

令和 4 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H00907

研究課題名(和文)自己組織化ナノシートの構造制御と新規物性

研究課題名(英文)Structural control and novel properties of self-assembling nanosheet

研究代表者

伊藤 耕三 (Ito, Kohzo)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：00232439

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、申請者らが発見した擬ポリロタキサンナノシート(PPRNS)の合成・構造・物性の研究を通じて、ナノシートの構造制御の支配因子を明らかにしただけでなく、PPRNS特有の新たな分解挙動を見出した。さらに、ナノシートの吸着特性やポリマーブラシとしての物性を詳細に検討したことで、PPRNSを吸着型ドラッグデリバリーシステムや新規ポリマーブラシなどとして応用する上での基盤的知見を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

擬ポリロタキサンナノシート(PPRNS)は、2019年に我々が初めて報告した新規ナノ材料である。学術的意義としては、ナノシート化学の中にトポロジカル超分子の自己組織化の特性が付与されたことで、ナノシート化学と超分子化学が融合した新しい学理の誕生をもたらした点にある。また社会的意義としては、生体安全性・適合性の高いドラッグデリバリーシステムや、新規ポリマーブラシ材料を創出したことで、医療やヘルスケアに応用するための基盤的知見が得られたことが挙げられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, through the synthesis, structure, and properties of pseudopolyrotaxane nanosheets (PPRNS) discovered by the applicants, we did not only clarify the dominant factors controlling the structure of the nanosheets, but also found new degradation behaviors unique to PPRNS. Furthermore, detailed studies of the adsorption properties of the nanosheets and their properties as polymer brushes provided fundamental knowledge for the application of PPRNS as adsorption-type drug delivery systems and novel polymer brushes.

研究分野：高分子材料学

キーワード：ナノシート ロタキサン シクロデキストリン 自己組織化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ナノシートは形状異方性・大比表面積を有することから、触媒・電池・光学材料・異方性材料・細胞培養・生体材料などへの応用が期待されている。我々は、ネックレス状の超分子ポリロタキサン(PR)を架橋した環動高分子を2000年に発明し、その基礎と応用について研究を行っていたが、環動高分子について研究していた過程で、単層剥離したナノシート(PPRNS)が、自己組織的ボトムアップ手法を用いて1ステップで合成できることを発見した。PPRNSは、構成分子の構造や組成を変化させることによって、シートの厚みやサイズ、ナノシート構造の形成と崩壊、再生が自由自在に制御可能である。また、PPRNSは構造色を示し、磁場でその配向を自由に制御できる。

2. 研究の目的

本研究では、国内外で類似例が皆無のPPRNSの合成・構造・物性の研究を通じて、ナノシートの構造制御の支配因子を明らかにするとともに、ナノシートの吸着特性や新規ポリマーブラシとしての物性を解明することで、ナノシートを新規ポリマーブラシ接着剤などとして応用上での基盤的知見を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

PPRNSの構造形成の支配因子を明らかにするために、シクロデキストリン(CyD)の種類、軸高分子の種類、軸高分子の末端基、濃度、温度を様々に変えながらナノシート構造形成の時間変化を詳細に調べた。また、合成したPPRNSを様々な基板や生体組織などに吸着させて吸着力を評価するとともに、PPRNSのポリマーブラシとしての特性を調べた。ナノシートの詳細な構造は、走査型電子顕微鏡(SEM)や原子間力顕微鏡(AFM)などで観察し、水溶液中での構造や形成のキネティクスは、溶液X線小角・広角散乱(SAXS・WAXD)を用いることで測定した。ナノシート内に取り込まれた高分子とCyDの量比などはNMRを用いて測定した。

4. 研究成果

(1) γ -CyDを用いたPPRNSの構造制御

軸高分子の種類と分子量、環状分子や末端基の種類を様々に変えると、PPRNSの厚さとサイズ、形状などが様々に変化することを明らかにした。ナノシートの構造形成条件を上記の変数を系統的に変えながら体系化し、構造形成の支配因子を見出すことに成功した。たとえば、 γ -CyDの場合には、軸分子の分子量が小さいとブロック状の構造を、分子量が中程度だとPPRNSを、分子量が大きいと無秩序構造を形成することがわかった。またPPRNSの形成には、軸分子末端基とCyDとの会合定数が重要であった。会合定数が小さいとPPRNSを形成し、大きいとブロック状構造体を形成した。さらに分岐構造を有する軸分子を用いると、分岐点をCyDが包接できないためにPPRNSが形成される。以上のように、PPRNSを形成するためには、CyDが包接できない部位を軸分子に導入することが重要であった。ただし軸分子が長すぎると、軸分子のいたるところでCyDの結晶化が生じて無秩序構造が速度論的に形成されてしま

