

「プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出」
平成 20 年度採択研究代表者

原田 明

大阪大学大学院理学研究科・教授

自己組織化超分子ポリマーの動的機能化

1. 研究実施の概要

ホスト分子としてシクロデキストリン (CD) や抗体分子を、ゲスト分子として光や酸化還元応答性を有する分子を用いて、そのホスト-ゲスト相互作用を利用してさまざまな自己組織化超分子ポリマー構造体を作り、光などの外部刺激により、分子が分子の間を滑って動くシステムを構築する。本年度はロタキサン型超分子システムにおける伸縮制御超分子システムの設計・開発を重点的に行うとともに、超分子触媒、超分子センサーにおける構成ユニットの合成を行った。

2. 研究実施内容 (文中にある参照番号は 4.(1)に対応する)

1 伸縮超分子ポリマーの設計と構築

インターロック分子の1つであるロタキサンの特徴は環状分子が線状分子に沿って大きく動き得ることである。これまでにわれわれは環状分子としてシクロデキストリンを用いて様々な高分子鎖を如何にして並進運動するかについて検討してきた。その結果、シクロデキストリンの輪の運動は高分子鎖の構造や親水性、疎水性など、高分子鎖によって大きく異なることを明らかになった。例えば、シクロデキストリンの輪は親水性のポリエチレングリコールに沿っては NMR のタイムスケールより速く動くが、

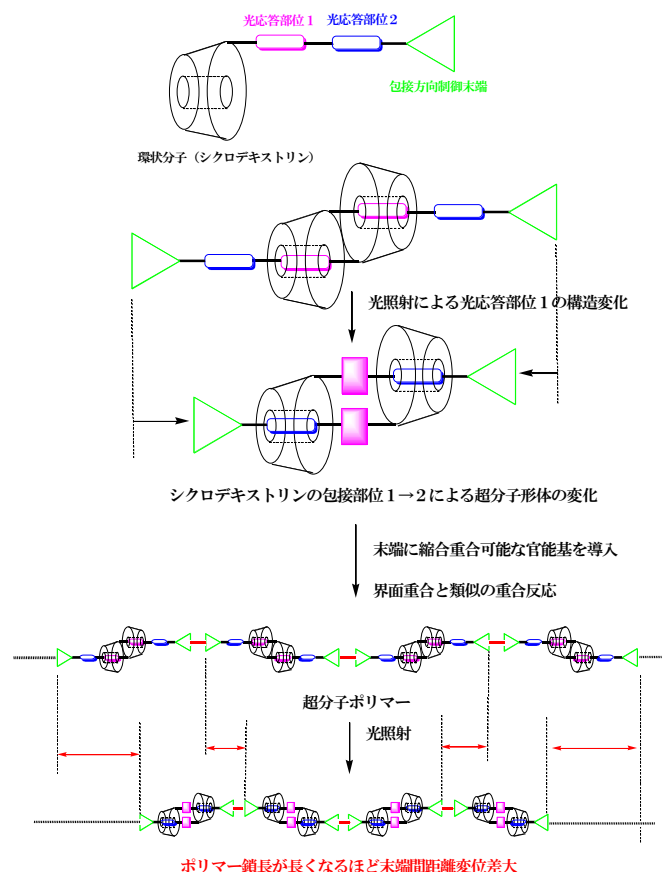


図 1. 伸縮性超分子ポリマーの分子設計と動作原理

ポリメチレン鎖に沿っては実時間で追跡できる速さで動いていることがわかった。また、われわれはシクロデキストリンの誘導体が、環状2量体や3量体を形成することを見いだした⁵。このような刺し違い方の2量体を部品として用いて、高分子主鎖に組み込んだり、高分子側鎖に組み込んだり、あるいは架橋剤として用いることにより、伸縮可能な高分子ゲルが得られると考え、図1のような高分子誘導体を設計し、合成を試みた。

1) 主鎖型伸縮ポリマー

シクロデキストリン-アゾベンゼン誘導体の環状2量体を含むビスアミンと酸塩化物との界面重縮合。

2) 側鎖型伸縮ポリマー

オリゴ(アルキルピリジニウム)を側鎖に有するポリビニルピリジンとシクロデキストリンを有するポリマーとが形成するゲルの調製。

3) 架橋型伸縮ポリマー

シクロデキストリン-アゾベンゼン誘導体の環状2量体を含む架橋剤とポリアクリル酸との反応によるゲルの調製。

上記のポリマーやゲルを調製した。今後、光や酸化還元により、伸縮するゲルを調製する。

2 超分子触媒の開発

先にわれわれはシクロデキストリンと環状エステル(ラクトン)を混合し、溶媒も触媒も加えずに過熱するだけで、開環重合が進行し、ポリエステルが生成することを報告した。また、生成したポリマーの末端にはシクロデキストリン1分子が結合していることがわかった。すなわち、モノマー(ラクトン)はシクロデキストリンの空洞内に取り込まれ、ポリマー鎖とシクロデキストリンの間に挿入されながら反応が進行していることがわかった。さらに精製したポリマーに新たなモノマーを加えても重合は進行しないが、ポリマー鎖にシクロデキストリンの輪がはまり

