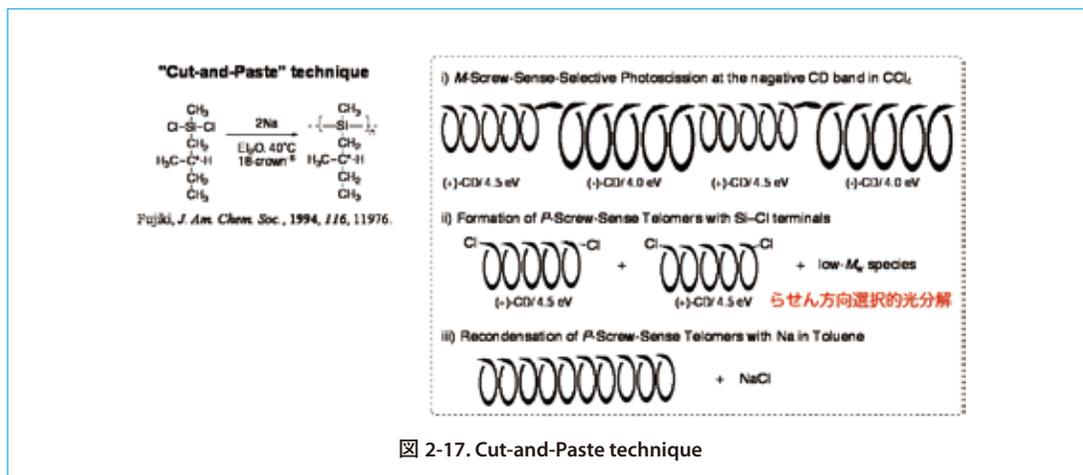
図 2-16. ジ置換ポリアセチレン合成のためのモノマー

2-4. 興味深いらせん高分子合成

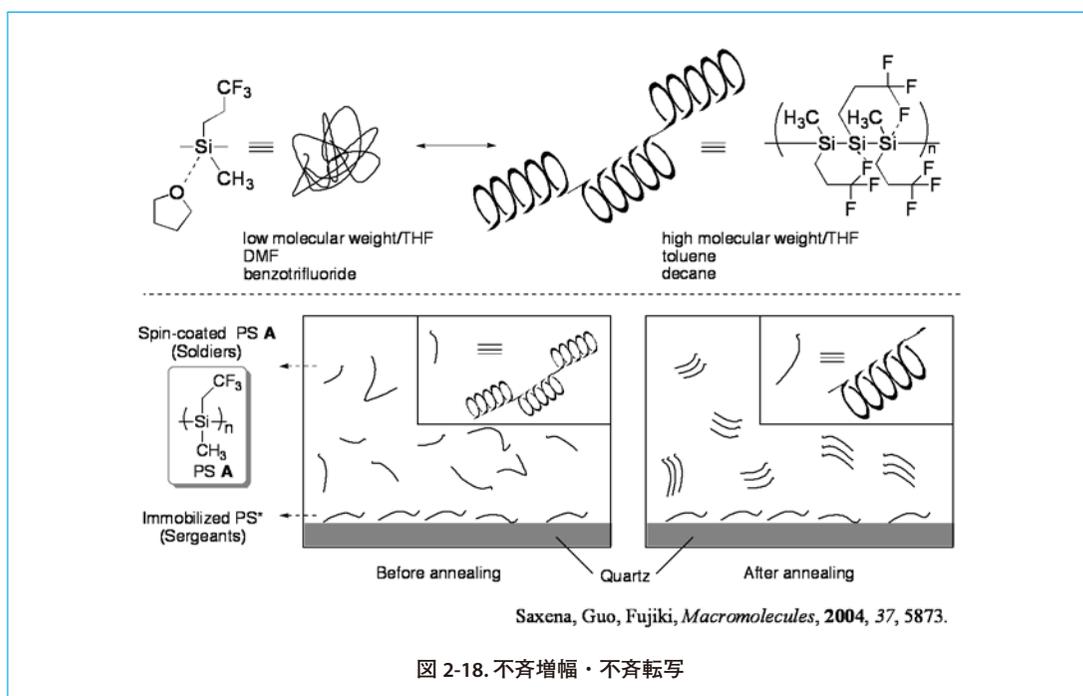
ここでは、これまで取り上げてきたらせん高分子合成の中でも独特と思われる研究についてその詳細および展開を紹介する。

Topic 1 不斉を転写する、増幅するーポリシラン

FujikiはWurtzカップリングによって種々の新規らせんポリシランの合成に成功している。一方向巻きのみらせんポリマー合成においては“Cut-and-Paste” techniqueという独特の手法を用いた報告がある(図2-17)⁴³。彼らは種々の光学測定を駆使して、ポリ[(S)-2-メチルブチルシラン]が、同一分子鎖内に緊密なP-らせんと緩慢なM-らせんセグメントとが共存する、らせんジアステレオブロックの主鎖構造をとっていることを見出した。また、らせん方向選択的な光分解により、各々のらせんドメインはSi原子9個分の繰り返し単位から形成されていることが分かった。この知見を基にCCl₄中でのM-らせん選択的光分解、次いで、生成したテロマーのWurtzカップリングを行うことで光学不活性のみらせんポリシランから一方向巻きのみP-ポリシランの合成に成功した。



