

解禁日時：

令和2年4月1日18時（日本時間）、（米国東部標準時間4月1日5時）



CHIBA
UNIVERSITY



高エネルギー加速器研究機構

ニュースリリース

2020年3月31日

国立大学法人 千葉大学

大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構

混ぜると自ら伸びる超分子ポリマーの開発に成功 新しい材料設計に期待

千葉大学グローバルプロミネント研究基幹の矢貝史樹 教授を中心とする国際共同研究チームは、酸素原子が1つ異なる2種類の分子を混ぜると、分子の認識で形成されたユニットが積層するという全く新しい超分子重合を実現しました。さらに、ある温度帯で一気に構造が崩壊するというこれまでになかった熱応答性を示すポリマー材料の創製に成功しました。この成果は、刺激に対して高速で応答して状態を変えるソフトマテリアルの設計指針となることが期待されます。本研究の成果は、「Nature Communications」にて2020年4月1日（水）に公開されます。

なお、この国際共同研究チームには、千葉大学の他、英キール大学、ドイツ連邦材料試験研究所、高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所が参画しています。

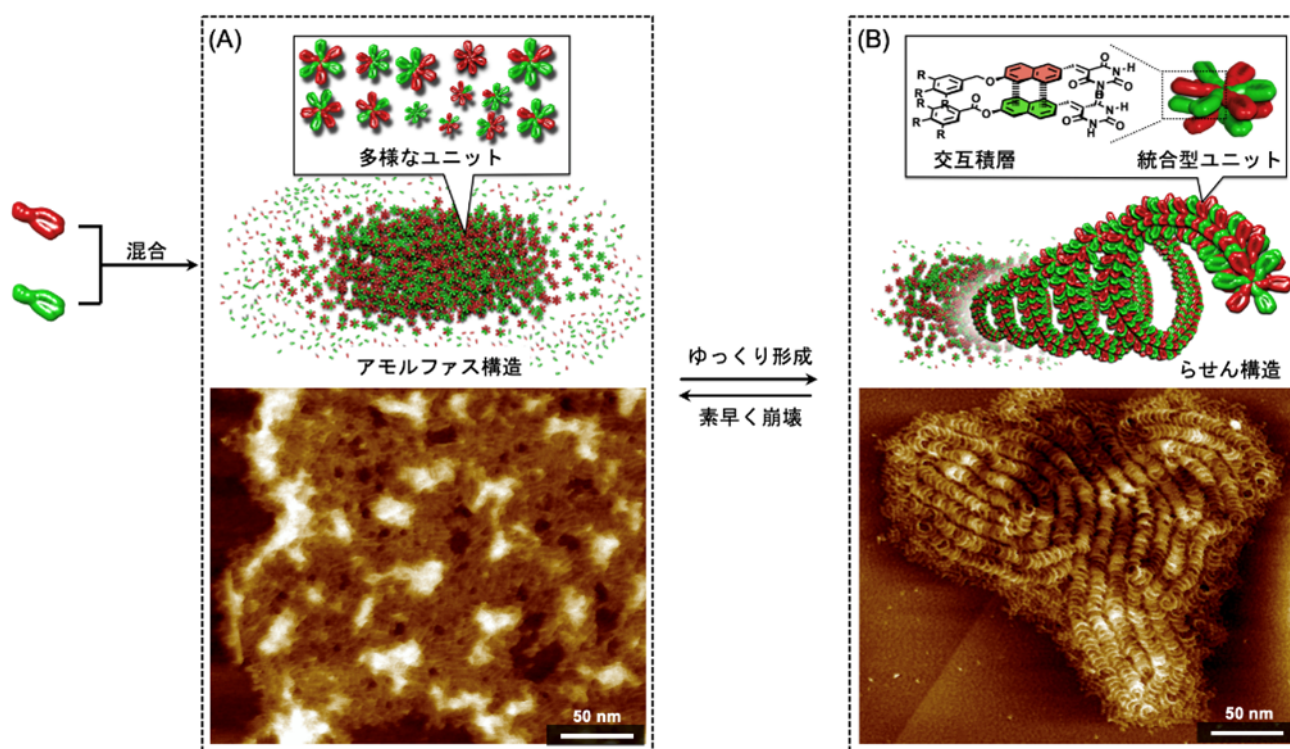


図1 本研究成果の概略図

アモルファス構造とらせん構造の形成の模式図とそれぞれの原子間力顕微鏡(AFM)像

■ 研究の背景

分子（モノマー）が弱い可逆的な相互作用（非共有結合）によって結合したものは「超分子ポリマー」と呼ばれ、近年スマートソフトマテリアルとして注目を集めています。超分子ポリマーは、共有結合という強い結合で重合した従来のポリマーと比較して、多様な機能を持った分子を簡単に高分子化することができ、分解が容易で自己修復が可能であるなど、従来のポリマーにはない性質を持っています。分子構造を緻密にデザインした超分子ポリマーを開発することで、より高度な環境応答性を示すポリマー材料設計が可能になります。

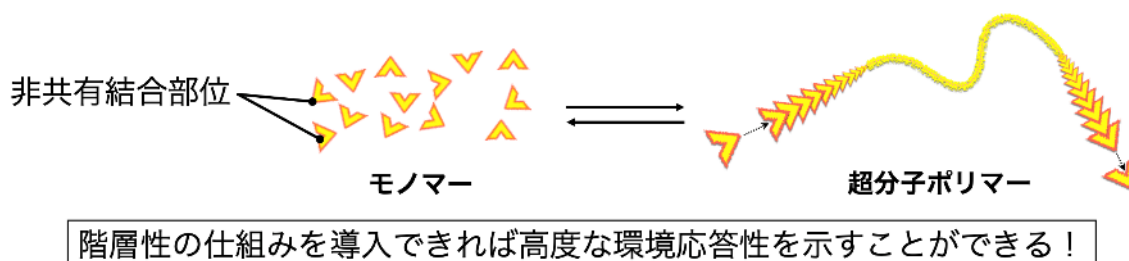


図 2 人工系超分子ポリマーの形成の模式図

■ 研究成果