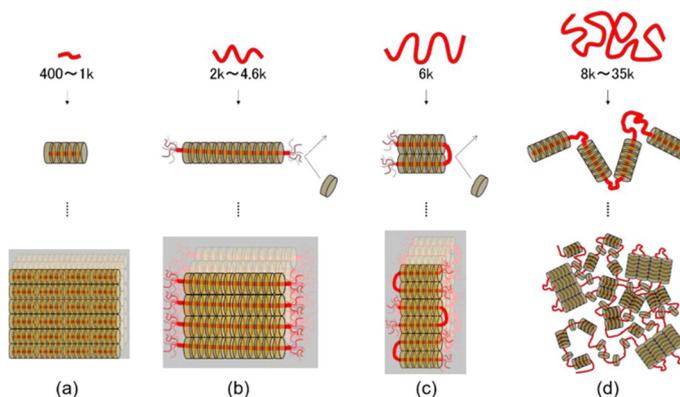


図1. ポリエチレングリコール(PEO)軸の分子量と包接錯体結晶の高次構造の関係のまとめ。

う。このように、軸分子量や軸分子末端基を変えるだけで様々な形態のナノシートが合成できることや、その支配因子や制御法が本研究により明らかになった。

(2) γ -CyDが形成するマイクロ構造体の形態制御

γ -CyDは、様々な軸高分子と μm サイズの様々なマイクロ構造体を自己組織的に形成することが明らかになった。この形態を軸高分子の構造によって制御することに成功した。具体的には、軸高分子ポリエチレングリコール(PEO)が短いとロッド状の構造を、軸分子が長いとシート状の構造を形成することがわかった。これは、PEO二本と γ -CDによる包接錯体をユニットとして考えた時に、ユニットの形状異方性が異方的な結晶成長速度をもたらしたためと考えられる。

また軸高分子の親水性・疎水性の効果は、折れ畳みが生じる分子量以上で現れた。親水性鎖の場合は、折れ畳み鎖が水分子に触れても安定なので比較的整った形状の粒子が形成された。一方で疎水性鎖の場合は、折れ畳み鎖の疎水性凝集と CyD の結晶化が競合し、乱れた構造が形成された。整った形状の粒子を得る上で、親水性の鎖を粒子表面で水と接触させることが重要である。

さらに エチレングリコールとプロピレングリコールのトリブロックコポリマーを用いることで、 γ -CyD でも単離したナノシート構造体を得ることに成功した。一方で軸分子に分岐鎖を用いると、厚さの制御されたナノシートが形成されたが凝集していた。本研究により、軸高分子の化学構造と γ -CyD が形成するマイクロ構造体の相関について体系的に明らかにすることができた。

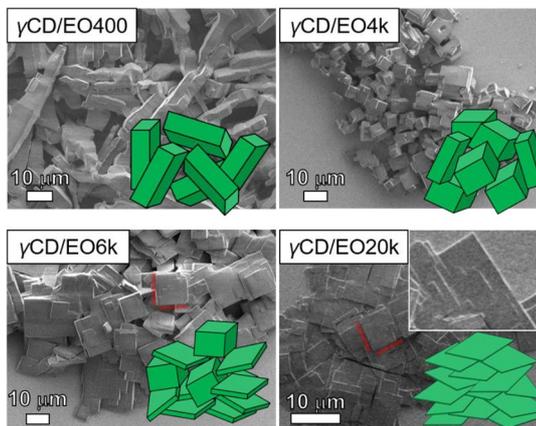


図 2. γ -CyD/PO400、 γ -CyD/PO2k、 γ -CyD/PO4k、 γ -CyD/PO6k、 γ -CyD/PO14k の SEM 像。

(3) PPRNS の物性と機能

PPRNS を用いて超分子性とナノシート構造を活用した新材料としての可能性を見出すべく、PPRNS が有する様々な物性と機能を模索した。

化学構造がわずかに異なるキサンテン系色素化合物を PPRNS 分散液に加えて吸着させ、化学構造と吸着量の相関を調べた。その結果、色素にメチル基が存在するときは PPRNS に有意に吸着し、一方で色素にメチル基が存在しない場合は PPRNS に吸着しなかった。PPRNS は分子吸着が可能であるだけでなく、分子認識性を有していることが明らかになり、ドラッグデリバリーシステムだけでなくセンサー材料などへの応用も可能であることが示された。

