

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 6 日現在

機関番号：24302

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23651118

研究課題名（和文） 分子プログラムにより制御できるマイクロ構造体の創製

研究課題名（英文） Creation of discrete micrometer-sized structures through self-assembly based on molecular programming

研究代表者

沼田 宗典 (NUMATA MUNENORI)

京都市立大学・大学院生命環境科学研究科・准教授

研究者番号：70423564

研究成果の概要（和文）：両親媒性クロロフィル（Chl-Py）の組織化が各々のエマルション表面で独自に進行するため、組織化する分子数、チューブ構造のサイズはエマルションのサイズで規定されることが明らかとなっている。本研究では、この現象の分子レベルでのメカニズムを明らかとし、新たな分子設計の指針を得ることを目的とした。これまでに実績のある分子（クロロフィル誘導体）の設計を基にして、ポルフィリンについても同様に組織構造が可能であるかどうかの検討を行った。

研究成果の概要（英文）：We have developed a novel supramolecular system for the formation of discrete 1-D self-assembled architectures having dimensions in the sub-micrometer regime; it combines a conventional supramolecular strategy with a dynamic liquid-liquid interface provided by shrinking droplets. In this system, the organic droplets act not only as dynamic templates but also as compartmentalizing solutions for amphiphilic molecules, allowing several thousands of molecules to spontaneously self-assemble on the isolated droplets' surfaces to form discrete 1-D architectures beyond molecular programs. In other words, the amphiphilic molecules program the sub-micrometer-sized droplets.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：超分子科学

1. 研究開始当初の背景

超分子化学の今日までの成果に目を向けると、分子プログラムにより望みの組織構造を得る事が可能になってきている。しかし、こうした分子プログラムが有効に働くサイズの上限はサブナノメートル程度であり、分子プログラムのみでナノ・マイクロ・マクロを縦断的に制御しあらゆる階層で均一な組織構造を得る手法は未だに存在しない。特に、ナノチューブに代表される発散型の分子集積構造では、その機能化に長さや内径の制御

が必須であるが一般に1次元分子集積体のサイズを分子プログラムのみで制御することは不可能であると考えられる。

2. 研究の目的

空間的に閉じた収束型ナノ構造体の形成では、組織構造のサイズやその構成分子数は分子プログラム化によって厳密に制御できる。一方、チューブなどの発散型ナノ構造体の創製において、その長さや内径、構成分子数を分子プログラムのみで制御することは

未だに不可能である。トップダウン的にサイズの制御された O/W エマルジョン内に特定数の分子のみを取り込み、エマルジョン界面においてプログラムに従った組織化を実行する。これにより、これまで不可能であったサイズと分子数が厳密に制御されたマイクロレベルの精緻な分子組織構造を一気に組み上げ、同時にナノ・マイクロ・マクロ構造を縦断的に制御するための学理を明らかとする。分子プログラムによるボトムアップ組織化とマイクロデバイスによるトップダウンプロセスを融合することで、刺激に知的に応答する自律的な次世代の分子ナノマシンのプロトタイプを創製する (図 1)。

