

SICORP終了報告書（相田・Montenegro課題）

戦略的国際共同研究プログラム(SICORP)

EIG CONCERT-Japan共同研究

終了報告書 概要

1. 研究課題名：「ナノ粒子からなる超分子構造体構築と多孔性ナノ材料への応用」
2. 研究期間：2019年4月～2023年3月
3. 主な参加研究者名：

日本側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	相田 卓三	教授	東京大学	研究指導
主たる共同研究者	P. K Hashim	研究員	東京大学	研究指導・実験
研究参加者	森下 清	Ph.D. 学生	東京大学	実験
研究参加者	Hao Shen	修士課程	東京大学	実験
研究参加者	Tonmoy Ray	Ph.D. 学生	東京大学	実験支援
研究期間中の全参加研究者数			5 名	

相手側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	Javier Montenegro	教授	Santiago de Compostela University	研究指導
主たる共同研究者	Julian Bergueiro	研究員	Santiago de Compostela University	研究指導・実験
研究参加者	Mayra Quemé	ポスドク	Santiago de Compostela University	実験
研究参加者	Pablo Rodriguez	UG学生	Santiago de Compostela University	実験
主たる共同研究者	Edvinas Orentas	教授	UAB Ferentis Company	研究指導
研究参加者	Augustina Jozeliunaite	Ph.D. 学生	UAB Ferentis Company	実験
主たる共同研究者	Wolfgang Parak	教授	Universität Hamburg	研究指導
研究参加者	Leroy Marwin Nack	Ph.D. 学生	Universität Hamburg	実験
研究期間中の全参加研究者数			8 名	

4. 国際共同研究の概要

現在の多孔質合成材料は、ゼオライト、メソポーラス構造、共有結合有機フレームワーク、有機金属フレームワークなどに限られている。今回の国際共同研究では、金ナノ粒子（AuNP）と超分子リンカーの階層的自己組織化を利用することで、全く新しい「ハイブリッド多孔質材料」を開発することを目的とした。こうして開発された「ハイブリッド多孔質材料」は、ナノ粒子のサイズや表面化学修飾を変えることにより、孔径の調整が容易に実現されることが確認された。

本研究は、Montenegro グループ（USC、スペイン）と相田グループ（東京大学、日本）の若い共同研究者であるスペイン（Julian Bergueiro）と日本（P. K Hashim）が積極的にグループをリードし、プロジェクト全体をコーディネートした。世界的なパンデミックにより、日本とヨーロッパの共同研究の一部は実施できなかったが、スペイン・ドイツ（Parak グループ）・リトアニア（Orentas グループ）間の学生交換を通じた現地訪問やオンラインミーティング等により、共同研究の全体的な目的を達成することができた。

5. 国際共同研究の成果

5-1 国際共同研究の学術成果および実施内容

本共同研究を通じて、金ナノ粒子（AuNP）と超分子リンカーを用いた新規多孔質材料の構築という目標を達成することができた。本来の研究計画では、チオール基を持つ環状ペプチドをリンカーとして AuNP に結合させたものを単量体として用いる予定だったが、その柔軟な構造ゆえに、構造が安定した多孔質材料が構築できなかった。そこで、本共同研究ではシクロデキストリンやシャペロニン GroEL タンパク質などの形状安定性の高いものを表面リンカーとして用いることにした。これらの形状安定性の高いリンカーは、異なるサイズの AuNP に決まった数と空間配向で結合することで、予測可能なナノ粒子単量体になる。（ナノ粒子上のリンカーの数と空間配向は、様々な分光学的および顕微鏡的手法によって確認された。）こうして合成したナノ粒子単量体は、ホスト-ゲストまたは水素結合相互作用を介して超分子的に組み立てることにより、ナノ粒子超分子フレームワーク（NSFs）が構築できる。この NSF は、孔径が超分子リンカーのサイズにより容易に調整可能である上に、分子量の大きいゲスト（40 nm）を NSF に封入できることも実証された。

