

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14477

研究課題名（和文）トポロジカル超分子ビルディングユニット形成に立脚した多階層ナノ構造制御

研究課題名（英文）Control of Hierarchical Self-Assembled Nanostructures Based on the Formation of Topological Supramolecular Building Units

研究代表者

上沼 駿太郎（Shuntaro, Uenuma）

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教

研究者番号：90891804

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：環状オリゴ糖であるシクロデキストリン(CyD)と高生体適合性の線状ポリエーテルを室温の水中で混合すると、階層的自己組織化によってトポロジカル超分子ナノシート材料“擬ポリロタキサンナノシート(PPRNS)”が形成される。本研究ではPPRNSの形成機構においてCyDが必ず軸高分子末端を通過することに注目し、軸高分子末端基の構造を系統的に変化させてPPRNSを作製して形成機構の解明に取り組んだ。その結果、軸末端基構造はPPRNSの形成速度に大きく影響し、それだけでなく最終的に得られるPPRNS中のCyDと軸の組成比の変化をもたらすことも予想外にも明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では擬ポリロタキサンナノシート(PPRNS)の形成機構の解明に取り組んだ。その形成機構においてシクロデキストリンが末端を必ず通過しなければならないことはトポロジカル超分子に特異な機構であり、本研究を通じて超分子材料の形成速度の制御や最終的な構造の制御方法として超分子科学に新しいコンセプトを提案することができた。それだけでなく、ナノシート材料は多くの場合無機物から成るが、PPRNSは高生体適合性分子から構成されるため、生体関連材料への応用展開が期待される。本研究で明らかになったPPRNSの形成機構は、PPRNSを応用研究に展開する際にPPRNSの機能や構造を制御するための基盤的知見となる。

研究成果の概要（英文）：When natural cyclic oligosaccharides, cyclodextrins (CyDs), and highly biocompatible linear polyethers are mixed in water at room temperature, hierarchical self-assembly leads to the formation of topological supramolecular nanosheet materials called "pseudo-polyrotaxane nanosheets (PPRNS)." In this study, we focused on the fact that CyDs must pass through the termini of the linear polymer chains during the formation of PPRNS. By systematically varying the structure of the terminal groups of the linear polymer chains, we prepared PPRNS and investigated the formation mechanism. As a result, it was found that the structure of the terminal groups significantly influences the formation rate of PPRNS and, unexpectedly, alters the composition ratio of CyDs to the linear polymer chains in the resulted PPRNS.

研究分野：高分子科学

キーワード：高分子 ナノシート シクロデキストリン ブロックコポリマー コロイド ポリマーブ
ラシ

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

超分子とは非共有結合性相互作用により集積した分子である。その階層的自己組織化が形成する高次構造は、構成分子(ビルディングブロック)の構造設計により制御可能である。最近では自己組織化によりナノシート構造体の作製が試みられている。ナノシートとは厚さがナノオーダーで横サイズがその数百倍の二次元ナノ材料であり、大きな異形状および比表面積に基づき様々な特異物性や機能を発現するため新規材料開発の観点で注目を集めている。しかしナノシートの形成は界面エネルギー的な不利益が大きく、また支持層の無い薄膜はそのエッジを閉じてベシクル様の構造を形成する傾向があるため容易ではない。昨今ではナノシートを自己組織的に作成する手法として、ブロックコポリマーに結晶性セグメントを導入することで部分的な結晶化を利用する自己組織化方法 (Crystallization-driven-self-assembly) などが報告されている (例えば Nat. Chem., 2014, 6, 893)。

研究代表者は 2019 年に天然由来の環状オリゴ糖であるシクロデキストリン(CyD)と高生体適合性の線状ポリエーテルを室温の水中で混合するだけで、階層的超分子自己組織化が生じ、トポロジカル超分子ナノシート材料“擬ポリロタキサンナノシート(Pseudo-Polyrotaxane Nanosheet)”が作成されることを報告した[Chem. Commun., 2019, 55, 4158.]。環状分子である CyD は poly(ethylene oxide)75-b-poly(propylene oxide)30-b-poly(ethylene oxide)75 (EO75PO30EO75)トリブロックコポリマーの軸中央部位(PPO)のみを選択的に包接し、この包接錯体がさらに集まって PPRNS を形成する。PPRNS は高生体安全性の成分から構成されており、従来の無機ナノシート材料とは根本的に異なる新しいナノシート材料である。

