

令和元年8月30日現在

機関番号：12501

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2014～2018

課題番号：26102010

研究課題名(和文)複合アセンブリー 造形システム

研究課題名(英文)Multicomponent pi-Assembly Figuration

研究代表者

矢貝 史樹(Yagai, Shiki)

千葉大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80344969

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 40,600,000円

研究成果の概要(和文):本研究では、二つの自己集合モチーフ、すなわち「積層性ナノリング」および「離散性ナノリング」をもとに光応答性部位の導入や異種分子の混合を検討し、様々な複合自己集合システムを構築することに成功した。領域内の多くの研究者と協働することで、これまで解明が不可能であった構造解析も実現した。また、内在的曲率を内包する離散性ナノリングをさらに発展させて得られた超分子ポリマーは、タンパク質を彷彿とさせる高次構造を有するばかりでなく、外部刺激、あるいは自発的にunfolding/folding現象を示す、革新的なナノ材料である。今後、この系は世界初のトポロジカル超分子ポリマーとしてさらなる発展が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発する超分子ポリマーの内部は、電子に富んでいるため、電子や励起エネルギーなどの輸送経路となる。すでにこれを支持するデータが得られており、今後の研究によって自己修復性・時間発展性・刺激応答性・触媒活性など、生体分子が有するスマートな特性を兼ね備えた革新的「微細電子繊維」が実現する。これらの微細繊維材料は、細胞に類似した組織構造や付随する多様な機能を実現しうるため、エレクトロニクスとバイオテクノロジーの融合による医療分野への応用も現在視野に入れて研究しており、将来広い分野における社会還元が期待できる。

研究成果の概要(英文): In this study, based on two self-assembly motifs, i.e., "stackable nanorings" and "discrete nanorings", we examined the introduction of photoresponsive sites and the mixing of different molecules, and succeeded in constructing various complex self-assembly systems. By collaborating with many researchers in the pi-figuration, we were able to perform structural analyses that were previously inaccessible. Supramolecular polymers obtained by further developing discrete nanorings containing intrinsic curvatures not only have higher order structures reminiscent of proteins, but also are innovative nanomaterials that exhibit external stimulation or spontaneous unfolding/folding phenomena. In the future, further development of this system is expected as unprecedented "topological supramolecular polymers".

研究分野：超分子化学

キーワード：超分子ポリマー セルフソーティング 準安定集合体 自己組織化 フォトクロミズム メカノクロミ
スム 水素結合 液晶

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

溶液中における分子集合は、熱力学・速度論に基づく形成プロセスの解明や、平衡・非平衡を利用したプロセス制御などが発展し、大きな注目を集めている。しかし、異種の分子集合体間の動的な相互作用を利用して新たな現象や機能を創出しようとする試みは未だ多くはなされていない。

2. 研究の目的

本研究では、特異な形態を持つナノ構造へと集合する多様な π 電子系分子 (「Intrinsic- π 機能」) をデザインし、これらの分子を同一溶液系内で集合させ、個々に組み上がる集合体を動的に干渉させることで、新現象・新機能 (「Dynamic- π 機能」「Elastic- π 機能」) を創発することを目的とした。そのため、それぞれ単独でも自己集合する 2 種の分子を混合し、それらが共集合することで形成される複合分子集合体システムの構築に取り組んだ。

3. 研究の方法

当研究グループのフラッグシップとも言える 2 種の分子集合体「積層性ナノリング」および「離散性ナノリング」を与える分子設計 (それぞれ、バルビツール酸 π 共役分子ならびに V 字型 2 量体) をもとに、新規な機能性分子集合体の構築に取り組んだ。特に、外部刺激に応答する性質を与えるために、両システムに光応答性部位の導入も検討した。

