

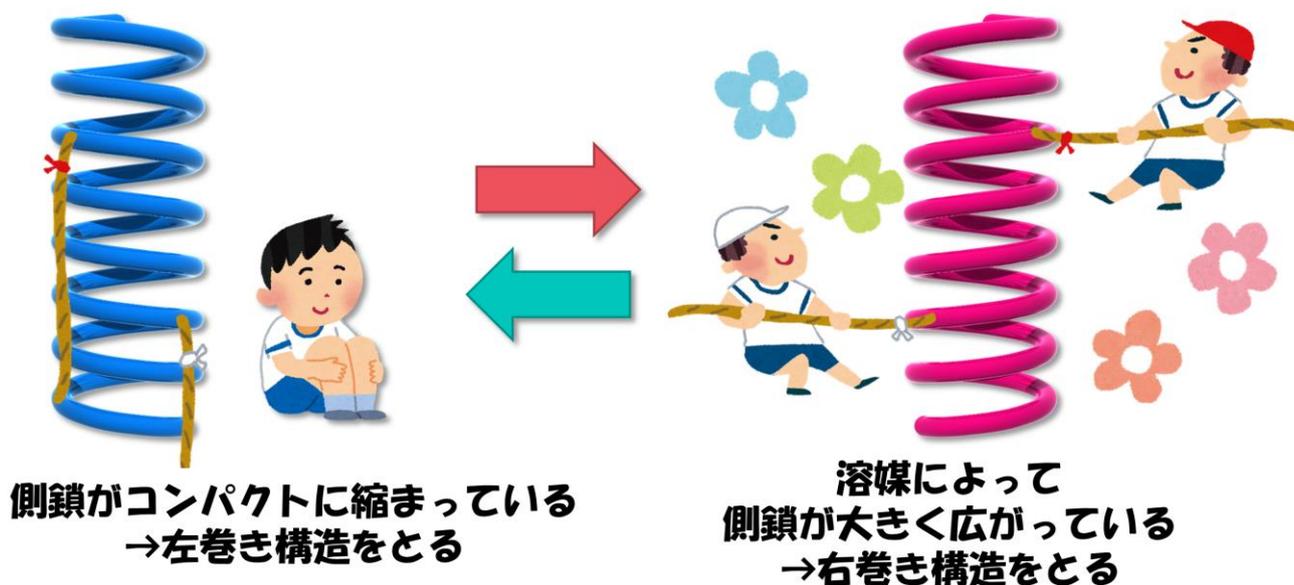
高分子のらせん構造を自在にあやつる

—溶媒が支配する右巻き／左巻き構造形成の仕組みを説明—

概要

京都大学 大学院工学研究科（長田 裕也 助教、杉野目 道紀 教授）と原子炉実験所（杉山 正明 教授）の共同研究チームは、東京大学（佐藤 宗太 特任准教授）およびフランス国 ラウエ・ランジュバン研究所との国際共同研究で、中性子小角散乱実験と計算科学的手法を組み合わせることで、高分子のらせん構造の右巻き、左巻き構造が溶媒によって自在に変化する現象の原理解明に成功しました。今回の成果では、高分子の側鎖が主鎖に沿ってコンパクトに縮まっている場合には左巻き構造をとり、溶媒と側鎖の相互作用によって大きく広がった場合には右巻き構造をとることを初めて明らかにしました。この原理を用いることで、高分子の左右らせん構造を、溶媒のような外部の環境によって自在にあやつることが可能となりました。本原理に基づいた不斉触媒を用いることで、光学活性医薬品等の革新的な製造プロセスに応用されることが期待されるとともに、円偏光スイッチング型液晶や刺激応答型円偏光発光材料等の新たな機能性材料の創出に繋がることが期待されます。

本研究成果は、2018年2月15日にアメリカ化学会誌「*Journal of the American Chemical Society*」オンライン版に公開されました。



