

Title	MACROSCOPIC SELF-ASSEMBLY BY MOLECULAR RECOGNITION USING GEL MATRIXES CARRYING CYCLODEXTRINS AND AROMATIC RESIDUES
Author(s)	鄭, 永太
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/60091
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【54】

氏名	鄭 永 太 (Zheng Yongtai)
博士の専攻分野の名称	博士 (理学)
学位記番号	第 25835 号
学位授与年月日	平成 25 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科高分子科学専攻
学位論文名	MACROSCOPIC SELF-ASSEMBLY BY MOLECULAR RECOGNITION USING GEL MATRIXES CARRYING CYCLODEXTRINS AND AROMATIC RESIDUES (シクロデキストリンと芳香族化合物を修飾したゲルを用いた分子認識 による巨視的自己組織化)
論文審査委員	(主査) 教授 原田 明 (副査) 教授 青島 貞人 准教授 橋爪 章仁

論文内容の要旨

In this thesis, macroscopic self-assemblies depending on molecular recognition were achieved using polyacrylamide based gel modified with cyclodextrins (CDs) and aromatic moieties. Furthermore, functional assemblies responsive to external stimulus, i.e., temperature, pH, and chemical, were also realized.

In Chapter 2, we investigated the formation of gel assemblies of CD(x)-gels Np(y)-gels with various x and y . β CD(5)-gel interacted with both 1NpA(5)-gel and 2NpA(5)-gel to form alternating or checkered assemblies. Although the difference in the association constants (K) of β CD for the model polymers was small, the β CD(x)-gel successfully discriminated between 1NpA(y)-gel and 2NpA(y)-gel at the appropriate x and y . The stress at rupture increased with

increasing x and y , but tended to become saturated at higher x and y for both NpA(y)-gels. The dependencies of the stress at rupture on x and y were explained partly by the equilibrium for complexation of β CD moieties with 1NpA and 2NpA moieties.

In Chapter 3, the interactions of CD-gels with ArA-gels and ArE-gels were investigated. α CD-gel did not interact notably with the ArA-gels and ArE-gels in water. β CD-gel interacted with the ArA-gels and ArE-gels possessing smaller aromatic residues (i.e., Bz and Np residues) in water to form gel assemblies. γ CD-gel showed different tendencies of its interactions with the ArA-gels and with the ArE-gels; γ CD-gel interacted with the ArA-gels carrying larger aromatic residues (i.e., Ph and Py residues), while γ CD-gel formed stable gel assemblies only with NpE-gel among the ArE-gels examined. This is because γ CD residues in γ CD-gel included favorably dimeric aromatic residues in the ArA-gels and ArE-gels.

In Chapter 4, the interactions of BzA(x)-gel with α CD-gel, β CD-gel, and γ CD-gel were investigated at various temperatures to elucidate the effect of temperature on the formation of macroscopic assembly. The interaction of BzA(x)-gel with CD-gels was stronger at a lower temperature. BzA(15)-gel interacted only with β CD-gel at a higher temperature (\leq ca. 90 °C), with α CD-gel at a temperature \leq 15 °C, and with γ CD-gel at 5 °C to form gel assemblies. The formation of gel assemblies depending on temperature showed a good reversibility.

In Chapter 5, the effect of pH on the assembly formation for Dns-gel and β CD-gel was investigated. Dns-gel and β CD-gel assembled together at a pH \geq 4.0, but dissembled at a pH \leq 3.0. This pH-responsive gel assembly exhibited a good reversibility. The fluorescence study on model system of pAAm/Dns and β CD indicated that K values increased with increasing pH by deprotonation of dansyl moiety. The adhesion strengths for pairs of Dns-gel/ β CD-gel also increased as increasing pH, which was estimated by stress-strain measurements. Therefore, the assembly of Dns-gel and β CD-gel can be easily controlled by adjusting the pH of the aqueous solutions.

In Chapter 6, the chemical responsive assemblies of PyA-gel with α CD-gel, β CD-gel and γ CD-gel in a mixed solvent of water and DMSO were studied. Changing the composition of the mixed solvent switched the selectivity of PyA-gel because the fractions of the monomer and dimer of the PyA moieties on the gel surface depend on the mixed solvent composition. The monomer and dimer of the PyA moieties preferred β CD and γ CD moieties, respectively.

The macroscopic self-assembly has great potentials in materials science. Assemblies depending on molecular recognition allow ones to fabricate much more complicated and functional materials. The author expects that such material can be truly contributed to the human life in future.

論文審査の結果の要旨

本論文は、分子レベルでの選択的な相互作用を巨視的なレベルで実際に目に見える形で表現したことに意義がある。先に研究室では分子を取り込むことのできる分子（ホスト分子）であるシクロデキストリンを有するヒドロゲル（ゲストゲル）を作成し、そのゲルに対して、ホスト分子に取り込まれる分子（ゲスト分子）を含むヒドロゲル（ゲストゲル）を調整したところ、ホストゲルがゲストゲルとが選択的に接着することを見出している。本論文では、ゲスト分子として、芳香族分子を用い、選択性や刺激応答性を有するシステムを作り上げた。たとえば、ベンゼン環を有するゲストゲルを用いた場合、室温下（25度C）では β -シクロデキストリンのゲルとのみ結合して組織体を形成するが、15度Cに冷却すると、 α -シクロデキストリンのゲルとも結合するようになることを見出した。さらに温度を0度近くに下げると γ -シクロデキストリンのゲルとも結合することを見

出した。この現象は分子レベルでのシクロデキストリンとベンゼンとの相互作用と一致する。すなわち、分子レベルでの現象を巨視的な現象として示すことに成功した。

さらにゲスト分子としてナフタレンを用いた場合、シクロデキストリンのゲルはナフタレン環がゲルに結合した置換位置を厳密に認識することを見出した。すなわち、1-ナフタレンゲルは β -シクロデキストリンのゲルに接着しないが、2-ナフタレンゲルは β -シクロデキストリンのゲルに接着し、組織体を形成した。

さらにジメチルアミノナフタレンをゲスト分子として用いると、pHによりゲルの接着を制御できることを示した。すなわち、pH3以下ではゲスト分子はイオン化しホストゲルには取り込まれないが、pH4以上ではゲスト分子は中性になり、シクロデキストリンに取り込まれることにより、ホストゲルと接着し組織体を形成した。

さらにゲスト分子としてピレンを用いた場合、水中では γ -シクロデキストリンのゲルのみがゲストゲルと結合して組織体を形成したが、水とジメチルスルフォキシド（DMSO）との1:1の混合溶媒中では β -シクロデキストリンのゲルとのみ結合することをみだした。これは水中ではピレン分子は2量体を形成するために大きくなり、環が最も大きな γ -シクロデキストリンのゲルとのみ結合したが、水とDMSOの混合溶媒中ではピレン分子は単量体となり、 β -シクロデキストリンのゲルとのみ結合することを見出した。

これらの発見はいずれも分子レベルでの現象を世界に先駆けて巨視的な世界で実現したもので、Nature Commun.に掲載された。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。