高分子のらせん構造制御の新展開：一次元らせん分子のホスト-ゲスト化学

三治 敬信*
田中 正人

Control of Helical Folding of Macromolecules: Host-guest Chemistry of Helical Macromolecules

Takanobu Sanji* and Masato Tanaka

The helical structure is one of the most significant motifs in macromolecules. In nature, helical structures are often found in biomacromolecules, and they appear to play a critical role in biological phenomena such as molecular recognition and information storage, as exemplified by the double helices of DNA and the α -helix of proteins. Some synthetic polymers and oligomers also adopt a helical conformation. Recently, the design and synthesis of macromolecules with a helical structure has attracted a great deal of interest, in view of their relationship to life science, as well as of their potential applications in materials science. This review deals mainly with 1) foldamers, 2) foldamer as receptors, and 3) helical folding in the cavity of helical polymers. The foldamer is any oligomer that folds into a conformationally ordered state in solution, the structure of which is stabilized by a collection of noncovalent interactions between nonadjacent monomer units. Recently, a number of examples of foldamers such as oligo (aromatic amide) and oligo (*m*-phenylene-ethynylene) have been reported. The foldamers can be employed as receptors for small molecules and metal ions confined within the helical cavity. The helical folding of oligomers in the cavity of helical polymers is also described.

Key words: foldamer, helix, supramolecular, oligomer, polymer, chirality

はじめに

鎖状高分子がとりうる代表的な高次構造の1つにらせん構造がある。らせん構造には右巻きと左巻きがあり、左右どちらか一方巻きのみをらせん構造をとると、他に不斉な要素がなくても光学活性となる(図1)。

Fig. 1 Mirror image of helical polymer.

天然高分子ではらせん構造をとるものが数多く見られ、DNAやタンパク質およびデンプンなどの多糖類がその例である。これらはいずれも分子内あるいは分子間

の水素結合によって保持される安定ならせん構造を取り、分子認識や情報保存などの生理活性の発現などと大きく関わっている。さらに、これら天然高分子のらせん構造の解明は、生体内で繰り上げられる多くの機能を理解するうえで重要である。近年、らせん構造をとる分子、高分子が注目を集め、らせん高分子の合成法やらせん誘起の方法などの研究、また機能性材料としての研究例が増えている¹⁾。

現在までに合成されてきた代表的ならせん高分子は、そのらせん構造の特徴や性質によって、(1)溶液中でも安定ならせん高分子、(2)左巻きと右巻きのらせん反転が迅速に起こる動的な(ダイナミックな)らせん高分子の2つに分類される(図2)。

「安定ならせん高分子」には、ポリメタクリル酸トリフェニルメチル²⁾、ポリクロラル²⁾、ポリ(*t*-ブチルイソシアニド)³⁾などがある。これらはいずれも側鎖基に比較的高い置換基を有するため、コンホメーションが規制されている。従って、重合時に光学活性な開始剤などを用いることによって一方巻きのらせんが誘起され、溶液中でも安定ならせん構造をとる。例えば、キラルなイソシアニドの重合反応から一方巻きのらせん構造をとるオリゴマーをまず調製し、これを開始剤としてアキラルなイソシアニドの重合を行うと、開始

* 東京工業大学資源化学研究所

* Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology

Fig. 2 Examples of polymers with helical structure.

剤のらせん方向を保持したポリマーが生成する、らせん方向識別重合が進行する⁵⁾。

一方、「動的ならせん高分子」としてはポリイソシアナート 4、ポリアセチレン 5、ポリシラン 6⁶⁾などが挙げられる。この場合、先の安定ならせん高分子とは異なり、溶液中で高分子鎖は右巻きと左巻きのらせんが素早く反転し、左と右のらせん構造の等量混合物として存在している。しかし、光学活性な置換基の導入や光学活性な分子との相互作用により、ポリマーは一方向巻きのらせん構造をとる。

例えば、光学活性なアセチレンモノマーの遷移金属触媒による重合で得られるポリアセチレン誘導体は、主鎖が一方向巻きに片寄ったらせん構造を形成し、主鎖の共役二重結合に基づく吸収領域に CD 活性を示す⁷⁾。特に側鎖基にアミド結合部位を有するようなポリ(*N*-プルピルアミド)誘導体では、分子間での水素結合形成によってらせん構造が安定化される⁸⁾。また、少量の光学活性なモノマーをアキラルなモノマーと共重合させることにより、アキラルなモノマーがつながった部分も含めて高分子全体が一方向巻きのらせん構造へと変化する。ポリイソシアナートは、溶液中ではらせんの反転が極めて迅速に起き光学不活性であるが、小さな不斉因子の導入によってポリマー鎖のかなりの部分が一方向巻きに片寄った光学活性ポリマーを得ることができる。また光学活性なイソシアナートを重合すると、ポリマーが一方向のらせん構造をとり、得られたポリマーの旋光度はモノマーの示す旋光度に比べ非常に大きい値を示す⁹⁾。一方、イソシアナート類似のカルボジイミドの重合体、ポリグアニジンの場合も、キラルな重合開始剤や N 上に光学活性置換基を導入することにより、一方向巻きのらせん構造をとる¹⁰⁾。

