

ポリマーとシクロデキストリンからなる自己組織化構造に関する研究

当研究室では、ポリマーとシクロデキストリンから形成される「擬ポリロタキサン」と呼ばれる構造体を用いた自己組織化構造に関する研究を行っています。

【シクロデキストリン】

シクロデキストリン(CD:Cyclodextrin)とは、複数のグルコースが環状に連なった構造をもつ分子の総称で、グルコースの分子数によって、 α -シクロデキストリン(α -CD, 6分子)、 β -シクロデキストリン(β -CD, 7分子)、 γ -シクロデキストリン(γ -CD)といった分類がなされています。

右の図1に α -CDの化学構造を示しました。この図から分かるように、CDは、グルコース1分子あたり3個のヒドロキシ基をもちます。実は、このヒドロキシ基はそのすべてが環の外側を向いています。そのため、CDの外側は親水性を示し、逆に内側は疎水性を示します。そのため、CDはその内部に疎水性分子を取り込むことができます。この現象は「包接」と呼ばれ、CDに取り込まれた疎水分子はCDの外側の親水性によって水溶性を示すため、CDは疎水分子の水溶性の向上などに用いられることが多いです。この包接機能を活かした構造として、次項にて擬ポリロタキサン(PPR)を説明したいと思います。

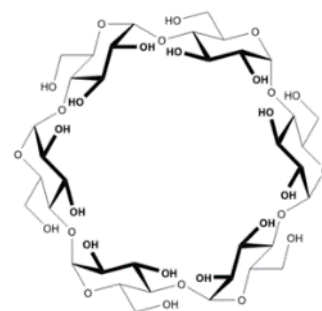


図1： α -CDの化学構造

【擬ポリロタキサン】

擬ポリロタキサン(PPR:Pseudo-polyrotaxane)は、図2に示すような構造をもつ超分子の一種です。超分子とは、水素結合や疎水性相互作用といった、非共有結合的な相互作用を介して分子が規則的に集合してできる構造体であり、カテナンやロタキサンなどはその典型例として広く知られています。その中でも今回ご紹介する擬ポリロタキサン

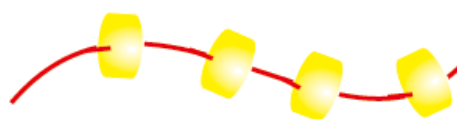


図2：PPRの構造の模式図

(以下、PPR)は、ひも状分子を複数の環状分子で包接した構造体の総称です。ひも状分子としては直鎖状ポリマーが用いられることが多く、前述の通り、CDは疎水分子を環の内側に取り込む機能をもつため、CDは様々なポリマーとPPRを形成することができます。

【擬ポリロタキサンナノシート】

PPR は様々なポリマーと環状分子の組み合わせから形成されますが、適切な組み合わせを選択することで、更なる高次構造が得られることが最近明らかになってきています。

当グループでは、ポリエチレンオキシド(PEO)とポリプロピレンオキシド(PPO)から成る PEO-PPO-PEO トリブロックコポリマー(商標登録: Pluronic)と、 β -CD から成る PPR を用いています。この PPR は、Pluronic の中央の PPO 部位のみが β -CD に選択的に包接され、なおかつ β -CD 間の水素結合によって、 β -CD がカラム状に積層し、結晶化することが知られています。この結晶カラムは更に、二次元的に結晶成長し、菱形のナノシート状構造体を形成します。この構造体は「擬ポリロタキサンナノシート(PPR-NS)」と呼ばれ、当グループではこの PPR-NS に関する研究を主に行っています。

