

混ぜると自ら伸びる超分子ポリマーの開発に成功

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。

■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。

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の仮説のもと、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。

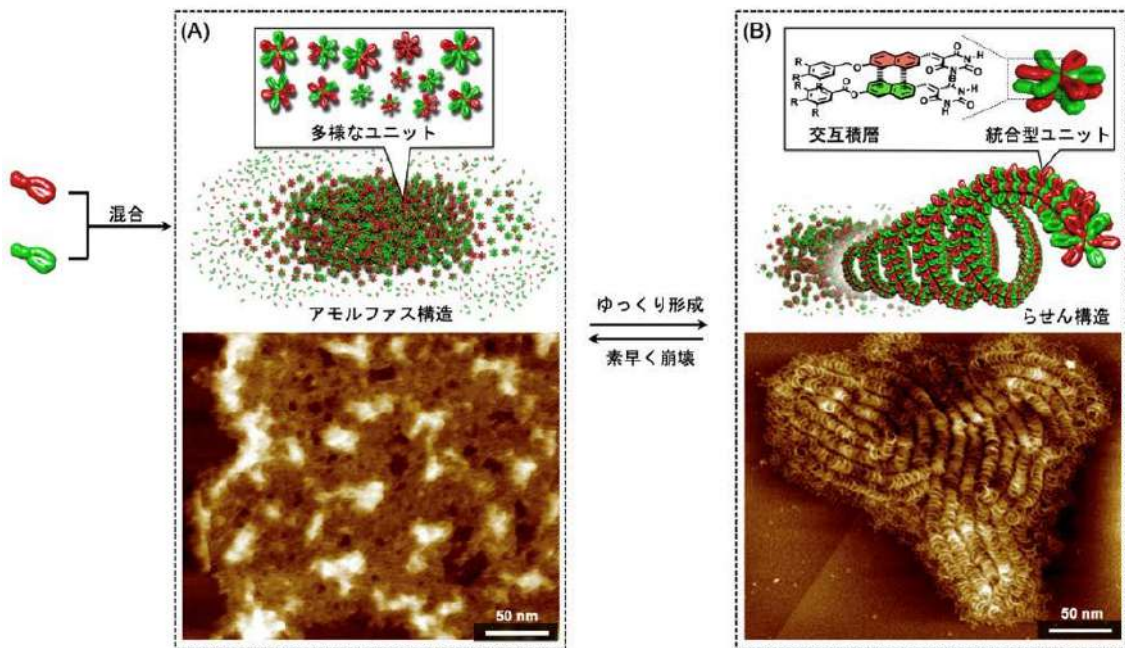


図1 本研究成果の概略図

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

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。

論文情報

タイトル：Supramolecular copolymerization driven by integrative self-sorting of hydrogen-bonded rosettes

雑誌：NatureCommunications

DOI:<https://doi.org/10.1038/s41467-020-15422-6>

日本語原文 <https://www.kek.jp/ja/newsroom/2020/04/02/0900/>

文 JST 客観日本編集部