

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		高分子鎖の折り畳みが拓く精密空間と機能の創出			
研究テーマ (欧文) AZ		Precision Designer Spaces via Polymer Chain Folding for Unique Functions			
研究氏 代 表 名 者	カナ CC	姓) テラシマ	名) タカヤ	研究期間 B	2013 ~ 2015 年
	漢字 CB	寺島	崇矢	報告年度 YR	2015 年
	ローマ字 CZ	Terashima	Takaya	研究機関名	京都大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		京都大学大学院工学研究科・助教			
概要 EA (600 字～800 字程度にまとめて下さい。) タンパク質や酵素等の天然高分子は、完璧に制御された一次構造を有し、このために水中にて水素結合などにより位置選択的に分子内で相互作用し、主鎖が折り畳まれた (<i>Folding</i>) 構造を取る。その結果、高分子の内部に精密な空間や空孔が形成され、高選択的な認識や触媒反応を実現する。 そこで本研究では、リビングラジカル重合により一次構造 (分子量・組成・連鎖) の制御された両親媒性機能性ポリマーを設計・合成し、次いで水中にてこのポリマーを分子内で折り畳み、その高分子内部に一次構造を反映した精密空間を構築する手法を開発した。さらに、各種手法によりその分子形態や空間構造を精密に評価・解析し、その精密折り畳み空間を利用した機能 (精密重合・分子認識) を創出した。 1. 高分子の折り畳みによる精密空間の構築 (1-1) 両親媒性機能性高分子の設計と折り畳み挙動の評価 リビングラジカル重合により親水性ポリエチレングリコール (PEG) 鎖と疎水性/水素結合性ウレア基、またはフルオラス性パーフルオロアルカンを側鎖に導入した両親媒性ランダムコポリマーを合成した (ポリマー鎖長: 重合度 200 に設定)。これらのポリマーは、以下のような折り畳み挙動を示した。 水素結合性ウレア基機能化ポリマー: 水とハロゲン系溶媒 (クロロホルム) 中でウレア基が内部に集積化した一分子折り畳み構造を形成。 フルオラス性パーフルオロアルカン機能化ポリマー: 水と DMF 中にてパーフルオロアルカン側鎖が内部に集積化した一分子折り畳み構造を形成; ハイドロフルオロカーボン中にて PEG 鎖が内部に集積化した一分子折り畳み構造を形成。 このように、親水性 PEG 鎖とともに機能基を側鎖に導入すると、その機能基に応じて折り畳み構造を形成する条件を自在に制御でき、可逆的な構造変化も可能であることを見出した。 (1-2) 一分子インプリントポリマー: 水中での折り畳み構造の固定化と精密空孔化 ゲスト分子存在下、親水性 PEG 鎖、疎水性オレフィン、ゲスト認識基を側鎖にもつ両親媒性ランダムコポリマーを分子内架橋し、そのゲスト分子を内包化した一分子架橋ポリマーを合成した。さらに、ゲスト分子を除去して、ポリマー内にゲスト分子由来の精密空孔をもつ一分子インプリントポリマーを創出した。 2. 折り畳み精密空間による機能 (2-1) 分子認識: 一分子インプリントポリマーは、特定のゲスト分子を効率的に捕捉し、架橋密度を増加させると、その捕捉選択性が向上することを見出した。 (2-2) テンプレート重合: 一分子折り畳みポリマーは、モノマーを内部空間に捕捉認識してテンプレート重合に利用できることが分かった。					
キーワード FA	両親媒性ポリマー	機能性高分子	一分子折り畳み	分子認識	

(以下は記入しないで下さい。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入して下さい。）										
雑誌	論文標題 ^{GB}	両親媒性フルオラスランダムコポリマー：可逆折り畳み・会合形成からタンパク質安定化材料へ								
	著者名 ^{GA}	甲田優太、寺島崇矢、澤本光男	雑誌名 ^{GC}	Polymer Preprints Japan						
	ページ ^{GF}	1Ph002	発行年 ^{GE}	2	0	1	5	巻号 ^{GD}	64(1)	
雑誌	論文標題 ^{GB}	側鎖機能基の認識・会合による一分子鎖折り畳み機能性ポリマーの創製								
	著者名 ^{GA}	寺島崇矢、松本一真、澤本光男	雑誌名 ^{GC}	Polymer Preprints Japan						
	ページ ^{GF}	2G12	発行年 ^{GE}	2	0	1	5	巻号 ^{GD}	64(1)	
雑誌	論文標題 ^{GB}	一分子鎖インプリントポリマーによる分子認識：架橋制御による精密空孔構築								
	著者名 ^{GA}	長尾千歳、寺島崇矢、澤本光男	雑誌名 ^{GC}	Polymer Preprints Japan						
	ページ ^{GF}	2G13	発行年 ^{GE}	2	0	1	5	巻号 ^{GD}	64(1)	
図書	著者名 ^{HA}									
	書名 ^{HC}									
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}		
図書	著者名 ^{HA}									
	書名 ^{HC}									
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}		

欧文概要^{EZ}

In this work, we successfully created amphiphilic functional random copolymers that formed single-chain folding structures in water and organic media. The single-chain folding polymers thus afford unimolecular functional nanospaces for selective molecular recognition and template polymerization.

1. Precision synthesis and folding properties of amphiphilic/functional random copolymers

Amphiphilic functional random copolymers with hydrophilic poly(ethylene glycol) (PEG) and hydrophobic/hydrogen-bonding urea or fluorosyl perfluoroalkyl pendants were efficiently synthesized by ruthenium-catalyzed living radical copolymerization of PEG methacrylate and urea or perfluorinated methacrylates with a chloride initiator. Typically, urea-functionalized amphiphilic random copolymers self-folded into urea-core unimer micelles in water and chloroform. Uniquely, perfluorinated amphiphilic random copolymers self-folded into core-fluorinated unimer micelle in water and DMF, while they reversely folded into PEG-core unimer micelle in a hydrofluorocarbon. Thus, the functionalization of amphiphilic random copolymers allowed us to control folding mode on demand by changing solvents. In addition, single-chain imprinted polymers with precision nanocavities were successfully prepared by the intramolecular crosslinking of single-chain folding polymers in the presence of template molecules.

2. Functions with single-chain folding polymer nanospaces

Single-chain imprinted polymers efficiently and selectively encapsulated guest molecules within the precision inner cavities, where the selectivity was improved by increasing crosslinking density. Single-chain folding polymers also worked as template for polymerization of ionic monomers in water.