

## Press Release

研究成果



報道解禁あり

月 日

本研究成果は、英科学誌「Nature Communications」から下記報道解禁が設定されています。

テレビ・ラジオ・インターネット解禁： 日本時間 8月7日(木)18:00

新聞解禁： 日本時間 8月8日(金)朝刊

平成26年8月5日

# 狙った表面にピタッ！ 世界初！イオンに応答して接着能を示すゲルを開発

## ❖ 概要

大阪大学 大学院理学研究科 原田 明 特別教授らは、**特定のイオン<sup>※1</sup> に応答して、分子認識に基づく選択的な接着能を発現する機能性ゲル**を開発しました（図1）。**本研究成果は、モノとモノの結合を精密にコントロールする新たな手法として、ソフトロボティクスやバイオマテリアルなど、様々な分野での応用が期待されます。**

既存の接着性材料の多くは、様々な表面に対して、接触した瞬間に接着力を示します。望まない接着を防ぐには、特定の条件下でのみ、狙った対象と作用することが求められます。今回開発された**高分子ヒドロゲル（CD-bpy gel）<sup>※2</sup>**は、分子認識能を持つ環状多糖である**シクロデキストリン（CD）<sup>※3</sup>**と、金属イオンと反応する**ピピリジル（bpy）<sup>※4</sup>**とが共に組み込まれています。このCD-bpy gelは、**CDの分子認識に基づく表面選択的な接着能を、金属イオンに応答して発現**します。さらに、**イオンの種類に応じて接着特性をコントロール**することができます。**本研究は、ホスト-ゲスト相互作用<sup>※5</sup>による化学選択的な接着を、金属イオンという別の独立した化学刺激によって制御した世界で初めての成果です。**

本研究は JST 戦略的創造推進事業（CREST）の一環として行われました。また、本研究の成果は、ロンドン時間8月7日に英科学誌「Nature Communications(ネイチャー・コミュニケーションズ)」オンライン速報版で公開されます。

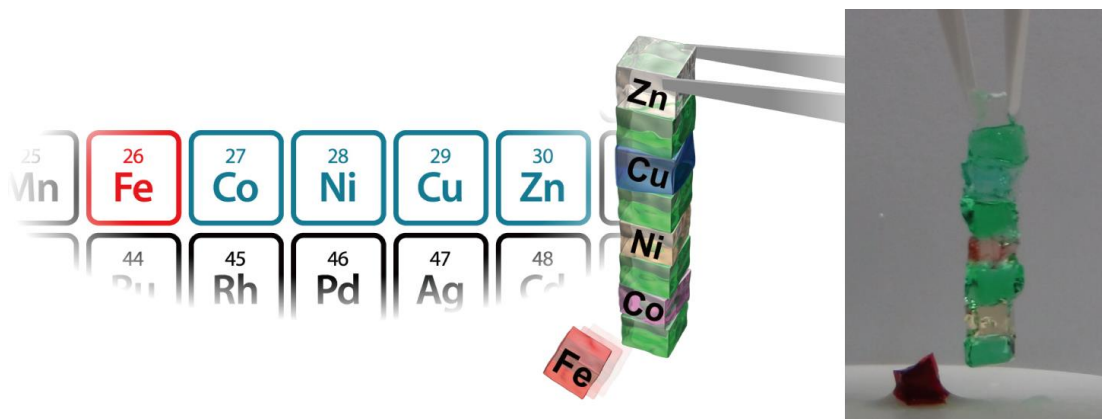


図1：金属イオンに応答して接着能を発現するゲル

## ❖ 研究の背景

モノとモノの接着は、産業から日常生活に至るまで、社会で重要な役割を果たしています。しかし、接着には様々な相互作用が関わるため、**それらを分子レベルで化学的に理解して制御することは挑戦的な課題**です。我々は近年、環状多糖であるシクロデキストリン（CD）を用いて、分子認識に基づく接着能を示すゲル（CD gel）を報告しました [文献1]。このCD gelは、CDの環の内部に取り込まれる置換基を持つ特定のゲルを、ホスト-ゲスト相互作用により選択的に接着することができます。我々はこの発見をもとに、CDを含有する材料が示す化学選択的な接着特性を、別の独立した化学刺激により制御することで、**特定の条件下でのみ狙った表面に接着するスマートマテリアルの開発を目指しました。**

[文献1] Harada, A.; Kobayashi, R.; Takashima, Y.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H. *Nature Chem.* 2011, 3, 34.

