

【特別推進研究】

理工系



研究課題名 記憶力を有するラセン高分子の創成と究極機能の開拓

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

やしま えいじ
八島 栄次

研究課題番号： 18H05209 研究者番号：50191101

キーワード： らせん高分子、らせん構造、キラリティ、不斉触媒、キラル分離

【研究の背景・目的】

生体内では多くの高分子や超分子集合体が一方巻きのラセン構造を形成し、驚くべき高度な生命機能を発現している。化学者は長年にわたり、その精緻なラセン構造と機能に学び、ラセン構造の人工的な構築や機能の創出に挑んできた。本研究では、これまでのアプローチである生体ラセン構造や機能の模倣とは一線を画し、独自に開発したユニークな「記憶力を有するラセン高分子」が有する、(1) 破格の不斉増幅能、(2) ラセン誘起と記憶、(3) バネのような伸縮性、(4) しなやかさと適応力のあるラセン空孔、(5) 望みの官能基を側鎖に容易かつ記憶力を保持したまま導入可能であるという特長を最大限に活用し、生体系では実現困難な究極機能の開拓を目指す。すなわち、「高分子へのラセン誘起と記憶」の機構の全貌を解明し、目的とする機能に応じた「記憶力を有するラセン高分子」を精密かつ合目的に合成する指針と技術を確立する。これを受け、[1] 従来法では検出困難な微弱なキラリティの直接検出、[2] 著しい不斉増幅能を有し、超高速ラセン誘起と記憶が可能なラセン高分子を合成し、真に実用的な溶出順序可変のキラルカラムや不斉選択性のスイッチが可能な不斉触媒の開発、[3] 望みの官能基を側鎖に導入可能という特長とバネ運動する蛍光性の共役ラセン高分子の実現による、キラリティや光学純度をその場で観察・定量可能な究極のキラルセンサーの開発、[4] ラセン内部の空孔を不斉場に用いた光学分割、不斉反応、物質送達をも目指す。

【研究の方法】

記憶力を有するラセン高分子の特長を最大限に活用した究極機能の開拓を実現するために、ラセン高分子の構造と物性・性質ならびにラセン記憶の安定性との相関を詳細に調べ、「高分子へのラセン誘起と記憶」の機構を詳細な構造解析と理論・計算科学等を駆使して、その全貌を解明し、ラセン構造の記憶を保持したまま、望みの官能基を側鎖に導入可能であるという特長を利用し、目的とする様々の機能に最適の「記憶力を有するラセン高分子」の合成と機能評価を実施する。

【期待される成果と意義】

物性、機能・応用に至る幅広い研究領域、多様な研究分野（化学、物理、材料、生物等）で、ラセンに関する研究が世界中で繰り広げられている。一方、本研究を立ちあげるにあたり、「半世紀におよぶ世界のラセン研究（合成、構造・物性、機能・応用）」の

歴史、進展、研究動向を徹底的に調査した (*Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13752)。その結果、申請者らが独自に開発した「記憶力を有するラセン高分子」は、微弱なキラリティでも一方巻きのラセンへと著しい不斉の増幅を伴って主鎖に伝わり、直ちに記憶されるという点で他に例を見ない、極めてユニークなラセン高分子であり、既存の合成ラセン高分子や生体高分子では実現困難な究極機能の開拓、加えて、不斉の起源とその増幅過程の理解に多大の貢献を果たすと期待される。

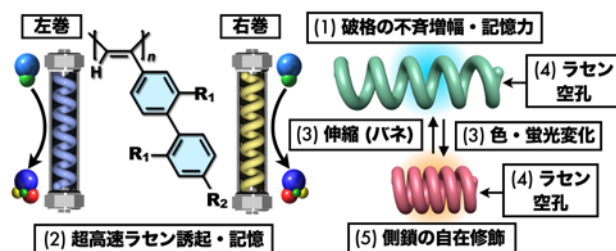


図 1 記憶力を有するラセン高分子の特長

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- E. Yashima, N. Ousaka, D. Taura, K. Shimomura, T. Ikai, K. Maeda, *Supramolecular Helical Systems: Helical Assemblies of Small Molecules, Foldamers, and Polymers with Chiral Amplification and Their Functions*, *Chem. Rev.* **116**, 13752-13990 (2016).
- K. Shimomura, T. Ikai, S. Kanoh, E. Yashima, K. Maeda, *Switchable Enantioselective Separation Based on Macromolecular Memory of a Helical Polyacetylene in the Solid State*, *Nature Chem.* **6**, 429-434 (2014).

【研究期間と研究経費】

平成 30 年度－34 年度 457,300 千円

【ホームページ等】

<http://helix.mol.nagoya-u.ac.jp/j/index.html>
yashima@chembio.nagoya-u.ac.jp