

研究課題別研究評価

1．研究課題名： 動的らせん分子の創製と応用

2．研究者名： 八島 栄次

3．研究のねらい：

核酸や蛋白質などの生体高分子はいずれも左右どちらか一方に片寄ったらせん構造を形成し、その高度の機能の発現と深く関わっている。らせん構造はキラルであって左右どちらか一方に片寄ったらせんは光学活性となる。本研究は、高分子の高次構造の最も基本的ならせん構造に着目し、その形の制御とはたらきの発現を、純粋に化学的手法にのっとり、行おうとするものである。目指すらせんは動的ならせんであり、しかも外部の刺激、特にキラルな刺激に対して応答し、左右どちらか一方方向巻きからなるらせん構造を形づくる分子の創製である。

4．研究結果及び自己評価：

1) らせん高分子を自由自在につくるための新しい概念の創出

らせん高分子の構築に「動的」という概念をはじめて導入することにより、光学不活性なポリフェニルアセチレンのような高分子に、光学活性体との非共有結合的な相互作用を介して、望みの向きのらせんを自由自在に誘起できることを見出した。その際、高分子主鎖にらせん構造特有の円二色性(CD)吸収が発現し、これをプローブとすることにより、低分子化合物のキラリティー識別が可能であることを明らかにした。「光学不活性な高分子へのらせん誘起」の概念は、ポリアセチレン誘導体だけに見られる特異な現象ではなく、ポリホスファゼン(論文2)やポリイソシアニドなど他の高分子についても同様に起こる、一般性の高い概念であることも確かめている。

2) らせん構造の修復と記憶の発見

光学活性体存在下誘起された高分子の一方方向巻きのらせん構造が、光学活性体を完全に取り除き、光学不活性な様々な化合物で置換後も、そのらせんの形を「記憶」として長時間保持できるという、極めて特異な現象を発見した(論文1)。さらに、保持されたらせん構造は光学活性体で、置換直後は完全ではないが、時間とともにもとの形に「修復」されることも明らかにした。

3) 色の変化をともしらせん反転現象の発見

らせん誘起の考え方をさらに発展させ、高分子のらせんの向きを外部の刺激に応じて自由自在に変えることに成功した(論文5)。特に、側鎖にシクロデキストリン部位を有するポリアセチレン誘導体は、温度や溶媒といった刺激だけでなく、シクロデキストリンの空孔内に包接される分子の形やキラリティーの違いを認識してらせんのピッチが変わるとともに、その向きが反転し、溶液の色が赤から黄色(あるいはその逆)へと変化する現象を見出した。このような色調変化を示す高分子の例はなく、新しい原理にもとづくセンサーの開発につながる可能性がある。

4) 完全水中でのらせん高分子の創製の実現

らせん誘起の概念をさらに水中へと展開し、これまで実現が困難とされてきた、有機溶媒を全く使用しない完全水中での官能基を有するポリアセチレンの直接合成と生成高分子への水中でのらせん誘起を達成した(論文3,4)。生体高分子が水中で示す高度の分子認識システムを模倣したこの成果は、水中で機能する人工らせん高分子の初めての例を提供しただけでなく、アミノ酸をはじめとする多種多様の生体関連物質や医薬品の水中でのキラリティー識別を可能にした。

5．領域総括の見解：

ポリアセチレンなど高分子の端に光学活性体を結合させて、左右望む向きにらせん構造をつくらせることに成功した。しかも、末端物質を除いてもららせんの形を保つことができた。この発見はNature 誌

研究課題別研究評価

1．研究課題名： 動的らせん分子の創製と応用

2．研究者名： 八島 栄次

3．研究のねらい：

核酸や蛋白質などの生体高分子はいずれも左右どちらか一方に片寄ったらせん構造を形成し、その高度の機能の発現と深く関わっている。らせん構造はキラルであって左右どちらか一方に片寄ったらせんは光学活性となる。本研究は、高分子の高次構造の最も基本的ならせん構造に着目し、その形の制御とはたらきの発現を、純粋に化学的手法にのっとり、行おうとするものである。目指すらせんは動的ならせんであり、しかも外部の刺激、特にキラルな刺激に対して応答し、左右どちらか一方方向巻きからなるらせん構造を形づくる分子の創製である。