## ❖ 本研究内容と成果

本研究では、**接着を制御する化学刺激として金属イオンに着目**しました。金属イオンは、様々な生体系および人工的な化学システムにおいて、機能を調整する重要な役割を担っています。具体的には、接着に関与する CD の分子認識能を制御するため、CD の内孔に取り込まれて機能を阻害するピリジル (bpy) を材料内に共に導入した高分子ヒドロゲル (CD-bpy gel) を作製し、金属イオンと bpy の反応を利用して接着を制御しました (図 2a)。

**金属イオンが無い状態では、疎水的な bpy は CD の内部に取り込まれており、CD の分子認識能は抑制されるためホスト-ゲスト相互作用による接着は起こりませんでした。しかし、イオンが存在する条件では、イオンが bpy と反応し、親水的になった bpy が CD の内部から放出されるため、CD の分子認識能が発現しました。そして、CD の内部に取り込まれるゲストとなる置換基を持つ特定のゲル (ここでは *t*-ブチル基を持つ *t*Bu gel) に対して、ホスト-ゲスト相互作用を介した接着を示しました (図 2b, c) (Abstract Movie)。**接着能の制御は可逆的に行うことができ、イオンを取り除くと接着能が無い元の状態に戻すことができました (Movie S1)。さらに興味深いことに、**金属イオンの種類により CD-bpy gel の接着特性を制御**できました。コバルト・ニッケル・銅・亜鉛などのイオンは接着能を示しますが、鉄イオンは bpy と反応するにも関わらず接着能を発現しませんでした (図 1)。これは鉄イオンと bpy が、他のイオンの場合とは異なる化学量論比の**錯体**<sup>\*6</sup>を作るため、高分子鎖同士を密に架橋し材料特性を変化させるためであることが分かりました。

◆ Abstract Movie および Movie S1 は下記のアドレスにアクセスして頂くと、ご覧いただけます。

(Abstract Movie): [http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/harada/Movie\\_Abst\\_NCOMMS-14-07121.wmv](http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/harada/Movie_Abst_NCOMMS-14-07121.wmv)

(Movie S1): [http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/harada/MovieS1\\_NCOMMS-14-07121.wmv](http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/harada/MovieS1_NCOMMS-14-07121.wmv)

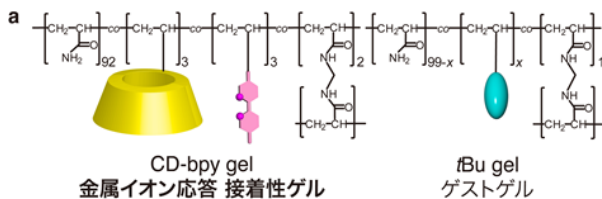


図 2a :

金属イオン応答接着性ゲル (CD-bpy gel) とゲストゲル (*t*Bu gel) の化学構造

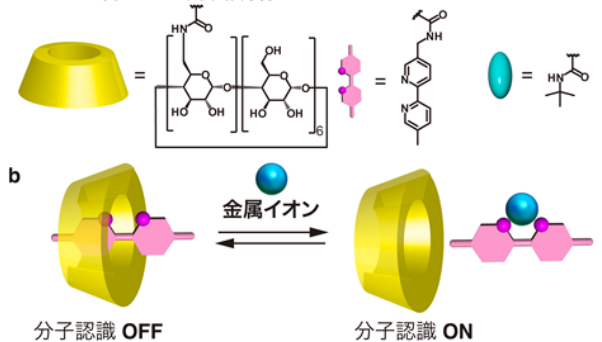


図 2b :

