Institute of SCIENCE TOKYO

Press Release

2025 年 6 月 24 日
東京科学大学

100 nm 球状多空間ポリマーの水溶化に成功

－内包により固体材料の分離と活用が可能に－

【ポイント】

○100 nm サイズの球状の多空間ポリマーを芳香環ミセルで内包
○内包によりこのポリマー固体材料の水溶化とサイズ分離を達成
○水溶化された多空間ポリマーを用いて大量の分子の捕捉に成功

【概要】

東京科学大学（Science Tokyo） 物質理工学院 応用化学系の青山慎治大学院生（博士後期課程 3 年)、同 総合研究院 化学生命科学研究所のロレンツォ・カッティ助教と吉沢道人教授は、独自のカプセル化の手法で、超巨大（約 100 nm）で多空間を持つ球状**ポリマー**（用語 1）の水溶化と分離、その空間活用に成功しました。

一つの内部空間を持つ化合物が、分子を捕捉する性質は幅広く利用されています。一方、多数の空間を持つ固体材料の捕捉能は注目されていますが、未開拓な部分が多く残されています。特に、芳香環骨格からなる多空間ポリマーは、高い安定性のガス吸着・分離材料として研究されていますが、どのような溶媒にも溶けないため、固体でしか活用されてきませんでした。本研究では、このような芳香環多空間ポリマーを内包により簡便に水溶化するとともに、溶液中でその空間機能の開拓を目指しました。

まず、超巨大な固体材料である約 100 nm サイズの球状多空間ポリマーと芳香環ミセルの部品である湾曲型**両親媒性分子**（用語 2）を作製しました。これらを固液中で混合することで、芳香環ミセルによるカプセル化で、多空間ポリマーの効率的な水溶化を達成しました。溶解した内包ポリマーは、遠心分離によりサイズごとに分離できました。また、その多空間は溶液状態で、高い分子捕捉能を示しました。水中での撹拌で、大量の**アルカン**（用語 3）が捕捉され、それに伴いポリマー骨格に由来する発光が向上しました。さらに、色素分子とアルカンの同空間での捕捉で、色素に由来する強発光の誘起に成功しました。これらの成果は、前例のない超巨大な固体材料の新活用法を示すものであり、今後、溶液中での特異な多空間機能の発現などが期待されます。

本研究成果は、Cell Press の注目の学術雑誌「*Chem*」のオンライン版（オープンアクセス 6 月 2 日）に掲載されました。

●背景

クラウンエーテルやシクロデキストリンが報告されて以来、チューブやケージ、カプセル型の化合物（図 1a）が数多く開発されてきました[参考文献 1]。これらの化合物の特徴は、一つの内部空間を持ち、溶液中で**分子間相互作用**（用語 4）が働くことで、イオンや分子を捕捉できることです。これらの捕捉能は種々の分析方法で詳細に解明されています。一方で、多数の内部空間を持つ固体材料の捕捉能も注目されていますが、未解明な部分が多く残されています。その中でも**芳香族化合物**（用語 5）を三次元的に連結した多空間ポリマー（図 1b）は、合成が簡便で高い安定性を有し、多数の細孔を持つことからガス吸着・分離材料として盛んに研究されています[参考文献 2]。しかし、それらはどのような溶媒にも不溶なため、固体状態での分析および活用に限られていました。本研究では、このような芳香環多空間ポリマーを内包により簡便に水溶化するとともに、その溶液状態での空間機能の開拓を目指しました。実際に、ピレン環とベンゼン環を交互に連結した多空間ポリマー**PBP**（図 1c）とその誘導体を用いて実験を行いました[参考文献 3]。これらの固体材料は約 100 nm サイズの比較的剛直な球状構造体を持つため、これまでに可溶化の方法は報告されていませんでした。

超巨大な多空間ポリマーを効率的に水溶化する新たな方法として、本研究では両親媒性分子 **AA** と **PBS**（図 1d）に着目しました[参考文献 4]。これらは二つの芳香環パネルを含む湾曲型の疎水骨格と二つのイオン性の親水側鎖を持ち、水中でカプセル型の芳香環ミセルを形成します。これまでに、この芳香環ミセルによるフラーレンなどの 1 nm 程度の球状分子の内包が報告されています[参考文献 5]。そこで、その約 100 倍サイズの多空間ポリマーも、両親媒性分子の凹面とポリマー表面を効果的に相互作用させ、凸面の親水側鎖で外面を修飾すれば、水溶化できると考えました。今回、**PBP** などの芳香環からなる多空間ポリマーを芳香環ミセルで内包することにより、その水中での分子捕捉能も初めて明らかにしたので報告します。