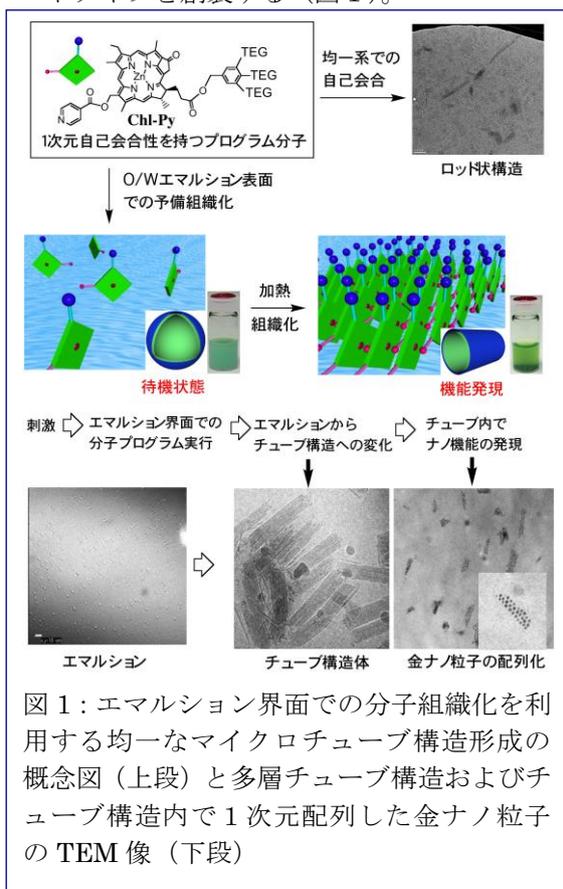


図 1: エマルジョン界面での分子組織化を利用する均一なマイクロチューブ構造形成の概念図 (上段) と多層チューブ構造およびチューブ構造内で 1 次元配列した金ナノ粒子の TEM 像 (下段)

3. 研究の方法

クロロフィルを基本骨格とした両親媒性分子がマイクロエマルジョン界面において加熱条件下、組織化すると、エマルジョン構造が球状からチューブ状へと劇的に変化し、サイズが均一なチューブ構造が得られることを最近の成果として明らかとしている。まず、従来の超分子的な視点に加え非平衡科学、マイクロ科学を取り込みながらメカニズムの解明を行い、この現象の一般性を分子レベルで理解することを目指した。さらに、得られた結果を基に、多様な刺激によって構造変化を引き起こす分子とエマルジョンを創出し、同時に外部刺激によるチューブ内でのナ

ノ機能の発現についても条件検討を行った。次に、マイクロ流路デバイスを用いてエマルジョンのサイズや数、形態を制御し、均一性と同時に階層性を持つチューブ構造の創製についても検討した。エマルジョン内部のナノ機能をマクロな空間の欲しい位置に、欲しいタイミングで発現できる次世代の分子システムの構築を目指した。

4. 研究成果

両親媒性クロロフィル (Chl-Py) を適切に設計することにより、エマルジョン界面において 1 次元組織構造の形成が可能であることが示唆された。また、従来の手法に基づき、Chl-Py/DCE 溶液の濃度、体積、温度などを変化させ、得られるチューブ構造のサイズ、内部構造 (多層または単層) との相関関係を明らかにする実験も実施した。その結果、様々なサイズのマイクロエマルジョンをテンプレートとして用いた場合も、エマルジョンのサイズに規程された 1 次元組織構造体が得られることを明らかとした。ナノレベルのドロップレットだけではなくマイクロドロップレットをテンプレートとしても、1 次元構造が得られることが明確に示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① M. Numata, D. Kinoshita, N. Hirose, T. Kozawa, H. Tamiaki, Y. Kikkawa, M. Kanetsato, "Controlled stacking and unstacking of peripheral chlorophyll units drives the spring-like contraction and expansion of a semi-artificial helical polymer", *Chem. Eur. J.*, **19**, 1592-1598 (2013). 査読有り
- ② M. Numata, Y. Takigami, M. Takayama, "Hierarchical supramolecular spinning of nanofibers in microfluidic channel: Tuning nanostructures at dynamic interface", *Chem. Eur. J.*, **18**, 13008-12017 (2012). 査読有り

[学会発表] (計 18 件)

- ① ドロップレットの "Compartment" 効果によってサイズ制御する機能性分子の集積化, 沼田宗典, 日本化学会第 93 春季年会, 2013年3月22日~3月25日、立命館大学
- ② マイクロフロー空間内の動的な界面を利用する分子集積システムの開発, 沼田宗典, 第 61 高分子討論会, 2012年9月19日~9月21日、名古屋工業大学
- ③ マイクロドロップレットの "Compartment" 効果を利用した一次元マイクロ構造体の創製, 沼田宗典,