また、ポリ[メチル(3,3-トリフルオロプロピル)シラン]は分子内で効果的な Si---F---C 相互作用ができる条件でのみ、らせん配座を誘起、保持できる¹⁹。例えば、低分子量体、もしくは N, O, F などを含む配位性溶媒を用いた場合、このポリシランはランダムコイルとなる。しかし、分子量がある程度高く、非配位性の溶媒（トルエン、デカン）を用いた場合には Si---F---C 相互作用が増強され、らせん構造（ただし、光学不活性）をとるようになる。彼らはポリ(*n*-デシル-3-メチルブチルシラン)、ポリ(*n*-デシルイソブチルシラン)といった新奇らせんポリマーの合成にも成功している。これらのポリシランをキラルなポリシランが固定化された石英基板にスピコート塗布し、80℃で1時間、加熱-徐冷処理すると、キラルなポリシランとアキラルなポリシランとの微弱な Si-C-H---H-C-Si 分子間相互作用によってらせん増幅、らせん転写が同時に達成される（図 2-18）^{5,44}。



Topic 2 不斉を記憶するーポリアセチレン

Yashima はアキラルなポリ(4-カルボキシフェニルアセチレン)にキラルアミンを作用させ、その酸-塩基相互作用を利用して一方向巻きのを誘起している。誘起したらせんはキラルアミンをアキラルアミンに置換してもその配座が保たれる(不斉記憶; 図 2-19)²⁰。ポリマーとキラルアミンが酸-塩基相互作用していることは DMSO で希釈したポリマー溶液(0.005-10 mg/mL)とキラルアミン-DMSO 溶液(0.68 M)を設定のポリマー-キラルアミン錯体の濃度となるよう、等量ずつ混合し、その誘起 CD 強度を測ることで明らかとなった⁴⁵。キラルアミンによるらせんの誘起はキラルアミン-ポリマー錯体の CD スペクトルから分かった。彼らは種々のキラルアミンを検討した結果、らせん誘起にはキラルアミンの高さと塩基性の両方が関与していると述べている。また、不斉源を取り去った後にもらせん構造が保持されていることは、キラルアミン-ポリマー錯体にアキラルアミノアルコール(キラルアミンよりも強い塩基)を作用させてキラルアミンをアキラルアミノアルコールに置換した後も、アキラルアミノアルコール-ポリマー錯体が大きい CD 強度を維持していることにより示されている。さらにらせんの記憶は排除体積クロマトグラフィー(SEC; DMSO-アキラルアミノアルコールを移動相として使用)でキラルアミンから完全に単離したポリマーの CD スペクトルを比較することにより明らかとなった。Yashima らは不斉記憶の概念を、単純な一級キラルアミンのプロープ⁴⁶や光学不活性なポリアセチレンをキラルアミンによってらせんジアステレオマーへ導き、その後、アキラルアミンを作用させることでらせん保持されたエナンチオマーに導くといった研究⁴⁷にも応用している。

