

Title	FORMATION OF FUNCTIONAL SUPRAMOLECULAR MATERIALS BASED ON STIMULI-RESPONSIVE MOLECULAR RECOGNITION
Author(s)	中畑, 雅樹
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52304
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (中 畑 雅 樹)

論文題名

FORMATION OF FUNCTIONAL SUPRAMOLECULAR MATERIALS BASED ON STIMULI-RESPONSIVE MOLECULAR RECOGNITION

(マクロスケールでの自己組織化と外部刺激制御を融合した新規機能性超分子材料の創製)

論文内容の要旨

【目的】生体内では分子同士が超分子的な相互作用（分子認識）によって寄り集まることで階層的に組織が形成され、それを通して生命活動に必要な機能が発現される。特にDNAやタンパク質を始めとする生体高分子では、その側鎖における多点での認識が重要な役割を果たしている。人工系では、分子認識の概念と高分子科学とを融合することで、生体系を模した、あるいは生体系では為し得ない機能を発現する材料の創製が期待される。

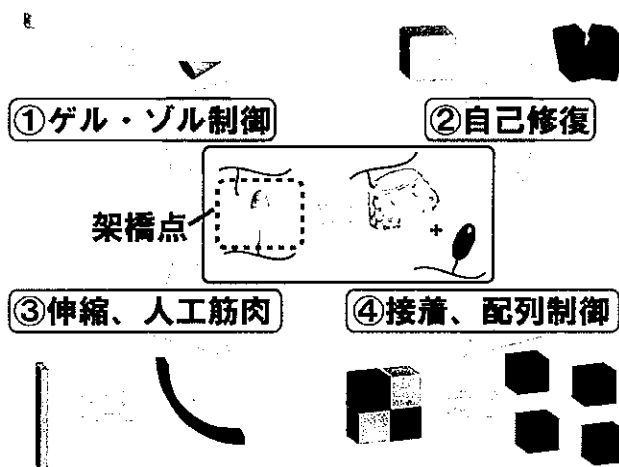
【方法】本論文では分子認識部位として、食品添加物としても広く用いられる環状オリゴ糖（シクロデキストリン (CD)）やオリゴヌクレオチド、核酸塩基等を用いた。CD は様々な疎水性のゲスト分子を認識してその空孔の中に取り込み、可逆的に複合体を形成する。CDに取り込まれるゲスト

分子としては、酸化還元という刺激に応答するフェロセン (Fc) という分子を選択した。CDと還元状態の Fc (電気的に中性な分子) はホスト-ゲスト相互作用により複合体を形成するが、Fc が酸化された状態 (一価のカチオン) では形成されないことがこれまでに分かっている。一方でDNAでは、相補的な核酸塩基同士の相互作用を介して二重らせん構造が形成される。これらの分子認識部位を様々な高分子の側鎖に修飾し、複合体の形成と解離を外部からの刺激によってスイッチすることで、材料全体として巨視的なスケールでどのような応答が観測されるかを研究した。

【結果】①CD を修飾した高分子と Fc を修飾した高分子とを水溶液中で混合すると、流動性が失われ固化（ゲル化）した。外部刺激によって流れない状態（ゲル）と流れる状態（ゾル）とをスイッチすることができた¹。②①のゲルは切断してもその傷を修復できる（自己修復）ことが分かり、自己修復を刺激によってオン・オフ制御することができた¹。③CD-Fc からなる可逆的な複合体による架橋点と安定で非可逆的な架橋点を同時に導入すると、酸化還元刺激に応答してバネのように伸縮するゲルを得ることができた²。④CD および Fc を別々に修飾したゲル同士は表面での相互作用により接着し、酸化還元刺激によって接着性を制御することができた³。さらに様々な分子認識を組み合わせることで、生体系のような配列が制御された組織化体の巨視的なスケールでの構築³や、核酸塩基対形成を介した接着システムの構築⁴にも成功した。