また PPRNS 表面と Si 基板の間に静電的な相互作用を導入することで、PPRNS が基板に対して高密度で吸着し、さらに表面物性が改質されたことを確認した。具体的にはシリコン基板を PPRNS によりほぼ単層でコーティングし、乾燥状態における X 線反射率法 (XR) と重水中における中性子反射率法 (NR) を測定したところ、PPRNS の上下に存在する PEO 鎖がポリマーブラシ層を形成していることが明らかになった。この PEO ブラシ層はシリコンオイルなどの油滴に対して防汚性を示した。PPRNS はシリコン基板だけでなく、球状コロイドや生体組織などもコーティングできることから、超分子集合を利用した新たなポリマーブラシ層形成手法を提案することに成功した。

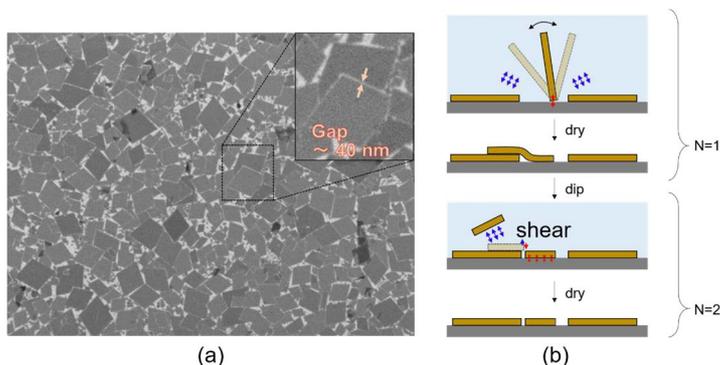


図 3. (a) Si 基板を PPRNS 水分散液に 1 min 浸漬させて乾燥させたのち、さらに 10 sec の浸漬と乾燥を 3 回繰り返した試料の SEM 像。(b) COOH-PPRNS のフラグメンテーションの模式図

< 引用文献 >

- Shuntaro Uenuma, Rina Maeda, Hideaki Yokoyama, Kohzo Ito; "Formation of isolated pseudo-polyrotaxane nanosheet consisting of α -cyclodextrin and poly (ethylene glycol)", *Macromolecules*, 52, 10, 3881-3887 (2019).
- Shuntaro Uenuma, Rina Maeda, Hideaki Yokoyama, Kohzo Ito, "Formation of well-defined supramolecular microstructures consisting of γ -cyclodextrin and polyether—rods, cubes, plates, and nanosheets—guided by guest polymer structure", *Polymer*, 179, 121689 (2019).
- Shuntaro Uenuma, Rina Maeda, Hideaki Yokoyama, Kohzo Ito, "Molecular Recognition of Fluorescent Probe Molecules with a Pseudopolyrotaxane Nanosheet", *ACS Macro Letter*, 10(2), 237-242 (2021).
- Shuntaro Uenuma, Kimika Endo, Norifumi L Yamada, Hideaki Yokoyama, Kohzo Ito, "Polymer Brush Formation Assisted by the Hierarchical Self-Assembly of Topological Supramolecules", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(50), 60446–60453(2021).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 S. Uenuma, R. Maeda, H. Yokoyama, K. Ito	4. 巻 52
2. 論文標題 Formation of isolated pseudo-polyrotaxane nanosheet consisting of β -cyclodextrin and poly(ethylene glycol)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 3881-3887
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0SM00979B	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 S. Uenuma, R. Maeda, H. Yokoyama, K. Ito	4. 巻 179
2. 論文標題 Formation of well-defined supramolecular microstructures consisting of β -cyclodextrin and polyether rods, cubes, plates, and nanosheets guided by guest polymer structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 121689
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.polymer.2019.121689	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 Shuntaro Uenuma, Rina Maeda, Hideaki Yokoyama, Kohzo Ito	4. 巻 10
2. 論文標題 Molecular Recognition of Fluorescent Probe Molecules with a Pseudopolyrotaxane Nanosheet	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Macro Letters	6. 最初と最後の頁 237-242
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsmacrolett.0c00	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 huntaro Uenuma, Rina Maeda, Hideaki Yokoyama, Kohzo Ito	4. 巻 16
2. 論文標題 Precise control of cyclodextrin-based pseudo-polyrotaxane lamellar structure via axis polymer composition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 9035-9041
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0SM01388A	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 Naoki Ando, Shuntaro Uenuma, Hideaki Yokoyama, Kohzo Ito	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 Shuntaro Uenuma, Kimika Endo, Norifumi L. Yamada, Hideaki Yokoyama, Kohzo Ito	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/acsami.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 Qianming Lin, Longyu Li, Miao Tang, Shuntaro Uenuma, Jayanta Samanta, Shangda Li, Xuanfeng Jiang, Lingyi Zou, Kohzo Ito, Chenfeng Ke	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 該当する

