

二重ラセン構造制御を基盤とする新規物性・機能の開拓

Development of Materials with Novel Properties and Functions Based on Controlled Double-Stranded Helical Structure

八島 栄次 (YASHIMA EIJI)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授



研究の概要

本研究では、研究代表者らが10年来築いてきた独自の研究領域である、人工らせん高分子研究で培った基礎から応用に至るまでの知見を集約し、二重ラセンを含む多重ラセン構造の制御を基盤とする新しい物質群・材料の創製と二重ラセンに由来する新規物性・機能の開拓を目指す。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学 / 高分子化学

キーワード：機能性高分子、超分子、キラリティー、不斉触媒、キラル識別、らせん

1. 研究開始当初の背景

DNA やタンパク質等の生体高分子と類似のラセンを人工的に構築することを目指した研究は、ここ20年の間に目覚ましい進歩をとげてきた。その結果、多くの分子や超分子・高分子について、一重ラセン構造の制御が可能になりつつある。しかし、二重ラセンを基盤とする化学は、その特異な構造に由来する機能の発現が期待されるにも関わらず、合成例自体が極めて少なく、世界的に未開拓の研究分野であった。しかし、最近、*m*-ターフェニル骨格を有するカルボン酸とキラルなアミジン塩基からなる塩橋やフェノール骨格を利用することにより、ラセンの向きをも制御した相補的二重ラセン分子や水溶性二重ラセンオリゴマー等を世界に先駆けて構築することに成功し、二重ラセン構造からなる多様な物質群を創製する道が拓かれた。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では、二重ラセンを含む多重ラセン構造の制御とこれを基盤とした新しい物質群の創製、二重ラセンに由来する新規物性・機能の開拓を目指す。また、独自の概念である「ラセン誘起と記憶」の手法を駆使した新たな二重ラセン高分子・超分子の創製にも取り組む。二重ラセン構造からなる新たな物質群からは、二重ラセンの特徴を最大限に活用した生命の機能（分子認識能、不斉触媒能、情報機能）の発現、既存の材料の物性・性能をはるかに凌ぐ、革新的材料の創製も可能になると期待される。

3. 研究の方法

本研究は一貫して、ラセンとキラリティーをキーワードにラセンの巻き方向を制御した二重ラセンの構築と構造解析、動的及び静的なラセンの性質を利用した機能の発現を主題に研究を進めている。X線構造解析の困難なラセン高分子については、独自に開発した原子間力顕微鏡 (AFM) によるラセンの直接観察によりラセン構造を決定している。二重ラセンに由来する新規な構造体の創製や新現象の発見に重点を置きつつも、二重ラセン構造ならではのキラル材料への応用、例えば、光学分割材料や不斉触媒等の開発にも取り組んでいる。成果の抜粋を以下に示す。

4. これまでの成果

1. 相補的塩橋形成を利用した二重ラセン構築システムの開発と応用、複製

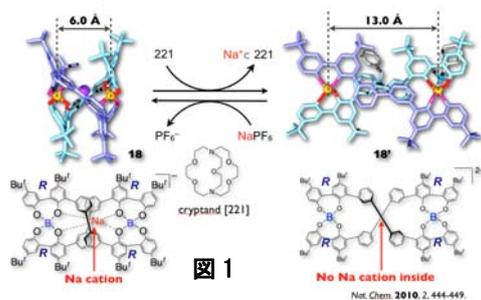
m-ターフェニル骨格を有し、長さ及び配列の異なる種々のアミジンとカルボン酸オリゴマーを合成したところ、DNA同様の完璧な鎖長及び配列の認識を初めて達成した。これは、化学的に合成した相補的な二重ラセンでも、配列を制御することにより、DNA同様の完璧な配列認識が実現可能であることを初めて明確に示しただけでなく、情報機能を有する人工分子の初めての例を提供するものである。また、同様の構造を有する刺激応答性のカテナンの合成にも成功している。次いで、分子の自己複製(copy)を可能にするシステムの構築に向けて、二重ラセン2量体をテンプレート(鋳型)に用いた相補性モノマーの

反応を行ったところ、明確なテンプレート効果が観測され、反応が4倍以上速く進行することを見出した。また、末端にアセチレン残基を有する二重ラセンモノマーをハロゲン化芳香族化合物との菌頭反応を用いて共重合することにより、相補的光学活性二重ラセン高分子の合成に初めて成功した。グラファイト基盤上に二重ラセンポリマーを吸着させ、有機溶媒蒸気下、一晚放置したところ、二重ラセンポリマーが二次元結晶化し、高分解能 AFM 観察により二重ラセンのラセンの向きやピッチを直接観測することにも成功している。さらに、キラル/アキラルアミジンからなる二重ラセンオリゴマー上で不斉が二重ラセン形成を介して伝搬（不斉増幅）することを人工二重ラセンの系として初めて実証した（文献 1, 2, 5, 8）。

