

「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

H24 年度 実績報告
----------------

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. 研究実施体制

(1) 「原田」グループ

① 研究代表者: 原田 明 (大阪大学大学院理学研究科、教授)

② 研究項目

1. ロタキサン型超分子システム
  - ・伸縮制御超分子システムの設計・開発
  - ・回転制御超分子システムの設計・開発
2. 超分子触媒システム
  - ・自己組織化触媒の開発
3. 超分子エネルギー変換システム
  - ・エネルギー変換素子の合成と超分子化
4. 超分子センサーシステム
  - ・高感度特異的センサーの開発
5. 分子認識に基づくマクロスケール材料構築
  - ・自己修復材料
  - ・機能性自己組織化材料

## § 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

ホスト分子としてシクロデキストリン (CD) を、ゲスト分子として蛍光分子や光応答性分子を用い、これらを高分子 (ここではヒドロゲル) に導入することにより、分子認識を介してマクロスケールで自己集合する材料が得られた。その自己集合を溶媒組成や温度によって制御できるシステムを開発した。さらに光照射により「動く」巨視的超分子システムを構築することに成功した。

### 1. 溶媒変化によるホストゲル (シクロデキストリンゲル、CD ゲル) とゲストゲル (ピレンを含むゲル、Py ゲル) との接着の制御

われわれは先にシクロデキストリン (CD) を有するゲルが、ゲスト分子を含むゲルと接着することを見出した。本年度はピレン (Py) をゲスト部分に用い、CD を含むゲルとの接着挙動を観察した。この CD ゲルと Py ゲルとの接着は溶媒の組成により大きく変化することを見出した<sup>1)</sup>。

ジメチルスルホキシド (DMSO) と水との混合溶媒中、Py ゲルと CD ゲルを振とうさせて Py ゲルと CD ゲルとの相互作用を調べた。DMSO/水混合溶媒の組成を DMSO の体積分率 ( $x_{\text{DMSO}} = (\text{DMSO の体積}) / (\text{DMSO の体積} + (\text{水の体積}))$ ) で表すとき、 $x_{\text{DMSO}} = 0$  (つまり水中) において、Py ゲルは環の最も大きな $\gamma$ -CD のゲルとのみ接着し、集合体を形成した。

$x_{\text{DMSO}} = 0.2$  の DMSO/水混合溶媒中では、Py ゲルは $\beta$ -CD ゲルと $\gamma$ -CD ゲルの両方と接着した。

$x_{\text{DMSO}} = 0.5$  では、Py ゲルは $\beta$ -CD ゲルとのみ接着した(図 1)。

混合溶媒中の DMSO 濃度の変化によって Py ゲルが接着するホストゲルを変換できることがわかった。水中では、Py が二量体を形成する。Py 二量体は $\gamma$ -CD と包接錯体を形成する。一方、Py 単量体と高い親和性を有する $\beta$ -CD は Py 二量体を包接できない

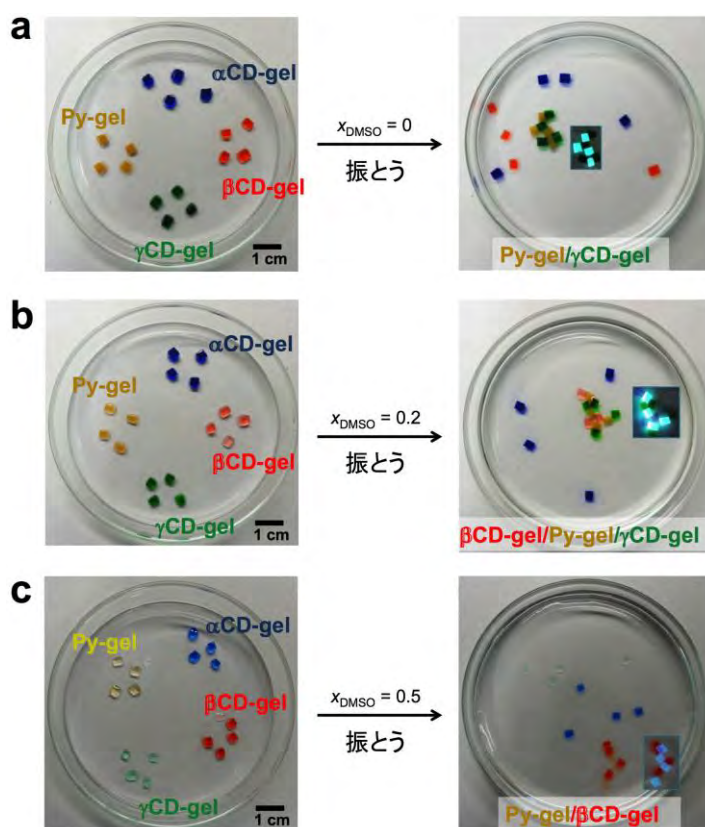


図 1. DMSO 混合溶媒中で Py ゲルと $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -各 CD ゲルを振とうさせたときの Py ゲルと CD ゲルの接着。

