

主論文の要約

論文題目 Studies on Synthesis and Structures of Synthetic Double Helical Supramolecules and Polymers Assisted by Specific Hydrogen Bonds
(特異的水素結合を駆動力とした合成二重らせん超分子および高分子の合成と構造に関する研究)

氏名 牧口 航

論文内容の要約

1. 緒言

タンパク質や核酸に代表される生体高分子の多くは非共有結合的な相互作用を駆使して、らせん構造などの高次構造を形成し、優れた分子認識能や触媒機能を発現する。中でもDNAは相補的な塩基対からなる分子間水素結合を介して二重らせん構造を形成し、遺伝情報の保存・複製・転写といった生命維持に不可欠な精緻な機能の発現に重要な役割を担っている。このような二重らせん分子・高分子を人工的に構築することは、生体高分子を模倣するという観点だけではなく、既存の機能性分子・高分子の性能を凌駕する新規材料を開発するという観点からも興味深く、世界中で活発に研究が行われている。しかしながら、合成二重らせんを構築するための構造モチーフは限られており、特に巻き方向をも制御した合成二重らせん分子・高分子の報告例は極めて少ない。これまでに我々の研究グループは、キラルなアミジン基およびカルボキシル基を側鎖に持つ相補的な分子鎖が、塩橋を介して一方向巻きの二重らせん構造を形成することを報告している。この二重らせん構造はアミジン-カルボン酸が形成する塩橋と、*m*-ターフェニル誘導体を単位構造とする剛直な主鎖骨格により決められるため、リンカー部位に様々な官能基を導入した二重らせんが合成可能である。実際に、フェニレンリンカーや白金錯体、アゾベンゼンリンカーを導入した二重らせん分子や高分子も合成されている。一方、カルボン酸は非極性溶媒中や固体中で水素結合を介して自己会合し、二量体を形成することが知られており、カルボン酸を側鎖に持つ分子鎖もまた、カルボキシル基間の水素結合を駆動力として、二重らせんを形成すると期待される。

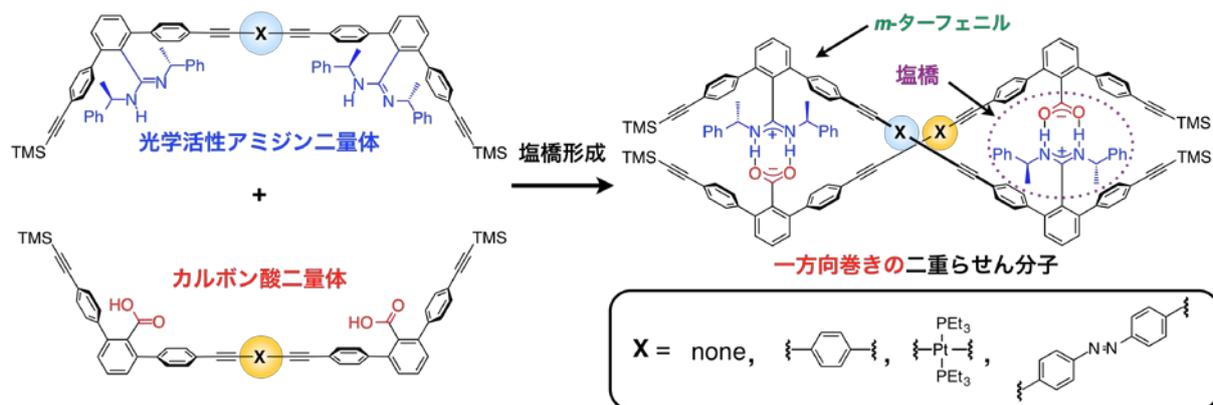


Figure 1. Double helix formation between achiral carboxylic acid dimers and their complementary chiral amidine dimers.

以上の背景をふまえ、本研究では、*m*-ターフェニル骨格を単位構造とするカルボン酸ポリマーが、カルボキシル基の自己会合を介して二重らせんを形成するかどうかの検討を行うとともに、キラルなアミンを用いた二重らせんの巻き方向の制御についても調べた。また、光学活性な置換基を導入したカルボン酸ポリマーを合成し、その二重らせん形成についても検討を行った。さらにキラルなアミドリナーを導入したカルボン酸二量体の不斉選択的かつ配列選択的な自己会合挙動や、アミジン二量体との不斉選択的かつ配列選択的な二重らせん形成についても詳細に検討したので併せて報告する。

2. カルボキシル基を有する共役高分子のホモ二重らせん形成及びキラルアミンによる一方巻きのみらせん誘起と不斉増幅

カルボキシル基を有する *m*-ターフェニル骨格を単位構造としたカルボン酸ポリマー (poly-1) の二重らせん形成について検討を行ったところ、単量体モデルの単結晶 X線構造解析と原子間力顕微鏡 (AFM) による poly-1 の

