

2019年10月11日
国立大学法人千葉大学

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

千葉大学グローバルプロミネント研究基幹の矢貝史樹 教授らの研究チームは、一本のポリマー鎖内に2つの二次構造が共存する超分子ポリマー（キメラ型超分子ポリマー）の開発に成功しました。この新たに開発したポリマー材料は、タンパク質のように特定の部位で分子を認識したり、刺激に応答して構造が変化するなど、新しい機能をもつ次世代高分子材料への応用が期待されます。この研究成果は、2019年10月8日に科学誌「ネイチャーコミュニケーションズ」に掲載されました。

■ 研究の背景

分子が共有結合と呼ばれる強い結合で鎖状につながったものはポリマーと呼ばれ、身近なものではプラスチックに代表されるように私たちの生活を支える重要な材料です。ポリマーを構成する分子(モノマー)は共有結合で鎖状につながることによって一次構造である主鎖を形成します。さらに、この主鎖は、らせん構造や直線構造などの異なる二次構造を発現させ、それらの構造が折りたたまれることで全体として特定の「形＝高次構造」を取り、この高次構造が特定の部位で分子を認識したり、刺激に応答して構造が変化するといった多様な機能をポリマーに付与します。そのため、多様な機能を持ったポリマー材料を得るためには、主鎖の折りたたみや集合化によってさらに複雑な高次構造を有するポリマー材料の開発が不可欠です。

一方、分子が弱い力（非共有結合）によって鎖状につながった高分子材料は超分子ポリマーと呼ばれています。超分子ポリマーは、色素や半導体分子など、化学反応に敏感なあらゆる機能性分子をモノマーに利用できるというメリットがあり、近年新たな機能性材料として注目が集まっています。ポリマーに多様な機能を付与するには構造を制御することが非常に重要ですが、超分子ポリマーの多くが単純なひも状構造であることに加え、異なる二次構造を形成するモノマーどうしを混ぜて重合しても、重合過程において分子が自己と非自己を認識して別々の超分子ポリマーを形成しやすく、一本の主鎖の中に異なる二次構造を持ったキメラ型超分子ポリマーを作ることは極めて困難でした。

■ 研究の成果

本研究において研究者らは、らせん二次構造を作るモノマーと、直線二次構造を作るモノマーを「有機溶剤中に加熱溶解して混ぜたのちに冷やす」という極めて簡便な手法で、キメラ型超分子ポリマーの開発に成功しました。研究チームは以前に、図1左において赤色で示したように、水素結合性ナフタレンモノマーがまず水素結合によって風車状のサブユニットを形成し、このサブユニットがカーブを描きながら積層（重合）することで、らせん二次構造を持った超分子ポリマーを形成することを見出していました（図1左、[関連ニュースリリース](#)を参照）。

今回、ナフタレンからベンゼン環が一つ拡張したアントラセンモノマーを合成したところ、この分子はカーブを描かずに重合し、直線二次構造を作ったことから（図1右）、非常に似た分子構造で、全く異なる二次構造の超分子ポリマーを形成する2種類のモノマーを得ました。

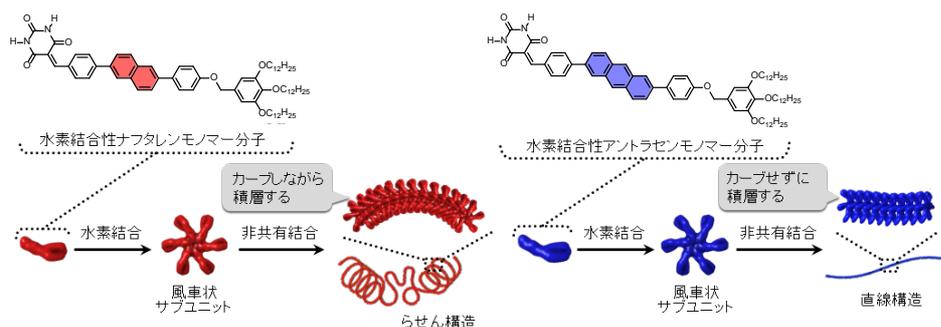


図1 以前に開発した、らせん構造の超分子ポリマー（左、赤色）と、今回開発したまっすぐに伸びた直線状超分子ポリマー（右、青色）の模式図

そこで本研究チームは、この分子構造の似た2つのモノマーで、キメラ型超分子ポリマーを作成できるのではないかと期待し、2種の分子を混合する研究に取り組みました。そこで、混合したナフタレン分子とアントラセン分子を急速に冷やしたところ、直線二次構造の末端にらせん二次構造がつながったキメラ型超分子ポリマーが得られました（図2左）。一方、半日かけて非常にゆっくり冷やすと、らせん二次構造と直線二次構造の超分子ポリマーが別々に形成されました（図2右）。これらの結果から、アントラセンモノマーとナフタレンモノマーは、ゆっくり冷却することで自己と非自己を認識でき、各成分に分離しますが、速く冷却することで分子が騙されて非自己を自己として認識し、各成分が完全に分離することなくらせん二次構造と直線二次構造がつながったキメラ型超分子ポリマーを形成したと考えられます。