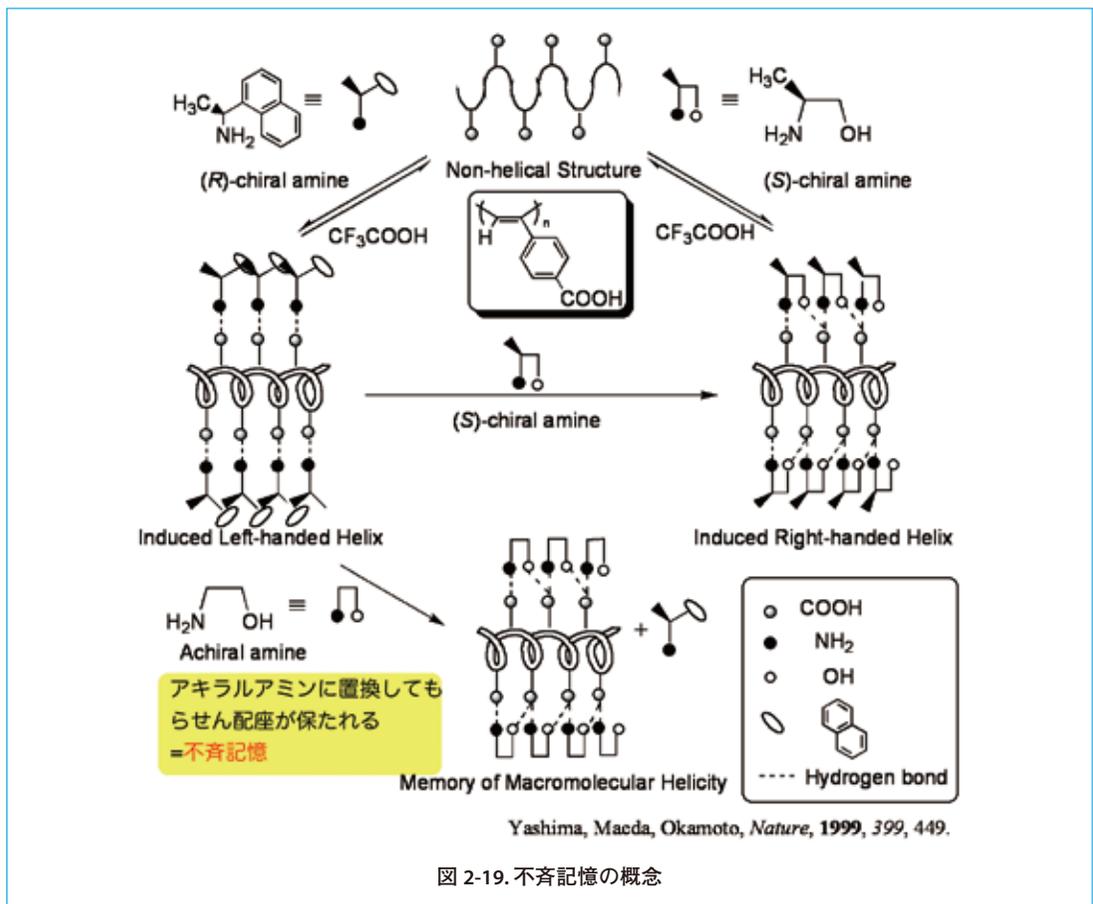
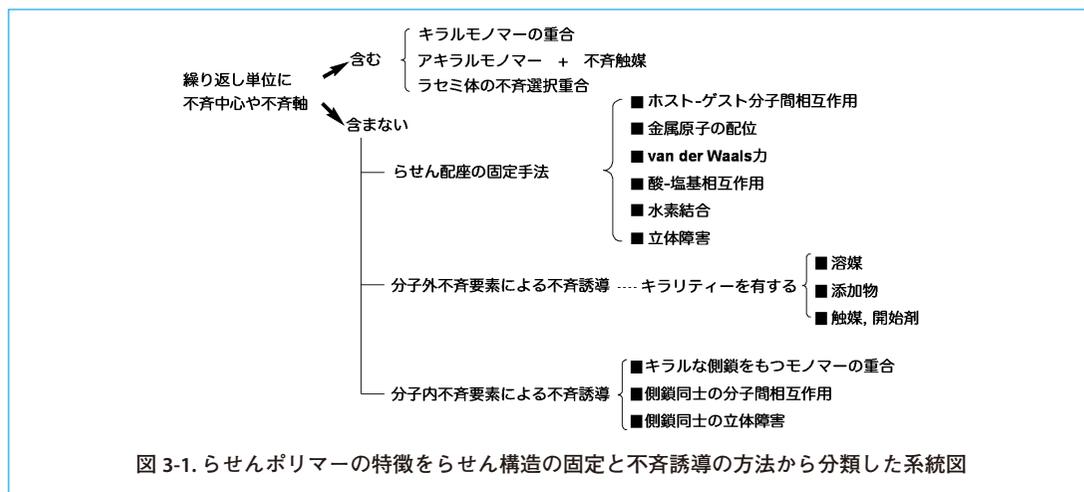


図 2-19. 不斉記憶の概念

3 らせん構造の誘起要因・保持要因について

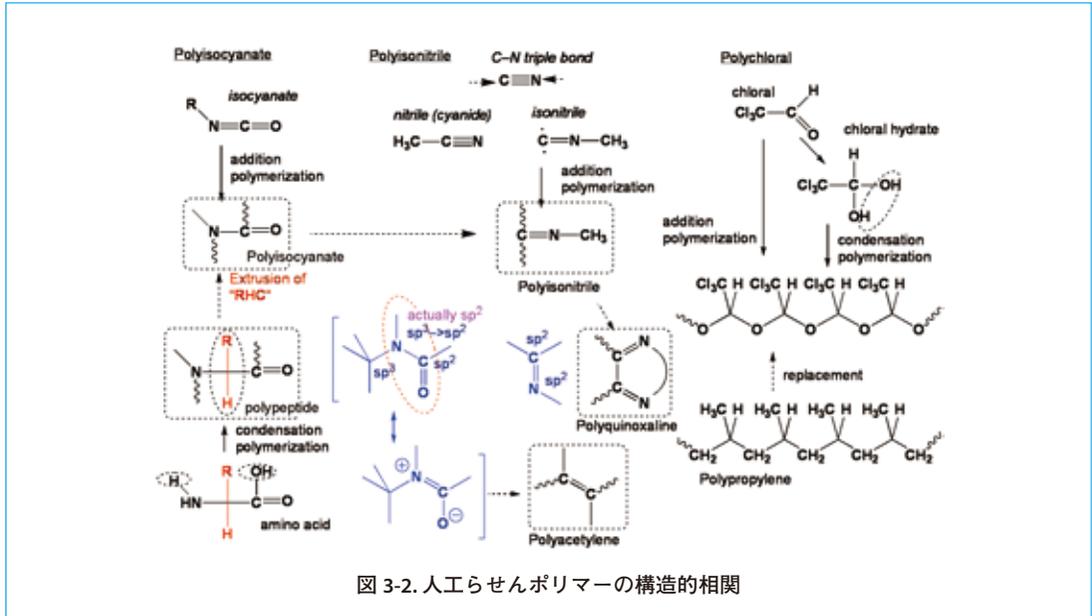
ここまでらせんの誘起・保持に関してモノマー分子の構造、手法といった点から最近の研究動向を紹介してきた。これらの知見を基に本総説で取り上げたらせんポリマーの特徴を整理した系統図を図 3-1 に示す。