また、相互作用を利用して光学活性な要因を与えると、動的ならせん高分子のらせんの反転が規制され、溶液中でも安定ならせん構造にすることができる。例えば、

八島らは側鎖にカルボン酸を有するポリフェニルアセチレン 7 を合成し、光学活性なアミンとの水素結合形成により高分子主鎖が一方向巻きのらせん構造をとり光学活性となることを報告した(図 3)¹¹⁾。さらに強酸を用いて光学活性アミンを取り除くと、動的ならせん高分子となり、らせん構造に由来する光学活性は瞬時になくなる。しかし興味深いことに、光学活性アミンをアキラルなアミンもしくはジアミンで置換すると、誘起されたらせん構造は記憶として長時間保持可能となる¹²⁾。

Fig. 3 Schematic illustration of helicity induction in poly(4-carboxyphenyl acetylene) derivative.

このように最近では、光学活性な置換基を高分子に導入することなく非共有結合的な弱い相互作用を介して、光学活性ならせん構造を誘起することができるようになってきた。この場合、原理的にはもとの高分子がらせん構造をとっている必要はなく、光学活性な化合物との相互作用によってはじめてらせん構造が誘起される。また誘起されるらせんの方向も制御可能である。

ポリマーあるいはオリゴマーがらせん構造をとった場合、その主鎖構造は一次元状の特異な空間(キャビティ)を形成する。本稿では、らせん高分子における新たな展開として、1) フォルダマーと呼ばれる動的ならせん構造を有するオリゴマー、また 2) フォルダマーのらせん構造によって形成されるらせん空間(キャビティ)への分子や金属などの取り込み、3) 多糖類などの一方向ならせん高

Fig. 4 Illustration of different types of foldamers.

Fig. 5 Possible intramolecular H-bond arrangements in β -peptides and chemical structures of designed β -peptides.

分子が形成するキラル空間への包接化によるらせん構造制御、について紹介する(図4)。これらシステムでは、らせん分子が一次元状のホストとして働き、キラル分子の光学的な情報の転写や増幅の点で、また、新しいらせん構造誘起として注目される。

1. フォルダマー

1.1 フォルダマーとは

二次あるいは高次構造を制御したポリマーを目指して、新しい構造ユニットを用いた“プログラム”された分子設計および合成が、最近になって数多く報告されるようになった。Gellman は、制御されたある特定のコンホメーション、すなわち、らせん構造に折れたたまれた(folding)コンホメーションをとる分子を“フォルダマー(foldamer)”と名付けた¹³⁾。特にフォルダマーは側鎖基の立体障害などによるコンホメーションが規制された静的ならせん構造をとる分子ではなく、動的ならせん構造を有し、主鎖構造および繰り返し構造が明確なオリゴマーに対して用いられる。フォルダマーの分子設計のうちで最も重要な点は、分子を構成するユニットをいかに選択し、らせんコンホメーションを制御するかである。

1.2 オリゴ(アミノ酸)系フォルダマー

もっとも単純なフォルダマーの例としてオリゴ(アミノ酸)があげられる(図5)。例えば、オリゴ(グルタミン酸ベンジル)8は、水素結合の形成位置の違いによって、それぞれ α -ヘリックスおよび3/10らせん構造をとる。また同様に β -ペプチドのオリゴマー9もらせん構造をとるが、この場合も水素結合形成の位置の違いによってらせんのピッチが異なる。これらのらせん形成を基本モデルとして、Gellman および Seebach らのグループに

よってフォルダマーが合成されている。例えば、Gellman らのグループでは、らせん構造の安定化を目的に、剛直なコンホメーションをとる *trans*-2-アミノシクロヘキサンカルボン酸あるいは *trans*-2-アミノシクロペンタンカルボン酸ユニットを導入した β -ペプチドオリゴマー10および11を合成し、そのらせん構造形成について検討している¹⁴⁾。実際に10は、結晶状態では3/10-らせん構造をとる。また溶液中での10の構造については、NMR等を用いて解析が行われており、14-らせん構造はほぼ保持されているものと考えられる。一方、11もX線構造解析により、結晶状態では12-らせん構造をとることが明らかにされており、また溶液中でもらせん構造が保持されていることがNMRによる解析から示されている。Seebach らのグループも β -ペプチド骨格のフォルダマー12について検討しており、12が有機溶媒中および水中でらせん構造を形成していることが明らかにされている^{15,16)}。これらの β -ペプチドのらせん構造の形成には、主鎖のコンホメーションの回転がある程度制限されることが重要であると思われる。

また最近、アキラルなオリゴペプチド13にキラルなカルボン酸14を添加するとN末端のアミノ基との水素

Fig. 6 Chemical structures of the oligopeptide and chiral carboxylic acid.