2. *m*-フェニレンからなる二重ラセン超分子、高分子の創製と応用

2.1 水酸基を有する *m*-フェニレンからなる構造明確なオリゴマー（オリゴレゾルシノール）（1-16 量体）を合成し、水中での二重ラセン形成に及ぼす分子量、溶媒等の影響、動力学・熱力学の詳細な検討を行い、二重ラセン形成の分子レベルでの機構の全貌の解明に成功した。また、パラ位に両親媒性置換基を有する新規な *m*-フェニレンポリマーが水中で二重ラセン構造を形成することを見出した。この二重ラセンは生体分子との相互作用によって解離し、強い誘起 CD を示し、新たなセンサーとしての応用の可能性が示唆された（文献 3）。

2.2 スピロボレートで連結された新規な二重ラセンヘリケートがナトリウムイオンの出し入れにより、ラセンがバネのように2倍以上に可逆的に伸び縮みし、光学的に純粋なヘリケートを用いた実験より、この分子スプリングの運動がラセミ化をまったく伴わない伸縮運動であることを発見した（図 1）。高分子化することにより、分子レベルの変化を巨視的な運動へと変換できる可能性が見えてきた（文献 7）。



上記以外にも、ラセン構造を記憶として保持した汎用高分子による高次キラルラセンの光学分割（文献 6）、天然のアミロース

からなる二重鎖複合体による光学分割用充填剤の開発、ラセン高分子のラセン構造の AFM による直接観察（文献 4）、一方向にねじれた数百 μm 長の超構造二重ラセン集合体や不斉の遠隔操作による金属周りのキラリティーの転写とその完全制御にも成功している。

5. 今後の計画

研究は、当初の計画を超えて進展しており、予想外の興味深い知見も多数得られている。今後は、新たに合成及び構造解析に成功した新規な二重ラセン超分子や高分子、ラセン高分子を用いた機能開発にも取り組み、世界を先導する二重ラセン研究を強力に推進する。

6. これまでの発表論文等（受賞等も含む）

1. T. Maeda, Y. Furusho, S.-I. Sakurai, J. Kumaki, K. Okoshi, E. Yashima, Double-Stranded Helical Polymers Consisting of Complementary Homopolymers, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 7938-7945 (2008).
 2. H. Ito, Y. Furusho, T. Hasegawa, E. Yashima, Sequence- and Chain-Length-Specific Complementary Double-Helix Formation, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14008-14015 (2008).
 3. H. Goto, Y. Furusho, K. Miwa, E. Yashima, Double Helix Formation of Oligoresorcinols in Water: Thermodynamic and Kinetic Aspects, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 4710-4719 (2009).
 4. Z.-Q. Wu, K. Nagai, M. Banno, K. Okoshi, K. Onitsuka, E. Yashima, Enantiomer-Selective and Helix-Sense-Selective Living Block Copolymerization of Isocyanide Enantiomers Initiated by Single-Handed Helical Poly(phenyl isocyanide)s, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6708-6718 (2009).
 5. Y. Nakatani, Y. Furusho, E. Yashima, Amidinium Carboxylate Salt Bridges as a Recognition Motif for Mechanically Interlocked Molecules: synthesis of an Optically Active [2]Catenane and Control of Its Structure, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, 5463-5467 (2010).
 6. T. Kawachi, A. Kitaura, M. Kawachi, T. Takeichi, J. Kumaki, H. Iida, E. Yashima, Separation of C_{70} over C_{60} and Selective Extraction and Resolution of Higher Fullerenes by Syndiotactic Helical Poly(methyl methacrylate), *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 12191-12193 (2010).
 7. K. Miwa, Y. Furusho, E. Yashima, Ion-Triggered Spring-Like Motion of a Double Helicate Accompanied by Anisotropic Twisting, *Nature Chem.*, **2**, 444-449 (2010).
 8. H. Ito, M. Ikeda, T. Hasegawa, Y. Furusho, E. Yashima, Synthesis of Complementary Double-Stranded Helical Oligomers through Chiral and Achiral Amidinium-Carboxylate Salt Bridges and Chiral Amplification in Their Double-Helix Formation, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 3419-3432 (2011).
- 八島栄次、イギリス化学会フェロー（2010年）ホームページ等
<http://helix.mol.nagoya-u.ac.jp/>