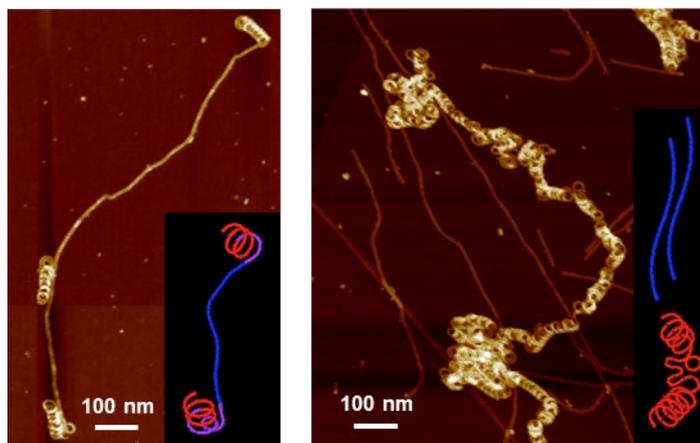


図2 キメラ型超分子ポリマー（左）と別々に形成した超分子ポリマー（右）

さらに研究チームでは、キメラ型超分子ポリマーをより高次な立体構造へと組織化させることを目的として、紫外線を照射することで分子と分子が特異的に結合するアントラセン分子の光反応（光二量化）を利用した実験を行いました。キメラ型超分子ポリマーに紫外線を照射したところ、直線二次構造が折り畳まれたような構造が確認されました（図3上）。これは、直線二次構造内において、アントラセンの光二量化によってアントラセン分子の積み重なりが乱れ（欠陥）が生じ、この欠陥によって直線二次構造が柔軟な構造に変

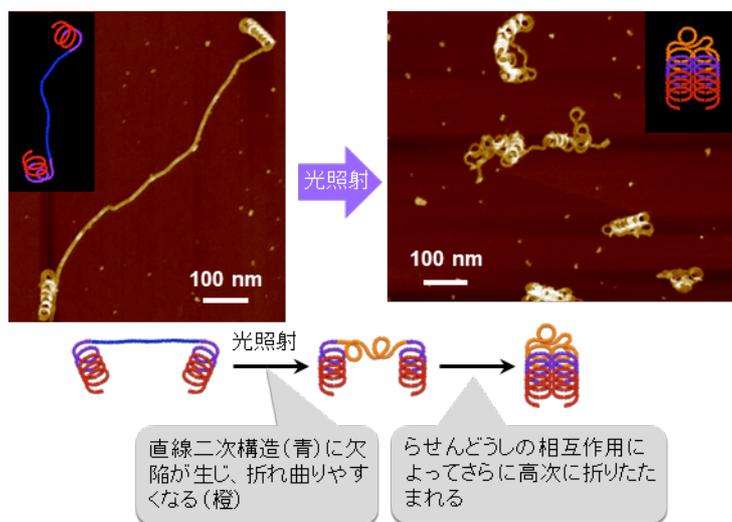


図3 光によって高次構造へと組織化したキメラ型超分子ポリマーの原子間力顕微鏡像（上）とその模式図（下）

わったことで、折りたたまれたと考えられます（図3下）。

■ 今後の展開

紫外線照射実験で示されたように、本材料は光などの外部刺激に反応する分子材料から形成されていますので、今後さらに分子を改変することで、複数の外部刺激に応答するポリマー材料の開発が可能になると期待されます。さらには、化学反応しうる官能基をポリマー主鎖に導入することで、タンパク質が示す高度な分子認識や触媒反応、さらにエネルギー変換を模倣できる新しいポリマー材料開発への発展も期待されます。

■ 研究プロジェクトについて

本研究は以下の支援を受けて行われました。

- 日本学術振興会 科研費（60260220）「放射光 X 線を用いた π 造形システムの構造物性」
- （株）積水インテグレートリサーチ 平成 30 年度 研究助成「タンパク質トポロジーに学ぶ新しい超分子ポリマー材料の開発」
- 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: "One-shot preparation of topologically chimeric nanofibers via a gradient supramolecular copolymerization"
- 雑誌名: Nature Communications
- DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12654-z>

■ 関連ニュースリリース

- 「[自発的に折りたたまれるポリマー材料の開発に成功](#)」 2018 年 8 月 31 日発行

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、電話が繋がらない場合は、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。