

地域イノベーション戦略支援プログラム（旧知的クラスター創成事業）
平成23年10月26日

地域イノベーション戦略支援プログラム グローバル型（第Ⅱ期） 成果 第22号
「攪拌によってキラル選択可能な水溶性ゲルの開発」

学校法人東京理科大学
学長 藤嶋 昭

国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学
学長 磯貝 彰

財団法人長野県テクノ財団
理事長 市川 浩一郎
(長野県全域知的クラスター本部長)

拝啓 貴社ますますご清栄のこととお喜び申し上げます。平素より格別なるお引き立てを賜り厚くお礼申しあげます。この度、地域イノベーション戦略支援プログラム グローバル型（第Ⅱ期）における第22号の研究成果として、「攪拌によってキラル選択可能な水溶性ゲルの開発」について、平成23年10月26日付けで発表いたします。ぜひ、御社報道媒体にてご紹介いただきますようお願い申し上げます。

敬具

※なお、内容解禁日は、以下のとおりお願い申し上げます。
平成23年10月26日（水）発表終了以降

パスツールの発見から 150 年ぶりの快挙
攪拌の方向と温度の変化だけで自在に何度も左右の分子を作り分け
色素分子とゲル状高分子を入れた水溶液で

～生命ホモキラリティーの謎解明へ
自然の仕組みに学ぶ次世代の円偏光吸収発光材料の研究開発にはずみ～

【概要】

地球上に生息する生命体はすべて右利きあるいは左利きの分子からできている。例えばタンパクをつくる素材のアミノ酸は左利き、DNA の元となる糖はすべて右利きである。一方フラスコ中の化学反応では左利きと右利きの分子（鏡像異性体）がそれぞれ等量できるにも関わらず、生命体は左右分子のどちらかしか利用していない。生命分子にはなぜ利き手があるのか？科学者の間では生命ホモキラリティーの謎と呼ばれ、19 世紀後半にルイ・パスツールが発見してから 150 年以上も続く未解決の問題とされている。

その謎の起源については諸説あり、新たに加わったのが、生命の海での攪拌説。生命が誕生したとみられる 35 億年前の地球は、月との距離は現在の半分ほどであったため、原始の海には激しい引力による潮の満ち干の差が大きく攪拌されており、その渦の中で左右どちらかに偏った有機分子ができ、生命が誕生したという説である。

東京理科大学（学長：藤嶋 昭）理工学部工業化学科 岡野久仁彦助教、山下俊准教授、奈良先端科学技術大学院大学（学長：磯貝 彰）物質創成科学研究科 高分子創成科学研究室博士課程 2 年の田口誠氏と藤木道也教授の共同研究チームは、赤色発光性レーザーに使う色素のローダミン B という物質を高分子のゲル中に少量溶かし込み、一定の方向に攪拌しながら加熱したり、冷やしたりするだけで、高効率のらせん状の特殊な偏光（円偏光）を発生させたうえ、攪拌の方向により左右どちらの円偏光も得ることに世界で初めて成功した。特別な化学反応試薬を一切使用せずに分子の左右を自在に発生する手法が実現することは、科学者の間では 21 世紀に残された解決すべき課題の一つとされていた。

共同研究チームは「水の惑星に誕生した生命ホモキラリティーの謎を解く鍵は、細胞構造を模した含水ゲル状構造にあるのではないかと？そして溶液の渦巻き方向だけで分子の左右性が自然発生するのではないかと？」との仮説に基づき研究を開始した。まず、左右構造の発生を分光的に可視化するために色素のローダミン B、細胞の構造に似た環境を作り出す材料として紙おむつにも使用される水溶性高分子ゲル化材を用いて検討した（図 1）。

含水ゲル状構造は、室温ではゲル状態（寒天のように柔らかいが半分固まった状態）にあるが、高温ではゾル状態（溶液のようにさらさらの状態）へ可逆的に変化することができる。そこで、縦横 1cm、高さ 3.5cm の角形石英セルの容器に水を 99%、高分子ゲル化剤を 1%の割合で入れたうえ、ローダミン B を極く微量入れた試料を調製した。そして温度を 80℃にして一旦ゾル状態にしたのち、攪拌子を毎分 1500 回転攪拌しながら左右どちらかの渦を発生させ、温度を下げながらゲル状態とした（図 2）。

