

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：15101

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20533

研究課題名(和文)糖鎖からなる超分子集合体の精密合成法の開発

研究課題名(英文)Development of precise synthesis of supramolecular assemblies consisting of oligosaccharides

研究代表者

佐々木 紀彦(Sasaki, Norihiko)

鳥取大学・工学研究科・助教

研究者番号：30962328

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文):本研究では、チオグリコシドに分子間相互作用部位であるフルオロアルキル基を導入した糖分子のモノマーを合成し、その自己集合挙動を調べ、超分子集合体の合成を行った。糖の水酸基に対して分子間相互作用部位の導入する位置が超分子集合体の形態に大きく影響を与えることを見出した。さらに、ナノファイバーを形成する糖分子を用いた種重合を行い、繊維長の長いナノファイバーを合成することができた。また、得られたナノファイバーが高撥水性を示すことを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって、種重合法による糖分子からなる超分子集合体の合成を実証した。生体三大高分子のDNAやペプチドのような確立された自己集合制御法が、糖分子を用いた場合でも開拓されていくために、本研究から得られた知見が足掛かりになると期待される。糖分子を用いた超分子集合体の合成方法が発展していくことで、機能調整可能な生体適合性、生分解性に富んだ材料の研究を推進できる。

研究成果の概要(英文):Supramolecular assemblies based on saccharides (supramolecular glycopolymers), have already been reported; however, their synthetic procedure including introduction of intermolecular interaction sites to the monosaccharide is still tedious. In this study, we synthesized glucose and glucosamine monosaccharides equipped with fluoroalkyl moieties as intermolecular interaction sites. Their self-assembly behavior was investigated to reveal the effects of molecular design of monosaccharides. Surprisingly, the positions of the fluoroalkyl group in monosaccharides influenced the shape of the supramolecular glycopolymers. Based on this understanding, we synthesized the long nanofiber through seeded supramolecular polymerization. Moreover, supramolecular glycopolymers on the silicon substrate worked as water-repellent surface.

研究分野：超分子化学

キーワード：超分子集合体 自己集合 超分子重合 種重合 超分子グライコポリマー

子を溶解させ、加熱した溶液をシリコン基板上に塗布し、自己集合の検討を行った。SEM 観察の結果から、フルオロアルキル基の導入位置や 2 位の置換基が超分子集合体の形態に大きく影響を与えることを見出した。具体的には、粒子状、ファイバー状、リボン状の超分子集合体を得られた (図 2)。興味深いことに 3 位に置換基が導入された場合は、いずれも超分子集合体を形成しなかった。また、ピラノース環を架橋した分子 **9** がもっとも安定的に超分子集合体を形成できることが明らかとなった。

