

# 『分化』する超分子集合体を発見、その制御に成功

～ファイバーとシートを選択的に作り分け 分子の自己組織化を制御する新手法に道～

## 概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点 分子機能化学グループの杉安 和憲 主任 研究員らの研究チームは、静岡大学理学部 河合 信之輔 准教授、京都大学 関 修平 教授らと共同で、分子が自発的に集合して形成される超分子集合体<sup>1)</sup>について、1つの初期状態から全く異なる2つの状態が得られる『分化現象』を発見しました。さらに、成長の「タネ」として添加する超分子集合体の種類を変えることで、1次元のファイバー状集合体と2次元のシート状集合体を選択的に作り分けることに成功しました。「タネ」の量を調整することで長さや面積も制御できます。分子の自己組織化を制御する新手法として今後の材料創製研究に新たな展開をもたらすと期待されます。
2. 分子が自発的に組織化する現象（自己組織化<sup>2)</sup>）は、ナノスケールの有機材料をボトムアップ的に創製するアプローチとして注目を集めています。しかしながら、自己組織化のプロセスは、熱力学的な安定性のみを反映して自発的に進行するため、思いのままにコントロールすることが非常に困難です。また、得られる集合体のサイズ（長さや面積）はふぞろいであり、均質な材料を得ることはできませんでした。
3. 今回、研究チームは、熱力学的に準安定<sup>3)</sup>な超分子集合体に関する研究を進めていたところ、ある種の分子について、1つの初期状態から全く異なる2つの状態が得られることを発見しました。本研究は、この『分化』のような現象が、複数の自己組織化過程が複雑に影響を及ぼし合うことで発現されていることを明らかにしました。そして、このメカニズムの理解を推し進めることによって、成長の「タネ」として添加する超分子集合体の種類と量を変えることで、1分子幅のナノファイバーの長さや、1分子厚のナノシートの面積を制御することに成功しました。さらに、これら1次元および2次元の超分子集合体が、同一の分子から構成されているにもかかわらず異なる電子的特性を有していることを明らかにしました。
4. 自己組織化は、材料化学、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーなど多岐にわたる学際分野できわめて重要な概念であり、物質の新たな合成手法として注目を集めています。本研究は、自己組織化を制御するための新手法として、今後の材料創製研究に新たな展開をもたらすと期待されます。例えば、生体分子システムのように、時間や場所、状況に応じて分化し、必要な機能を発現するようなスマートマテリアルの設計にも役立つ可能性があります。
5. 本研究は、文科省科研費新学術領域研究「 $\pi$ 造形科学」および「動的秩序と機能」、また、若手研究(A)「非平衡系を操る精密超分子重合」の一環として行われました。
6. 本研究成果は、英国科学雑誌「*Nature Chemistry*」誌のオンライン版で日本時間平成28年12月20日午前1時（現地時間19日午後4時）に公開されました。（論文：T. Fukui, S. Kawai, S. Fujinuma, Y. Matsushita, T. Yasuda, T. Sakurai, S. Seki, M. Takeuchi, K. Sugiyasu “Control over differentiation of a metastable supramolecular assembly in one- and two-dimensions” *Nature Chemistry*, DOI: 10.1038/nchem.2684）

## 研究の背景

分子の自己組織化は、光合成を行うタンパク質複合体の合成や神経回路の発達など、自然界の様々な場面で、重要な機能を持つ物質やシステムの構築をつかさどる現象として知られています。また、自己組織化は自発的なプロセスであるため、物質合成を省エネルギー化できる利点もあります。このため、人工の分子によって自己組織化現象を再現し、材料化学やナノテクノロジーに応用しようとする研究が活発に行われてきています。

分子の自己組織化過程では、分子間の相互作用によって分子が自発的に集合します(図1)。このとき、相互作用の強さや方向性によって分子同士の配列様式が規定され、これを反映して集合体の物性・機能が決定づけられます。つまり、分子の自己組織化を制御することは、希望する物性や機能を持った新物質・新材料の創出につながっています。

しかしながら、分子の自己組織化は、熱力学に支配されており、いわば「分子まかせ」に進行します。このため、分子の自己組織化を自在に制御することは非常に困難であり、望みの形状(次元性)やサイズ(長さ・面積など)を制御して分子を自己組織化させる手法の確立が望まれていました。

