

令和元年6月4日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17909

研究課題名(和文)スイッチング包接体の合成および自己組織化構造と相転移挙動の解明

研究課題名(英文) Synthesis, self-assembling structure and phase transition behavior of switching inclusion complex

研究代表者

前田 利菜 (Maeda, Rina)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教

研究者番号：90771725

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、超分子を利用した新規高分子自己組織化材料を創成した。超分子構造の一種であるポリロタキサンを応用し、環状分子シクロデキストリンが軸分子ブロック共重合体上で自由に動く様々な超分子ポリマー錯体を新規に合成した。環状分子の積層体の軸分子上の位置によって得られるポリマーの力学物性が制御できることが明らかになった。また、驚くべきことに擬ポリロタキサンの状態で薄さ10-20nm、大きさ1-2 μ mほどの非常にアスペクト比のナノシート構造ができていることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

私たちの身の回りの様々な有機材料(個装材料、車の内装材料、タイヤ、容器、電子部品)などの硬さや割れにくさ、しなやかさ、耐熱性などの性質は、有機材料内部の分子の自己組織化(似ている分子がお互いにより集まる性質)によって大きく左右される。本研究ではポリロタキサンというネックレス状の新しい分子を用いることで、分子の自己組織化構造を操る新手法を解明した。

研究成果の概要(英文)：We synthesized a series of novel polyrotaxanes and pseudo-polyrotaxanes consists of poly(ethylene glycol)-b-poly(propylene glycol)-b-poly(ethylene glycol) triblock copolymer and α -cyclodextrin. The self-assembling structure and phase transition behavior of these materials were revealed by small angle X-ray scattering (SAXS), wide-angle X-ray scattering (WAXS). It was found that the macroscopic mechanical properties of polyrotaxane can be changed from a melt state to an elastic one by manipulating the ring positions. Another important finding was the self-assembling nanosheet structure made of pseudo-polyrotaxanes with a dimension of 10-20 nm thickness and 1-2 μ m size.

研究分野：超分子自己組織化

キーワード：自己組織化 超分子 ポリロタキサン ブロック共重合体 ナノシート ポリマー 環状分子

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

互いに混ざり合わないポリマー鎖が連結されたブロック共重合体は異種ポリマーの斥力相互作用と同種ポリマーの引力相互作用によるマイクロ相分離により、数十nmレベルの周期構造を自発的に形成する。マイクロ相分離構造は適切なモノマーと重合法を選択することである程度の任意性を持たせることができ、長年にわたる基礎研究が行われてきた背景がある。特にブロック共

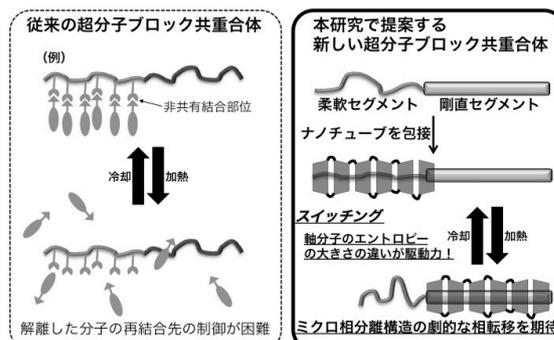


図1. 従来の超分子ブロック共重合体 (左) と本研究で提案する新しい超分子ブロック共重合体 (右) の比較。

重合体は応用、基礎研究の両面から非常に興味深い材料である。しかしながらこれまでに報告されてきた超分子ブロック共重合体では、加熱などにより解離した分子の再結合先を制御することは難しかった (図1左)。一方、ポリロタキサンに代表される環動高分子材料は会合する環状分子が軸上にトポロジカルに拘束されているため加熱などによって環状分子と軸分子の相互作用が変化したとしても分子同士が完全に解離する事はない。つまり、会合状態を可逆的に変化させ、それによってブロック共重合体の自己組織化の相転移を誘起することが可能だと考えられる (図1右)。