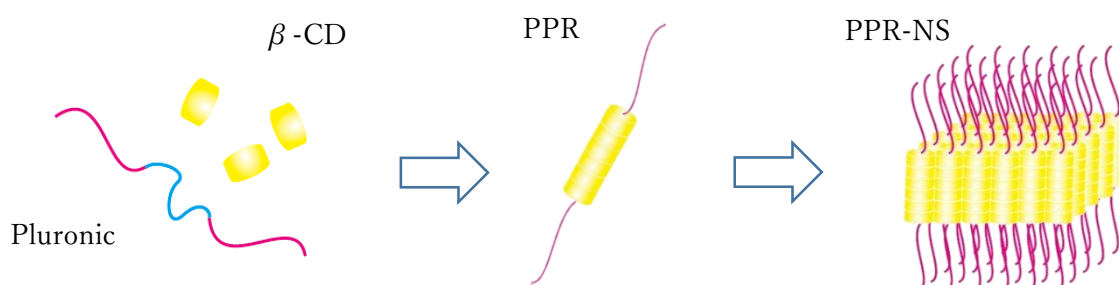


図 3 : PPR-NS の形成原理の模式図

PPR-NS は原料である Pluronic と β -CD の生体適合性の高く、加えて水中で原料を混合するだけで簡単に大量生産が可能です。更に、PPR-NS は薬剤分子をはじめとする疎水分子を担持する機能を有すると考えられており、以上の特徴からドラッグ・デリバリー・システムへの応用をはじめとした、様々な生体材料への応用が志向されています。そこで当グループでは、この PPR-NS の物性の解明をメインとして研究を進めています。そこで次項では、当グループで行われている研究を具体的にご説明したいと思います。

【PPR-NS に関する当グループの研究】

* PPR-NS の構造の温度応答性に関する研究

PPR-NS は、従来の無機結晶や高分子結晶には見られない、特異な温度応答性を示します。PPR-NS 溶液を 40~50°C に加熱すると、 β -CD 結晶層の厚さが減少することが分かっています。これは、加熱に伴い β -CD 間の水素結合が弱まり、一部の β -CD が Pluronic から脱包接する(=外れる)ことによって起こる現象だと考えられています。現在は、PPR-NS の構造変化の調査だけでなく、PPR-NS の構造制御手法に関する研究も行っています。

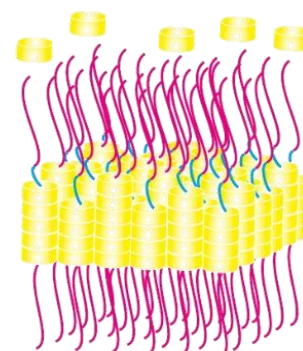
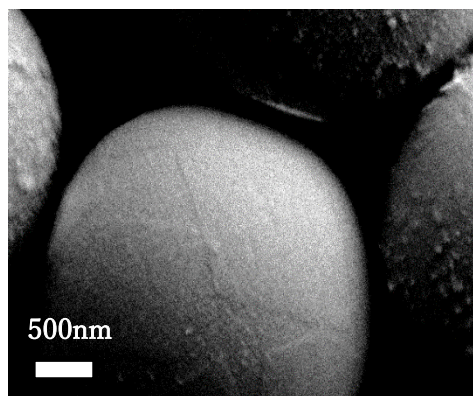


図 4 : PPR-NS の薄膜化

* PPR-NS の付着性に関する研究

PPR-NS をはじめとするナノシート材料は生体付着材料への応用が志向されることが多く、そのため当グループでは PPR-NS の物質表面への付着性を調べています。図 5(a)に示したのは、ポリスチレンビーズと呼ばれる球状物体に PPR-NS が付着したときの走査型電子顕微鏡(SEM)による観察像です。この図から、ビーズのような球状物体に対しても、PPR-NS は柔軟に曲がることでうまく付着していることが分かります。また、図 5(b)には、豚皮に対して PPR-NS を付着させた結果を示しました。この図のように、生体表面の凹凸に対しても、PPR-NS はうまく追従して付着できていることが分かります。以上の結果から、PPR-NS は生体適合性と高付着性を併せ持つ材料であると考えられ、医薬品などへの応用が現在志向されています。

(a)



(b)

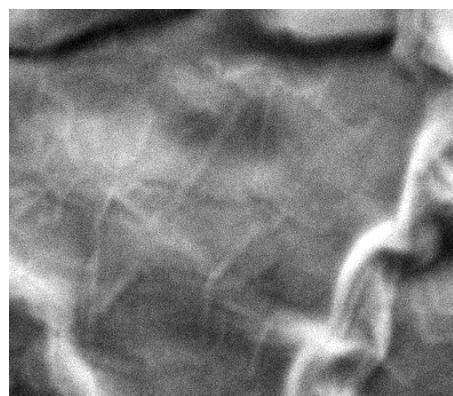


図 5 : PPR-NS の(a)ポリスチレンビーズ及び(b)豚皮に対する付着性