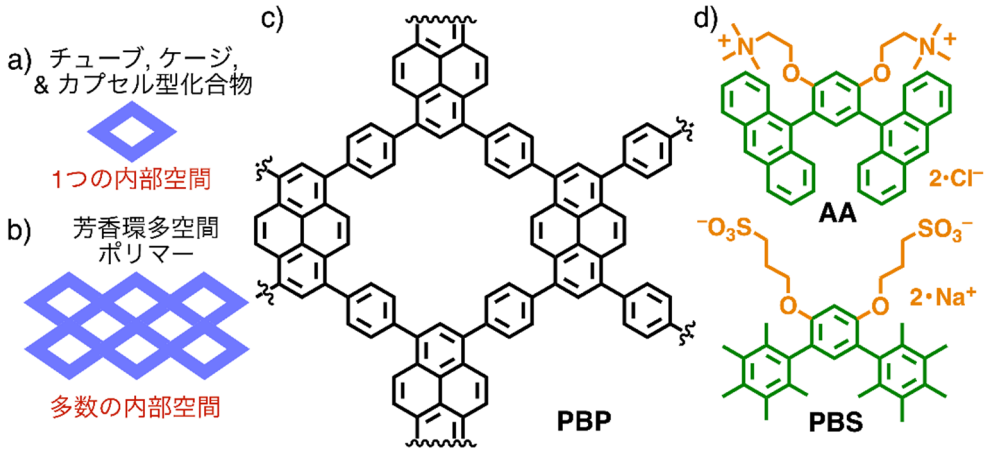

図 1　a）一つの空間を持つ可溶性の化合物と b）芳香環多空間を持つ不溶性のポリマーの模式図、c）球状の芳香環多空間ポリマーの基本骨格、 d）湾曲型両親媒性分子。

●研究成果

水溶性の球状多空間ポリマーの作製

芳香環ミセルによる球状多空間ポリマーの水溶化は、湾曲型両親媒性分子 **AA** によって **PBP** をカプセル化することで達成しました。この手法は簡便で、まず、**AA** と **PBP** の固体を乳棒と乳鉢でよく混合した後、水を加えて、その懸濁溶液に超音波を照射しました。その後、得られた溶液を遠心分離とろ過することで、内包ポリマー(**AA**)$_n$**•PBP** の黄色の水溶液が得られました（図 2a)。超巨大材料の可溶化は、チンダル現象や新たな吸収バンドの観測で確認しました（図 2e)。そのサイズと形は、動的光散乱法（DLS；図 2b）および高解像度顕微鏡（FE-SEM）による直接観察（図 2c、d）で、約 100 nm の球形と確認しました。本来、**PBP** のような固体材料は強く凝集しているので、水中で単一粒子の状態で観測されたことは、特筆すべき挙動です。その理由として、内包ポリマーの分子モデリングにより、多数の **AA** の芳香環骨格が **PBP** の芳香環表面と効果的に相互作用することで、カプセル化と水溶化が起こっていることが示唆されました（図 2f)。