2. 研究の目的

本研究では、超分子を利用した新規高分子自己組織化材料の創成を目指した。超分子構造の一種であるポリロタキサンを応用し、ジブロック共重合体を軸分子として用い、環状分子シクロデキストリンが積層することによりできるナノチューブがブロック共重合体上で自由に動く様々な超分子ポリマー錯体を新規に合成し、環状分子の積層体のスイッチング転移によって自己組織化によるマイクロ相分離構造の相転移が発現する新規材料の構築を目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、分子量の揃ったブロック共重合体を合成、あるいは購入し、ポリロタキサン、あるいは擬ポリロタキサンの軸分子として用いた。ブロック共重合体の構成セグメントはポリエチレングリコール(PEG)とポリプロピレングリコール(PPG)から構成されるものを選択した。次に環状分子シクロデキストリンを軸分子に包接することにより擬ポリロタキサンを得た。さらに擬ポリロタキサン軸分子の末端封鎖反応を行うことにより所望のポリロタキサンを得た。得られたポリロタキサンの分子量はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定し、軸1分子当たりのシクロデキストリンの個数、および環状分子の化学修飾率は核磁気分光共鳴(NMR)測定により明らかにした。得られた超分子ブロック共重合体がスイッチング包接体であることを確かめるために、まずは溶液中で一分子でのスイッチング転移を確かめた。環状分子の軸分子上での位置はNMR測定により明らかにした。さらにバルク中やゲル中での凝集構造、マイクロ相分離構造の大きさ、形態、周期性や環状分子シクロデキストリンの自己組織化構造は広角X線回折(WAXD)、小角X線散乱(SAXS), DSC測定により明らかにした。

4. 研究成果

まず材料の分子設計を確立するために、軸分子として利用するブロック共重合体の分子量や組成が環状分子の動きに与える影響を調べた。軸分子のブロック共重合体には汎用のポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド-ポリエチレンオキシド(PEO-PPO-PEO)トリブロック共重合体を選択し、分子量が16k-27k mol/gのものを用いた。また、環状分子は水中でPPOに選択包接することが知られている β -シクロデキストリン(β CD)を用いた。末端封止剤として*N*-trityl-1,6-diaminohexaneを用いることで、収率良く目的物を得られることを明らかにした。PPOの重合度が30のトリブロック共重合体を用いてポリロタキサンを合成した場合、PPOに対する β CDの被覆率が93%になったのに対し、PPOの重合度が50から70のトリブロック共重合体を用いてポリロタキサンを合成した場合は被覆率が56%となることがわかった。次に得られた各種ポリロタキサンの、溶液中における β CDの配置を明らかにするために溶液核磁気共鳴測定を行った。その結果、PPOの被覆率が90%のポリロタキサンはジメチルスルホキシド、および水中両方においてほぼ全ての β CDはPPO上に存在するのに対し、被覆率が56%のポリロタキサンでは水中において β CDがPEO上に移動することがわかった。さらに、それぞれの溶液から徐々に溶媒を蒸発させることによってポリロタキサンのフィルムを作製し、小角X線散乱測定を行ったところ、水溶液からキャストを行った被覆率が56%の試料以外の全ての試料でマイクロ相分離に基づく周期構造が観察された。これらの結果から、軸分子にPEO-PPO-PEOを用いたポリロタキサンはキャスト溶媒を変化させることによって、環状分子の配置が制御可能であることを明らかにした[7]。