ここから要因を抽出することを考え、これらの人工らせんポリマーのらせん構造が、主鎖の基本構造の固さ、らせん誘起要因の性質、らせん固定要因の強さ、の三つから成っていると仮定し、それに基づいて整理することを試みた。

まず、基本骨格の特徴であるが、繰り返し単位の主鎖原子のつながりについて、その混成の組み合わせは $(sp^3-sp^3)_n$, $(sp^3-sp^2)_n$, $(sp^2-sp^2)_n$, $[(sp^2)_n]$ と分けることができる。図 3-2 に本総説で取り扱ったらせんポリマーと、従来から知られているらせんポリマーとの構造的な相関を示す。ポリクロラルはポリアセタールであるが、アイソタクチックポリプロピレンの主鎖のメチレン部位が O (酸素) に置き換わって、そして側鎖メチル基がトリクロロメチル基に置き換わったものといえる。ポリイソシアナートはポリペプチドから α -炭素部位 (R-C-H) が追い出された構造と看做せ、平面性の高いアミド結合のみから構成されるポリマーである。ポリイソシアナートでは C-N 単位が繰り返される 1,2-結合構造の主鎖骨格となっているのに対し、そのポリマー鎖の繰り返し単位からさらに O= 部位を抜き取り、同一炭素上での 1,1-結合としたのがポリイソニトリルといえる。ポリアセチレンはポリイソシアナートのエノール構造の N を C に置き換えたものといえる。

ポリイソシアナートが主鎖に共役性を部分的に有する共役系構造である一方、ポリイソニトリルは側鎖に二重結合が飛び出す (exo 二重結合) 交差共役構造をとっている。またポリキノキサリンはイソニトリルの exo 二重結合が六員環内に固定される構造となっている。共役系、交差共役系の概念は図 1-5 で示した。



さて、ポリマー主鎖の基本骨格の分類に、「らせんを誘起する要因」と「生成したらせん構造を固定維持する要因」を加えたものが表 3-1 である。この表の内容を図示したのが本総説の最初の図 (図 0-1) ということになる。

表 3-1. 主鎖構造とらせん構造の誘起・固定

主鎖	ポリマー	らせん誘起	らせんの固定(手法)
sp^3-sp^3	ポリメタクリル酸エステル	キラル配位子	エステル基の立体障害
sp^3-sp^3	ポリペプチド	不斉炭素	分子内水素結合
sp^3-sp^3 共役系	ポリアセチレン	キラル添加物 キラル助触媒 キラリティーをもつ側鎖	酸-塩基相互作用 高高いフェニル基の立体障害 分子内水素結合 長鎖アルキル基の立体障害 高高いアルキル基の立体障害
	ポリイソシアナート	キラル配位子 キラル添加物 キラルな溶媒 キラリティーをもつ側鎖	フェニル基の立体障害 酸-塩基相互作用 長鎖アルキル基の立体障害 長鎖アルキル基の立体障害
	ポリシラン	キラリティーをもつ側鎖	van der Waals力
交差共役系	ポリイソシアニド	キラル添加物 キラリティーをもつ側鎖 キラル開始剤 (キラルなオリゴマー+遷移金属)	酸-塩基相互作用 長鎖アルキル基の立体障害 高高いフェニル基の立体障害 主鎖に sp^2 的に固定された 平面的側鎖の自由回転の制限
	ポリキノキサリン	キラル開始剤 (キラルなオリゴマー+遷移金属)	主鎖に sp^2 的に固定された 平面的側鎖の自由回転の制限

$sp^3-sp^3-sp^2-sp^2$ 共役系: 側鎖によるセミリジッドな主鎖のキラリティー制御
 sp^2-sp^2 交差共役系: リジッドな主鎖の二次構造制御

ここで人工らせんポリマー構造の発生に関わる要因同士の相関の整理を試みることにする。表3-1に示した知見を図示したのが図3-3である。これはらせんを誘起する要因となる原子団や化学種とポリマー分子との化学的相互作用の度合いを縦軸に、また、生成したらせん構造を固定・維持する要因となる原子団や化学種とポリマー分子との化学的相互作用の度合いを横軸にとった座標である。この座標に対象とした人工ポリマーを基本ポリマー主鎖骨格に応じてプロットしてある。ここから分かるように、人工・天然も含め、らせん構造をとりうるポリマーは二つの要因を表す座標の右下がりの斜めの線の上の領域に存在することが分かる。すなわち、二つの要因が相補的に働いて、あるレベル以上の効果を発揮する場合、らせん構造をとるという解釈である。従って、これがらせん構造のポリマーを与えるための、「二つの要因の組み合わせに関する必要条件」ということになる。一方、ポリマーの固さに関する必要条件是、二つの軸への射影の最小値に表されるはずであるが、これに関しては十分な数のらせんポリマーが報告されているわけではなく、まだ不十分な解析しかできない。但し、ポリマー鎖の固さについては半定量的に予想できるので、そのかなりの部分を補うことができよう。