- 第9回 ホストゲスト化学シンポジウム, 2012年5月26日～5月27日、北海道大学
- ④ 動的界面を用いた新規分子集積システムの構築、沼田宗典、2012年3月25日-28日、第91回日本化学会春季年会、口頭発表、慶応義塾大学
- ⑤ 動的界面での分子認識過程を利用する機能性分子の組織化、沼田宗典、2012年3月25日-28日、第91回日本化学会春季年会、口頭発表、慶応義塾大学
- ⑥ 動的界面を用いたナノファイバーの階層化、沼田宗典、2012年3月25日-28日、第91回日本化学会春季年会、口頭発表、慶応義塾大学
- ⑦ 動的界面を用いたマイクロ構造体のサイズ制御、沼田宗典、2012年3月25日-28日、第91回日本化学会春季年会、口頭発表、慶応義塾大学
- ⑧ 動的界面を用いた新規分子集積システムの開発、沼田宗典、分子ナノシステムの創発化学 第3回公開シンポジウム、ポスター発表、2012年2月3日-4日、大阪科学技術センター
- ⑨ 動的なドロップレット界面を利用した分子集積法の開発、沼田宗典、分子ナノシステムの創発化学 第3回公開シンポジウム、ポスター発表、2012年2月3日-4日、大阪科学技術センター
- ⑩ “Shear forceによるナノ構造の変換・増幅システムの構築、沼田宗典、分子ナノシステムの創発化学 第3回公開シンポジウム、ポスター発表、2012年2月3日-4日、大阪科学技術センター
- ⑪ マイクロ化学チップ内の動的界面を利用する β -1,3-グルカンのナノ紡糸技術の開発、沼田宗典、第60回高分子討論会、ポスター発表、2011年9月28日-30日、岡山大学 津島キャンパス
- ⑫ マイクロ流路内の動的界面を利用したバイオナノファイバーの階層構造制御、沼田宗典、第60回高分子討論会、口頭発表、2011年9月28日-30日、岡山大学 津島キャンパス
- ⑬ マイクロ流路デバイスを用いた新規超分子集積システムの構築、高山ももこ、沼田宗典、第5回バイオ関連化学シンポジウム、ポスター発表、2011年9月12日-13日、つくば国際会議場 エポカールつくば
- ⑭ “Self-assembly of amphiphilic molecules in droplet compartments: A novel strategy toward the creation of discrete sub-micrometer structures”, Munenori Numata, The 6th Japan-Taiwan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules (Invited Lecture), 2011, August 17-20th, Hiroshima University.
- ⑮ 生体分子・高分子を用いたナノ組織構造の創製、沼田宗典、京都・先端ナノテク総合支援ネットワーク、ナノテク技術講習会、2011年8月1日-2日、猿沢荘、奈良
- ⑯ “Novel Supramolecular Assembling System by Using Microfluidic Devices”, Munenori Numata, Seventh International Workshop on supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (SNCPP 11), Poster Presentation, 2011, June 10-12th, Ritsumeikan University, Kusatsu, Shiga, Japan.
- ⑰ “Creation of Hierarchical Polysaccharide Strand: Supramolecular Spinning of Nanofibers by Microfluidic Device, Munenori Numata, Seventh International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (SNCPP 11), Poster Presentation, 2011, June 10-12th, Ritsumeikan University, Kusatsu, Shiga, Japan.
- ⑱ 動的界面を利用する新規超分子形成システムの構築、沼田宗典、第7回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、口頭発表、2011年5月28日-29日、広島大学
- [図書] (計0件)
- [産業財産権]
○出願状況 (計0件)
- [その他]
ホームページ等

http://www2.kpu.ac.jp/life_environ/mol_nanosys/Numata/Top.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

沼田 宗典 (NUMATA MUNENORI)

京都府立大学大学院・生命環境科学研究科・
准教授

研究者番号：70423564