次に温度による環状分子の位置のスイッチング転移を試みた。温度によるスイッチング転移を起こすために環状分子である β CDが融解しなければならない。そこで21個ある β CDの水酸基をヒドロキシプロピル基、あるいはトリメチルシリル基で化学修飾した。以下それぞれの化合物をHPPR、TMSPRと呼称する。HPPR、TMSPRともに期待したように熱による β CDの軸上の位置のスイッチング転移は見られなかったが、 β CDの水酸基の修飾に用いた官能基の種類によって β CDの軸上の位置が制御できることが明らかになった。小角、および広角X線散乱測定結果よりHPPRでは β CDがアモルファス状になり、PPO上に集合することが明らかになった。一方TMSPRでは β CDがヘキサゴナル配列したカラムナー構造を形成し、軸上ではそのクラスター分散していることがわかった。これらの構造の違いは力学物性に大きな変化をもたらし、HPPRは高温で流動するのに対してTMSPRは高温でゴム状平坦領域を示すことを明らかにした[3]。

また、上記の研究を遂行する過程で軸分子としてPEO-PPO-PEO、環状分子として β CDを用いて擬ポリロタキサンを合成すると、 β CDがPEO-PPO-PEOのPPO部位のみを包接しナノチューブ構造を形成し、そのナノチューブ構造がチューブ長軸と垂直方向に疎水性相互作用により結晶成長して、大きさ1-2 μ m程度、厚さ10-20nm程度の自己組織化ナノシートが得られることが偶然発見された。 β

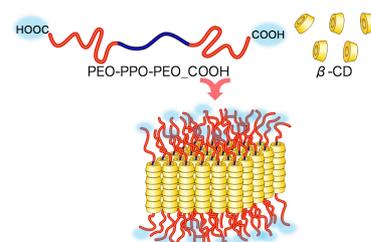


図2. 本研究を遂行する過程で偶然発見された擬ポリロタキサンナノシートの模式図。

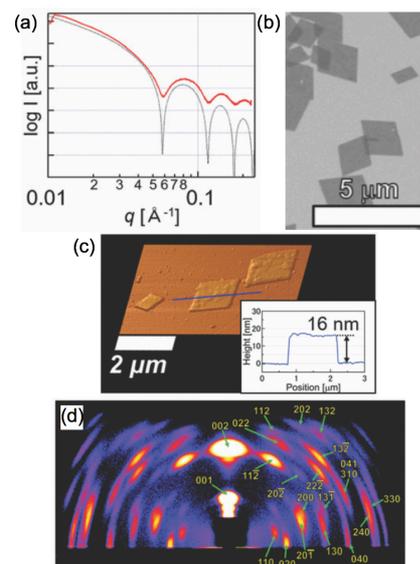


図3. 擬ポリロタキサンナノシート水分散液のSAXSプロファイル(a), SEM画像(b), AFM画像(c), GI-WAXSパターン(d)。

-CD は PPO と高い結合定数を有するため、PEO-PP0-PEO_COOH の PPO 部位を選択的に包接し、軸上で強固な水素結合をすることにより剛直なチューブ構造を形成する。このときのチューブの長さは PPO 部位の長さ（重合度）で規定されるため、分子量分布の狭い PEO-PP0-PEO_COOH を用いれば、ほぼ均一な長さのチューブ構造になる。長さの揃ったチューブは直径方向に二次元的に結晶成長し、厚さ数十ナノメートル、一片が数 μm の非常にアスペクト比の高い均一な厚さのナノシートとなる(図2)。末端に電離基を有さない PEO-PP0-PEO を用いて同じ実験を行うと PPR ナノシートは分子間力により水中でお互いに吸着、積層し、層状構造を形成する。一方、軸分子末端にカルボキシ基のような電離基を導入すると、ナノシート同士に電荷反発が生じ、水中で単相剥離したナノシートが得られることがわかった。