らせんの誘起と固定の二つの要因とポリマーの基本構造の固さを基にするこの解釈は、今後人工らせんポリマーを設計するにあたり、少なくとも初期段階における指導原理として利用可能なものと思われる。現在、非共有結合的な分子間相互作用を利用したらせん誘起が注目を集めており、さらに分子間相互作用でつないだセミリジッドな二重らせんの分子スイッチや共有結合的な強固な二重らせん構造の構築なども視野に入ってきている。ここで提案した指導原理は、それらの分子設計においても、要因を図3-3の右上に組み合わせれば堅固ならせん構造をとることが期待され、また斜め線の近くとなる組み合わせで刺激応答性の期待されるゆるいらせん構造をとることが予想されるなど、ポリマーの特性の目安をつけるのに大いに役立つことが期待できる。

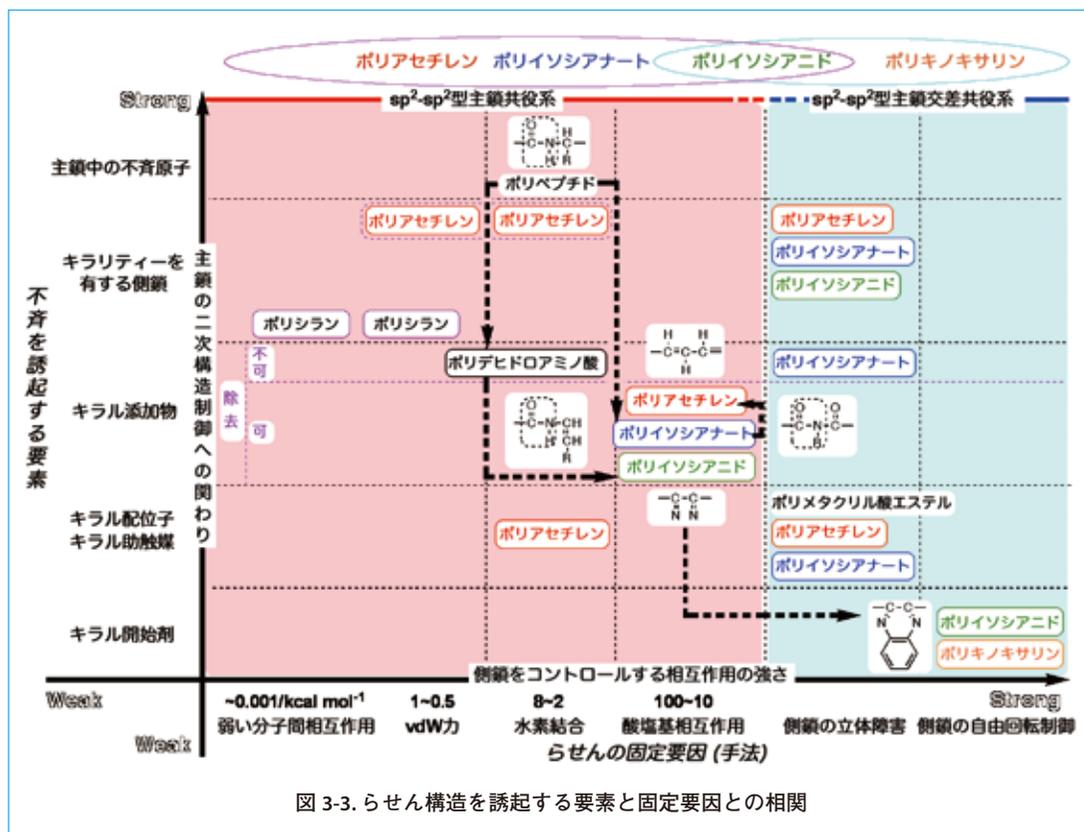


図3-3. らせん構造を誘起する要素と固定要因との相関

4 おわりに

本総説では主に直鎖系主鎖を有する人工ポリマーのらせん構造発生について整理してきた。ここでは、不斉源を何にもたせるのか—モノマー、開始剤、添加剤、側鎖—に伴って、主鎖骨格の性質および側鎖によるキラリティーの制御に寄与する要素を考慮する必要があるという前提に立って考察を進めた。共役系主鎖のポリアセチレン、ポリイソシアナートは単結合 (sp^2 - sp^3 型) で主鎖に結合した側鎖によるキラリティーの制御・支配であるため、主鎖構造自体の立体制御を行うキラリティーをもつ触媒や開始剤の開発が中心に進められてきたと解釈することができる。また、ポリイソシアニド、ポリキノキサリンは交差共役系主鎖に二重結合 (sp^2 - sp^2 型) で結合した側鎖によるキラリティー制御であるため、側鎖置換基の選択、開始剤自体のらせん二次構造制御に着目した主鎖固定が試みられるようになったものと解釈できる。そしてこれらを含む考え方は相関図を用いて提示した。

人工らせんポリマーの合成方法の別のアプローチとして光学活性な分子の結合による合成がある。その中でも、1,1'-ビナフチリレン単位を有するポリマーの合成は広く検討されている。ビナフチル分子そのものは環状オリゴアセチレン骨格と看做することができる。従って、その結合体も、今回の人工らせんポリマーの延長として考えることができる。その際、4,4'-位で結合すれば共役系、6,6'-位で結合すれば交差共役系、となる。さらに、ナフタレン環がカルボニル基やエーテル酸素で結合すれば共役系—交差共役系は逆になり、エステルやアミドであれば同じということになる。筆者らはビナフチル等の芳香族環集合をケトンカルボニル基で連ねた芳香族ポリケトンの合成を進めており、⁴⁸ 特殊な二次構造を有する芳香族ポリケトンについても、将来、整理・解釈したものを発表する予定である。