詳細な円偏光吸収発光測定解析の結果、右または左の円偏光発光が発生し、その偏光状態は 1

年以上も安定に保持されていた (図 3)。円偏光発光の左右性は渦巻き方向だけで決定された。しかしながら温度を再び 80°C 以上になるとゾル状態になって円偏光状態が完全に消失した。さらに回転方向を逆にして冷却し、ゲル状態とすると今度は円偏光発光の符号が逆になって現れた。何度でも左右どちらかの不斉構造を発生させることができ、80°C に暖めて冷却すれば逆の方向にひねることができた。また、これらの方法だけで、分子の左右性を可逆的に何度でも発生、消失、反転することができた。常温と 80°C の間で行う簡便操作ながら円偏光度は最大 3% と非常に大きな値を与えた。

本成果は生命ホモキラリティーの起源を解き明かす鍵となるばかりか、有機溶媒は一切使わず水を溶媒にして温和な条件下、特殊な触媒や特殊環境下のもとで行う不斉化学反応であり、強力な磁場などを必要としないで、左右分子の作り分けを可能にする次世代の不斉合成の新概念、新技術である。このことから、種々の合成色素や天然色素（現在数千種類以上が市販または容易に入手が可能）と、紙おむつのような入手容易な高分子ゲル化剤を組み合わせることによって、室温と 100°C の範囲での加熱冷却のみで左右の円偏光特性を自在に付け加えることができ、また、溶媒は水のみを使用するため安全性、作業性に優れる。環境・エネルギー・資源にやさしい自然の仕組みに学ぶ 21 世紀のものづくりとして、完全円偏光度（±100%）を示す偏光機能素子材料の研究開発にはずみがつくことが期待される。

この研究成果は、総合化学速報誌としては最も権威ある *Angewandte Chemie International Edition* 電子版に掲載予定である。本論文は *Frontispiece piece* に選出され、論文全文の Web 公開に先立ち平成 23 年 9 月 28 日に概要が同誌 Web にて先行公開された。

【本プレスリリースに関するお問い合わせ先】

東京理科大学 理工学部 工業化学科

氏名 岡野 久仁彦 助教

Tel: 04-7124-1501 内線3679 Fax: 04-7124-9067

E-mail kokano@rs.noda.tus.ac.jp

奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 高分子創成科学研究室

氏名 藤木 道也 教授

TEL 0743-72-6040 FAX 0743-72-6049

E-mail fujikim@ms.naist.jp

【本プレスリリースの内容に関する参考人】

独立行政法人 産業技術総合研究所

ナノシステム研究部門

スマートマテリアルグループ長

吉田 勝 博士

【解説】

◎渦が生命分子に利き手を与えた

生命分子にはなぜ利き手があるのか？科学者の間で生命ホモキラリティーの謎と呼ばれる現象の起源は、遠く果てしない宇宙に存在する円偏光光源、左利きアミノ酸を含む隕石の落下、素粒子レベルの弱い非対称力(CP 対称性の破れ)、光速で飛び出す左回転する電子、地球の自転と遠心力の結果生じるコリオリ力（北半球は見かけ上反時計回りの運動に、南半球では時計回りの運動）、全くの偶然だとするものなど諸説がある。

しかし、少なくとも地球上の生命体は地球表面を広く覆いつくす水なしには生きられない。実際に、生命活動を担う細胞は、構成成分の70-90%が水であり、また、外力に応じて変形できる柔らかいゲル状の構造をしている。また、最初に生まれた生命体である細菌は、35億年前の海水中にあった有機分子を素材として誕生したと推測されている。このころの月と地球の距離は現在の半分ほどであったため、原始の海は激しい引力による潮の満ち干によって大きく攪拌されており、その中で生命が誕生したという説がある。このことは攪拌によって生じる渦が生命分子に利き手を与えたことを示唆する。

