

自己評価報告書

平成23年5月6日現在

機関番号：37401

研究種目：新学術領域研究

研究期間：2008～2012

課題番号：20111011

研究課題名（和文） 分子認識を駆使する高分子超構造体の創製と機能

研究課題名（英文） Development and functions of polymer-based supramolecular architectures on the bases of molecular recognition.

研究代表者 新海 征治 (SHINKAI SEIJI)

崇城大学・工学部・教授

研究者番号：20038045

研究分野：理工学系研究

科研費の分科・細目：ナノサイエンス

キーワード：多糖・分子認識・超構造・機能創製・機能性高分子

1. 研究計画の概要

アロステリズムの概念を導入した人工の架橋素子「分子クランプ」により、共役系高分子の規則的配列に成功している。このコンセプトを拡張して、新たな機能創発素子として Multi-point Interactive Allosteric Receptor (MIAR) を創製し、機能性高分子の配列とその集積体形状のプログラム化、および外的環境にตอบสนองして物理的形状や化学的特性を動的に変える機能性高分子集積体を開発する。また、 β -1,3-グルカン類はカーボンナノチューブ、導電性高分子などを巻き込み、一次元的な水溶性の合成高分子・天然物ハイブリッド機能材料を創出する。そこで、生体分子に対する結合モチーフを側鎖に導入した β -1,3-グルカン類と機能性高分子との一次元的複合体を調製し、生体分子を仲立ちとした機能性高分子の多元的集積に挑む。さらに生体分子の動的機能特性を活用して、機能性高分子集積体の動的機能創発を目指す。

2. 研究の進捗状況

(1) ピリジン導入ポルフィリンを、Pd を架橋金属として組織化することで、一次元的に伸張した超分子ポリマーを作成した。この一次元超分子は連結部の分子回転にもなっており、伸張・収縮が可能であるが、その伸張状態は C_{60} をゲストとした錯形成によって誘起されることが明らかとなった。この錯形成過程はゲスト濃度変化に対してシグモイド型の挙動を示したことより、アロステリズムが発現しており、閾値処理的に制御出来ることが明らかとなった。

(2) 共役系高分子を配位結合により配列・集積化する分子クランプを開発した。この分

子は、ポリアニリンを高い規則性を持って二次元的に配列し、結晶性の薄膜を形成出来ることが明らかになった。さらに、導電性の超分子薄膜へと展開することに成功した。

(3) カチオン性のポリフェニレンエチニレン (PPE) と SPG からなる一次元ナノワイヤー状複合体にアニオン性の発光性半導体量子ドット (QD) をコーティングすることによって、有機無機のナノハイブリッドを構築した。この素材は、テトラニトロフルオレンオン (TNF) の高感度センサとして機能する。

(4) ターピリジン基を数%導入した SPG によりカーボンナノチューブが包接された複合体に、ミオシンを連結することで、生体疑似環境下においてアクチンフィラメント上を複合体が移動できる人工のコンテナ輸送モデルを世界に先駆けて開発した。

(5) オリゴエチレングリコール導入 Cur (Cur-oeg) とカチオン性ポリチオフェン (PT1) の複合体 (PT1/Cur-oeg 複合体) が、水溶液中において、温度変化により色と蛍光の連続的な変化を示すことを明らかにした。この複合体から作成したフィルムは、蒸気環境によって色の変化を示した。PT1/Cur-oeg 複合体が柔軟ならせん構造を形成しており、外部刺激によって複合体構造の変化が起きることで、包接されているポリチオフェンの構造・機能の変化が起きることがわかった。

3. 現在までの達成度

② 研究の進捗としては当初の予定通り、順調に進展している。

創発化学の鍵となる、アロステリズムの概念を導入した超分子を活用して、閾値処理的に物性を動的に変化させることに成功した。さらに、分子クランプを用いた共役系高分子

の組織化においては、想定していた通り、二次元平面的に共役系高分子を配列させることに成功しただけでなく、導電性高分子膜としての機能を発現させることに成功した。

β -1,3-グルカン類の包接複合体が与える一次元モジュールは、異種材料（無機化合物や生体物質）の集積や動的特性の発現という機能性を付与与えることが明らかとなった。創発化学の最終的な目標の一つである階層的組織体構築と機能発現の基本となる重要な知見を得ることが出来た。