本総説で取り上げた研究をはじめ、人工らせんポリマーの創製研究はいずれも、モノマー分子の設計、選択、らせん配座構築のためのダイナミックなアイデアに満ちている。今後、人工らせんポリマーについては光電子材料や分子記録材料、自己の高次構造で強化された高性能材料といった種々の分野で活躍する超分子モジュールへの展開、合成手法の確立に期待が高まる。本総説の提案が僅かでもその助けになれば僥倖である。

文献

- 1) (a) R. Nomura, J. Tabei, T. Masuda, *Macromolecules* **2002**, *35*, 2955-2961. (b) J. Tabei, R. Nomura, F. Sanda, T. Masuda, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8603-8608.
- 2) (a) M. Green, C. Andrea, M. Reidy, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4063-4065. (b) Y. Okamoto, M. Matsuda, E. Yashima, *J. Polymer Science: Part A* **1994**, *32*, 309-315.
- 3) P. Kamer, R. Nolte, W. Drenth, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6818-6825.
- 4) K. Ute, K. Hirose, K. Hatada, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6305-6306.
- 5) 藤木 道也, *高分子* **2004**, *53*, 938-941.
- 6) (a) H. Nakako, R. Nomura, T. Masuda, *Macromolecule*, **1999**, *32*, 2861-2864. (b) H. Nakako, Y. Mayahara, T. Masuda, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3978-3982. (c) E. Yashima, T. Matsushima, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6345-6359. (d) E. Yashima, S. Huang, Y. Okamoto, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4184-4193.
- 7) B. Langeveld-Voss, E. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4908-4909.
- 8) 中野 環, 岡本 佳男, *化学総説 精密重合* **1993**, *18*, 129.
- 9) S. Habaue, T. Seko, Y. Okamoto, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2604-2608.
- 10) K. Tsubaki, M. Miura, H. Morikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16200-16201.
- 11) (a) T. Nakano, K. Tsunematsu, Y. Okamoto, *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 42-43. (b) N. Hoshikawa, Y. Hotta, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12380-12381.
- 12) K. Nozaki, *J. Polymer Science: Part A* **2004**, *42*, 215-221.
- 13) M. Tsuji, R. Sakai, T. Kakuchi, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8255-8257.
- 14) R. Prince, S. Barnes, J. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2758-2762.
- 15) M. Inouye, M. Waki, H. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2022-2027.
- 16) (a) T. Mizutani, S. Yagi, H. Ogoshi, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8769-8784. (b) T. Mizutani, S. Yagi, H. Ogoshi, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8769-8784.
- 17) M. Yamamoto, M. Takeuchi, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 9-16.
- 18) Y. Kudo, T. Ohno, Y. Ishimaru, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12700-12701.
- 19) A. Sexana, M. Fujiki, M. Naito, *Macromolecules* **2004**, *37*, 5873-5879.
- 20) a) E. Yashima, K. Maeda, Y. Okamoto, *Nature* **1999**, *399*, 449-451. b) H. Onouchi, D. Kashiwagi, K. Maeda, E. Yashima, *Macromolecules* **2004**, *37*, 5495-5503.
- 21) R. Nomura, J. Tabei, T. Masuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8430-8431.
- 22) T. Aoki, T. Kaneko, M. Teraguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6346-6347.
- 23) Y. Umeda, T. Kaneko, M. Teraguchi, T. Aoki, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 854-855.
- 24) M. Green, C. Khanti, C. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4941-4942.
- 25) M. Ishikawa, K. Maeda, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7448-7458.
- 26) R. Nonokawa, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1278-1283.
- 27) H. Onouchi, K. Maeda, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7441-7442.
- 28) H. Nakashima, J. Koe, K. Torimitsu, M. Fujiki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4847-4848.
- 29) (a) Y. Inai, K. Tagawa, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11731-11732. (b) Y. Inai, Y. Ishida, T. Hirabayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2466-2473.
- 30) E. Yashima, H. Goto, Y. Okamoto, *Macromolecules* **1999**, *32*, 7942-7945.
- 31) H. Goto, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7943-7949.
- 32) Y. Kishimoto, M. Itou, R. Noyori, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6662-6666.
- 33) (a) F. Takei, K. Onitsuka, S. Takahashi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1554-1556. (b) F. Takei, K. Onitsuka, S. Takahashi, *Polymer J.* **2000**, *32*, 524-526.
- 34) P. Kamer, M. Cleij, R. Nolte, W. Drenth, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1581-1587.
- 35) Y. Ito, E. Ihara, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6446-6447.
- 36) Y. Ito, Y. Kojima, M. Murakami, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8279-8282.
- 37) Y. Ito, Y. Kojima, M. Murakami, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1509-11510.
- 38) (a) Y. Ito, T. Ohara, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9188-9189. (b) Y. Ito, T. Ohara, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11880-11893. (c) Y. Ito, T. Ohara, M. Sugimoto, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1697-1699.
- 39) (a) H. Nakashima, M. Fujiki, J. Koe, M. Motonaga, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1963-1969. (b) W. Peng, M. Motonaga, J. Koe, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13822-13826.
- 40) M. Mitsuyama, K. Kondo, *J. Polymer Science: Part A* **2001**, *39*, 913-917.
- 41) T. Aoki, Y. Kobayashi, T. Masuda, *Macromolecules* **1999**, *32*, 79-85.
- 42) J. Lam, Y. Dong, B. Tang, *Macromolecules* **2003**, *36*, 7927-7938.
- 43) M. Fujiki, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11976-11981.
- 44) A. Saxena, G. Guo, M. Fujiki, *Macromolecules* **2004**, *37*, 3081-3083.
- 45) K. Maeda, K. Morino, Y. Okamoto, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4329-4342.
- 46) (a) E. Yashima, T. Matsushima, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11596-11597. (b) E. Yashima, T. Nimura, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9800.
- 47) T. Miyagawa, A. Furuko, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5018.