2. 研究の目的

PPRNS を今後応用研究へ展開するには、用途に応じて必要とされる構造や機能を自在に設計できる必要がある。しかし構造制御指針や形成や分解の機構がわかっておらず、その構造制御や機能化は現在の知見では難しい。したがって PPRNS の形成に関する基礎的な理解が不可欠である。CyD とポリマーの自己組織化においては、ポリマー1分子と複数の CyD から成る包接錯体が構成要素である。PPRNS 形成における軸分子設計指針や形成機構を理解することは、PPRNS を構造多様化や応用研究を目指す場合に目的の機能と構造を有する PPRNS を作成する技術すなわちテーラーメイド技術の確立のため極めて重要である。本研究では PPRNS の構造制御や形成速度論の解明に取り組んだ。

3. 研究の方法

PPRNS の形成において、CyD が軸末端を必ず貫通するというトポロジカル超分子構造に由来する特異な形成機構を有すると考えられ、軸末端基は極めて重要な役割を果たしていると予想される。そのため本研究では、軸分子の末端基の構造を系統的に変化させて PPRNS の形成を開始し、このことが PPRNS の形成に与える影響を調べた。具体的には、EO75PO30EO75 の軸末端基を C2H5、C3H8、C4H11 など炭素鎖長の異なるアルキル基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシル基などの弱電離基などにより修飾し、これらの軸を用いて PPRNS の形成を開始した。PPRNS 形成量や組成比 (PPRNS 中の CyD と軸の比) の経時変化をプロトン核磁気共鳴法により定量的に解析した。また高次構造を走査型電子顕微鏡や X 線散乱構造解析などの測定手法により解析した。

4. 研究成果

末端に CyD との会合定数が高い官能基を付与すると PPRNS の形成は加速した。一方で CyD との会合定数の低い官能基を軸末端に付与すると PPRNS の形成は遅延した。まず、軸末端基を変化させたことによって PPRNS 形成速度が劇的に変化したことは、PPRNS 形成において CyD が軸末端を通過することが律速過程であることを示している。CyD と軸末端との会合定数が高いと CyD が軸末端を貫通する頻度が高く、包接錯体の濃度上昇が速く、過飽和に達すると PPRNS として結晶化する。CyD と軸末端との会合定数が低いと逆の機構により PPRNS 形成は遅延する。

ここで面白いことに、CyD と軸末端の会合定数を変化させると、PPRNS の形成速度だけでなく、組成比も変化した。当初は PPRNS における CyD と軸の組成比は一定であると考えていたが、実際は、組成比も変化する値であること初めて見出された。軸分子と CyD との理想的な包接錯体形成 (1 つの CyD が 2 つの PO ユニットを包接) を仮定すると、CyD / 軸の組成比の理論値は 14 である。CyD / 軸の組成比(mol 比)は、CyD と軸末端との会合定数が高い場合には 13 に、会合定数が低い場合には 20 となった。前者はほぼ理論値となったが、後者は理論値よりも大きな値であり理想的な包接錯体形成時よりも CyD を豊富に含むことを示している。このことは、軸を包接していない CyD カラムも PPRNS の中に含まれていることを示唆する。この理由は、CyD と軸との会合定数が小さい場合には包接錯体の形成が遅く、包接錯体の濃度上昇に時間がかかる。包接錯体の濃度が不足している状態でも、空の CyD を結晶内に取り込むことによって結晶成長を進行させることができる、と考察している。また最大の組成比が 20 であり、これ以上の空の CyD を取り込むことはエネルギーの観点から難しいことが示唆される。CyD と軸末端との会合定数を系統的