4. 今後の研究の推進方策

修飾 Cur とポリチオフェンの共らせん型複合体は、らせん構造が弛緩を誘起することで、ポリチオフェン由来の吸光・発光特性が連続的に変化することを明らかにした。そこでまず、このらせん構造変化に伴う蛍光変化を利用した分子認識を検討する。Cur-oeg を基本骨格として分子認識部位を導入した修飾 β -1,3-グルカンとポリチオフェンとの共らせん型複合体を調製し、センサ分子とする。高分子複合体特有のアロステリズムが発現することで、わずかな量の錯形成により構造変化と蛍光変化が劇的に誘起される、高感度な検出系を構築する。次に、37°C 程度の熱によりセンサ分子のらせん構造をあらかじめ適度に弛緩させた条件下で、アロステリックな共らせん構造の弛緩を誘起するゲストとの錯形成を検討し、よりわずかな量の錯形成が劇的な蛍光変化を誘起するシステムの構築を目指す。さらに、構造ゆらぎを与える刺激を熱から夾雑物に置き換えた系について検討する。熱によるゆらぎや、夾雑物との競争過程は生体内に見られる現象であることから、以上の検討から、生態系を模倣した新しい機能創発に関する有益な知見が得られるものと期待される。ゲスト/分子認識部位としては、金属イオン/EDTA 骨格、レクチン/対応する糖、DNA/核酸塩基などを活用する。夾雑物には、ゲスト分子の類縁体を活用する。

さらに、 β -1,3-グルカン誘導体と π 共役系高分子との一次元複合体の三次元ネットワークを構築する。一次元複合体間をゲスト分子によりを架橋することでネットワーク化することで、機能性高分子を規則的に集積した三次元集積体を創出し、異方的なエネルギー・電子移動の発現を目指す。

5. 代表的な研究成果

〔雑誌論文〕(計 11 件)

(1) L. T. N. Lien, T. Shiraki, S-i. Tamaru, S. Shinkai, et al, A pH-responsive carboxylic β -1,3-glucan polysaccharide for complexation with polymeric guests, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2011, in press.

(2) A. Dawn T. Shiraki, S. Shinkai, et al, Transcription of Chirality in the Organogel Systems Dictates the Enantiodifferentiating Photodimerization of Substituted Anthracene, *Chemistry-A European Journal*, Vol. 16(12), 3676-3689 (2010).

(3) Y. Tsuchiya, T. Shiraki, S. Shinkai, et al, A Polysaccharide-Based Container Transportation System Powered by Molecular Motors, *Angewandte Chemie-International Edition*, Vol. 49(4), 724-727 (2010).

(4) H. Tanaka, S. Shinkai, et al, Network of Tris(porphyrinato)cerium(III) Arranged on the Herringbone Structure of an Au(111) Surface, *Langmuir*, vol. 26 (1), 210-214 (2010).

(5) T. Shiraki, S. Shinkai, et al, Quantum Dots Arrangement and Energy Transfer Control via Charge-Transfer Complex Achieved on Poly(Phenylene Ethynylene)/Schizophyllan Nanowires, *Chemistry An Asian Journal*, Vol. 4, No. 9, 1434-1441 (2009).

〔学会発表〕(計 22 件)

(1) 田丸俊一, 自己組織化を基盤とする動的機能材料開発, 高分子九州支部フォーラム, (2011).

(2) S. Shinkai, Dynamic Polymer-Polymer Recognition Systems Inspired by Novel Helix-Forming Polysaccharides, *International Symposium on Advances of Supramolecular and NanoBio Chemistry*, (2010).

(3) 新海征治, 多点認識から構築される分子システム群, 分子情報生命科学シンポジウム, (2009).

(4) 新海征治, 高分子 vs. 超分子-Bio-inspired 系における機能設計-, 高分子学会講演会「機能性高分子のデザイン」, (2009).

(5) S. Shinkai, S. Haraguchi, Y. Tsuchiya and T. Shiraki, New Functional Polymer Composites Created from Helix-Forming Polysaccharides The 4th Joint International Symposium on Macrocyclic & Supramolecular Chemistry, Maastricht, Netherlands (2009).

〔その他〕

<http://www.nano.sojou.ac.jp/laboratory/newlab/index.html>

<http://www-souhatsu.sanken.osaka-u.ac.jp/>