- 48) a) N. Yonezawa, A. Okamoto, *Polym. J.* **2009**, *41*(11), 899-928. b) K. Maeyama, K. Yamashita, S. Maeda, N. Yonezawa, S. Aikawa, Y. Yoshida, *Synth. Commun.* **2009**, *39*(23), 4158-4170. c) 岡本 昭子, 敷地 渉, 前山 勝也, 尾池 秀章, 今泉 雅裕, 米澤 宣行, 高分子論文集 **2009**, *66*, 147-153. d) K. Kumeda, M. Ono, A. Kawai, H. Oike, K. Noguchi, N. Yonezawa, *Chem. Lett.* **2008**, *37*(6), 660-661. e) A. Okamoto, R. Mitsui, K. Maeyama, H. Saito, H. Oike, Y. Murakami, N. Yonezawa, *React. Funct. Polym.* **2007**, *67*(11), 1243-1251. f) S. Maeda, K. Maeyama, N. Yonezawa, *Synth. Commun.* **2007**, *37*(16), 2663-2670. g) K. Maeyama, S. Maeda, H. Saito, N. Yonezawa, *Polym. J.* **2007**, *39*(4), 342-346. h) K. Maeyama, S. Maeda, K. Ogino, H. Saito, N. Yonezawa, *React. Funct. Polym.* **2005**, *65*(3), 229-237. i) K. Maeyama, K. Ogura, A. Okamoto, K. Ogino, H. Saito, N. Yonezawa, *Polym. J.* **2005**, *37*(10), 736-741. j) K. Maeyama, I. Hikiji, K. Ogura, A. Okamoto, K. Ogino, H. Saito, N. Yonezawa, *Polym. J.* **2005**, *37*(9), 707-710. k) K. Maeyama, K. Ogura, A. Okamoto, K. Sakurai, Y. Yoshida, K. Ogino, N. Yonezawa, *Synth. Commun.* **2004**, *34*(17), 3243-3250.

(Received November 2009)

執筆者紹介

岡本 昭子 (Akiko Okamoto) 東京農工大学 大学院工学系 応用化学専攻 有機材料化学専修 助教

【ご経歴】 2008年 東京農工大学工学部応用化学専攻博士後期課程修了, 博士(工学), 2008年4月 京都大学時間雇用教職員工学研究科研究員, 2008年10月 東京農工大学大学院工学系助教, 現在に至る。

【ご専門】 有機化学(有機反応化学, 有機合成化学, 高分子合成化学)

米澤 宣行 (Noriyuki Yonezawa) 東京農工大学 大学院工学系 応用化学専攻 有機材料化学専修 教授

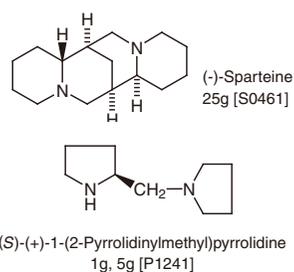
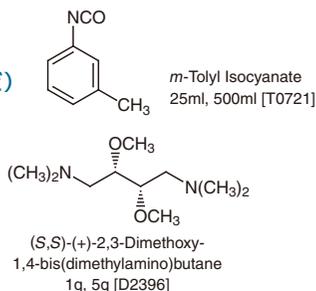
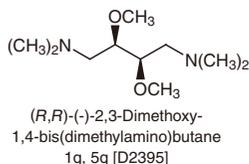
【ご経歴】 1983年 東京大学 大学院工学系研究科 合成化学専門課程(博士課程)修了, 工学博士, 1983年 東京大学工学部助手, 1987年 日本鋼管株式会社(現JFE) 主任部員/1991年 主任研究員, 1992年 群馬大学工学部助手, 1994年 群馬大学工学部助教授, 1997年 東京農工大学工学部助教授, 2004年 東京農工大学大学院工学系教授, 現在に至る。国際化学オリンピック大会役員(メンター, 2007年/ヘッドメンター, 2009年), 大学入試センター作題委員(化学)等を歴任。

【ご専門】 有機化学(有機反応化学, 高分子合成化学)

寄稿論文 TCI 関連製品

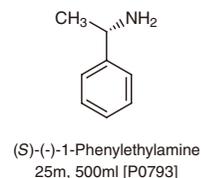
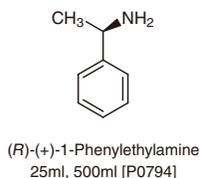
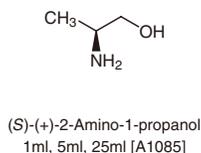
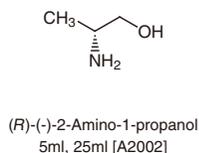
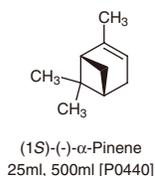
第1章