結合形成によって、ペプチド鎖に一方向巻きのらせん構造が誘起される例も報告されている(図6)¹⁷⁾。

1.3 オリゴ(芳香族アミド)系フォルダマー

Hamilton らは、アントラニル酸とピリジン-2,6-ジカルボン酸ユニットからなるオリゴマー 15 を合成し、これが水素結合形成によってらせん構造をとることを明らかにした(図7)¹⁸⁾。一方、Lehn らのグループもオリゴマー 16 が水素結合形成によってらせん構造を誘起することを報告している¹⁹⁾。オリゴマー 16 は、主鎖のピリジン環とアミド NH との水素結合によって繰り返しユニット間で 39° 程度のねじれが生じ、その結果、らせん構造が安定に形成される。また 16 は温度変化によって分子間での水素結合形成が起き、二重らせんと単一分子鎖との可逆的ならせん構造の平衡状態となる。ほぼ同様な繰り返しユニットを有するオリゴマー 17 および 18 のらせん形成は、溶液の pH によって大きく影響し、可逆的にらせん構造を形成することが、Lehn らおよび Huc らによってそれぞれ報告されている(図8)^{20,21)}。酸の添加によりオリゴ(アミド)のピリジン環がプロトン付加した場合、水素結合の様式が図8に示したように変化し、その結果、オリゴマーのらせんコンホメーションが大きく変化する。またこのコンホメーション変化は、プロトンの付加および脱離に伴って可逆的に変化する。特に末端に光学活性置換基を導入したオリゴマー 19 では、一方向のらせん構造が誘起され、この場合は CD スペクトルにおいてコットン効果が観測

Fig. 7 Chemical structures of aromatic polyamide foldamers.

Fig. 8 Anthranilamide motifs and derivative foldamers.

される。

芳香族アミドのオリゴマー 20 は、シアヌル酸誘導体 21 がゲスト分子となり水素結合形成によって、らせん構造が形成される(図9)²²⁾。一方、Huc らは、最近、ピリジン環アミドで形成される三量体の末端に、キノリン環ユニットを導入したオリゴマー 22 のらせん構造形成と分子の取り込みについて報告した(図10)^{23,24)}。この場合、22 がらせん構造をとる時、異なる繰り返しユニット環の導入により末端と中央部分でらせん半径が異なることになる。その結果、らせんが形成するキャビティ内に水分子がゲスト分子として取り込まれることを、NMR 測定およびX線構造解析によって観測している。これは分子カプセルとしての新しいアプローチを提供するものであり、Huc らはこれを“Molecular Apple Peels”と名付けた。

またN上に光学活性置換基を有するポリ(ベンズアミド)23 および 24 も、一方向巻きのらせん構造をとることが最近明らかになっている(図11)²⁵⁾。

らせん構造の安定化は、先に示した水素結合形成によるもの以外に、芳香族電子供与体-受容体ユニット間での静電的な相互作用による例も報告されている²⁶⁾。ジアルコキシナフタレン、およびナフタレンテトラカルボン酸ジイミドを構成ユニットとするオリゴマー 25 は、溶液中で可視域に電荷移動による吸収を示し、ひだ折り構造を形成する(図12)。

Fig. 9 Motifs, oligomers, and helical structures of cyanurate-binding oligo(diaminopyridine).

Fig. 11 Chemical structures of poly(*p*- or *m*-benzamide).

Fig. 12 Structure and schematic representation of a foldamer driven by donor-acceptor interaction.

Fig. 10 Molecular apple peels.

1.4 オリゴ(*m*-フェニレンエチニレン)系フォルダマー

1.4.1 オリゴ(*m*-フェニレンエチニレン)のらせん誘起

親水-疎水相互作用によるオリゴ(*m*-フェニレンエチニレン)誘導体 26 のらせん形成が, Moore らによって報告されている (図 13)²⁷⁾。ここで分子設計の上で重要なのは, フェニレン環ユニット間をメタ位でエチニレン鎖で連結させること, またフェニレン環上に親水性置換基としてオリゴ(エチレンオキシド)を導入している点である。これらオリゴマーのコンホメーションは, 通常はトランソイドおよびシソイドの平衡状態となり安定