【考察】本論文では分子認識の科学と高分子科学との融合により、高分子側鎖での分子認識を介した超分子材料の設計指針を示した。構成要素は同じでも、材料の設計に応じて巨視的なスケールで多種多様な応答を観測することができた。このような超分子材料は、例えば異種物質間の接着、耐久性と自己修復性を兼ね備えたコーティング材料、生体分子のセンサー等、幅広い応用が期待される。

【参考文献】1. M. Nakahata, Y. Takashima, H. Yamaguchi, A. Harada, Redox-responsive self-healing materials formed from host-guest polymers. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 511. 2. M. Nakahata, Y. Takashima, A. Hashidzume, A. Harada, Redox - Generated Mechanical Motion of a Supramolecular Polymeric Actuator Based on Host-Guest Interactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5731. 3. M. Nakahata, Y. Takashima, A. Harada, Redox - Responsive Macroscopic Gel Assembly Based on Discrete Dual Interactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3617. 4. M. Nakahata, Y. Takashima, A. Hashidzume, A. Harada, Macroscopic Self-assembly Based on Complementary Interaction between Nucleobase Pairs. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2770.



論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (中 畑 雅 樹)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	(教授)	原田 明
	副 査	(教授)	井上 正志
	副 査	(教授)	山口 浩靖

論文審査の結果の要旨

生体内では分子同士が超分子的な相互作用（分子認識）によって寄り集まることで階層的に組織が形成され、それを通して生命活動に必須な機能が発現される。特に DNA やタンパク質を始めとする生体高分子では、その側鎖における多点での認識が重要な役割を果たしている。人工系では、分子認識の概念と高分子科学とを融合することで、生体系を模した、あるいは生体系では為し得ない機能を発現する材料の創製が期待される。

本論文では分子認識部位として、食品添加物としても広く用いられる環状オリゴ糖（シクロデキストリン (CD)）やオリゴヌクレオチド、核酸塩基等を用いた。CD は様々な疎水性のゲスト分子を認識してその空孔の中に取り込み、可逆的に複合体を形成する。CD に取り込まれるゲスト分子としては、酸化還元という刺激に応答するフェロセン (Fc) という分子を選択した。CD と還元状態の Fc (電気的に中性な分子) はホスト-ゲスト相互作用により複合体を形成するが、Fc が酸化された状態（一価のカチオン）では形成されないことがこれまでに分かっている。一方で DNA では、相補的な核酸塩基同士の相互作用を介して二重らせん構造が形成される。これらの分子認識部位を様々な高分子の側鎖に修飾し、複合体の形成と解離を外部からの刺激によってスイッチすることで、材料全体として巨視的なスケールでどのような応答が観測されるかを研究した。

① CD を修飾した高分子と Fc を修飾した高分子とを水溶液中で混合すると、流動性が失われ固化（ゲル化）した。外部刺激によって流れない状態（ゲル）と流れる状態（ゾル）とをスイッチすることができた。②①のゲルは切断してもその傷を修復できる（自己修復）ことが分かり、自己修復を刺激によってオン・オフ制御することができた。③ CD-Fc からなる可逆的な複合体による架橋点と安定で非可逆的な架橋点を同時に導入すると、酸化還元刺激に応答してバネのように伸縮するゲルを得ることができた。④ CD および Fc を別々に修飾したゲル同士は表面での相互作用により接着し、酸化還元刺激によって接着性を制御することができた。さらに様々な分子認識を組み合わせることで、生体系のような配列が制御された組織化体の巨視的なスケールでの構築や、核酸塩基対形成を介した接着システムの構築にも成功した。

本論文では分子認識の科学と高分子科学との融合により、高分子側鎖での分子認識を介した超分子材料の設計指針を示した。構成要素は同じでも、材料の設計に応じて巨視的なスケールで多種多様な応答を観測することができた。このような超分子材料は、例えば異種物質間の接着、耐久性と自己修復性を兼ね備えたコーティング材料、生体分子のセンサー等、幅広い応用が期待される。