いために、 $x_{\text{DMSO}} = 0$  では Py ゲルが $\gamma$ -CD ゲルとのみ接着したと考えられる。DMSO をわずかに含む  $x_{\text{DMSO}} = 0.2$  では、Py 二量体と Py 単量体が共存するため、Py ゲルは $\beta$ -CD ゲルと $\gamma$ -CD ゲルの両方と相互作用して 3 種類全てのゲルが接着した。DMSO 濃度がさらに増加すると、Py ゲル中の Py がほとんど単量体として存在するために、 $\beta$ -CD ゲルとのみ接着した (図 2)。

ホストとゲストの相互作用 (分子認識) に基づいて巨視的な大きさのゲルが結合し、しかも分子レベルでの結合が周りの環境 (溶媒) に応じて巨視的な「もの」の選択的結合として反映された初めての例である<sup>1)</sup>。(Newton, 9月号に紹介記事有り)

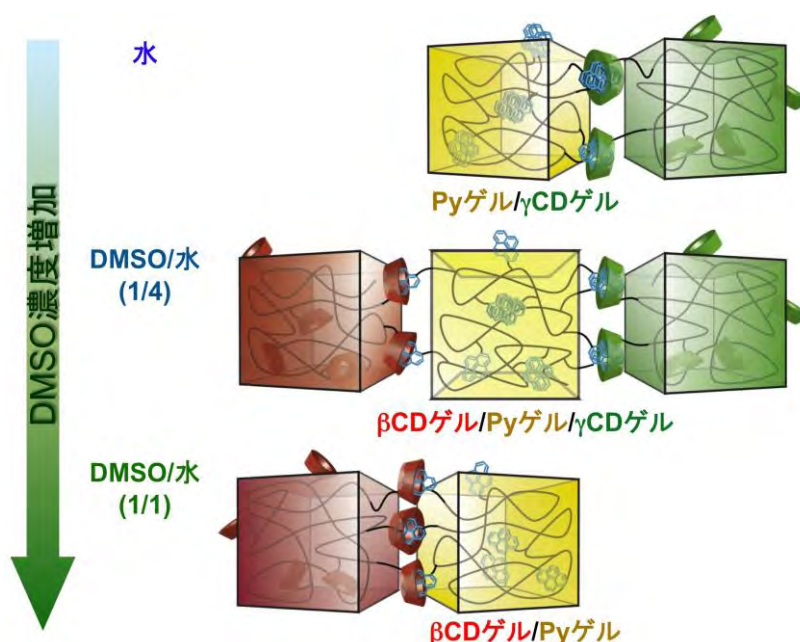


図 2. Py ゲルと CD ゲルとの巨視的集積体形成の DMSO 濃度依存性

## 2. 温度による巨視的集積体の制御

ベンジル (Bz) 残基を導入した Bz ゲルと様々な CD ゲルとの水中における巨視的集合を異なる温度によって調査した。23 ± 1 °C で、Bz ゲルは $\beta$ -CD ゲルとのみ接着した。温度を 15 ± 1 °C まで低下させると、Bz ゲルは $\alpha$ -CD ゲルと $\beta$ -CD ゲルの両方と集合体を形成した。温度をさらに低下させ、5 ± 1 °C になると、Bz ゲルは $\alpha$ -CD ゲル、 $\beta$ -CD ゲル、 $\gamma$ -CD ゲルと接着した (図 3)。このような集積体形成が可逆的に起こることがわかった。Bz ゲルの CD ゲルとの相互作用の強さは $\beta$ -CD ゲル >  $\alpha$ -CD ゲル >  $\gamma$ -CD ゲルの順に減少した。均一溶液中での Bz 基導入ポリアクリルアミドと $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -CD との会合挙動と同じ傾向があることがわかった<sup>2)</sup>。