PPR ナノシートの構造解析結果を図3 に示す。水中における PPR ナノシートの小角 X 線散乱(SAXS)測定では、ナノシートの形状因子に由来する明確なフリンジが観測された。フィッティングにより厚さを解析したところ 11 nm であった。これは比較的電子密度の高い β -CD 層に基づく散乱だと考えられる。PPR ナノシートの作成に用いた PEO-PP0-PEO_COOH の PPO 部位のトランス伸び切り鎖長が 11 nm であるので、 β -CD が PPO セグメントを選択的に包接することで PPO の伸び切り鎖長に制御された nm オーダの厚さの β -CD 層が形成されたと考えられる。さらに走査型電子顕微鏡(SEM)、および原子間力顕微鏡(AFM)観察では一片が 1-2 μm 程度の大きさのひし形の構造体が観察され、AFM 高さ像のラインプロファイルからは厚さが 16 nm であることを確認できた。水中で分散したナノシートの SAXS 測定により求められた厚さ 11 nm よりも大きい値となったが、これは CD に包接されていない PEG 鎖の影響であると考えられる。斜入射広角 X 線回折(GI-WAXD)からはナノシート構造体が基板に対して配向しており、 β -CD が単斜晶系の単結晶を形成し SEM や AFM により観察されたひし形の構造体形状に反映されていることが明らかになった[1-2]。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計7件) 全て査読あり

- 1) Uenuma, S.; **Maeda R.**; Yokoyama, H.; Ito, K., Formation of Isolated Pseudo-Polyrotaxane Nanosheet Consisting of α -Cyclodextrin and Poly(ethylene glycol), *Macromolecules*. 10.1021/acs.macromol.9b00491
- 2) Uenuma, S.; **Maeda R.**; Yokoyama, H.; Ito, K., Autonomously isolated pseudo-polyrotaxane nanosheets fabricated *via* hierarchically ordered supramolecular self-assembly *Chem. Commun.* **2019**, 55, 4158-4161 (highlighted as a journal back cover)
- 3) Uenuma, S.; **Maeda R.**; Kato K.; Mayumi K.; Yokoyama, H.; Ito, K., Drastic Change of Mechanical Properties of Polyrotaxane Bulk: ABA- BAB Sequence Change Depending on Rings Position, *ACS Macro Lett.*, **2019**, 8, 140-144 (highlighted as an inside journal cover)
- 4) Goto, T.; Iida, M.; Liu, C.; Mayumi, K.; **Maeda, R.**; Kitahara, K.; Hatakeyama, K.; Ito, T.; Shimizu, Y.; Yokoyama, H.; Kimura, K.; Ito, K.; Hakuta, Y.; Terashima, K., Conductive Flexible Elastomer as a Composite Material of Slide-ring Material and Plasma-Surface-Modified Boron Nitride Particles: Effect of Plasma-Surface Modification of Boron Nitride Particles *日本金属学会誌* **2018**, 82, 403-407

- 5) Goto, T.; Iida, M.; Tan, H.; Liu, C.; Mayumi, K.; Maeda, R.; Kitahara, K.; Hatkeyama, K.; Ito, T.; Shimizu, Y.; Yokoyama, H.; Kimura, K.; Ito, K.; Hakuta, Y.; Terashima, K., Thermally conductive tough flexible elastomers as composite of slide-ring materials and surface modified boron nitride particles via plasma in solution. *Appl. Phys. Lett.* **2018**, *112* (10), 101901.
- 6) Minato, K.; Mayumi, K.; Maeda, R.; Kato, K.; Yokoyama, H.; Ito, K., Mechanical properties of supramolecular elastomers prepared from polymer-grafted polyrotaxane. *Polymer* **2017**, *128*, 386-391.
- 7) Uenuma, S.; Maeda R.; Takahashi, S.; Kato, K.; Yokoyama, H.; Ito, K., Self-assembled Structure of Polyrotaxane Consisting of β -Cyclodextrin and Poly(ethylene oxide)-*block*-poly(propylene oxide)-*block*-poly(ethylene oxide) Triblock Copolymer in Bulk System. *Chem. Lett.* **2016**, *25* (8), 991-993.