に変化させたところ、この CyD / 軸の組成比も系統的に変化した。すなわち組成比に自由度があることも明らかになった。軸高分子を包接していない空孔性の CyD が PPRNS 内に存在していることは、薬分子や機能性分子を担持できる可能性を有しており、今後さらなる展開が期待される。PPRNS の形成において、軸末端基という化合物中のごくわずかな部分 (重量で 1wt%程度) におけるキネティクスが構造形成を決定づけており、PPRNS の形成速度が 10 倍以上変化する結果となった。このことはトポロジカル超分子材料に特徴的な性質であると考えられる。また形成におけるキネティクスを変化させることで形成速度が変化すると同時に、組成比への変化も見られた。組成比に自由度があること、また制御できることは本研究における予想外の成果であり、今後組成の変化による機能や物性の変化について探求したいと考えている。最後に、まだ予備検討の段階ではあるが、軸末端基が異なる二種の軸分子を用意し、これらを順番に系に投入して PPRNS 形成を行ったところ、形成後期に投入した軸はひし形の PPRNS 粒子の二辺に特異的に導入されることが明らかになった。PPRNS の結晶成長は異方的であることを示しており、他の自己組織化ナノシートなどでは見られない現象である。今後の研究においてその詳細な機構を調査予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ando Naoki, Uenuma Shuntaro, Yokoyama Hideaki, Ito Kohzo	4. 巻 13
2. 論文標題 Thermally induced disassembly mechanism of pseudo-polyrotaxane nanosheets consisting of -CD and a poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide)-b-poly(ethylene oxide) triblock copolymer	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 501 ~ 507
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1PY01386F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Uenuma Shuntaro, Endo Kimika, Yamada Norifumi L., Yokoyama Hideaki, Ito Kohzo	4. 巻 13
2. 論文標題 Polymer Brush Formation Assisted by the Hierarchical Self-Assembly of Topological Supramolecules	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 60446 ~ 60453
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsmi.1c18720	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Lin Qianming, Li Longyu, Tang Miao, Uenuma Shuntaro, Samanta Jayanta, Li Shangda, Jiang Xuanfeng, Zou Lingyi, Ito Kohzo, Ke Chenfeng	4. 巻 7
2. 論文標題 Kinetic trapping of 3D-printable cyclodextrin-based poly(pseudo)rotaxane networks	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem	6. 最初と最後の頁 2442 ~ 2459
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.chempr.2021.06.004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Uenuma Shuntaro, Shikano Yumi, Liu Di, Yokoyama Hideaki, Ito Kohzo	4. 巻 56
2. 論文標題 Suppression of Supramolecular Disassembly of Pseudopolyrotaxane Nanosheet by End-Capping via Amine-Epoxy Click Reaction of Bifunctional Epoxy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 8192 ~ 8198
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.macromol.3c01268	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計34件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Shuntaro Uenuma
2. 発表標題 Formation of Supramolecular Self-Assembled Nanosheet and Its Application
3. 学会等名 Japan-Thailand Bilateral Symposium of “Advanced Materials for Sustainable Society” Symposium （招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shuntaro Uenuma
2. 発表標題 Fabrication of Cyclodextrin-Based Self-assembled Nanosheet
3. 学会等名 Japan-Thailand Bilateral Symposium of “Advanced Materials for Sustainable Society” Symposium I（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 リュウディ, 上沼駿太郎, 横山英明, 伊藤耕三
2. 発表標題 三官能エポキシを用いた擬ポリロタキサンナノシートの軸末端修飾
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Haruki Kazumi, Shuntaro Uenuma, Hideaki Yokoyama, Kohzo Ito
2. 発表標題 Pseudo-polyrotaxane Nanosheet: Elucidation of Axle Polymer Folding Mechanism and Comparison of Disassembly Behavior
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Riku Kanno, Shuntaro Uenuma, Hideaki Yokoyama, Kohzo Ito
2. 発表標題 Controlling the formation of pseudo-polyrotaxane nanosheets by modification of axial end groups
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 上沼駿太郎, 遠藤季美香, 山田悟史, 横山英明
2. 発表標題 擬ポリロタキサンナノシートの形成とポリマーブラシ
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 數實治己, 上沼駿太郎, 横山英明, 伊藤耕三
2. 発表標題 擬ポリロタキサンナノシート：軸分子折れ畳み変化機構と崩壊挙動
3. 学会等名 第39回シクロデキストリンシンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 上沼駿太郎, リュウディ, 横山英明, 伊藤耕三
2. 発表標題 擬ポリロタキサンナノシートの有機溶媒分散