金属イオンとの反応を利用した bpy の取り込み・放出による CD の分子認識能の制御

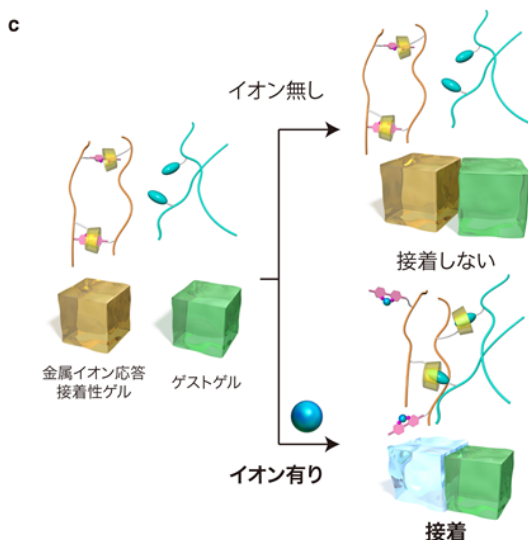


図 2c :

金属イオンを化学刺激として利用した、ホスト-ゲスト相互作用を介した接着特性の制御

❖ 本研究成果が社会に与える影響(本研究成果の意義)

本研究は、ホスト-ゲスト相互作用による化学選択的な接着を、金属イオンという別の独立した化学刺激によって制御した世界で初めての例であり、分子レベルでの接着現象の理解と制御に大きく貢献するものです。通常の接着性材料は、自身の材料特性を大きく変化させることによって接着能を発現しますが(例: 液体→固体)、本研究で開発した材料は接着に際してそのような劇的な変化を伴いません。また、水中において接着能が発現するという特長があります。本研究成果は、モノとモノの結合を精密にコントロールする新たな手法として、ソフトロボティクスやバイオマテリアルなど、様々な分野での応用が期待されます。

❖ 用語解説

- \*1 **イオン**…電荷をもつ原子または分子のこと。特に金属原子が電子を失って正電荷を帯びたものを金属イオンと呼ぶ。本研究では、水に溶解している金属イオンに応答して接着能が発現する。
- \*2 **高分子ゲル**…高分子が架橋されることで三次元的な網目構造を形成し、その内部に溶媒を吸収した高分子材料を指す。高分子ゲルは、固体と液体の間接的な物性を示すことが多い。特に、溶媒が水のことを高分子ヒドロゲルと言う。
- \*3 **シクロデキストリン**…数分子の D-グルコースが  $\alpha(1\rightarrow4)$  グルコシド結合によって結合し環状構造をとった環状オリゴ糖。CD と略されることが多い。内部の疎水的な空孔に疎水性の分子を取り込む(包接という)能力を有する。
- \*4 **ピピリジル**…2 個のピリジン環が連結した有機化合物。特に、ピリジン環が 2 位同士で連結した 2,2'-ピピリジル (bpy と略される) は、2つの窒素原子の部分で金属イオンと反応し、安定な錯体を作る。
- \*5 **ホスト-ゲスト相互作用**…特定の分子を選択的に認識できる高い秩序を持った空間を提供する分子をホストといい、そこに受け入れられる分子をゲストという。このホスト分子とゲスト分子は「鍵と鍵穴」の関係のように、高い選択性をもって特定の構造体を形成する。この「鍵と鍵穴」の関係にある二つの分子が構造体を形成するときに働く相互作用を指す。
- \*6 **錯体**…配位結合や水素結合などの分子間相互作用によって形成した集合体の総称。狭義には、金属イオンに対して別の化合物が配位結合によって結合した金属錯体を指す。

❖ 特記事項

本研究成果は2014年8月7日10:00(英国時間)に英国科学雑誌「Nature Communications」のオンライン速報版で公開されます。

❖ 論文情報

“ A metal-ion-responsive adhesive material via switching of molecular recognition properties ”

Takashi Nakamura, Yoshinori Takashima, Akihito Hashizume, Hiroyasu Yamaguchi & Akira Harada

*Nature Communications* **2014**, *5*, 4622. (<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms5622>)

「分子認識特性のスイッチによる金属イオン応答性接着材料」

中村 貴志、高島 義徳、橋爪 章仁、山口 浩靖、原田 明

❖ 本件に関する問い合わせ先

原田 明(ハラダ アキラ)

大阪大学 大学院理学研究科 高分子科学専攻 教授

〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町1-1

Tel:06-6850-5445 Fax:06-6850-5445

E-mail:harada@chem.sci.osaka-u.ac.jp