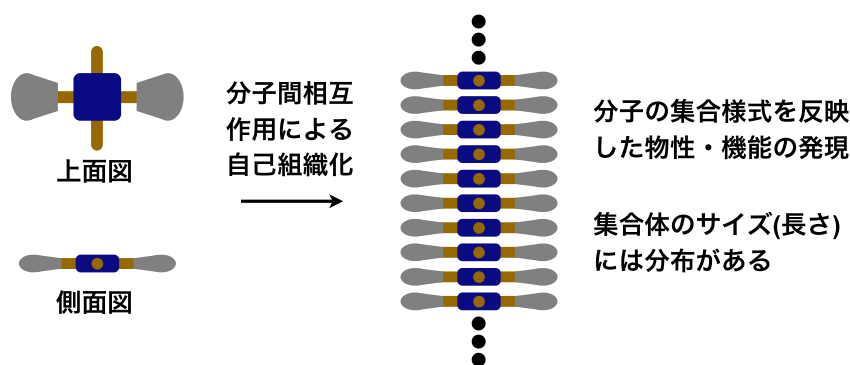


図1 分子の自己組織化の概念図

## 研究内容と成果

本研究チームは、以前から図2に示したポルフィリン分子<sup>4)</sup>(**1**)の自己組織化について研究を進めていました。この分子は、一旦、準安定なナノ粒子状集合体を形成した後、徐々にナノファイバー状集合体へと形態変化することがわかっています。このように2段階で進行する自己組織化を利用することによって、超分子ナノファイバーの長さを制御することに世界で初めて成功しています(2014年2月3日プレスリリース：<http://www.nims.go.jp/news/press/2014/01/p201402030.html>)。

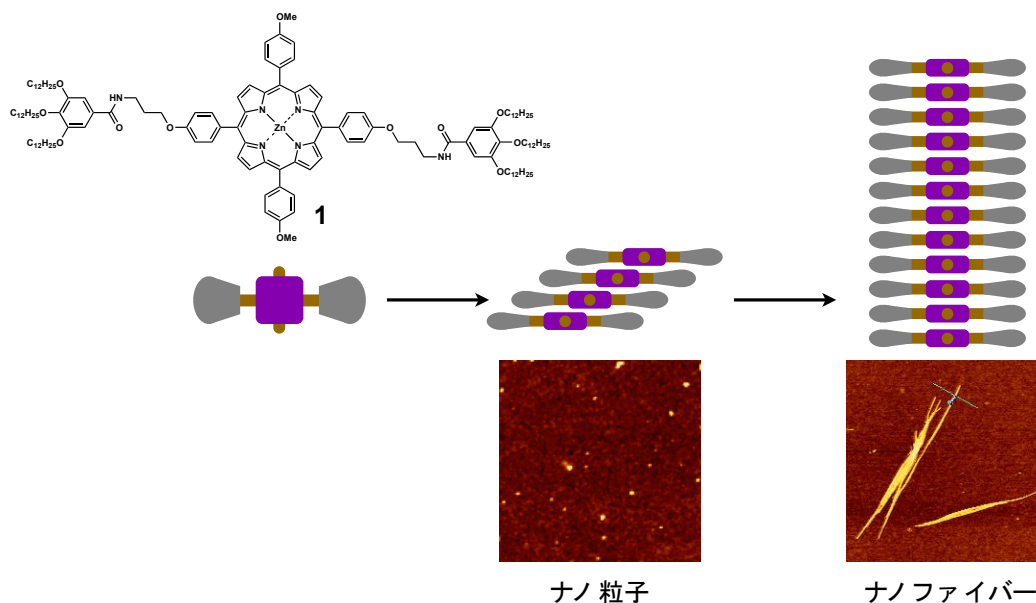


図2 ポルフィリン分子(**1**)の自己組織化 (*Nature Chemistry*, 2014, 6, 188-195)

今回、ポルフィリン分子(1)の側鎖の長さを段階的に変えたポルフィリン分子(4~7)を合成し、その自己組織化挙動を詳細に調べました(図3)。その結果、側鎖の長さが短いとき(4および5)には、以前の1の場合と同様にナノ粒子からナノファイバーへの形態変化が確認されました。一方、側鎖の長さが長い場合には(6および7)、ナノ粒子が2次元的なナノシートへと形態変化することがわかりました。

様々な実験からこのメカニズムを明らかにした結果、6および7は、ナノファイバーへも形態変化できることを見いだしました。すなわち、6および7のナノ粒子状集合体は、ナノファイバーとナノシートのどちらへも形態変化できる、いわば『分化』のような能力をもっていることがわかったのです(図4)。非常に珍しいことに、6という単一の分子から、0次元(ナノ粒子)、1次元(ナノファイバー)、2次元(ナノシート)の3種類の集合体構造を選択的に得ることができます。具体的には、準安定状態のナノ粒子の溶液に対して、超音波を照射するとナノファイバーが得られ、攪拌するとナノシートが得られます。超音波あるいは攪拌という機械的な刺激が、集合体の核形成プロセスに影響していると考えられます。