5-2 国際共同研究による相乗効果

本共同研究において、各グループが得意とする研究分野に焦点を当てることで相乗効果が得られた。例えば、Parak グループはサイズや形状が異なる AuNP の合成を、Montenegro グループはチオール付加環状ペプチドの合成を、相田グループは DNA 付加 GroEL と DNA 付加 AuNP の合成を行った。日欧パートナー間で定期的なオンラインミーティング、学生交換、及び合成材料の移転により、技術的に困難な点をいくつか乗り越えることができた。

5-3 国際共同研究成果の波及効果と今後の展望

本共同研究の成果の一部は、すでに査読付き高インパクトジャーナルや国内外での学会で発表されている。また、教育面でも、相手国の学生とともに学際的な研究経験を積むことができた。このプロジェクトを通じて、異なる研究分野の参加者が、互いに補い合うことができる人間関係を構築することができた。今回の研究成果は、「ハイブリッド多孔質材料」という新しい分野への第一歩であり、今後も国内外の研究助成金を獲得し、共同研究を継続することを目指している。

Strategic International Collaborative Research Program (SICORP)
EIG CONCERT-Japan Joint Research Program
Executive Summary of Final Report

1. Project title : Nanoparticle Supramolecular Frameworks as Advanced Nanoporous Materials
2. Research period : 04/2019 ~ 03/2023
3. Main participants :

Japan-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Takuzo Aida	Professor	The University of Tokyo	Research guidance
Co-PI	P. K Hashim	Researcher	The University of Tokyo	Research guidance and experiments
Collaborator	Kiyoshi Morishita	Ph.D. student	The University of Tokyo	Experiments
Collaborator	Hao Shen	Master student	The University of Tokyo	Experiments
Collaborator	Tonmoy Ray	Ph.D. student	The University of Tokyo	Experiments support
Total number of participants throughout the research period:				5

Partner-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Javier Montenegro	Professor	Santiago de Compostela University	Research guidance
Co-PI	Julian Bergueiro	Senior researcher	Santiago de Compostela University	Research guidance and experiments
Collaborator	Mayra Quemé	Postdoc	Santiago de Compostela University	Experiments
Collaborator	Pablo Rodriguez	UG student	Santiago de Compostela University	Experiments
Co-PI	Edvinas Orentas	Professor	UAB Ferentis Company	Research guidance
Collaborator	Augustina Jozeliunaite	Ph.D. student	UAB Ferentis Company	Experiments
Co-PI	Wolfgang Parak	Professor	Universität Hamburg	Research guidance
Collaborator	Leroy Marwin Nack	Ph.D. student	Universität Hamburg	Experiments
Total number of participants throughout the research period:				8

4. Summary of the international joint research

Current porous synthetic materials are limited to zeolites, mesoporous structures, covalent organic frameworks and metal organic frameworks. In this international joint research, we developed a completely new “hybrid porous material” utilizing the hierarchical self-assembly of supramolecular polymers and gold nanoparticle cross-linkers. We found that the pore size of the new “hybrid porous material” can be tuned by changing the nanoparticle size and its surface functionalization. The Montenegro group (USC, Spain) and Aida group (Tokyo University, Japan) were coordinating the overall project with the support of young co-Investigators from Spain (Julian Bergueiro) and Japan (P. K Hashim). Students from Parak group (HU, Germany) and Orentas group (Ferentis, Lithuania) spend few months in Spain for technology transfer, though we could not conduct some of the planned collaborative research between Japan and Europe due to global pandemic. Regardless of limitations, we achieved overall objective of the joint research by coordinating online meetings, visits, and the exchange of students between Spain, Germany and Lithuania.