ならせん構造を形成しない。しかし, 極性溶媒中では側鎖基のオリゴ(エチレンオキシド)基の溶媒和およびらせん形成の際にフェニル環がスタッキングすることによって, オリゴマーの主鎖が安定にらせん構造をとる。当然のことながら, らせん形成にはオリゴマーの分子鎖長も重要であり, 繰り返しユニット数で 8-10 程度以上が必要である²⁸⁾。また, オリゴ(エチレンオキシド)側鎖基に光学活性点を導入した 27 では, らせん構造が右あるいは左のどちらか一方に偏り, 光学活性となる²⁹⁾。

$$\begin{array}{c}
 \text{CO}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3 \\
 | \\
 \left[\text{C}_6\text{H}_4 \right]_6 \\
 | \\
 \text{---}\equiv\text{---} \\
 | \\
 \text{N=N} \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})(\text{RO}_2\text{C}) \\
 | \\
 \text{---}\equiv\text{---} \\
 | \\
 \left[\text{C}_6\text{H}_4 \right]_6 \\
 | \\
 \text{CO}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3
 \end{array}$$

$\text{R}^* = \text{---}\underset{\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{CH}}}\text{---}\text{O---CH}_2\text{CH}_2\text{O---CH}_2\text{CH}_2\text{O---CH}_2\text{CH}_2\text{O---}$

29

1.4.2 オリゴ(*m*-フェニレンエチニレン)をホスト分子とした分子の取り込み

また Moore らは、種々の分子鎖長のオリゴ(*m*-フェニレンエチニレン)²⁶と棒状のキラルなゲスト分子 **31**との錯形成挙動について、CD スペクトルを用いて検討している³²⁾。この場合も、**26**が形成するらせんキャビ

ティに 31 が取り込まれ、CD スペクトルにおいて誘起 CD が観測されるが、オリゴマーの分子鎖長が錯形成に大きく影響する。すなわち、ゲスト分子の分子長とホスト分子の形成するらせん長が一致する場合に最も錯形成定数が大きく、ゲスト分子の分子長よりらせん長が短くても長くても錯形成定数は小さい。さらに、Moore らはゲスト分子を鋳型として、末端の異なるイミン構造を有するオリゴ(*m*-フェニレンエチニレン)誘導体 32 と 33 との反応によって、オリゴマー 34 が形成されることが報告している(図 15)³³⁾。

また関連するらせん構造誘起の例として、ピリジン環をメタ位で連結したオリゴ(2,6-ピリジレンエチニレン) 35 と単糖類 36 などとの水素結合形成によるらせん構造誘起が報告されている(図 16)³⁴⁾。この場合も、錯形成によるらせん誘起はオリゴマーのユニット数に大きく依存する。また、ゲスト分子となる単糖類によって観測される誘起 CD の符号も反転し、誘起されるらせん方向も制御可能である。

Fig. 16 Structures of oligo(2,6-pyridylene ethynyl) and monosaccharide as guest molecules.

2. 金属配位によって応答するフォルダマー

2.1 金属イオン配位によって誘起されるらせん

金属イオンへの配位を駆動力とした分子のらせん構造形成に関する研究は多い³⁵⁾。ここでは比較的最近の例について紹介する。

ピリジン環とヒドラゾンユニットを繰り返し構成ユニットとするオリゴマー 37 は、金属イオンの添加によって、直鎖状かららせん構造へと大きくコンホメーション変化する(図 17)³⁶⁾。このコンホメーション変化はピリジン環およびヒドラゾンユニットの N 原子の金属

Fig. 17 Reversible folding/unfolding of foldamer upon metal chelating.

への配位によって誘起されるものである。より配位性の強い配位子であるトリス(2-アミノエチル)アミンを添加すると、オリゴマーから金属が解離し、らせんコンホメーションは直鎖状に変化する。このようなコンホメーション変化は可逆的に観測される。

また、らせん構造をとるピリミジンと 1,8-ナフチリジン環との繰り返しユニットからなるオリゴマー 38 は、アルカリ金属イオンの存在下では、スタッキングによってらせん構造が一次元状に組織化される(図 18)³⁷⁾。このような現象はタバコモザイクウイルスの自己集合過程を連想させるものであり興味深い。

Fig. 18 Supramolecular assemblies of self-organized helical molecular components.

一方、Moore らは、フェニレン環上にシアノ基を導入したオリゴ(*m*-フェニレンエチニレン)誘導体 39 の金属イオンとの錯形成に伴うらせん形成について、報告している(図 19)³⁸⁾。この場合のらせん形成は、金属との錯形成が、らせんコンホメーションの安定化に寄与している。

またオリゴ(*m*-フェニレンエチニレン)の末端にピリジン環を導入したオリゴマー 40 は、銀やバフジウムイオンなどの金属との配位によって擬似的に繰り返しユニット数が増加し、らせん構造を安定にとる(図 20)³⁹⁾。

Fig. 19 Oligo (*m*-phenylene ethynylene) foldamer by metal coordination.