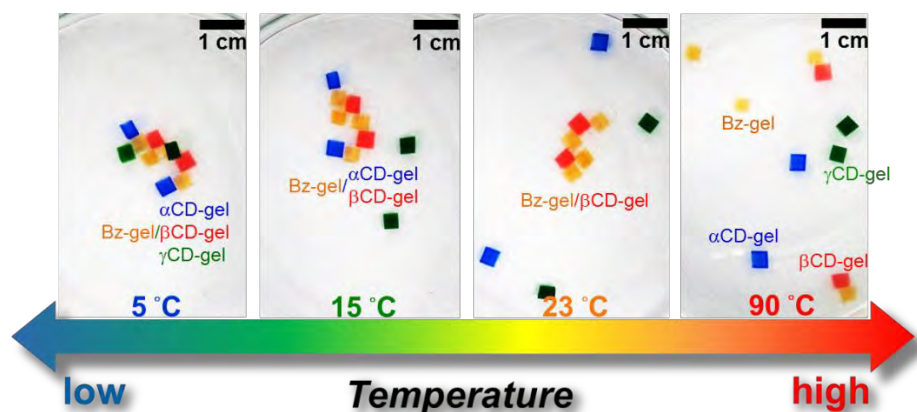


図 3. Bz ゲルと CD ゲルとの巨視的集合体形成の温度依存性

### 3. ホスト/アゾベンゼンゲスト含有ゲルにおける光応答性伸縮挙動

CD を含むポリマーとアゾベンゼンを含むポリマーを混合すると水中でゲルを形成した。このゲルに紫外光を照射すると、トランスのアゾベンゼンがシス型に変化し、CD 環から外れるためにゾルになることを見出した (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 7461)。そこで、CD を含むポリマーとアゾベンゼンを含むポリマーとを化学結合でゆるく結合すれば、ホスト-ゲスト相互作用により架橋されていたゲルに紫外光を照射して、アゾベンゼンが CD 環から外れても、化学結合によりゾルに変化することなく、ゲルの構造を保ったまま膨潤すると考えた。CD を含むモノマーとアゾベンゼンを含むモノマー、アクリルアミド、及びビスアクリルアミドを共重合させて得られたゲル (図 4) は紫外光を照射することにより伸長し、可視光を照射することにより収縮することがわかった (図 5) <sup>5)</sup>。

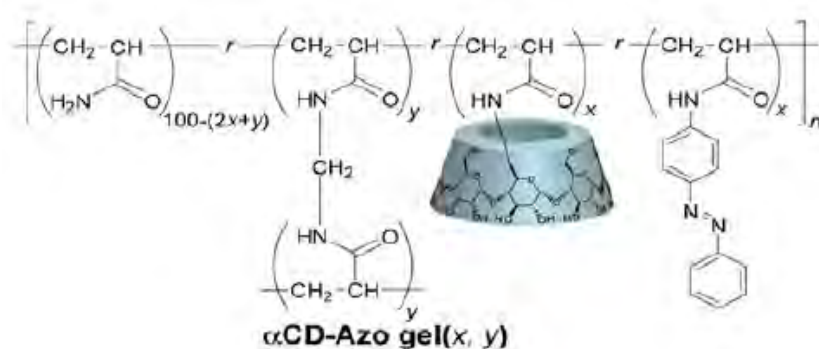


図 4. CD とアゾベンゼンの両者を導入したアクリルアミドゲル

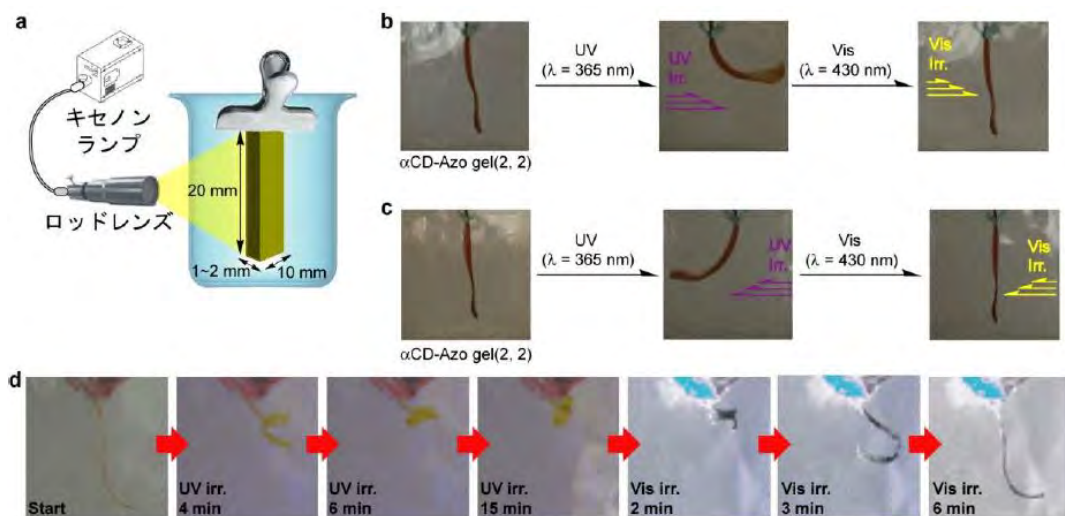


図5. a. 光刺激応答性伸縮ゲルアクチュエータの実験模式図。b. 平板状ゲルアクチュエータに対して、紫外光を紙面左より照射したときの屈曲挙動。続いて可視光を照射することで初期状態に回復。c. 平板状ゲルアクチュエータに対して、紫外光を紙面右より照射したときのゲルアクチュエータの屈曲挙動。続いて可視光を照射することで初期状態に回復。d. ひも状ゲルアクチュエータに対して紙面左より照射したときの巻き上げ挙動。続いて可視光を照射することで初期状態に回復。

