

自己評価報告書

平成23年 5月11日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2008～2012

課題番号：20225006

研究課題名(和文) 二重ラセン構造制御を基盤とする新規物性・機能の開拓

研究課題名(英文) Development of Materials with Novel Properties and Functions Based on Controlled Double-Stranded Helical Structure

研究代表者

八島 栄次 (YASHIMA EIJI)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：50191101

研究分野：高分子化学、超分子科学

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、キラリ識別、らせん

1. 研究計画の概要

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。

2. 研究の進捗状況

研究は、当初の計画を超えて進展しており、未発表結果を含めるとその多くを達成できた。また、伸縮自在の分子スプリングの創製に代表されるように、予想もしなかった新しい発見にも遭遇した。今年度までの3年間で特筆すべき研究成果を以下に列挙する。

(1) 長さ及び配列の異なる種々のアミジン-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シークエンス(配列)認識を初めて達成した。また、キラリ/アキラリ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。

(2) 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。さらに、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、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、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極めて特異な伸縮運動であることを発見した。

(3) 二重ラセン構造を形成する新しい相補性ユニットを設計・合成し、NMR 及びX線構造解析より、その特異な構造の解明に成功した。

(4) 汎用高分子であるシンジオタクチックなポリメタクリル酸メチル(st-PMMA)へのラセン誘起と記憶の手法をさらに発展させ、光学活性 st-PMMA による高次キラリフラーレンの光学分割と不揮発性メモリーデバイスの開発に世界に先駆けて成功した。

(5) 天然のアミロースのラセン空孔内に導電性高分子(ポリフェニレンビニレン(PPV))が包接された二重鎖複合体の外側の水酸基を様々に修飾することにより、多くのラセミ体の光学分割用充填剤の開発に成功した。さらに、側鎖にアラニン残基を導入したポリフェニルイソシアニド誘導体が多重ラセン状に配列した分子内水素結合ネットワークを形成し、この効果により高い不斉識別能を示すことを見出した。

(6) 基板上での2次元結晶化を利用した独自の手法が、ラセン高分子のラセン構造のAFMによる直接観察に極めて有効であることを他のラセン高分子を用いて実証した。

(7) シクロデキストリンを側鎖に有するポリフェニルアセチレンが、アミンのキラリテ

ィーに応答してゲル化するとともに、一方向にねじれた数百 μm 長の超構造二重ラセン集合体を形成することを見出した。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

当初の計画の殆どを遂行し、未発表結果を含めるその多くを実際の成果として実現することができた。加えて、当初計画には無かった予想外の興味深い知見も多数得られたことから判断し、当初の目標を遙かに超える研究の進展があると判断した。

特に、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のナトリウムイオンの出し入れによる分子スプリングの発見は、3年間の研究期間での特筆すべき研究成果の一つと位置づけられる。本研究成果は、一方向巻きのねじれ運動によってバネのように自長が2倍以上も可逆的に伸縮する分子の初めての例を提供しただけでなく、伸縮運動をエネルギーに変換できる可能性もあり極めて意義深い。これら以外にも、本研究で初めて合成・開発あるいは見出した特異な現象も多数有り、いずれも学術的インパクトの大きい研究成果であると考えている。応用面でも、二重ラセン形成に基づく高強度フィルムの創製、多重ラセン水素結合で安定化されたラセン高分子による実用的な光学分割材料の開発にも成功しており、現在進行中の不斉触媒の開発も含め、応用面への展開も着実に進展している。

4. 今後の研究の推進方策

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。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計36件)

原著論文26件、総説・解説10件

(1) 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). (査読有)

(2) 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). (査読有)

(3) T. Kawauchi, A. Kitaura, M. Kawauchi, 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). (査読有)

(4) 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). (査読有)

(5) 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). (査読有)

[学会発表] (計163件)

国際学会・会議での招待講演25件、海外の大学での招待講演8件、国内学協会等での招待講演5件、国際会議発表51件、国内学会発表74件。

(1) E. Yashima, The 8th Hellenic Polymer Society Symposium on *Polymer Science and Technology*, "Synthesis and Function of Helical Polymers and Oligomers", October 24-29, 2010, Crete (Greece).

(2) E. Yashima, The 11th Pacific Polymer Conference (PPC 11), "Synthesis, Structures and Functions of Single- and Multiple-Stranded Helical Polymers and Oligomers", December 6-10, 2009, Cairns (Australia).

(3) E. Yashima, The 21st International Symposium on Chirality (Chirality 2009, ISCD-21), "Multiple-Stranded Helical Polymers and Oligomers", July 12-15, 2009, Breckenridge, Colorado (USA).

[図書] (計3件) (章を担当)

(1) E. Yashima, K. Maeda, "Fullerene-Containing Helical Polymers", In "Fullerene Polymers: ed by N. Martin and F. Giacalone (2009), Wiley-VCH, Weinheim, Chapter 6, pp 129-145.

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

(1) 名称: 光学異性体分離用充填剤

発明者: 八島栄次、田村和巳

権利者: ダイセル化学工業、名古屋大学

種類: 特許

番号: 特願2009-110431

出願年月日: 21年4月30日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://helix.mol.nagoya-u.ac.jp/>