Fig. 20 Supramolecular chelation based on foldamer.

Fig. 21 Foldamer based on anion templating.

らせん状超分子ポリマーの合成法として注目される。

2.2 アニオンの取り込みによって誘起されるらせん

らせん構造内部への金属イオンの取り込みに関しては

前述の例など報告は多いが、アニオンの取り込みに関する報告例は非常に少ない。しかし、最近、アニオンを取り込むことで誘起されるらせん構造体についても報告された(図 21)⁴⁰⁾。Chang らは、インドールユニットを基本ユニットとしたオリゴマー 41 を合成した。41 に塩化物(Cl^-)を添加すると、インドール環の 4 つの NH 基が水素結合性の相互作用によって、オリゴマーのらせん構造が誘起されその空孔内に Cl^- が取り込まれる。オリゴマーの鎖長や側鎖基を調節することにより、塩化物イオンチャンネルとしての展開が期待される。

3. らせん高分子との絡み合いによるらせん誘起

Leclerc らは、カチオン性の側鎖置換基を有するポリ(チオフェン)と DNA 分子鎖との静電的な相互作用によるらせん誘起を報告した(図 22)⁴¹⁾。緩衝水溶液中、ポリ(チオフェン)42 はランダム-コイル型のコンホメーションをとるが、この溶液にアニオン性のオリゴヌクレオチド 43 を加えると、錯形成する。さらにこの錯体溶液中にオリゴヌクレオチド 44 を加えると、CD スペクトルにおいてポリ(チオフェン)42 の吸収波長位置で Cotton 効果が観測される。この場合、ポリ(チオフェン)とオリゴヌクレオチド 43 と 44 とで三重らせん構造が形成され、その結果、ポリ(チオフェン)が一方向のらせん構造をとるものと予想されている。これは、らせん分子鎖との絡み合いによってらせん構造が誘起されている点で興味深い、この場合もらせん分子がゲスト分子として作用している例と考えることができる。

Fig. 22 Schematic description of the formation of polythiophene/single-stranded nucleic acid duplex and polythiophene/hybridized nucleic acid triplex forms.

4. キラルなキャビティ内への包接によるらせん構造誘起

分子が、疎水相互作用等によって取り込まれる包接化あるいはカプセル化はよく知られる現象であるが、直鎖状のゲスト分子が取り込まれたキャビティ内でどのよう

なコンホメーションをとるのか、これまでほとんど報告例はない。最近になって興味深い現象が明らかになってきている。

4.1 カプセル化によるらせん構造誘起

Rebek らは、筒型のカプセル型分子 45 と長鎖のアルカン 46 の包接錯体において、カプセルに取り込まれたアルカンが、光学活性ではないが、らせん構造をとっていることを NOE スペクトルから明らかにした(図 23)⁴²⁾。この場合、カプセルの内壁の π 電子とアルカンの C-H との CH/ π 相互作用が働き、束縛された空間内でアルカンはらせん構造をとる。

Fig. 23 Encapsulation induced helical folding of alkane.

4.2 一次元らせんホスト分子が形成するキラル空間への包接化によるらせん構造の誘起

多糖類は安定ならせん構造をとることが知られている(図 24)。例えば、 α -1,4-D-グルコビラノース単位からなる左巻きの一次元らせん高分子である。通常アミロースは 6/1 らせん構造をとり、そのらせん空孔内に様々な分子を取り込む。最も典型的な例としてヨウ素-デンプン反応が挙げられる。これはアミロースのらせん空孔内にヨウ素イオンが取り込まれ、アミロースの分子量に依存して赤色から青色まで呈色する現象である⁴³⁾。また、ブタノールやその他多くの有機化合物もアミロースと包接錯体を形成する⁴⁴⁾。ホスト分子としてアミロースが興味深いのは、アミロースのらせん内径がゲスト分子のサイズに合わせて変化する点である。一方、シゾフィラン 48 は β -1,3-グルコースからなる多糖類であり、右巻きのらせん構造をとる。シゾフィランは水中では右巻きの三重らせん構造をとるが、DMSO

Fig. 24 Motifs, helical structures, and oligomers for helical folding in helical channel.