5. Outcomes of the international joint research

5-1 Scientific outputs and implemented activities of the joint research

The overall goal of the joint research, i.e., to construct novel porous materials based on gold nanoparticles (AuNPs) and supramolecular linkers, was achieved. Following our proposed plan of research, we initially investigated the synthesis of thiol-appended cyclic peptide for conjugation onto AuNP, however, was unsuccessful. Then, after mutual consultation among project partners, we slightly changed the monomer design and tested thiol functionalization using shape-persistent monomers such as cyclodextrin and chaperonin GroEL protein. These shape-persistent monomers were successfully conjugated onto AuNPs of different sizes to prepare AuNP cross-linkers. The number and spatial orientation of the monomers on the nanoparticle were fully characterized by various spectroscopy and microscopy methods. Then, the nanoparticle comonomers were supramolecularly assembled via host-guest or hydrogen bonding interactions to construct nanoparticle supramolecular frameworks (NSFs). The pore size was tunable depending on the linker supramolecular polymer. We also demonstrated that large-size (~40 nm) guests can be encapsulated into NSF.

5-2 Synergistic effects of the joint research

Initially, each group focused on their skilled area of research related to the main objective of the collaborative project. For instance, Parak group investigated the synthesis of AuNP with varying sizes and shapes, Montenegro group checked the synthesis of thiol-appended cyclic peptides, and Aida group synthesized DNA appended GroEL and DNA-appended AuNP. The progress and difficulties were discussed online among Japan and European partners regularly. Then, we synergized between project partners by transferring students, technologies and materials.

5-3 Scientific, industrial or societal impacts/effects of the outputs

A part of the outcome of this collaborative project is already disseminated in peer-reviewed high-impact journals and domestic/international scientific conferences. From an educational point of view, we delivered highly interdisciplinary research experiences with students from partner countries. Through this project, we developed a strong human relationship that incorporate different yet complementary backgrounds of the team members. The outcomes of this research we have now is a first step towards a new field of “hybrid porous material” and we are aiming to continue the joint research by acquiring new research grant from both Japan and other countries.

国際共同研究における主要な研究成果リスト

1. 論文発表等

*原著論文（相手側研究チームとの共著論文）発表件数：計0件

・査読有り：発表件数：計0件
該当なし

・査読無し：発表件数：計0件
該当なし

*原著論文（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの論文）：発表件数：計1件

・査読有り：発表件数：計1件

1. H. K. Shen, K. Morishita, P. K. Hashim, K. Okuro, D. Kashiwagi, Ayumi Kimura, H. Yanagisawa, M. Kikkawa, T. Niwa, H. Taguchi, and T. Aida. "ATP-Responsive Nanoparticles Covered with Biomolecular Machine "Chaperonin GroEL"". *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2023**, e202304894

・査読無し：発表件数：計0件
該当なし

*その他の著作物（相手側研究チームとの共著総説、書籍など）：発表件数：計1件

1. P.K. Hashim, J. Bergueiro, E.W. Meijer, T. Aida, "Supramolecular Polymerization: A Conceptual Expansion for Innovative Materials", *Prog. Polym. Sci.*, **2020**, 105, 101250.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101250>

*その他の著作物（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの総説、書籍など）：
発表件数：計1件

1. T. Aida, K. Morishita, "Supramolecular Polymerization: Personal History and Outlook Towards a Sustainable Future", *Asia Chem.*, **2021**, 12, 20–25. DOI: 10.5167/acm00019.

2. 学会発表

*口頭発表（相手側研究チームとの連名発表）

発表件数：計0件（うち招待講演：0件）

*口頭発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）

発表件数：計2件（うち招待講演：0件）

*ポスター発表（相手側研究チームとの連名発表）

発表件数：計0件

*ポスター発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）

発表件数：計1件

3. 主催したワークショップ・セミナー・シンポジウム等の開催

該当なし

4. 研究交流の実績（主要な実績）

【合同ミーティング】

- ・4か国のチームメンバーを交えてZoomミーティングを月1回開催した。

5. 特許出願

研究期間累積出願件数：0件

6. 受賞・新聞報道等

該当なし

7. その他

該当なし