#### 4. 配位結合を利用した材料接着

ホスト・ゲスト分子を導入したヒドロゲルのみならず、金属ポルフィリンとアミノ酸との配位結合でも巨視的に材料を集積することができた<sup>7)</sup>。鉄ポルフィリン (Fe-Por) と L-ヒスチジン (L-His) をそれぞれ導入したポリアクリルアミドゲルを合成した。Fe-Por ゲルと L-His ゲルをバッファー中で振とうすると、2種類のゲルが接着・集積した。Fe-Por ゲルと L-His ゲルの集積体に L-His の水溶液を添加すると個々のゲルに解離し、これらのゲルを洗浄すると再び2種ゲルが自己集積した。鉄が無いポルフィリン (2H-Por) のゲルは L-His ゲルと接着しなかった。鉄の代わりに亜鉛が配位した Zn-Por のゲルも合成し、Fe-Por、Zn-Por、L-His の3種ゲルを同時に振とうすると、L-His ゲルは Fe-Por ゲルとのみ特異的に集積体を形成した (図6)。



図6. Fe-Por ゲルと L-His ゲルとの特異的接着



### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### ●論文詳細情報

1. Zheng, Y.; Hashidzume, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. Switching of Macroscopic Molecular Recognition Selectivity Using a Mixed Solvent System, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 831. (DOI:10.1038/ncomms1841)
2. Zheng, Y.; Hashidzume, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. Temperature-Sensitive Macroscopic Assembly Based on Molecular Recognition, *ACS Macro Letters* **2012**, *1*, 1083-1085. (DOI:10.1021/mz300338d)
3. Hashidzume, A.; Zheng, Y.; Harada, A. Interaction of Cyclodextrins with Pyrene-Modified Polyacrylamide in a Mixed Solvent of Water and Dimethyl Sulfoxide as Studied by Steady-State Fluorescence, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1312–1317. (DOI:10.3762/bjoc.8.150)
4. Takashima, Y.; Yang, Y.; Otsubo, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A. Supramolecular Hydrogels Formed from Poly(viologen) Crosslinked with Cyclodextrin Dimers and Their Physical Properties, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1594-1600. (DOI:10.3762/bjoc.8.182)
5. Takashima, Y.; Hatanaka, S.; Otsubo, M.; Nakahata, M.; Kakuta, T.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.; Harada, A. Expansion–Contraction of Photoresponsive Artificial Muscle Regulated by Host–Guest Interactions, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1270. (DOI:10.1038/ncomms2280)
6. Matsumoto, T.; Yamaguchi, H.; Kamiyo, K.; Akiyoshi, M.; Matsunaga, T.; Harada, A. Development and Characterization of a Monoclonal Antibody against Triacetone Triperoxide, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, *86*, 198-202. (DOI:10.1246/bcsj.20120253)
7. Kobayashi, Y.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.; Harada, A. Reversible Self-Assembly of Gels through Metal-Ligand Interactions, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1243. (DOI: 10.1038/srep01243)
8. Hashidzume, A.; Zheng, Y.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. Macroscopic Self-Assembly Based on Molecular Recognition: Effect of Linkage between

Aromatics and the Polyacrylamide Gel Scaffold, Amide versus Ester, *Macromolecules* **2013**, *46*, 1939–1947. (DOI:10.1021/ma302344x)

9. Kakuta, T.; Takashima, Y.; Nakahata, M.; Otsubo, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A. Preorganized Hydrogel: Self-Healing Properties of Supramolecular Hydrogels Formed by Polymerization of Host-Guest-Monomers containing Cyclodextrins and Hydrophobic Guest Groups, *Adv. Mater.* **2013**, in press. (DOI: 10.1002/adma.201205321)
10. Nakahata, M.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Harada, A. Redox-Generated Mechanical Motion of Supramolecular Polymeric Actuator Based on Host-Guest Interactions, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, accepted. (DOI: 10.1002/anie.201300862)

### (3-2) 知財出願

- ① 平成 24 年度特許出願件数 (国内 1 件)
- ② CREST 研究期間累積件数 (国内 4 件)