などの極性溶媒中ではランダムコイル状の一分子鎖となる⁴⁵⁾。シゾフィランが形成するらせん空孔内にもアミロースと同様に疎水性が高く、様々な分子を取り込むことが可能であることが明らかになってきた⁴⁶⁾。

最近、これら多糖類が形成するらせんキャビティ内に取り込まれた直鎖状分子が一方のらせん構造を誘起することが、新海および筆者らの各研究グループによって明らかになった。

新海らは一次元ホストらせん分子としてシゾフィラン 48 を用い、ポリ(チオフェン)との超分子錯体の形成を行った⁴⁷⁾。この場合、ゲスト分子はカチオン性の置換基を有する水溶性のポリ(チオフェン) 49 である。49 の水溶液とシゾフィランの DMSO 溶液とを混合することで、超分子錯体を調製することができる。吸収スペクトルでは、超分子錯体が示す極大波長は水中での 49 の吸収極大波長よりも 50 nm ほど長波長シフトし、CD スペクトルでは吸収波長領域でコットン効果が観測される。これらの現象は、49 のみではコットン効果が観測されないことから、シゾフィラン 48 の形成するらせんキャビティ内に 49 が取り込まれ、その結果、隣接するチオフェン環が一方にねじれ、らせん構造を誘起するものと考えられる。

一方、筆者らのグループではゲスト分子としてオリゴシラン 50 を、またホスト分子として左巻きのらせん構造をとるアミロース 47 および右巻きのらせん構造をとるシゾフィラン 48 を用い、超分子錯体の形成を行った^{48,49)}。この超分子錯体は、水中でオリゴシラン 50 とアミロースあるいはシゾフィランを超音波照射後に数時

間攪拌することにより調製することができる。錯体の吸収スペクトルでは、水溶液中で 280 nm に 50 の吸収が観測され、また CD スペクトルではコットン効果が観測された。一方、シゾフィラン 48 を用いた場合も同様に錯体形成することが各種スペクトルより確認された。しかし、この場合は CD スペクトルで観測されるコットン効果の符号は、アミロース錯体の場合と全く反対であった。以上の事実は、これらのアミロースあるいはシゾフィランの多糖類が形成するらせん空孔内でオリゴシラン鎖が一方向のらせん構造を誘起していること、また、その誘起されるらせんの巻き方向はホスト分子である多糖類のらせん方向によって制御されることを示している。

またゲスト分子としてオリゴチオフェンを用いても、アミロースおよびシゾフィランとの超分子錯体の形成が可能であり、この場合もオリゴチオフェンが一方向にねじれて光学活性となり、またそのねじれ方向はホスト多糖類のらせん方向によって制御されることが明らかになっている^{50,51)}。従って、キラルならせん分子のラッピングによるらせん誘起は適用範囲の広い方法であると考えられる。

おわりに

以上、フォルダマーと呼ばれる動的ならせん構造を有するオリゴマーについて、またらせん構造を形成するオリゴマー、あるいはポリマーを一次元状のホスト分子として用いた最近の研究例について述べた。ホスト-ゲストシステムとしてらせん分子を見た場合、キラルなゲスト分子をキャビティ内に取り込むことによるホスト分子の(一方向)らせん誘起と、またキラルなホスト分子に取り込まれることでゲスト分子にらせんが誘起される場合とがあり、これらは相補的なシステムと考えることができる。またいずれの場合も、光学的な情報がホスト分子あるいはゲスト分子に転写されており、自然界における情報伝達のモデルシステムと見ることも可能である。最近ではらせん状分子が形成するキャビティ内での反応や⁵²⁾、らせん分子を用いた不斉反応についても報告されはじめている⁵³⁾。らせん高分子が形成する一次元状の特異なキャビティを新たなホスト空間ととらえることで、新しい展開が見えてくる。今後の発展に期待したい。

(2006 年 4 月 13 日受理)

文 献

- 1) 最近の総説として: (a) T. Nakano, Y. Okamoto, *Chem. Rev.*, **101**, 4013 (2001); (b) D. J. Hill, M. J. Mio, R. B. Prince, T. S. Hughes, J. S. Moore, *ibid.*, **101**, 3893 (2001); (c) M. M. Green, N. C. Peterson, T. Sato, A. Teramoto, R. Cook, S. Lifson, *Science*, **268**, 1860 (1995); (d) E. Yashima, K. Maeda, T. Nishimura, *Chem. Eur. J.*, **10**, 42 (2004)
- 2) Y. Okamoto, T. Nakano, *Chem. Rev.*, **94**, 349 (1994)