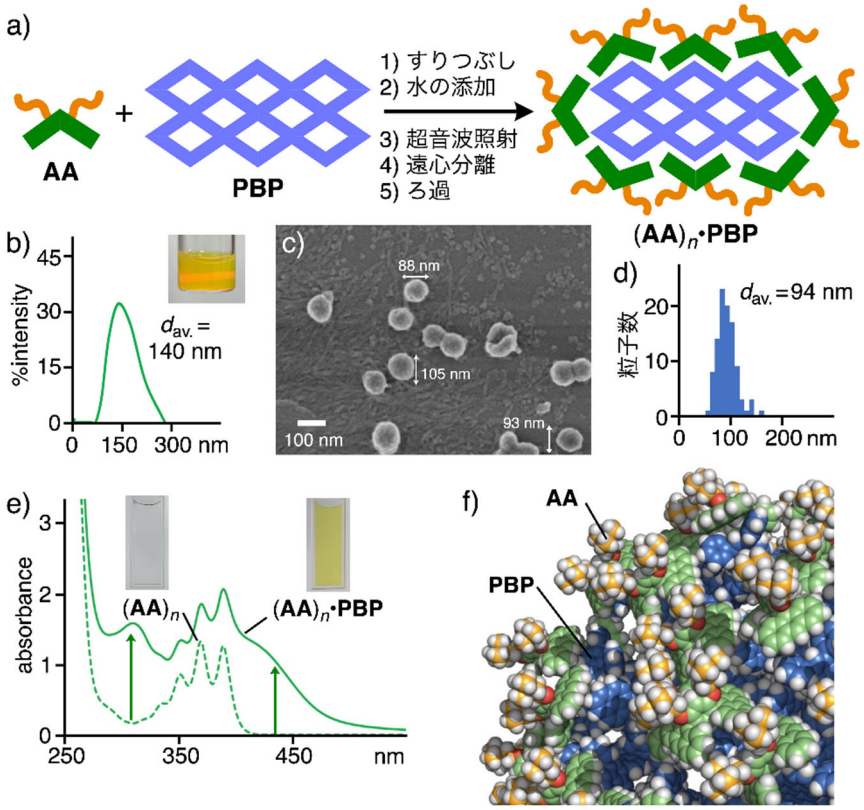

図 2　a）芳香環ミセル(**AA**)$_n$ による球状多空間ポリマー**PBP** の内包と水溶化の方法。内包ポリマー(**AA**)$_n$**•PBP** の b）DLS データ、c）FE-SEM の画像と d）その粒径分析、e）内包前後の吸収バンド、f）分子モデリング図（部分構造)。

PBP を他の両親媒性分子で内包して、水溶化の効率を明らかにしました。同条件で、湾曲型両親媒性分子 **PBS**（図 1d）を用いた場合、**AA** より高い効果を示しました。一方、既報のアルキル鎖からなるひも状両親媒性分子では、その効率は 1/7 以下でした。これらの結果は、ミセルと多空間ポリマーの芳香環同士の分子間相互作用の重要性を示しています。また、このカプセル化で **PBP** は水 1 mL あたり最大 0.2 mg まで溶解でき、生成物は暗所下で高い安定性を示し、中程度の実験スケールでの作製も可能でした。さらに、ベンゼンのみまたはピレンのみで構成された不溶な球状多空間ポリマーも同様に水溶化が可能でした。以上の結果から、今まで溶解できなかった超巨大な多空間ポリマーの内包による水溶化の簡便かつ汎用的な手法を開発しました。

水溶性の球状多空間ポリマーのサイズ分離

内包による可溶化で、球状多空間ポリマーのサイズ分離が可能になりました（図 3a）。実際に、内包ポリマー(**PBS**)$_n$•**PBP** の水溶液に対して、10 分間の高速遠心分離（16,000g）とろ過を行うことで、DLS 分析での平均粒子径が 140 nm から 110 nm に変化しました（図 3a 分画 A、図 3b）。この操作を再度行うことで、サイズはさらに 110 nm から 90 nm に変化しました（図 3a 分画 B 図 3c、d）。この簡便な操作により、本来不溶な固体材料の粒子径だけでなくそのサイズのばらつきも制御できるようになりました。