1. 背景

夜空に浮かぶ天体や、さまざまな建築物、貝殻や植物のつるに至るまで、らせん構造は最も広く存在する規則構造です。さらに小さな領域に目をやると、生体内に存在する DNA やタンパク質といった生体高分子にもらせん構造は数多く存在し、遺伝情報の記録や複製、生体内での酵素反応など様々な機能を発現するために重要な役割を果たしています。一般にこれら生体高分子のらせん構造は、左巻きあるいは右巻きのどちらかに定まっています。たとえば、DNA の二重らせん構造や、タンパク質を構成する α ヘリックス構造は右巻き構造をとっており、右巻き左巻きが入れ替わることはほとんどありません。一方で合成繊維やプラスチックに代表される合成高分子では、溶解させる溶媒の種類によってらせん構造が右巻き／左巻きと反転する場合がありますことが明らかにされつつあります。しかし溶媒の種類によって、なぜらせん構造が反転するのかという原理については全く明らかになっておらず、新たな機能性材料開発に向けて大きな課題となっていました。

2. 研究手法・成果

今回の国際共同研究では、高分子のらせん反転の原理を解明するため、京都大学工学研究科のチームが開発した、世界で最も鋭敏にらせん反転を示すポリ（キノキサリン-2,3-ジイル）という高分子を対象として選びました。また、溶液中の 1 本 1 本の高分子の側鎖の構造を調べるため、中性子ビームを用いてその散乱パターンを測定する中性子小角散乱という手法をとることとしました。この手法では、測定データの精密な解析が重要であり、原子炉実験所の杉山教授らが優れた解析法を開発しています。さらに本研究の測定では、高輝度かつ高品質な中性子ビームが必要不可欠となるため、世界最高性能の中性子小角散乱装置 “D22” を擁するラウエ・ランジュバン研究所との共同研究を行いました。今回、各研究チームの持つ極めて高い技術を互いに組み合わせ、中性子ビームによる散乱パターンと計算科学的手法を組み合わせることで、溶液中での右巻き／左巻き構造を持つ合成らせん高分子の構造の推定に至りました。

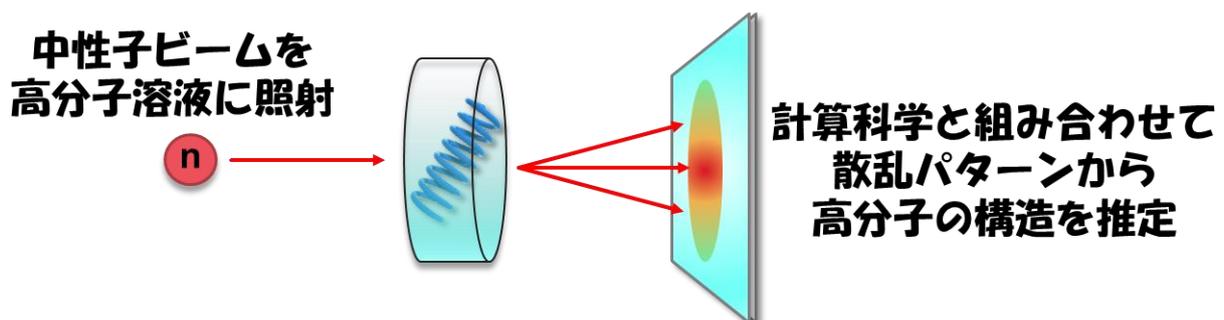
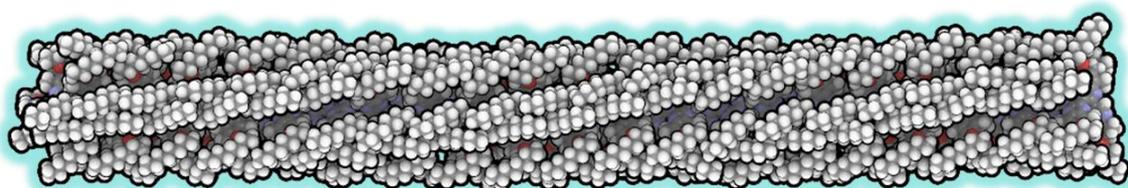
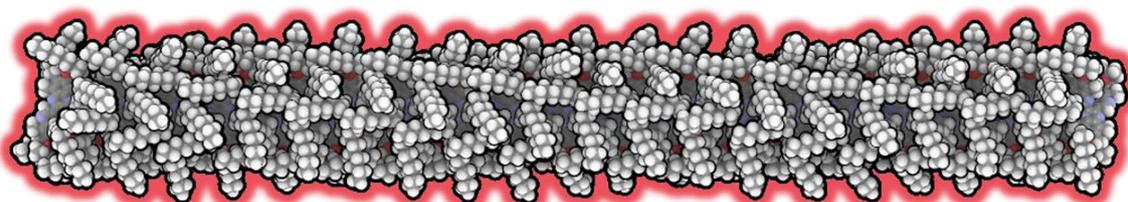