4．研究結果及び自己評価：

1) らせん高分子を自由自在につくるための新しい概念の創出

らせん高分子の構築に「動的」という概念をはじめて導入することにより、光学不活性なポリフェニルアセチレンのような高分子に、光学活性体との非共有結合的な相互作用を介して、望みの向きのらせんを自由自在に誘起できることを見出した。その際、高分子主鎖にらせん構造特有の円二色性(CD)吸収が発現し、これをプローブとすることにより、低分子化合物のキラリティー識別が可能であることを明らかにした。「光学不活性な高分子へのらせん誘起」の概念は、ポリアセチレン誘導体だけに見られる特異な現象ではなく、ポリホスファゼン(論文2)やポリイソシアニドなど他の高分子についても同様に起こる、一般性の高い概念であることも確かめている。

2) らせん構造の修復と記憶の発見

光学活性体存在下誘起された高分子の一方方向巻きのらせん構造が、光学活性体を完全に取り除き、光学不活性な様々な化合物で置換後も、そのらせんの形を「記憶」として長時間保持できるという、極めて特異な現象を発見した(論文1)。さらに、保持されたらせん構造は光学活性体で、置換直後は完全ではないが、時間とともにもとの形に「修復」されることも明らかにした。

3) 色の変化をともしらせん反転現象の発見

らせん誘起の考え方をさらに発展させ、高分子のらせんの向きを外部の刺激に応じて自由自在に変えることに成功した(論文5)。特に、側鎖にシクロデキストリン部位を有するポリアセチレン誘導体は、温度や溶媒といった刺激だけでなく、シクロデキストリンの空孔内に包接される分子の形やキラリティーの違いを認識してらせんのピッチが変わるとともに、その向きが反転し、溶液の色が赤から黄色(あるいはその逆)へと変化する現象を見出した。このような色調変化を示す高分子の例はなく、新しい原理にもとづくセンサーの開発につながる可能性がある。

4) 完全水中でのらせん高分子の創製の実現

らせん誘起の概念をさらに水中へと展開し、これまで実現が困難とされてきた、有機溶媒を全く使用しない完全水中での官能基を有するポリアセチレンの直接合成と生成高分子への水中でのらせん誘起を達成した(論文3,4)。生体高分子が水中で示す高度の分子認識システムを模倣したこの成果は、水中で機能する人工らせん高分子の初めての例を提供しただけでなく、アミノ酸をはじめとする多種多様の生体関連物質や医薬品の水中でのキラリティー識別を可能にした。

5．領域総括の見解：

ポリアセチレンなど高分子の端に光学活性体を結合させて、左右望む向きにらせん構造をつくらせることに成功した。しかも、末端物質を除いてもららせんの形を保つことができた。この発見はNature誌

(1999)に掲載され、注目を浴びた。この研究を進めて、高分子の向きを外からの刺激で自由に変えることができた。このような動的らせん構造高分子の創出はまったく新しい試みであり、今後の発展が高く期待される。本研究は、さきがけプロジェクトが独創的研究の育成をもたらすことを明白に示すよい例である。

6 . 主な論文等 :

(1) 論文

- 1) Memory of Macromolecular Helicity Assisted by Interaction with Achiral Small Molecules
E. Yashima, Y. Maeda, and Y. Okamoto, *Nature*, 399, 449-451 (1999).
- 2) Helicity Induction and Conformational Dynamics of Poly(bis(4-carboxyphenoxy)-phosphazene) with Optically Active Amines
E. Yashima, K. Maeda, and T. Yamanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 7813-7814 (2000).
- 3) Stereospecific Polymerization of Propiolic Acid with Rhodium Complexes in the Presence of Bases and Helix Induction on the Polymer in Water
K. Maeda, H. Goto, and E. Yashima, *Macromolecules*, 34, 1160-1164 (2001).
- 4) A Helical Polyelectrolyte Induced by Specific Interactions with Biomolecules in Water
H. Onouchi, K. Maeda, and E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 7441-7442 (2001).
- 5) Switching of a Macromolecular Helicity for Visual Distinction of Molecular Recognition Events
E. Yashima, K. Maeda, and O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 8159-8160 (2001).

(2) 招待講演

The Gordon Research Conference on Polymers (East), June 10-15, 2000, Connecticut College (USA)等、国際会議招待講演 10 件、国内会議招待講演 29 件。

(3) 特許

ポリ(ホスホノアリアルアセチレン)及びそれを用いたキラルセンサー、八島栄次、前田勝浩、特願 2000-111548, PCT/JP01/03155 等 2 件。

(4) 受賞

Wiley 高分子科学賞 2000 年化学賞。