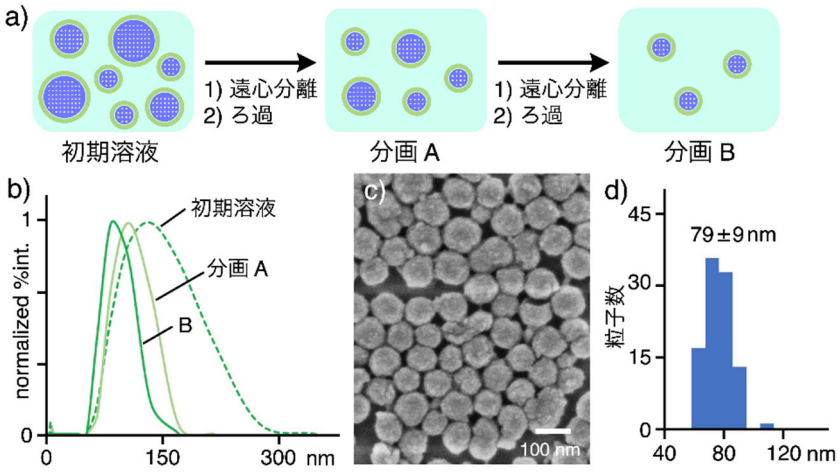

図 3　a)内包された球状多空間ポリマー**PBP** の遠心分離によるサイズ分離。遠心分離前後の b）DLS データ、分画 B の c）FE-SEM の画像と d）その粒径分析。

水溶性の球状多空間ポリマーの捕捉能

上記で作製した内包ポリマーの芳香環多空間には、水中においてアルカンや色素分子が大量に捕捉できることを明らかにしました。また、色素分子とアルカンを順に捕捉させることで、ポリマーとミセルを含めた合計 4 成分からなる超巨大複合体の作製にも成功し、多空間材料の新たな機能を開拓しました。まず、(**PBS**)$_n$•**PBP** の水溶液に直鎖状アルカン **Dec** を加え、室温で撹拌することで、3 成分複合体(**PBS**)$_n$•**PBP**•(**Dec**)$_m$ が得

られました（図 4a）。内包された **PBP** の多空間に大量の **Dec** が捕捉されたことは、核磁気共鳴装置（^{1}H NMR）での新たなシグナルの観測（図 4b、c）と多空間ポリマーに由来する蛍光バンドのシフト（図 4d）から確認しました。捕捉された **Dec** の量はシグナルの面積から、純水中の **Dec** の溶解量と比べて 16,000 倍以上に増加したことが分かりました。同様の方法で、環状アルカン **cDec** も効率良く捕捉され、それによる芳香環同士の相互作用の抑制で、多空間ポリマーの蛍光性は最大で約 9 倍に増加しました（図 4d、e）。また、アルカン **Dec** と芳香族分子 **Tol** の混合物に対して、**(PBS)$_n$•PBP** は水中で前者を優先的に捕捉しました。以上の結果から、溶液中での球状多空間ポリマーの分子捕捉能が初めて明らかになりました。

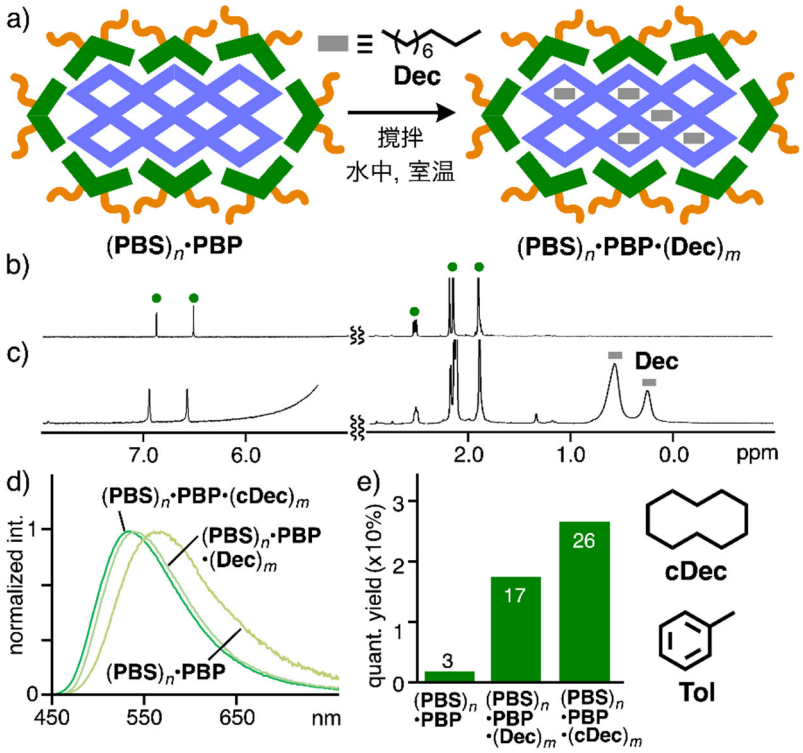

図 4　a）内包された多空間ポリマー**(PBS)$_n$•PBP** による水中での **Dec** の捕捉。 b、c）捕捉前後の ^{1}H NMR スペクトル、 d）**(PBS)$_n$•PBP** の **Dec** と **cDec** の捕捉前後の蛍光スペクトルと e）それらの量子収率。

