

# 平成25年度(基盤研究(S))研究概要(採択時)

## 【基盤研究(S)】

理工系(化学)



### 研究課題名 ラセン構造からなるナノ空間の精密制御を基盤とする革新的キラル材料の創製

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

研究分野: 高分子化学

キーワード: ラセン構造、ラセン空間、不斉触媒、不斉識別

#### 【研究の背景・目的】

DNA やタンパク質等の生体高分子の多くはラセン構造に代表されるユニークな高次構造を形成し、生命活動に不可欠の高度な機能を発現している。これに学び、類似のラセン構造の構築を目指した研究は、ここ20年の間に目覚ましい進歩を遂げ、多くの分子や超分子、高分子についてラセン構造の制御が可能になりつつある。一方、生体内で酵素が発現する精緻な分子(キラル)認識や不斉反応を可能にするキラル認識場・不斉反応場、膜タンパク質による物質の取り込み・輸送、情報伝達で重要な役割を担うチャンネル構造等は、いずれも“柔らかい”タンパク質からなる“しなやかな”ナノ空間で構築されている。すなわち、「ナノ空間」の精密制御技術の開発は、次世代の精密合成化学・材料開発に革新をもたらす中核的分子技術になりうる可能性を秘めている。

以上の背景を踏まえ本研究では、ラセン構造の最大の特長である剛直性としなやかさをあわせ持つ「ラセン空間」を自在に制御可能な分子設計・精密合成技術を確立し、キラルなラセン状ナノ空間を特異な不斉場を用いた、従来法では困難な不斉反応や一次構造・二次構造を制御した重合反応の開発、キラル分子の効率・省エネルギー分離を可能にするキラル充填剤・キラル分離システムの開発を目指す。さらに、ラセン構造を伸縮自在なナノスプリングとしてとらえ、外部刺激を駆動力とした刺激応答性材料の開発、二重ラセンの伸縮に由来する不斉反応・不斉識別の制御をも目指す。

#### 【研究の方法】

申請者が10数年来築いてきた独自の研究領域である人工ラセン超分子・高分子研究で培った基礎から応用に至るまでの膨大な知見を集約し、(1)本研究の鍵となる「ラセン空間」を形成しうる分子・超分子・高分子の設計と合成を行う。生成ラセン高分子の構造は、円二色性(CD)やNMR、光散乱、X線構造解析や原子間力顕微鏡(AFM)等を用いて調べる。(2)(1)で合成したキラルなラセンナノ空間を特異な反応場として利用した触媒的不斉反応や立体特異的重合反応を行い、反応性・不斉選択性、分子量やその分布におよぼすラセン構造・ラセン空間の影響について詳細に検討する。動的二重ラセンも新たに合成し、様々な金属存在下、不斉反応を行い高い不斉選択性の発現を目指す。(3)(1)で合成したキラルなラセンナノ空間をキラル分離場を用いた様々なラセミ体のキラル識別や光学分割を行い、

実用的なキラル材料の開発を行う。(4)スピロボレートで連結された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見出している。そこで、ラセン中央部や末端に金属配位能のあるピピリジル基やピリジル基を新たに導入し、ヘリケート内部の金属の出し入れに由来するラセンのバネ(伸縮)運動を活用した不斉反応・不斉識別能の制御(ON-OFF)、刺激応答性材料の創製を目指す。

#### 【期待される成果と意義】

「ラセン」をキーワードにした研究は世界中で精力的に展開されているが、ラセン構造に由来する機能創出については、現時点でもその潜在的能力が十分に発揮されていない。加えて、ラセン構造に特長的なナノ空間、バネ運動に焦点をあて、新たな反応・識別・分離の場、モチーフとして利用しようとする研究は世界的に見ても例が無く、これまでのラセン研究で手つかずの研究分野であると言える。その実現は、医薬を含むキラル新物質創製のための独創的分子技術の確立に繋がるだけでなく、ラセン構造の特長を最大限に活用した革新的キラル材料の創製を可能にする。

#### 【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- H. Yamada, Z.-Q. Wu, Y. Furusho, E. Yashima, Thermodynamic and Kinetic Stabilities of Complementary Double Helices Utilizing Amidinium-Carboxylate Salt Bridges, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 9506-9520 (2012).
- 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).

#### 【研究期間と研究経費】

平成25年度-29年度  
187,500千円

#### 【ホームページ等】

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