

人工分子クランプ：超分子触媒を用いた新たな高分子合成 ～人工合成酵素は天然酵素を超えるのか？～

Artificial Molecular Clamp: A Novel Device for Synthetic Polymerases

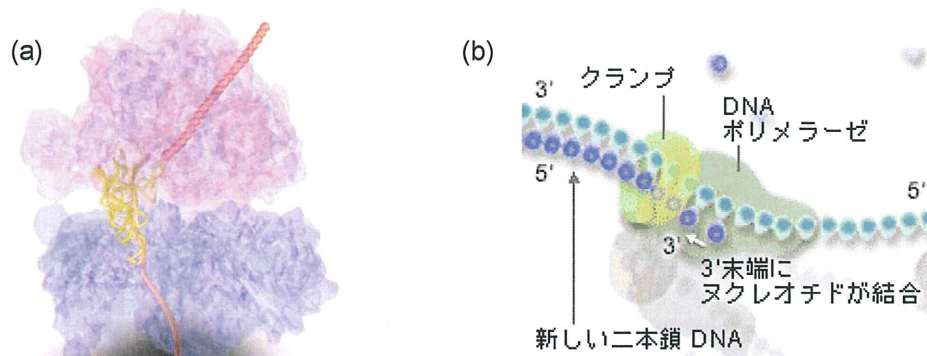
Yoshinori Takashima¹, Motofumi Osaki¹, Hiroyasu Yamaguchi¹, and Akira Harada

((阪大院理) ○高島 義徳、大崎 基史、山口 浩靖、原田 明) [1ESA09]

Tel: 06-6850-5445

大阪大学理学研究科の高島義徳助教、原田明教授らの研究グループは、生体系で見られる酵素の触媒構造を参考にして、人工系の高分子合成触媒に適用し、これまでに無い分子触媒の開発に成功した。この発見により、従来、低活性であると考えられてきた触媒はより高活性に、既に高活性な触媒も飛躍的に触媒効率の向上や自己修復性材料への利用が期待される。

現代の化学合成においては、多種多様な合成触媒が実用化されているが、より環境負荷が少なく、安全で消費エネルギーの少ない触媒が追い求められている。一方で生体触媒は温和な条件下で機能し、特殊な金属を用いること無く、精緻に設計された構造にてポリペプチドを生み出している。特に我々は生体内のタンパク質が合成される過程で合成されたひも状のポリペプチドをストローの穴のように構築された“経路”を通り抜けて放出するリボソームの機能(図1(a))やDNA鎖の複製課程で機能するDNAポリメラーゼとクランプの機能(図1(b))に注目した。一方で、実際に精密設計された分子触媒を構築するには極めて複雑な合成経路をたどる為、容易に構築することはできない。

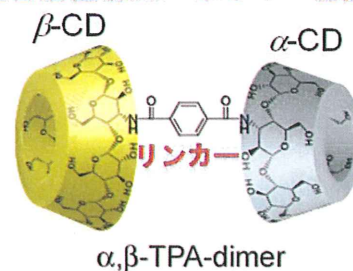


(a) リボソームによるペプチドの合成挙動

(b) DNAポリメラーゼとクランプによるDNA鎖の修復挙動

そこでブドウ糖が環状に繋がったシクロデキストリン(CD)という分子を“ひも状分子が通る道”を形成する分子として選択した。シクロデキストリンは酵素モデルとして広く研究が行われてきたが、高分子合成触媒として活躍したことは無かった。今回、高分子合成触媒に括り付け、生体分子で観察されるような高分子の合成挙動を人工系への適応に成功した。今回、我々が開発した分子触媒の構造を右記に示す。生成する高分子として、生分解性、生体適合性を示すポリエステルを選択した。

重合活性場CD ポリマー包接CD



活性場近傍にCDを配置・結合
→活性場近傍でポリマー鎖の包接・重合活性の向上?

注目すべき点はこの分子触媒は下記の特徴を有している。

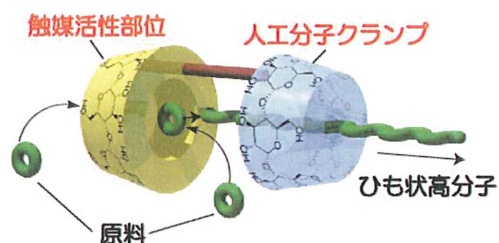
- 多糖分子から構築されており、金属触媒や助触媒などを必要としない。
- 高分子合成反応を行うには、有機溶媒などは必要としない。
- 低分子の環状エステルと今回の多糖触媒を加熱混合させるのみで、ポリエステルを得ることが可能。
- ドーナツ状多糖分子は食品、化粧品、医薬品にも使用されており、極めて安全。

通常、糖類を用いても、ポリエステルのプラスチック様の高分子を合成することは出来ない。多糖のドーナツ状分子一個だけ用いた場合には高分子は合成できるものの、ワックス状になり、プラスチック様の高分子を得ることは出来ない。しかし、高分子を合成するためのドーナツ状分子にさらにもう一つドーナツ状分子を修飾し、合成された“ひも状分子が通る道”を形成させたところ、飛躍的に高分子の生成が改善され、プラスチック様のポリエステルが得られた。この発見は触媒中心周辺をすっきりと空間を保持することで、速やかに高分子の原料（今回は環状エステルを使用）が触媒中心にアクセスすることが可能となり、また生成した高分子を速やかに引き離すことで触媒の反応活性の阻害を抑制したことが考えられる。まさに生体系で観察されるポリペプチド合成挙動と同様の高分子生成挙動が人工系においても観察された。

従来、高分子合成触媒の開発の焦点は触媒活性の向上はもとより、空気に対する安定性の向上、触媒活性中心周辺の空間制御に注目してきた。しかし、生成された分子がどのようなになっているのか？、生成物が触媒活性を低下させることは無いのか？、その改善方法はあるのか？、といった課題に対しては触媒設計が複雑になるため、有効な打開策が提案されていない。今回の発見から様々な合成反応においても生成分子の構造を制御することによって、従来注目されていなかった合成反応や既に実用化されている合成反応においても飛躍的に生成効率の向上が期待される。高分子合成においてはより長いひも状高分子の生成が期待され、一般性の高い発見と考えられる。

我々が開発したドーナツ状環状分子が二個繋がった触媒は空気中において安定であるにも関わらず、新たに高分子合成の原料分子（モノマー）と接触し、加熱するのみで、再びひも状高分子の生成を始める非常に興味深い性質を持っている。この性質を利用した応用用途として、**自己修復性材料**や**自己修復性塗料**を提案したい。例えば、原料分子（モノマー）をマイクロスケールサイズのカプセル内に閉じ込め、**超分子触媒**が組み込まれたプラスチックに練り込むとする。傷や破断面が入るとそのカプセルが割れ、超分子触媒に接触することにより破断面の修復が期待される。また原料を塗布するのみで超分子触媒と接触し、傷の修復も期待される。

<適応分野>超分子触媒による有機合成、高分子合成、担持触媒、触媒担持型自己修復性材料、触媒担持型自己修復性塗料



人工分子クランプを備えた超分子触媒



超分子触媒を含むプラスチックの応用用途