研究チームは、今回、わずかに分子構造の異なる2種類のモノマーを混ぜるだけで分子認識^[1]によるユニットの形成によって駆動される超分子重合法の開発に成功しました。

本研究チームではこれまで、脂溶性ナフタレン誘導体の1つが、有機溶剤中で水素結合によって風車状ユニットを形成し、このユニットが曲率を生み出しながら弱い力で積層（超分子重合）することで、リング状の超分子ポリマーを形成することを見出していました。また、そのナフタレン誘導体に酸素原子を1つ付加した分子は、電気陰性度が大きい酸素原子によってナフタレン部位の電子密度が減少することで積層様式が変化し、曲がることなくまっすぐに伸びたファイバー構造を形成することも明らかにしていました。

今回、研究者らは、2つのナフタレン分子（図1赤と緑の分子）を混合することで、ナフタレン部位の電子密度の違いによって分子が引き合う力を利用し、超分子高次構造の曲率の度合いを制御できるのではないかと仮説のもと、実験を行いました。2種の分子を有機溶媒中で混ぜたのち、構造体を乾燥させて原子間力顕微鏡（AFM）で観察した結果、はじめにアモルファス構造と呼ばれる明確な構造がない状態が観察されました（図1A）。その後、このアモルファス構造溶液を室温で放置したところ、数日かけて徐々にらせん構造が形成していく様子が観察されました（図1B）。また、このらせん構造の形成は、高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 フォトンファクトリーBL-10Cにおける小角X線散乱測定によっても確認できました。

続いて、このアモルファス構造から、らせん構造の形成メカニズムを明らかにするため、様々なスペクトルを測定しました。その結果、アモルファス構造の状態では、赤と緑の分子がランダムに集合してできる多様な風車状ユニットで構成されているものの、らせん構造は、赤と緑の分子が交互に配列した統合型風車状ユニットからなることがわかりました。この統合型ユニットが形成される仕組みとして重要なのは、積層することで、電子に富んだ赤分子と電子が不足した緑分子の電子的な相互作用を最大にでき、エネルギーが安定化することであると考えられます。研究チームは、この電子的な相互作用によって、風車状ユニット間が重合する力も強くなることから、統合型ユニットはリングで止まらずにらせん構造へと自発的に成長することを見出しました。