色素分子の捕捉については、まず、**PBS** と **PBP** と色素分子である **DCM** の固体をよく混合した後、水を加えて、その懸濁溶液に超音波を照射しました。その後、得られた溶液を遠心分離とろ過することで、3 成分複合体**(PBS)$_n$•PBP•(DCM)$_m$** の水溶液が得られました（図 5a）。**PBP** の多空間による色素分子の捕捉は、**DCM** に由来する新たな吸収と蛍光バンドの観測から確認しました（図 5b）。その蛍光バンドが、芳香環ミセルに **DCM** が直接捕捉された**(PBS)$_n$•(DCM)$_m$** と比較して、大きくシフトしたことから、多空

間内で **DCM** の凝集が抑制されていることが分かります（図 5c）。興味深いことに、この 3 成分複合体の水溶液に **cDec** を添加して撹拌することで、前例のない 4 成分複合体 **(PBS)**$_n$**•PBP•(DCM)**$_m$**•(cDec)**$_p$が得られました（図 5a）。多空間ポリマー内に **DCM** と **cDec** が一緒に捕捉されることで、捕捉された色素に由来する蛍光性が 8 倍以上に増加しました。難溶性の色素分子（オリゴチオフェン：**6T**）を用いた場合も同様に、4 成分複合体の形成で蛍光性能の向上を達成しました。内包による多空間ポリマーの水溶化で、種類の異なる複数の分子の捕捉にも成功しました。

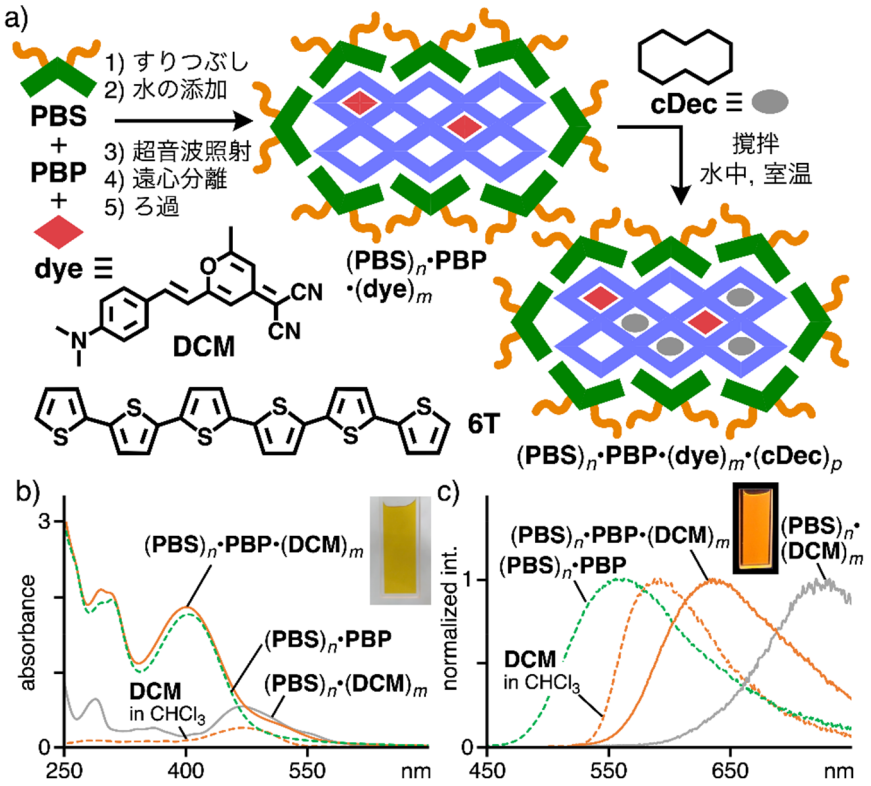

図 5　a）色素分子を捕捉した 3 成分複合体**(PBS)**$_n$**•PBP•(DCM)**$_m$の形成と内包された多空間ポリマーによる **cDec** の捕捉による 4 成分複合体の構築。 3 成分複合体の b）可視バンドと c）蛍光バンド。