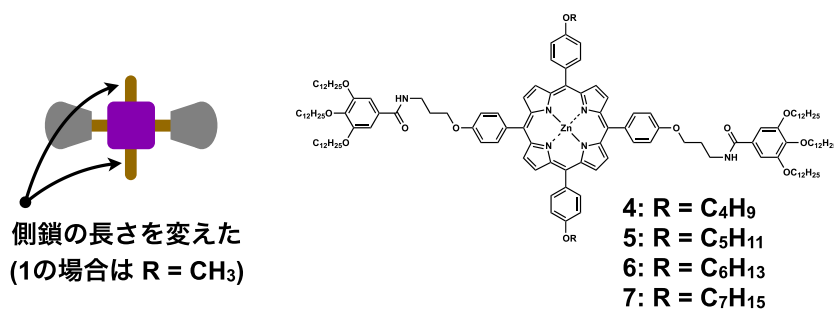


図3 ポルフィリン分子4~7の構造

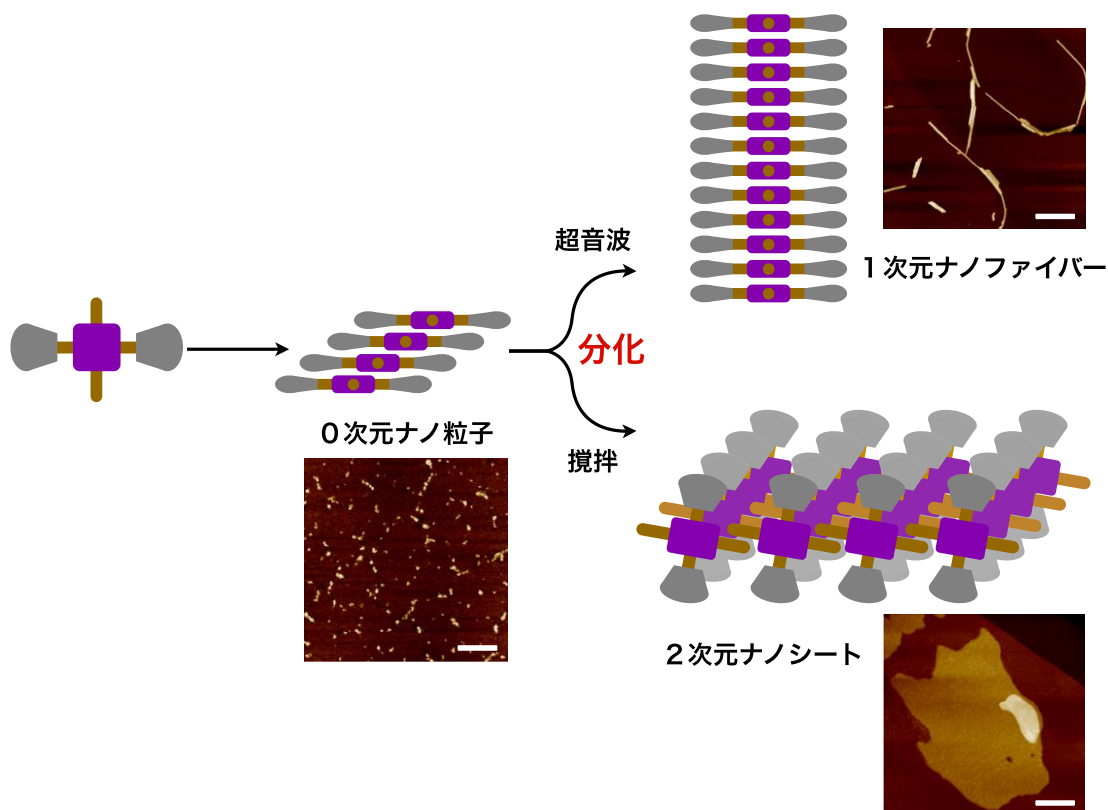


図4 今回の研究で発見したポルフィリン分子(6)の自己組織化(スケールバー: 200 nm)

上記の方法では得られる超分子集合体のサイズを制御することはできません。そこで、以前の**1**に関する研究で開発した成長の「タネ」を添加する手法を適用したところ、**6**によって形成されるナノファイバーの長さ、ナノシートの面積のどちらについても自在に制御できることがわかりました。