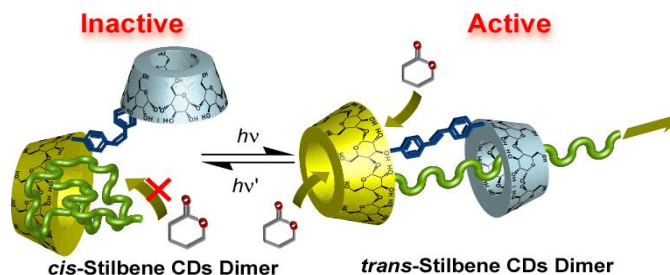


図2. シクロデキストリンによる環状エステルの開環重合。

こみ、ロタキサン構造を形成しているときのみ、重合が進行することがわかった^{3,6}。すなわち、シクロデキストリンは蛋白質の合成の際のシャペロンのような働きもしていることが明らかになった。

今回、シクロデキストリンの種々の2量体を合成し、そのラクトンに対する重合活性を検討したところ、 α -シクロデキストリン単独では重合活性を示さないが、 β -シクロデキストリンとの2量体になると、その重合活性は β -シクロデキストリン単独の場合より、著しく上昇することがわかった(図2)。これは重合反応自体は β -シクロデキストリン内でおこるが、精製したポリマー鎖が α -シクロデキストリンに取り込まれ、反応活性点が保護されると同時に、生成したポリマー鎖が次々と送り出されることにより、効率よく、重合反応が進行するためと思われる。まさにDNAポリメラーゼのクランプのような働きで、重合が進行すると思われる。そのため、生成したポリマーもさらに新たなモノマーの重

合を開始することができ、有効な重合触媒となることが明らかになった。

3 ロタキサン中での輪の進行方向の制御

先にわれわれはシクロデキストリンの輪はポリマー鎖を軸とするロタキサンの中で様々な動きを示すことを明らかにしてきた。例えば、ピリジニウム基を含むポリマーの場合、カチオン部分はシクロデキストリンの輪が通り抜ける際にエネルギー障壁となることを見いだしている。さらにピリジニウム基の様々な位置にメチル基を結合したところ、メチル基を複数つけるとシクロデキストリンは通り抜けることができず、メタやパラの位置にメチル基が結合した場合影響は見られないが、メチル基がオルトの位置に結合すると、シクロデキストリンの輪が通り抜ける速度は極端に遅くなる。詳細に検討したところ、ピリジニウム基がポリマー鎖の末端に結合した場合、オルト位にメチル基が結合すると、シクロデキストリンは広い口(2級水酸基側)からは入るが、狭い口(1級水酸基側)からは入らないことがわかった。さらにメチルピリジニウム基をポリマー主鎖に組み込んだ場合、シクロデキストリンの輪は広い口からメチルピリジニウム基を通り抜けるほうが狭い口から通り抜けるより数十倍の速いことがわかった。このように、シクロデキストリンが非対称系あることから、軸分子も非対称性により、その並進運動の方向性を制御することができることを明らかにした⁵。

4 超分子センサー

先にわれわれはシクロデキストリンを結合サイトとし、共役高分子鎖をシグナル変換素子とするセンサー⁵の開発を報告した。今回、結合サイトとして高い選択能を有する抗体(モノクローナル)²を用い、蛍光や表面プラズモン共鳴測定法などにより、センサー機能について検討した。

3. 研究実施体制

(1)原田グループ

①研究分担グループ長:原田 明(大阪大学、教授)

②研究項目

ホスト-ゲスト相互作用を利用した自己組織化超分子ポリマー構造体において光などの外部刺激により分子が分子の間を滑って動くシステムを構築するために、ロタキサン型の伸縮制御超分子システム的设计・開発を行った。また超分子触媒、超分子センサーにおける構成ユニットの合成を行った。

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

1. Miyawaki, A.; Kuad, P.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. Molecular Puzzle Ring: pseudo[1]Rotaxane from a Flexible Cyclodextrin Derivative *J. Am. Chem. Soc.* 2008, *130*(50), 17062–17069.
2. Yamaguchi, H.; Harada, A. Functionalized Antibodies as Biosensing Materials and Catalysts *Chem. Lett.* 2008, *37*(12), 1184-1189.

3. Osaki, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. Nanospheres with Polymerization Ability Coated by Polyrotaxane *J. Org. Chem.* 2009, *74*(5), 1858–1863.
4. Kitagishi, H.; Kakikura, Y.; Yamaguchi, H.; Oohora, K.; Harada, A.; Hayashi, T. Self-Assembly of One- and Two-Dimensional Hemoprotein Systems by Polymerization through Heme-Heme Pocket Interactions *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, *48*(7), 1271-1274.
5. Harada, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H. Cyclodextrin-Based Supramolecular Polymers *Chem. Soc. Rev.* 2009, *38*(4), 875 – 882.
6. Osaki, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. Switching of Polymerization Activity of Cinnamoyl- α -Cyclodextrin *Org. Biomol. Chem.* 2009, *7*(8), 1646 – 1651.
7. Sakamoto, K.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. Supramolecular Assemblies of Oligothiophene Derivatives Bearing β -Cyclodextrin. *Synthetic Metals* 2009, in press.

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数 : 0 件 (CREST 研究期間累積件数 : 0 件)