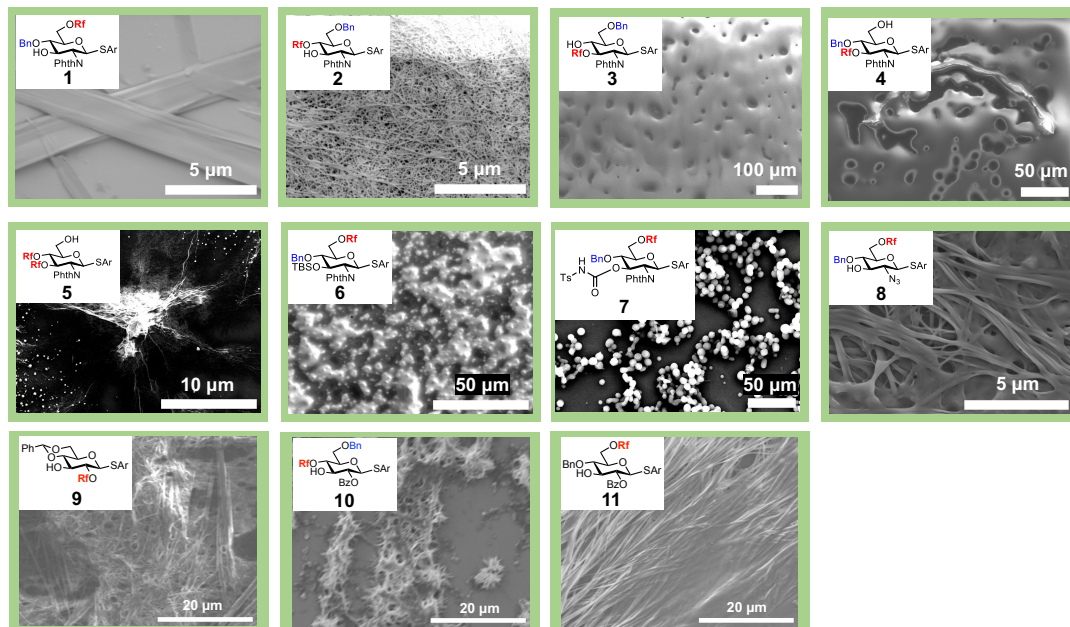


図 2 モノマー**1~11** から超分子集合体が形成される超分子集合体の SEM 観察像

続いて、糖分子を用いた超分子重合の検討を行った (図 3)。分子 **9** から形成された 1 次元の超分子集合体に超音波照射を行うことで、長さが短く均一なナノファイバー (種) (平均長さ $[Ln] = 1.18 \mu\text{m}$ 、多分散度 $[PDI] = 1.06$) を調整することができた。種は超分子重合の開始剤として使用でき、トルエンに溶解させたモノマーの溶液に添加することで超分子重合を行うことができた。種重合により構築されたファイバー構造

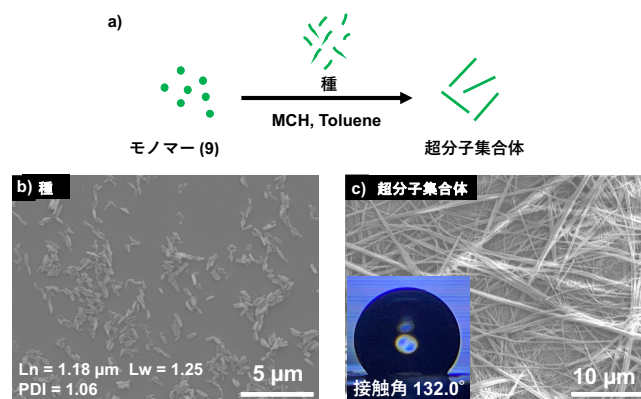


図 3 a) 種重合の模式図 b) 種および c) 種重合により合成された超分子集合体の SEM 観察像および超分子集合体を塗布したシリコン基板の撥水性を示す写真

は SEM 観察から繊維長が長くなったことが確認された。また、超分子重合により得られた超分子集合体を塗布したシリコン基板は撥水性を示すことが確認された。糖分子を用いた種重合法の開拓ができたため、現在はチオグリコシドモノマーの電気化学的な活性化を行い、対応する糖分子と反応させオリゴ糖を合成し、糖鎖の自己集合への応用を検討している。今回、糖をモノマーに用いる際の分子デザインの指標を明らかにできた。今後はこの分子デザインの指標をもとに多糖モノマーのデザインを行い、その超分子集合体の合成および構造の精密制御と機能開拓への展開が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Sasaki Norihiko	4. 巻 35
2. 論文標題 超分子グライコポリマーの合成と応用	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Trends in Glycoscience and Glycotechnology	6. 最初と最後の頁 J90 ~ J94
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4052/tigg.2301.1J	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 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 村上正樹、佐々木紀彦、野上敏材
2. 発表標題 フルオロアルキル基を導入した N-フタルイミドグルコサミン単糖の自己集合挙動
3. 学会等名 第72回高分子学会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 村上正樹、佐々木紀彦、野上敏材
2. 発表標題 高撥水性材料構築のための超分子グリコポリマーの合成
3. 学会等名 第37回日本キチン・キトサン学会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
---------	---------