ナノシートの例を図5に示します。攪拌操作で得られたナノシート（図4）を細かく砕き、これをナノシートの成長の「タネ」として用います。タネの溶液とナノ粒子の溶液を混合すると、ナノ粒子はナノシートへと『分化』しました。このとき、タネとナノ粒子の混合比に比例して、ナノシートの面積を制御することができます。すなわち、ひとつの分子から1次元あるいは2次元という異なる超分子集合体を作り分けるだけでなく、それぞれのサイズ（長さ・面積）まで制御することに成功しました。同研究チームの先行研究（*Nature Chemistry*, **2014**, *6*, 188-195）を凌駕するレベルで分子の自己組織化を制御することが可能となりました。

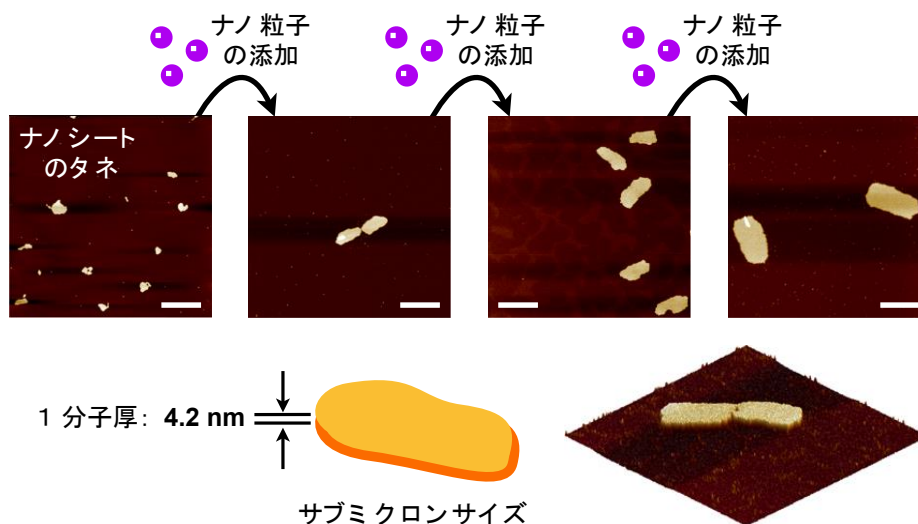


図5 今回の現象を利用して、1分子厚のナノシートの面積を制御することに世界で初めて成功した。  
(スケールバー：500 nm)

## 今後の展開

自己組織化は、材料化学、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーなどの多岐にわたる学際分野で極めて重要な概念であり、物質の新たな合成手法として大きな注目を集めています。カーボンナノチューブ（1次元）とグラフェン（2次元）が例証するように、ナノ構造の次元性と物性・機能には強い相関があります。本研究は、自己組織化プロセスを自在に操るための新手法につながる可能性があり、今後の材料創製研究に新たな展開をもたらすと期待されます。

また、本研究によって明らかにされた現象は、人工分子が生命分子システムのように複雑な挙動を示すことを示しており、例えば、生体分子システムのように、時間や場所、状況に応じて分化し、必要な機能を発現するようなスマートマテリアルの設計にも役立つかもしれません。

## 掲載論文

題目：Control over differentiation of a metastable supramolecular assembly in one- and two-dimensions

著者：福井 智也, 河合 信之輔, 藤沼 学子, 松下 能孝, 安田 剛, 櫻井 庸明, 関 修平, 竹内 正之\*, 杉安 和憲\*

雑誌：Nature Chemistry

掲載日時：平成28年12月20日午前1時（日本時間）

## 用語解説

### (1) 超分子集合体

水素結合や配位結合などの比較的弱い相互作用によって分子が集合したもの。分子の集合様式によって、特異なナノ構造や光・電子物性を発現することが可能であり、ナノテクノロジーの観点から注目を集めている。また、分子の離合集散は可逆的に起こるため、超分子集合体は、刺激応答性や自己修復能、リサイクル性を持った材料として期待されている。

### (2) 自己組織化

DNA の二重らせんやタンパク質の高次構造、生体二分子膜などに見られる、分子が自発的に組織化して特異な構造や機能を生み出す現象。ボトムアップ的に様々な機能システムを構築できるため、ナノテクノロジーや材料科学の分野で注目を集めている。

### (3) 準安定状態

真の安定状態ではないが、ある一定期間安定に存在できるような状態。ここで『一定期間』がどの程度長いかは問題としない。ダイヤモンドが準安定状態であって、グラファイトの方が安定であることは良く知られている。過冷却状態や過飽和状態も準安定状態の一種。

### (4) ポルフィリン分子

環状構造を持つ有機色素化合物。機能性分子として天然に広く存在する。例えば、酸素運搬を担うヘモグロビンや、光合成反応中心の光捕集系に見られる。ポルフィリン分子(1)の中央部分の環状ピロール4量体がポルフィリン骨格。