図1 中性子ビームを用いた溶液中の高分子の構造推定

解析の結果、溶液中で高分子が周囲との相互作用を持たないときには側鎖がコンパクトに縮まり左巻き構造をとることが分かりました。一方、適切な溶媒を用いることで側鎖が外側に引き出された場合には右巻き構造をとることが明らかになりました。この成果は中性子ビームを用いた小角散乱測定によって、合成らせん高分子の側鎖コンフォメーションを含めた詳細な構造を明らかにした初めての例であり、らせん反転の機構に溶媒と高分子の側鎖との相互作用が、深く関わっていることをはっきりと示した初めての結果です。



側鎖がコンパクトに縮まっている→左巻き構造をとる



溶媒によって側鎖が大きく広がっている→右巻き構造をとる

図2 右巻き／左巻きのらせん高分子の溶液中での構造

3. 波及効果、今後の予定

今回明らかにした溶媒による高分子の右巻き／左巻き構造形成の原理について、中性子ビームを用いた実験と計算科学的手法によって明らかにしました。このような「左右の切り替えが可能な材料」を今回解明した原理に基づいて設計することで、光学活性医薬品等の製造プロセスに革新をもたらす可能性があります。さらに本成果は、円偏光スイッチング型液晶材料や刺激応答型円偏光発光材料等の従来困難であった新材料の創出に直結しています。将来的に本研究を通じて、生体高分子の持つらせん構造の持つ意味を本質的に理解することで、新たな生体機能性材料の開発に繋がるものと期待しています。

4. 研究プロジェクトについて

本研究における中性子ビーム実験は、フランス国ラウエ・ランジュバン研究所において実施しました。また予備的な中性子ビーム実験を、大強度陽子加速器施設/物質・生命科学実験施設 (J-PARC/MLF) 中性子小角・広角散乱装置 (大観, BL15) において実施しました (2013B0136)。計算科学的手法による解析結果は、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用して得られたものです。本研究は、科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業 (CREST) 「新機能創出を目指した分子技術の構築」のほか、文部科学省 科学研究費助成事業「新学術創成研究」(生命分子システムにおける動的秩序形成と高次機能発現)、「基盤研究」の支援を受けました。また本研究を支える基礎的研究に対して、「新学術創成研究」(高難度物質変換反応の開発を指向した精密制御反応場の創出, 配位アシンメトリー: 非対称配位圏設計と異方集積化が拓く新物質科学) の支援を受けました。

5. 研究チームの詳細

- 京都大学 大学院工学研究科：長田 裕也 助教、杉野目 道紀 教授、西川 剛 博士 前期課程学生 (現 名古屋大学博士研究員)
- 京都大学 原子炉実験所：杉山 正明 教授、井上 倫太郎 准教授、佐藤 信浩 助教
- 東京大学 大学院理学系研究科・JST, ERATO：佐藤 宗太 特任准教授
- フランス国 ラウエ・ランジュバン研究所：Lionel Porcar 博士、Anne Martel 博士

6. 研究プロジェクトへの支援の詳細

- 科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 (CREST) 「新機能創出を目指した分子技術の構築」 JPMJCR14L1 (杉野目道紀)
- JSPS 科研費 基盤研究(C) JP16K05796, 新学術創成研究 JP15H00994 (長田裕也)
- JSPS 科研費 新学術創成研究 JP16H00766, 基盤研究(A) JP15H02042 (杉山正明)
- JSPS 科研費 新学術創成研究 JP25102007 (佐藤宗太)

<論文タイトルと著者>

タイトル : Elucidating the Solvent Effect on the Switch of the Helicity of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s:
A Conformational Analysis by Small-Angle Neutron Scattering

著者 : Yuuya Nagata, Tsuyoshi Nishikawa, Michinori Suginome, Sota Sato, Masaaki Sugiyama, Lionel Porcar, Anne Martel, Rintaro Inoue, and Nobuhiro Sato

掲載誌 : Journal of the American Chemical Society Doi : 10.1021/jacs.7b11626