〔学会発表〕 計22件 (うち招待講演 10件 / うち国際学会 10件)

1. 発表者名 Kohzo Ito
2. 発表標題 Tough Topological Polymers and Their Application to Energy-Efficient Automobile and Medicine
3. 学会等名 International Soft Matter Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kohzo Ito
2. 発表標題 Slide-Ring Materials: Novel Molecular Concept to Toughen Polymeric Materials with Rotaxane
3. 学会等名 ordon Research Conference: Artificial Molecular Switches and Motors (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kohzo Ito
2. 発表標題 Slide-Ring Materials: Novel Tough Polymers for Automobile
3. 学会等名 Asian Cyclodextrin Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kohzo Ito
2. 発表標題 Slide-Ring Materials and Their Applicatio
3. 学会等名 Foresight Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kohzo Ito
2. 発表標題 ImPACT Program: Novel Tough Polymers for Automobile and Slide-Ring Materials
3. 学会等名 A*Star Scientific Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kohzo Ito
2. 発表標題 Slide-Ring Materials : Novel Tough Polymers for Automobile
3. 学会等名 Pacific Polymer Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤 耕三
2. 発表標題 高強度ゲルによる高分子材料の革新
3. 学会等名 第24回高分子ゲル研究会講座(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤 耕三
2. 発表標題 シクロデキストリンを利用したタフポリマーとナノシート
3. 学会等名 第36回シクロデキストリンシンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上沼駿太郎
2. 発表標題 NMRを用いた擬ポリロタキサンナノシートの形成・崩壊過程の追跡
3. 学会等名 NMR研究会(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊藤 耕三
2. 発表標題 Pseudo-Polyrotaxane Nanosheet and Its Application to Polymer Brush
3. 学会等名 ACS Spring 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上沼駿太郎、前田利菜、横山英明、伊藤耕三
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、前田利菜、横山英明、伊藤 耕三
2. 発表標題 Fabrication of Supramolecular Nanosheets by Complexation of Cyclodextrins with Linear Polymer
3. 学会等名 4th G'L'owing Polymer Symposium in KANTO (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上沼駿太郎、前田利菜、横山英明、伊藤耕三
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

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 ポリマー - 環状分子構造体及びその製造方法	発明者 伊藤耕三・前田利菜・上沼駿太郎	権利者 東京大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-27578	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 ポリマー - 環状分子構造体及びその製造方法	発明者 伊藤耕三、上沼駿太郎、前田莉菜	権利者 東京大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-27578	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

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 東京大学
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〕

擬ポリロタキサンナノシートの研究 http://www.mol.le.k.u-tokyo.ac.jp/research/research_7.html

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
研究分担者	横山 英明 (Yokoyama Hideaki) (80358316)	東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授 (12601)	
研究分担者	眞弓 皓一 (Mayumi Koichi) (30733513)	東京大学・物性研究所・准教授 (12601)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究分担者	上沼 駿太郎 (Uenuma Shuntaro) (90891804)	東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教 (12601)	
研究分担者	前田 利菜 (Maeda Rina) (90771725)	東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教 (12601)	

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