

分子が自ら連なる五つの環

～世界初 数十ナノメートルに達するポリカテナンの合成に成功～

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、世界で初めて数万個の小分子が自己集合することで、リング状構造が鎖のように連なったポリカテナンを合成し、さらに、その幾何学構造を原子間力顕微鏡 (AFM) で可視化することに成功しました (図 1・2)。これまでも、リング状分子が鎖状に繋がったポリカテナンは知られていましたが、分子の自己集合現象を用いてサイズが数百ナノメートルに達する顕微鏡で視えるサイズの大きなポリカテナンの合成を実現した例は初めてのことです。この成果は、ナノメートル単位の複雑な形 (トポロジー) を造る技術の第一歩であり、このように緻密に構造制御された分子の集合体は、未だ知られていない特異な性質を示すことが期待されます。

なお、この国際共同研究チームには、千葉大学の外、英キール大学、英シンクロトロン光源科学施設、英ラザフォード・アップルトン研究所、南スイス応用科学芸術大学、伊トリノ大学が参画しています。

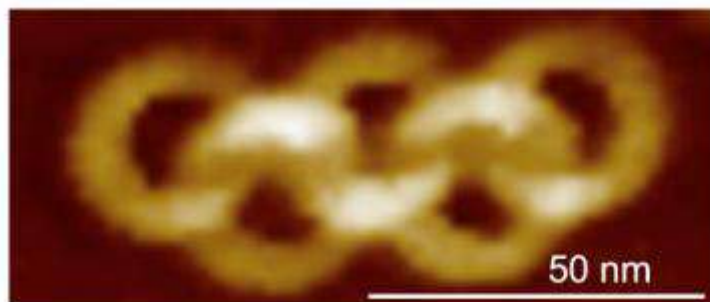


図 1 本研究によって世界で初めて可視化に成功した五輪カテナンの原子間力顕微鏡 (AFM) 像

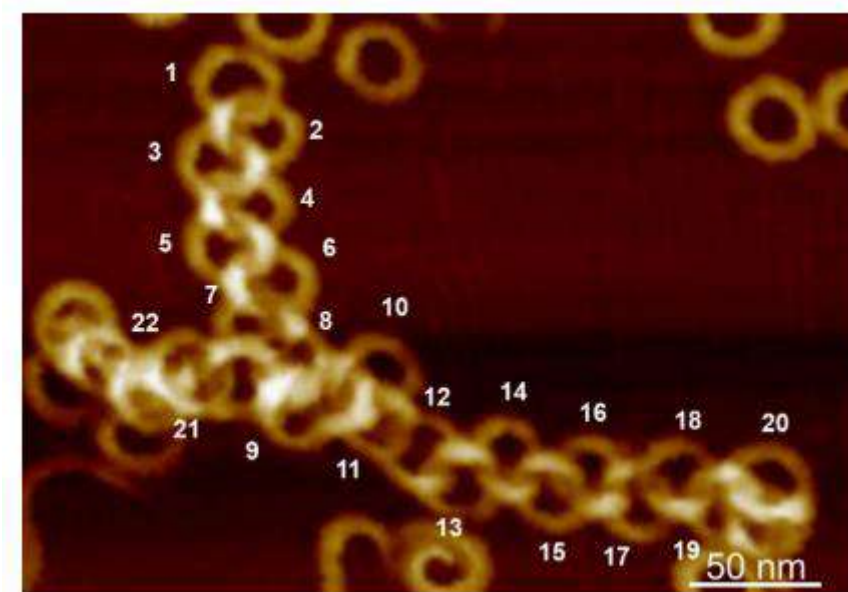


図 2 本研究で観察された最長のポリカテナン。20 個の環構造が直線状に繋がっており、さらに 8、19 番目の環は三つの環と繋がっており、分岐構造になっている。

研究の背景

カテナンとは、環状の分子が鎖のように繋がって出来上がる分子の名称であり、機械的な動きを示す分子(分子機械)の実現には欠かせないパーツです。2016 年にノーベル化学賞を受賞した Jean-Pierre Sauvage 氏らが「鑄型合成法」と呼ばれる合成方法を報告して以来、カテナンの合成は世界中で盛んに研究されてきました。最近では、この鑄型合成法を応用し、さらに多くの環状分子が連結した「ポリカテナン」の合成も報告されており、機能的な高分子材料としての応用が期待されています。しかし、ポリカテナンは、鑄型合成法を何度も繰り返すか、何箇所も同時に進めなければならない、合成が極めて困難であることに加え、単結晶構造解析が適用できないことから、その構造を直接観察することは不可能でした。もし、分子サイズを超える大きな環構造を効率よく鑄型合成することができれば、特殊な顕微鏡を用いることでポリカテナンの姿を直接捉えることも可能になり、構造の証明も容易となります。