●社会的インパクトと今後の展開

本研究では、内包による球状の多空間ポリマーの水溶化に初めて成功しました。芳香環ミセルを活用することで、100 nm サイズもの超巨大なポリマー固体を簡便にかつ効率良く溶解できるだけでなく、サイズの違いによる分離も可能になりました。内包された多空間ポリマーは、水中で特徴的な分子捕捉能を示すことも判明しました。本成果は、固体に限定されていた芳香環多空間材料を溶液中で使用する新手法を示すものです。今後、本手法は他の多空間ポリマーだけでなく、多空間を持つさまざまな無機固体や有機-無機ハイブリッド固体へ応用できるでしょう。そして、多空間材料の固体化学から「溶

液化学」への新たな展開も期待されます。

●付記

本研究は、科学研究費助成事業（代表：吉沢道人 課題番号：JP22H00348、JP23K17913)、JST 次世代研究者 挑戦的研究プログラムおよび日本学術振興会（青山慎治）の支援を受けて行われました。

【参考文献】

[1] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, U.K., **2022**.

[2] J.-S. M. Lee, A. I. Cooper, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 2171–2214.

[3] R. S. Sprick, J.-X. Jiang, B. Bonillo, S. Ren, T. Ratvijitvech, P. Guiglion, M. A. Zwijnenburg, D. J. Adams, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3265–3270.

[4] a) K. Kondo, A. Suzuki, M. Akita, M. Yoshizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2308–2312; b) Y. Okazawa, K. Kondo, M. Akita, M. Yoshizawa, *Chem. Sci.* **2015**, *6,* 5059–5062.

[5] M. Yoshizawa, L. Catti, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2392–2404.

【用語説明】

（1）**ポリマー**：分子（モノマー）を繰り返し連結した分子。高分子とも呼ばれる。

（2）**両親媒性分子**：水に馴染む親水性と水を避ける疎水性の両方を持つ分子。水中で自発的に集合して、ミセルなどの分子集合体を形成する。

（3）**アルカン**：炭素と水素のみで構成される化合物。飽和炭化水素とも呼ばれる。

（4）**分子間相互作用**：近距離の分子間で働く引力的な相互作用。π電子を豊富に持つ芳香環の間で働くπ-π 相互作用などがある。

（5）**芳香族化合物**：ベンゼンやピレンなどの環状の不飽和炭化水素。強い分子間相互作用が働く。

【論文情報】

掲載誌：*Chem*（Cell Press）

論文タイトル：Aqueous Polycavity Hosts Composed of Porous Aromatic Polymers within Aromatic Micelles

著者：Shinji Aoyama, Lorenzo Catti*, Michito Yoshizawa*

（青山慎治, Lorenzo Catti*, 吉沢道人*）

DOI：10.1016/j.chempr.2025.102616

【研究者プロフィール】

青山 慎治（アオヤマ シンジ） Shinji AOYAMA
東京科学大学 物質理工学院 応用化学系　大学院生（博士後期課程 3 年）
研究分野：超分子化学、有機化学、高分子化学

Lorenzo Catti（ロレンツォ カッティ） Lorenzo CATTI
東京科学大学 総合研究院 化学生命科学研究所　助教
研究分野：超分子化学

吉沢 道人（ヨシザワ ミチト） Michito YOSHIZAWA
東京科学大学 総合研究院 化学生命科学研究所　教授
研究分野：超分子化学、空間機能化学

【お問い合わせ先】

（研究に関すること）
東京科学大学 総合研究院 化学生命科学研究所　教授
吉沢 道人
Email：yoshizawa.m.ac@m.titech.ac.jp
TEL：045-924-5284　FAX：045-924-5230

（報道取材申し込み先）
東京科学大学 総務企画部 広報課
取材申し込みフォーム：https://forms.office.com/r/F3shqsN7zY
Email：media@adm.isct.ac.jp
TEL：03-5734-2975　FAX：03-5734-3661