3. 学会等名 第39回シクロデキストリンシンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shuntaro Uenuma, Naoki Ando, Hideaki Yokoyama, Kohzo Ito
2. 発表標題 Disassembly Mechanism of Pseudo-Polyrotaxane Nanosheet in Water
3. 学会等名 The 13th SPSJ International Polymer Conference (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 リュウディ, 上沼駿太郎, 横山英明, 伊藤耕三
2. 発表標題 シクロデキストリンとポリマーから成る自己組織化体の固定化と機能
3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 數實治己, 上沼駿太郎, 横山英明, 伊藤耕三
2. 発表標題 ポリエチレングリコールと α -シクロデキストリンが形成する超分子ナノシートの厚化成長
3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 上沼駿太郎, 安藤直樹, 横山英明, 伊藤耕三
2. 発表標題 擬ポリロタキサンナノシートの液中への溶解機構
3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 菅野陸、上沼駿太郎、横山英明、伊藤耕三
2. 発表標題 擬ポリロタキサンナノシートの形成における高分子軸末端の影響
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅野陸、上沼駿太郎、横山英明、伊藤耕三
2. 発表標題 擬ポリロタキサンナノシートの形成における高分子軸末端の影響
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鹿野友美、上沼駿太郎、横山英明、伊藤耕三
2. 発表標題 擬ポリロタキサンナノシートの軸末端修飾による分解性の制御
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅野南花、安藤直樹、上沼駿太郎、横山英明
2. 発表標題 クリック反応を用いた擬ポリロタキサンナノシートの機能化
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 数實治己、上沼駿太郎、横山英明、伊藤耕三
2. 発表標題 ポリエチレングリコールと α -シクロデキストリンからなる超分子ナノシート：軸末端官能基の影響
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 武田純真、上沼駿太郎、横山英明、伊藤耕三
2. 発表標題 カテコール修飾擬ポリロタキサンナノシートの合成と機能
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鹿野友美、上沼駿太郎、横山英明、伊藤耕三
2. 発表標題 Controlled disassembly of Pseudo-polyrotaxane nanosheets by axial end capping
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 数實治己、上沼駿太郎、横山英明、伊藤耕三
2. 発表標題 擬ポリロタキサンナノシート：軸分子折れ畳みと末端基の関係
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 武田純真、上沼駿太郎、横山英明、伊藤耕三
2. 発表標題 カテコール修飾擬ポリロタキサンナノシートの合成と付着性
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅野南花、上沼駿太郎、横山英明、伊藤耕三
2. 発表標題 クリック反応を用いた擬ポリロタキサンナノシートへの機能性分子修飾
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅野陸、上沼駿太郎、横山英明、伊藤耕三
2. 発表標題 擬ポリロタキサンナノシートの形成メカニズムの解析
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shuntaro Uenuma, Naoki Ando, Hideaki Yokoyama, Kohzo Ito
2. 発表標題 Disassembly Mechanism of Pseudo-Polyrotaxane Nanosheet in Water
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 数實治己、上沼駿太郎、横山英明、伊藤耕三
2. 発表標題 末端修飾による擬ポリロタキサンナノシート中の軸高分子折れ畳み制御
3. 学会等名 第38回シクロデキストリンシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鹿野友美、上沼駿太郎、横山英明、伊藤耕三
2. 発表標題 擬ポリロタキサンナノシートの軸分子末端封鎖による崩壊挙動の制御
3. 学会等名 第38回シクロデキストリンシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅野南花、上沼駿太郎、横山英明、伊藤耕三
2. 発表標題 クリックケミストリーを用いた擬ポリロタキサンナノシートのタンパク質修飾
3. 学会等名 第38回シクロデキストリンシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 数實治己、上沼駿太郎、横山英明、伊藤耕三
2. 発表標題 軸末端修飾による擬ポリロタキサンナノシートの厚さ・組成制御
3. 学会等名 第73回コロナイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅野南花、上沼駿太郎、横山英明、伊藤耕三
2. 発表標題 クリック反応を用いた擬ポリロタキサンナノシートへの分子修飾
3. 学会等名 第31回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上沼駿太郎、遠藤季美香、横山英明、伊藤耕三
2. 発表標題 トポロジカル超分子集合を利用したポリマーブラシ層形成
3. 学会等名 第31回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上沼 駿太郎
2. 発表標題 Pseudo-Polyrotaxane Nanosheet Formed by Hierarchical Self-Assembly
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上沼 駿太郎
2. 発表標題 Fabrication of Supramolecular Nanosheets by Complexation of Cyclodextrins with Linear Polymer
3. 学会等名 4th G'Lowing Polymer Symposium in KANTO (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上沼 駿太郎
2. 発表標題 PSEUDO-POLYROTAXANE NANOSHEET CONSTRUCTED BY HIERARCHICAL SUPRAMOLECULAR SELF-ASSEMBLY
3. 学会等名 Federation of Asian Polymer Societies (FAPS) 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上沼 駿太郎
2. 発表標題 擬ポリロタキサンナノシートの形成メカニズム
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 ナノ又はマイクロ構造体及びその製造方法	発明者 伊藤耕三、上沼駿太郎、鹿野友美	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-79929	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関