[学会発表] (計17件)

- 1) 前田 利菜 他、トリブロック共重合体を鋳型とした擬ポリロタキサンナノシートの創成、第167回回答会高分子研究会講演会、2019年(招待講演)
- 2) Rina Maeda et. al., Pseudo-polyrotaxane nanosheet for a novel drug delivery system, 日本化学会春季年会、2019年
- 3) Rina Maeda et. al., Polyrotaxane nanosheet: novel self-assembling nanosheet from supramolecular chemistry, International Polymer Conference 2018, 2018
- 4) 前田 利菜 他、ポリロタキサンナノシートの応用、第67回高分子討論会、2018年
- 5) 前田 利菜 他、高包接率ポリロタキサンのHOPG上の薄膜の配列構造、第79回応用物理学会秋季学術講演会、2018年
- 6) 前田 利菜 他、生体組織付着型薬剤徐放材料への応用を志向した擬ポリロタキサンナノシートの創成、第40回日本バイオマテリアル学会大会、2018年
- 7) 前田 利菜 他、自己組織化超分子ナノシートの創成とバイオ応用、第8回「ソフトな物理・工学の未来を考える会」、2018年(招待講演)
- 8) 前田 利菜 他、自己組織化ポリロタキサンナノシートの応用、第35回シクロデキストリンシンポジウム、2018年
- 9) 前田 利菜 他、ポリロタキサン交互積層膜の自己組織化構造と力学物性、第67回高分子学会年次大会、2018年
- 10) 前田 利菜 他、高いエネルギー散逸と自己形状回復性を有するポリロタキサン TPE、第57回TPE 技術研究科、2017年(招待講演)
- 11) 前田 利菜 他、環状分子の自己組織化を利用したポリロタキサン TPE、第66回高分子討論会、2017年
- 12) 前田 利菜 他、ポリロタキサンの階層的自己組織化を利用した熱可塑性エラストマーの創成、第34回シクロデキストリンシンポジウム、2017年
- 13) 前田 利菜 他、高いエネルギー散逸と自己形状回復性を有するポリロタキサン TPE、第66回高分子学会年次大会、2017年
- 14) 前田 利菜 他、動的な自己組織化構造を有するポリロタキサンからなる熱可塑性エラストマー、第33回シクロデキストリンシンポジウム、2016年
- 15) 前田利菜他、動的な自己組織化構造を有するポリロタキサン熱可塑性エラストマー、第65回高分子討論会、2016年

- 16) Rina Maeda et. al., Dynamic self-assembly and physical properties of polyrotaxane thermoplastic elastomer, International Polymer Conference 2016, 2016
- 17) Rina Maeda et. al., Dynamic self-assembly of polyrotaxane thermoplastic elastomer, 2019 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2016

[産業財産権]

○出願状況 (計3件)

1) 名称: 単離ナノシート及びその製造方法

発明者: 伊藤耕三・前田利菜・上沼駿太郎

権利者: 国立大学法人 東京大学

種類: 物質特許

番号: 特願 2019- 035751

出願年: 2019 年 2 月 28 日

国内外の別: 国内

2) 名称: 固体支持体の製造方法、固体支持体の表面にコーティングを形成する方法、及び固体支持体

発明者: 伊藤耕三・前田利菜・上沼駿太郎

権利者: 国立大学法人 東京大学

種類: 物質特許

番号: 特願 2019-35623

出願年: 2019 年 2 月 28 日

国内外の別: 国内

3) 名称: 単離ナノシート及びその製造方法

発明者: 伊藤耕三・前田利菜・上沼駿太郎

権利者: 国立大学法人 東京大学

種類: 物質特許

番号: 特願 2018-131589

出願年: 2018 年 7 月 11 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究分担者

該当なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 上沼 駿太郎、ローマ字氏名: Shuntaro Uenuma

研究協力者氏名: 小林 諒太、ローマ字氏名: Ryota Kobayashi

研究協力者氏名: 河西 健吾、ローマ字氏名: Kengo Kasai

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。