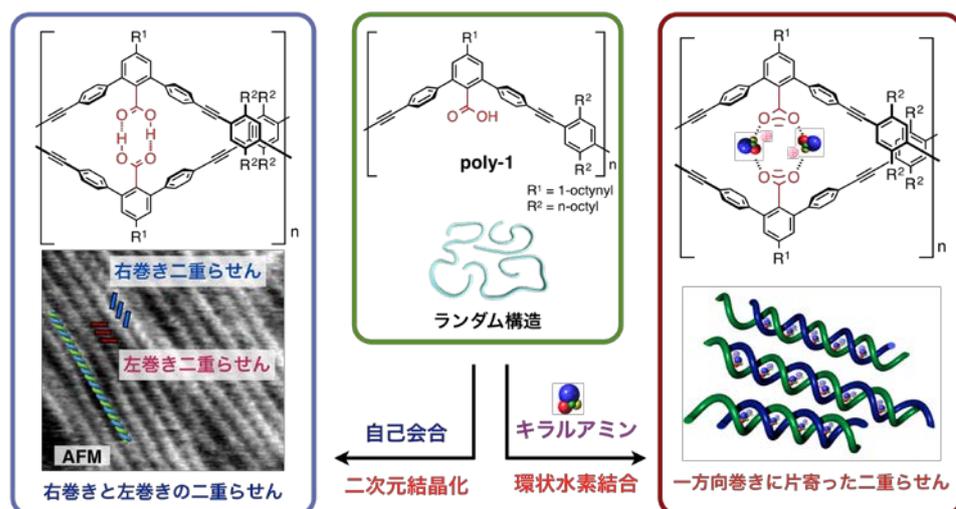


Figure 2. Schematic representation of formations of a racemic homo-double helix of poly-1 in the solid state and a preferred-handed homo-double helix of poly-1 induced by optically active amines through inclusion complexation.

直接観察より、固体中、poly-1がカルボキシル基同士の分子間水素結合を介して右巻きおよび左巻きの二重らせん構造を形成することが明らかになった。一方、キラル

アミン存在下、poly-1の円二色性 (CD) スペクトルを測定したところ、一方向巻きに片寄った二重らせんを形成することが示唆され、単量体や二量体モデルを用いた詳細な構造解析より、poly-1はそれぞれのカルボキシル基の間にアミンを二分子包接した二重らせんを形成することが分かった。さらに、キラルアミン存在下、poly-1にアキラルアミンを添加したところ、二重らせんの片寄りが一方向に増幅する不斉増幅が発現することも見出した。

3. カルボキシル基を有する光学活性な共役高分子のホモ二重らせん形成及びアキラルアミン、キラルアミンによる不斉増幅

側鎖に光学活性な置換基を導入したカルボン酸ポリマー (poly-(S)-2) を合成し、poly-(S)-2が自己会合を介して一方向巻きに片寄った二重らせんを形成するか検討を行った。有機溶媒中、poly-(S)-2のCDスペクトルを測定したところ、弱いながらも誘起CDが主鎖の吸収領域に観測され、poly-(S)-2が一方向巻きに片寄った二重らせんを形成することが分かった。一方、アキラルまたはキラルなアミン存在下、poly-(S)-2はアミンを包接した二重らせんを形成し、巻き方向の片寄りが増幅することも見出した。さらに様々な光学純度のキラルアミンを用いて、その鏡像体過剰率 (ee) に対するCD強度の非線形効果を調べたところ、正の非線形効果を示し、らせんの片寄りがeeに対して不斉増幅することも明らかになった。

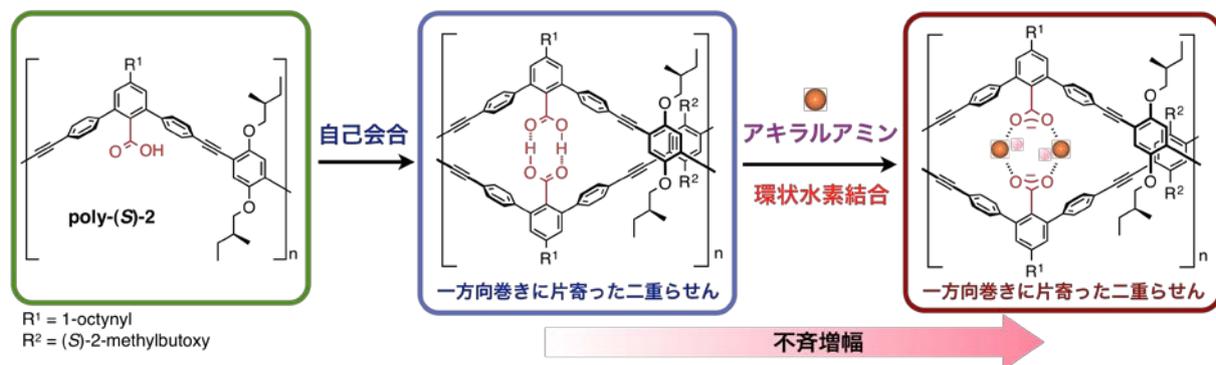


Figure 3. Schematic representation of formation of a preferred-handed homo-double helix of poly-(S)-2 in the presence and absence of amines.