研究成果

今回研究者らは、すでに開発に成功していたナノリング(自発的に環状に集まる分子の集合体)に鑄型合成に似た分子集合体形成法を適用することで、AFM 観察が可能なサイズのポリカテナンの合成に成功しました。中には、まるでオリンピックのシンボルマークのように 5 つのナノリングが連なった五輪カテナンも

観察されました(図 1)。

研究者らは、分子がよく溶ける溶媒と溶けない溶媒を急激に混合する手法(溶媒混合法)でナノリングを作成していたところ、ナノリングの約 20%がカテナン構造を自発的に形成していることを AFM 観察によって見出しました。メカニズムを詳細に解析したところ、すでに形成された環構造の表面が足場となり、新たな環構造が形成されやすいことが明らかになりました(図 3)。このような現象は「二次核形成」と呼ばれ、アルツハイマー病などを引き起こすタンパク質の凝集においても重要な現象です。まさに、分子集合における鋳型合成とすることができます。

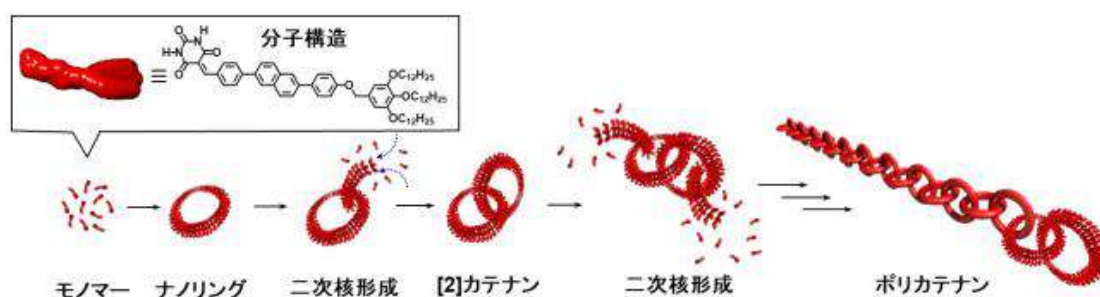


図 3 二次核形成によるカテナン形成のメカニズム

この結果を踏まえ、研究者らは二次核形成がより起こりやすい溶媒や混合法を徹底的に検討し、最終的に環状分子集合体が形成されたアルカン溶液へモノマーのクロロホルム溶液を逐次加えていくことで、カテナンの鎖長を長くすることに成功し、最大 22 個の環構造からなるポリカテナンの形成に成功しました。このポリカテナンの長さは 500 nm にも及ぶことが AFM によって確認されました。

鋳型合成法とは、あらかじめ環状にした分子の穴に、環状にする前の分子(前駆体)を通し、何らかの相互作用により固定化しておき、この状態で前駆体の末端と末端をつなぐことで、効率よくカテナン構造を得る手法(図 4)。分子間の相互作用を利用して、目的の分子構造をあらかじめ「鋳型」として予備組織化した後、共有結合を形成することで目的物を得る手法の総称。この方法により、実践的な収率でカテナンを合成することが可能となった。

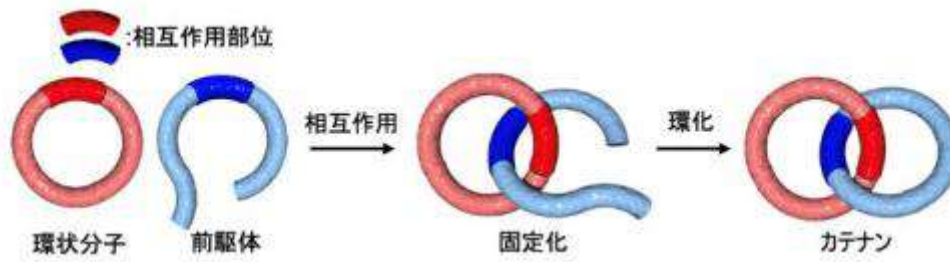


図 4 鋳型合成法によるカテナン合成

論文情報

タイトル Self-assembled poly-catenanes from supramolecular toroidal building blocks

雑誌 Nature

URL <https://www.nature.com/articles/s41586-020-2445-z>

日本語原文

http://www.chiba-u.ac.jp/others/topics/info/post_899.html

文 JST 客観日本編集部