ところが、攪拌によって物理的なキラリティーを発現するサンプル溶液の報告は数例あるものの、その機能を発現する分子構造は複雑で限定されたものであった。また、この性質から形成されるキラルな場を他の分子に転写・保持した例はこれまでに報告されていない。攪拌によって生じるキラルな場を様々な分子に転写できれば、それにより生じる渦がホモキラリティーの起原の一つに加わる可能性がある。

◎攪拌による不斉を転写に成功

1860年ころルイ・パスツールは試薬や生物的影響なしに、磁場や太陽光などを使って左右の分子を作り分ける研究（今では絶対不斉合成と呼ばれる）を種々試みたものの成功例は報告されていない。一方、機械的攪拌によって生じる渦構造や溶液の回転方向によって、右利きあるいは左利きの分子を発生させる試みが1980年ころから行われてきた。

1980年米国の研究者たちは、地球の重力線に対して、反応管を毎分1万回転ほど高速回転発生させて発生させた時計回りの渦と反時計回りの渦を使って、どちらか一方を作り分けるテルペン類の不斉酸化反応速度を追跡した。その結果、時計回りの渦の方が反時計回りよりも不斉収率が2倍高いことを報告した(R. C. ダハティら, *Journal of the American Chemical Society*, 1980, Vol. 102, 381)。しかし、他の研究者が追試実験を行ったところ結果を再現できなかった。

1981年ハンガリーとロシアの研究者たちは、地球の自転によって生じる海流、低（高）気圧、渦などは北半球と南半球では巻き方向が反対であることを受け、アミノ酸の重合反応では反時計回りの攪拌の方が時計回りよりも1.5倍ほど早く進行することを報告した(K. L. コバックスら, *Origin of Life*, 1981, Vol. 11, 93)。1990年頃には奈良女子大学の研究者らが、太陽-地球を模した自転・公転機構を有する遠心装置を使って、右利きまたは左利きの分子を結晶化させる実験を試みたが利き手の結晶は得られなかった(市、小城, *生化学*, 2008, Vo. 80, 331)。

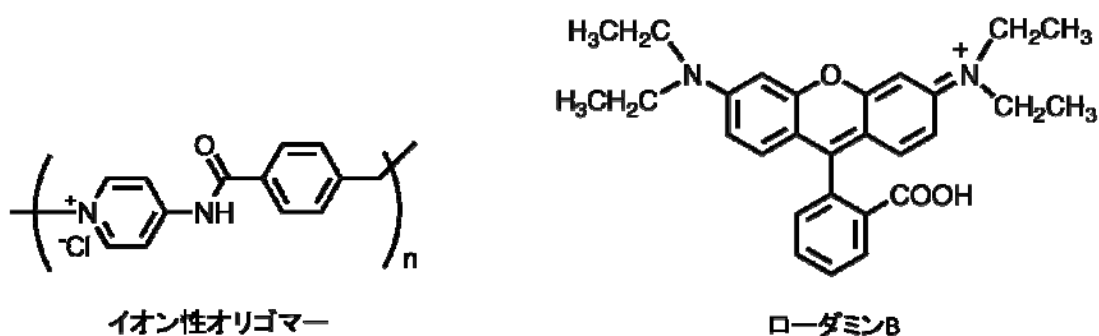
一方クロロフィルによく似たポルフィリンと呼ばれる水溶性の環状色素分子や線状 π 共役分子では世界で数グループが溶液の渦の方向（左右）だけで左手・右手のポルフィリンを発生させた例がいくつか報告されていたが、(時計回り・半時計回りの)攪拌を止めると光学活性が消失する