また、らせん構造の分解メカニズムを調べるため、らせん構造の溶液を加熱したところ、45 °C から 50 °C という非常に狭い温度範囲でアモルファス構造へと一気に崩壊するという現象が確認されました。従来、溶液中における超分子ポリマーの熱分解は、その末端や欠陥部位から徐々に起こることが一般的です。今回の超分子ポリマーにおいては、2つの分子が交互に並んだ統合型ユニットの積層は非常に強く、温度に対してある程度の耐性を示しますが、その内部では、温度上昇に伴ってより乱雑になろうとする傾向が強くなります。このらせん構造は、ある温度においてエネルギーの均衡が崩れることで一気に崩壊するという、これまでにない分解メカニズムを持っていることが明らかになりました。

■ 今後の展望

本研究のプロジェクトリーダーである矢貝史樹 教授は次のように述べています。「今回、モノマーが風車状のユニットを介して階層的に超分子ポリマーを形成し、そのユニットの組成が超分子ポリマーの形成を支配することが明らかになりました。また、この仕組みを利用すれば、温度に対して鋭敏に応答する高分子材料を生み出すことができることもわかりました。今後、さらに多様な分子を用いることで、より様々な刺激に対して高速に応答する新たなソフトマテリアルの材料の創出が可能になると期待されます」

■ 研究プロジェクトについて

本研究は、以下の支援によって行われました。

- 科学研究費助成事業(17J02520、26102010、26102001)
- 村田学術振興財団 平成 31 年度 研究助成「トポロジー制御によって発展する超分子ポリマーエレクトロニクス」
- 大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構 フォトンファクトリー共同利用実験課題 Proposal No. 2016G550

■ 論文情報

- 論文タイトル：Supramolecular copolymerization driven by integrative self-sorting of hydrogen-bonded rosettes
 - 著者：新津敬介*1、竹谷梨佳*1、Brian R. Pauw*2、Martin J. Hollamby*3、北本雄一*4、清水伸隆*5、高木秀彰*5、春木理恵*5、足立伸一*5、矢貝史樹*4,6
 - *1 千葉大学大学院 融合理工学府 先進理化学専攻
 - *2 ドイツ連邦材料試験所
 - *3 キール大学 (英国)
 - *4 千葉大学グローバルプロミネント研究基幹
 - *5 高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 物質構造科学研究所
 - *6 千葉大学大学院 工学研究院 共生応用化学コース
-
- 雑誌名：Nature Communications
 - DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15422-6>

■ 関連ニュースリリース

- 「[キメラ型超分子ポリマーの開発に成功 次世代高分子材料の開発に期待](#)」
千葉大学 2019 年 10 月 11 日発行
- 「[自発的に折りたたまれるポリマー材料の開発に成功 タンパク質の機能を模倣する新素材への応用に期待](#)」 千葉大学 2018 年 8 月 31 日発行

■ 用語解説

[1] 分子認識：分子が他の分子を見分ける現象。水素結合、配位結合、疎水効果、ファンデルワールス力、 π - π 相互作用、静電相互作用などの分子間相互作用によって起きる。例えば、生体内で DNA は遺伝情報を保存するために二重らせんを形成しているが、この二重らせんを形成するための対となる DNA 鎖を構成要素間の水素結合によって分子認識している。

本件に関するお問い合わせ

〈研究に関すること〉

千葉大学グローバルプロミネント研究基幹 矢貝史樹

Tel : 043-290-3169 Fax : 043-290-3169

E-mail : yagai@faculty.chiba-u.jp

※ 土曜・日曜のお問い合わせはメールにてご連絡ください。また、電話がつながらない場合は、メールにて簡単にご連絡いただけましたら折り返しお電話いたします。