- 3) (a) O. Vogl, *Chemtech.*, **1986**, 698; (b) O. Vogl, H. C. Miller, W. H. Sharkey, *Macromolecules*, **5**, 658 (1972)
- 4) R. J. M. Nottle, *Chem. Soc. Rev.*, **23**, 11 (1994)
- 5) (a) F. Takei, K. Yanai, K. Onitsuka, S. Takahashi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1554 (1996); (b) F. Takei, K. Yanai, K. Onitsuka, S. Takahashi, *Chem. Eur. J.*, **6**, 983 (2000)
- 6) M. Fujiki, J. R. Koe, K. Terao, T. Sato, A. Teramoto, J. Watanabe, *Polym. J.*, **35**, 297 (2003)
- 7) (a) F. Ciardelli, S. Lanzillo, O. Pieroni, *Macromolecules*, **7**, 174 (1974); (b) J. S. Moore, C. B. Gorman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1704 (1991); (c) M. Yamaguchi, K. Omata, M. Hirama, *Chem. Lett.*, **1992**, 2261; (d) E. Yashima, S. Huang, Y. Okamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1811; (e) E. Yashima, S. Huang, T. Matsushima, Y. Okamoto, *Macromolecules*, **28**, 4184 (1995); (f) Y. Kishimoto, M. Itou, T. Miyatake, T. Ikariya, R. Noyori, *ibid.*, **28**, 6662 (1995)
- 8) (a) R. Nomura, J. Tabei, T. Masuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8430 (2001); (b) J. Tabei, R. Nomura, F. Sanda, T. Masuda, *Macromolecules*, **36**, 8603 (2003); (c) F. Sanda, K. Terada, T. Masuda, *ibid.*, **38**, 8149 (2005); (d) J. Tabei, M. Shiotsuki, T. Sato, F. Sanda, T. Masuda, *Chem. Eur. J.*, **11**, 3591 (2005)
- 9) M. M. Green, C. Andreola, B. Muñoz, M. P. Reidy, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4063 (1988)
- 10) (a) D. S. Schlitzer, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2196 (1998); (b) G. Tian, Y. Lu, B. M. Novak, *ibid.*, **126**, 4082 (2004); (c) H.-Z. Tang, P. D. Boyle, B. M. Novak, *ibid.*, **127**, 2136 (2005)
- 11) E. Yashima, K. Maeda, Y. Okamoto, *Nature*, **399**, 449 (1999)
- 12) 前田勝浩, 八島英次, 有合化, **60**, 878 (2002)
- 13) S. H. Gellman, *Acc. Chem. Res.*, **31**, 173 (1998)
- 14) D. H. Appel, L. A. Christianson, I. L. Karle, D. R. Powell, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 13071 (1996)
- 15) (a) D. Seebach, M. Overhand, F. N. M. Kühnle, B. Martinoni, L. Oberer, U. Hommel, H. Widmer, *Helv. Chim. Acta*, **79**, 913 (1996); (b) H.-M. Müller, D. Seebach, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 477 (1993)
- 16) A. Glättli, X. Daura, D. Seebach, W. F. Gunsteren, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12972 (2002)
- 17) (a) Y. Inai, Y. Ishida, K. Tagawa, A. Takasu, T. Hirabayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2466 (2002); (b) Y. Inai, K. Tagawa, A. Takasu, T. Hirabayashi, T. Oshikawa, M. Yamashita, *ibid.*, **122**, 11731 (2000)
- 18) Y. Hamuro, S. J. Gelb, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10587 (1997)
- 19) V. Berl, I. Huc, R. G. Khoury, M. J. Krische, J.-M. Lehn, *Nature*, **407**, 720 (2000)
- 20) C. Dolain, V. Maurizot, I. Huc, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2738 (2003)
- 21) E. Kolomiets, V. Berl, I. Odriozola, A.-M. Stadler, N. Kryritsas, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.*, **2003**, 2868
- 22) V. Berl, M. J. Krische, I. Huc, J.-M. Lehn, M. Schmutz, *Chem. Eur. J.*, **6**, 1938 (2000)
- 23) J. Garric, J.-M. Leger, I. Huc, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 1954 (2005)
- 24) 芳香族オリゴアミドのらせん形成に関する総説: I. Huc, *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 17
- 25) (a) K. Yamazaki, A. Yokozawa, T. Yokozawa, *Macromolecules*, **39**, 2432 (2006); (b) A. Tanatani, A. Yokoyama, I. Azumaya, Y. Takakura, C. Mitsui, M. Shiro, M. Uchiyama, A. Muranaka, N. Kobayashi, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8553 (2005)
- 26) R. S. Lokey, B. L. Iverson, *Nature*, **375**, 303 (1995)
- 27) J. C. Nelson, J. G. Saven, J. S. Moore, P. G. Wolynes, *Science*, **277**, 1793 (1997)
- 28) L. Brunsveld, R. B. Prince, E. W. Meijer, J. S. Moore, *Org. Lett.*, **2**, 1525 (2000)
- 29) (a) R. B. Prince, L. Brunsveld, E. W. Meijer, J. S. Moore,

- Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 228 (2000); (b) R. B. Prince, J. S. Moore, L. Brunsveld, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.*, **7**, 4150 (2001)
- 30) A. Khan, C. Kaiser, S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 1878 (2006)
- 31) R. B. Prince, S. A. Barnes, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2758 (2000)
- 32) A. Tanatani, M. J. Mio, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1792 (2001)
- 33) (a) K. Oh, K.-S. Jeong, J. S. Moore, *Nature*, **414**, 889 (2001); (b) D. Zhao, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9996 (2002); (c) T. Nishinaga, A. Tanatani, K. Oh, J. S. Moore, *ibid.*, **124**, 5934 (2002); (d) K. Oh, K.-S. Jeong, J. S. Moore, *J. Org. Chem.*, **68**, 8397 (2003)
- 34) M. Inouye, M. Waki, H. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2022 (2004)
- 35) E. C. Constable, *Tetrahedron*, **48**, 10013 (1992); (b) C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.*, **97**, 2005 (1997); (c) E. C. Constable, *Pure Appl. Chem.*, **68**, 253 (1996); (d) C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.*, **100**, 3553 (2000)
- 36) A.-M. Stadler, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.*, 2004, 2024
- 37) A. Petitjean, L. A. Cuccia, J.-M. Lehn, H. Nierengarten, M. Schmutz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 1195 (2002)
- 38) R. B. Prince, T. Okada, J. S. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 233 (1998)
- 39) M. T. Stone, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5928 (2005)
- 40) K.-J. Chang, B.-N. Kang, M.-H. Lee, K.-S. Jeong, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12214 (2005)
- 41) H.-A. Ho, M. Boissinot, M. G. Bergeron, G. Corbeil, K. Dore, D. Boudreau, M. Leclerc, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 1548 (2002)
- 42) (a) L. Trembleau, J. Rebek, Jr., *Science*, **301**, 1219 (2003); (b) A. Scarso, L. Trembleau, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 5499 (2003); (c) A. Scarso, L. Trembleau, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 13512 (2004)
- 43) W. Hinrichs, G. Büttner, M. Steifa, C. Betzel, V. Zabel, B. Pfannemüller, W. Saenger, *Science*, **235**, 205 (1987)
- 44) (a) G. Wulff S. Kubik, *Makromol. Chem.*, **193**, 1071 (1992); (b) Y. Yamashita K. Monobe, *J. Polym. Sci. A-2*, **9**, 1471 (1971); (c) Y. Yamashita, N. Hirai, *ibid.*, **4**, 161 (1966)
- 45) (a) T. Yanaki, T. Norisue, M. Fujita, *Macromolecules*, **13**, 1462 (1980); (b) T. M. McIntire, D. A. Brant, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6909 (1998)
- 46) K. Sakurai, K. Uezu, M. Numata, T. Hasegawa, C. Li, K. Kaneko, S. Shinkai, *Chem. Commun.*, 2005, 4383
- 47) C. Li, M. Numata, A.-H. Bae, K. Sakurai, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4548 (2005)
- 48) T. Sanji, N. Kato, M. Kato, M. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 7301 (2005)
- 49) S. Haraguchi, T. Hasegawa, M. Numata, M. Fujiki, K. Uezu, K. Sakurai, S. Shinkai, *Org. Lett.*, **7**, 5605 (2005)
- 50) T. Sanji, N. Kato, M. Tanaka, *Org. Lett.*, **8**, 235 (2006)
- 51) C. Li, M. Numata, T. Hasegawa, K. Sakurai, S. Shinkai, *Chem. Lett.*, **34**, 1354 (2005)
- 52) (a) J. M. Heemstra, J. S. Moore, *J. Org. Chem.*, **69**, 9234 (2004); (b) *idem*, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1648 (2004); (c) *idem*, *Org. Lett.*, **6**, 659 (2004)
- 53) (a) G. Roelfes, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 3230 (2005); (b) H. Onouchi, T. Miyagawa, A. Furuko, K. Maeda, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2960 (2005)

PROFILE

三治敬信 東京工業大学資源化学研究所・助手

〔経歴〕1995年東北大学大学院理学研究科博士課程修了, 1995-96年日本学術振興会特別研究員, 1996-99年東京理科大学総合研究所助手, 1999-2001年東京理科大学理工学部工業化学科助手を経て, 2002年より現職。〔専門〕典型元素化学, 高分子化学。〔連絡先〕e-mail: [redacted]

田中正人 東京工業大学資源化学研究所・教授

〔経歴〕1974年3月京都大学大学院工学研究科博士課程修了, 工業技術院および産業技術総合研究所・研究部長, ラボ長等を経て, 2001年10月より現職。この間, 1978-79年オタワ大学博士研究員, 1992-97年筑波大学教授(併任)。〔専門〕有機金属化学, 有機合成化学。〔連絡先〕e-mail: [redacted]