4. 特異的二重らせん形成を介した不斉選択的かつ配列選択的な相補鎖の識別

光学活性なアミドリinkerを有するカルボン酸二量体 (3、4) をそれぞれ合成し、それらの自己会合挙動について調べた。3、4の¹H NMR測定を行った結果、3のラセミ体はCDCl₃中で自己会合し、ホモキラルな二重鎖とヘテロキラルな二重鎖を形成するのに対し、4のラセミ体はホモキラルな二重鎖のみを形成することが明らかになった。さらに、3と4のラセミ体を混合したところ、リンカーのアミド結合の配列の違いにより、自己選択的にそれぞれの二重鎖のみを形成することが分かった。また、単結晶X線構造解析や2D NMR測定より、3、4は固体中及び溶液中でカルボキシル基とリンカー部位のアミド結合が分子間で水素結合を形成し、ユニークな二重鎖を形

成することが明らかになった。さらに、光学活性なアミドリンカーを有するアミジン二量体が相補的なカルボン酸二量体のアミド結合の配列及びキラリティを完璧に識別し、塩橋を介して二重らせんを形成することも見出した。

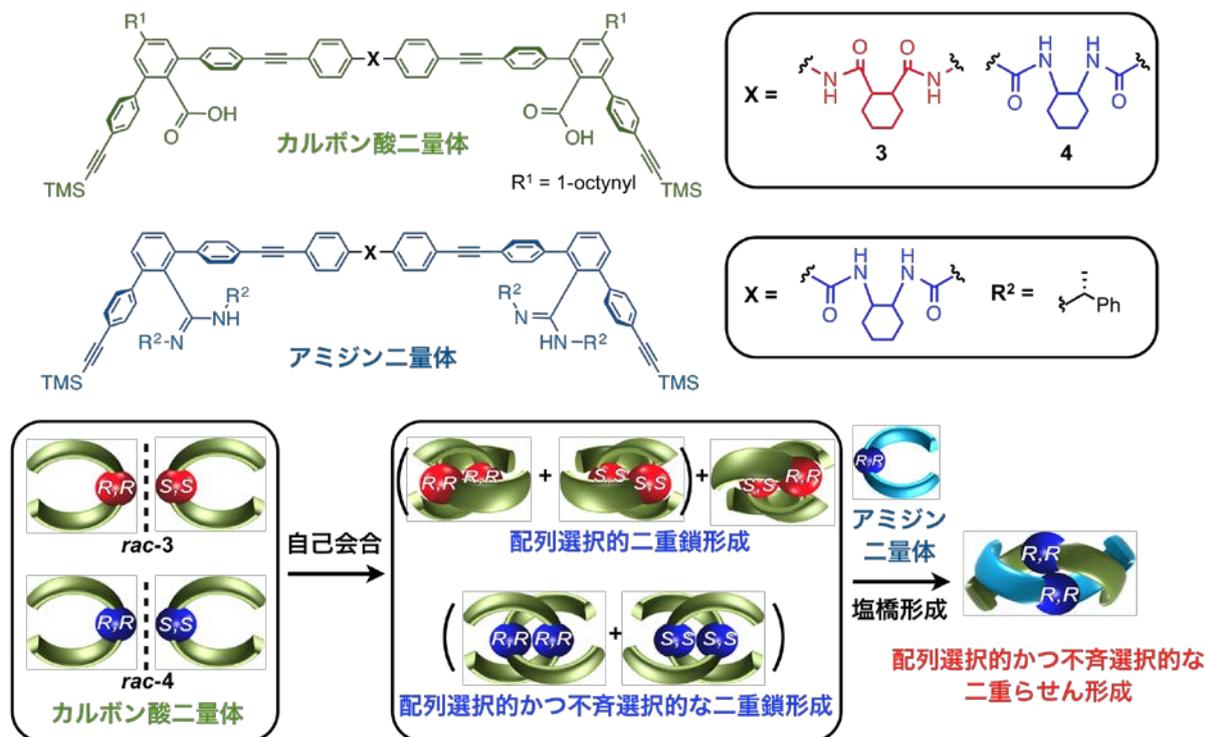


Figure 4. Schematic representation of chirality- and sequence-selective cascade self-sorting via specific double helix formations.