(らせん方向を制御するキラル配位子など)

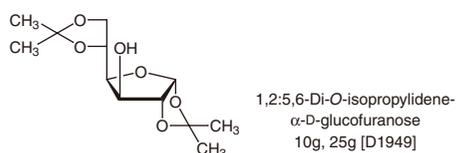
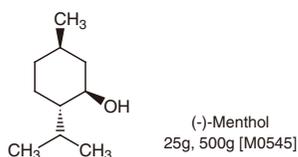
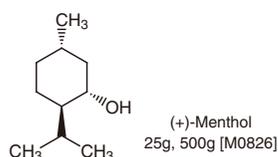
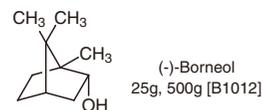
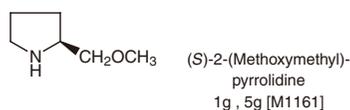
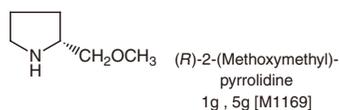


第2章

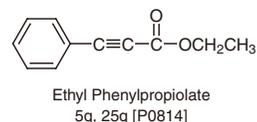
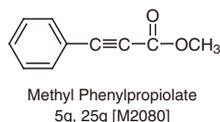
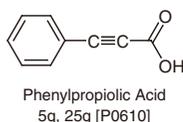
(らせん配座の固定化に用いられるキラル化合物)



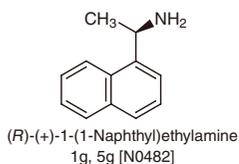
(主鎖構造の立体制御を行うキラル開始剤とキラル触媒)



(ジ置換ポリアセチレン合成のためのモノマー)

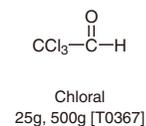


(らせん配座を誘起するキラルアミン)



第3章

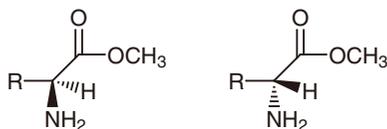
(ポリクロラルモノマー)



寄稿論文 TCI 関連製品

第 2 章

図 2-2. キラルアミン関連化合物



D-Alanine Methyl Ester Hydrochloride	5g, 25g	[A2011]
L-Alanine Methyl Ester Hydrochloride	5g, 25g	[A1466]
L-Aspartic Acid Dimethyl Ester Hydrochloride	5g, 25g	[A1506]
D-Arginine Methyl Ester Dihydrochloride	1g, 5g	[A2016]
L-Arginine Methyl Ester Dihydrochloride	5g, 25g	[A2017]
L-Serine Methyl Ester Hydrochloride	5g, 25g	[B0267]
O-Benzyl-L-serine Methyl Ester Hydrochloride	1g, 5g	[B1450]
O-tert-Butyl-L-serine Methyl Ester Hydrochloride	5g	[B1736]
D-Cysteine Methyl Ester Hydrochloride	1g, 5g	[C2174]
L-Cysteine Methyl Ester Hydrochloride	5g, 25g, 500g	[C0577]
Dimethyl D-Glutamate Hydrochloride	5g, 25g	[D3560]
Dimethyl L-Glutamate Hydrochloride	5g, 25g	[D3353]
D-Histidine Methyl Ester Dihydrochloride	1g, 5g	[H1213]
L-Histidine Methyl Ester Dihydrochloride	5g, 25g	[H0977]
L-Isoleucine Methyl Ester Hydrochloride	1g, 5g	[I0522]
D-Leucine Methyl Ester Hydrochloride	1g, 5g	[L0198]
L-Leucine Methyl Ester Hydrochloride	25g	[L0155]
L-tert-Leucine Methyl Ester Hydrochloride	1g, 5g, 25g	[L0188]
D-Lysine Methyl Ester Dihydrochloride	5g, 25g	[L0201]
L-Lysine Methyl Ester Dihydrochloride	5g, 25g	[L0202]
L-Methionine Methyl Ester Hydrochloride	5g, 25g	[M0853]
1-Methyl L-Aspartate	1g, 5g	[M1859]
1-Methyl L-Glutamate	5g	[M1861]
N ^ω -Nitro-L-arginine Methyl Ester Hydrochloride	5g, 25g	[N0661]
D-Phenylalanine Methyl Ester Hydrochloride	5g, 25g	[P1725]
L-Phenylalanine Methyl Ester Hydrochloride	25g, 250g	[P1278]
L-Tyrosine Methyl Ester Hydrochloride	5g, 25g	[T1108]
D-Tryptophan Methyl Ester Hydrochloride	5g, 25g	[T2442]
L-Tryptophan Methyl Ester Hydrochloride	5g, 25g	[T1657]
D-Valine Methyl Ester Hydrochloride	1g, 5g	[V0094]
L-Valine Methyl Ester Hydrochloride	5g, 25g	[V0056]

各製品の詳細は、オンラインカタログで www.tokyokasei.co.jp