とされていた。

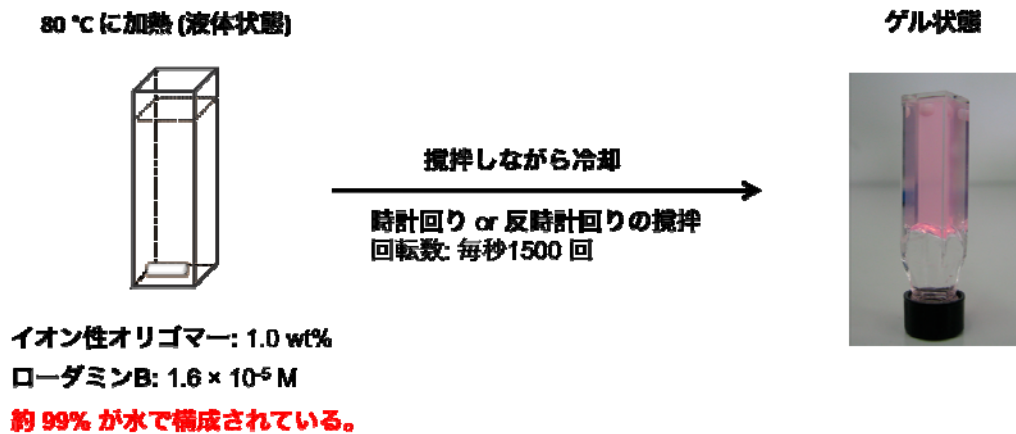
1993年東京工業大学の研究者らがポルフィリン誘導体を溶解させた水溶液を攪拌することによって光学活性の発生を最初に報告した(O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **1993**, Vol. 99, 4128)。2001年、スペイン・バルセロナ大学の研究者たちは、水溶性ポルフィリン分子が凝集体を形成する過程で右利きと左利きの構造がランダムに発生することを見だし、利き手構造が時計回りの渦か反時計回りの渦かによって制御できることを報告した(J. M. リボラ, *Science*, **2001**, Vol. 292, 2063)。2004年には東京大学の研究者らがポルフィリン誘導体をスピコートと呼ばれる方法で薄膜化した場合、回転方向によって右利きか左利きの構造に由来する光学活性の発現を報告した(山口、相田ら, *Angewandte Chemie International Edition*, **2004**, Vol. 43, 6350)。2007年には東京大学の研究者らは、(津田、相田ら, *Angewandte Chemie International Edition*, **2007**, Vol. 46, 8198)、オランダ・アイントホーフエン工科大学の研究者ら(M. ウォルフ、E. W.メイヤーら, *Angewandte Chemie International Edition*, **2007**, Vol. 46, 8203)によってポルフィリンやパイ共役分子でも凝集体を形成する過程で時計回りの渦か反時計回りの渦かによって光学活性信号の発生が報告されていた。攪拌を止め、渦の発生がなくなると、光学活性信号も直ちに消失したものの、これらに示された右利きまたは左利き分子を発生させるには特別に設計された分子が必要であり、その合成は煩雑であった。

このように、従来の研究では攪拌によって不斉を誘起するにとどまっていたが、本研究では攪拌によって不斉の場を形成し、発光特性を有するローダミン B の分子構造に転写することができた。このことは、本系を媒介することで、攪拌によって生じる渦と円偏光といった一見異なる物理的キラリティーが結びついたことを意味する。また、この原理を用いれば、他の機能分子にも不斉情報を付与することができるはずであり、既存の機能性分子に付加価値を与えることができる。不斉の素となるイオン性オリゴマーは、安価な市販の試薬から一段階で合成できるため、キラルテンプレート材料として広範な分野での工業的用途が見込まれる。

【図 1】 ゲルを構成する分子構造: 左が攪拌によってキラリティーを発現するイオン性オリゴマー、右が蛍光色素であるローダミン B



【図2】 サンプルゲルの調製方法



- ・ 液体状態から攪拌しながら室温まで冷却することで攪拌方向を反映した円偏光発光性を発現する。
- ・ ゲル中に記録された円偏光発光性は液体状態まで加熱することで消去できる。
- ・ 再び液体状態から攪拌しながら冷却ことで円偏光発光性を付与できる。

【図3】 調製したサンプルゲルが示す円偏光光学応答信号。a) 異なる角度からの円偏光発光性の測定、b) 時計回り(赤), 反時計回り(青), 攪拌しなかった場合(黒)の測定結果、c) 異なる角度からの円偏光発光性結果。いずれの測定面からも攪拌方向を反映した円偏光発光性を発現。