4. 研究成果

「積層型ナノリング」を与える V 字型 2 量体分子骨格にスチルベンを組み込んだ分子 **1** を合成した。この結果を図 1 にまとめる。この分子の自己集合を低極性溶媒中で検討したところ、ナノリングを与えず、積層して右巻きの螺旋ファイバーを与えた。そこで、右巻き螺旋ファイバーに UV 光を照射し、加熱-冷却によって集合体を再構築したところ、積層型ナノリングと左巻き螺旋ナノファイバーが形成された。この現象は、スチルベン環化体の収率が 10-25% と低い時に起こり、収率を高くするとアモルファスな集合体が得られた。これは、スチルベンが UV 光で分子内環化することで、未反応の 2 量体の集合経路が制御されたことを意味している。すなわち、この研究においては、光誘起インテグレイティブ・セルフソーティング (複数の分子が複合化して 1 つの集合体を形成) を実現でき、超分子キラリティーの反転に成功したと言える (論文⑧)。

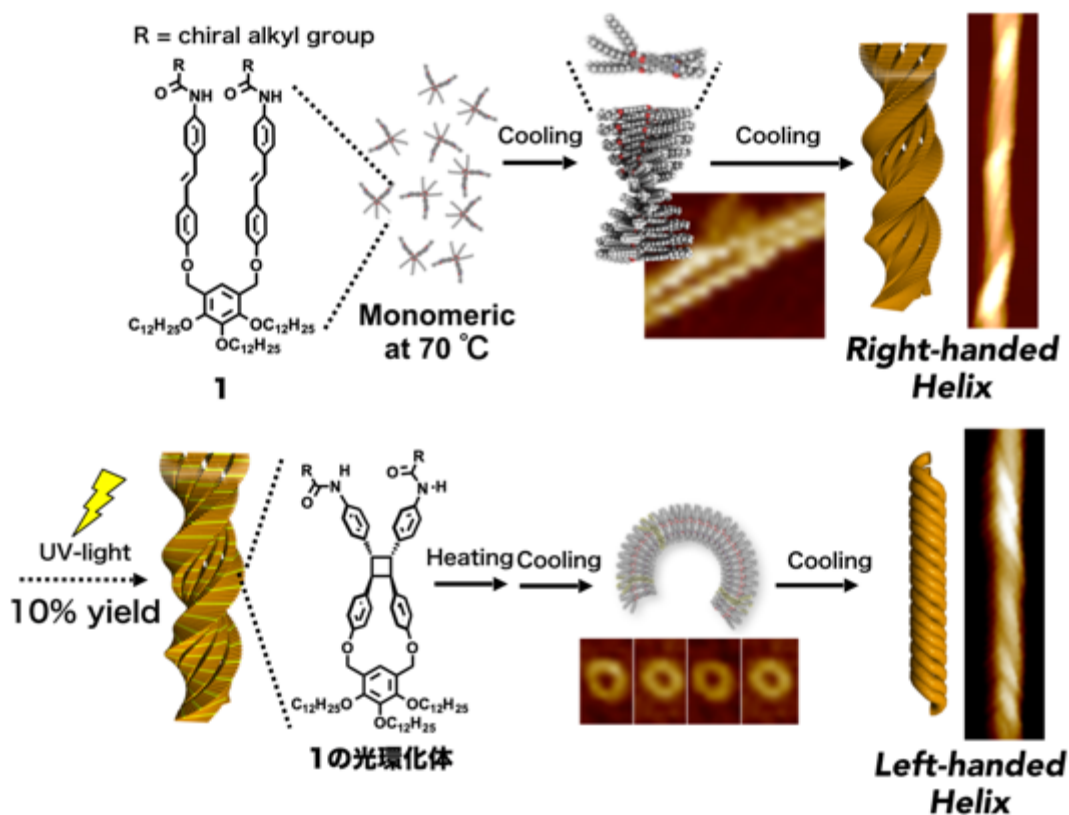


図 1. 光誘起インテグレイティブ・セルフソーティングシステムの概要

一方「離散性ナノリング」に関しては、これまで AFM や TEM でのみ、その形成が確認されていたが、ナフタレンを有する分子 **2** が形成するナノリングの小角中性子散乱および小角 X 線散乱同時測定により、溶液中 (重水素化メチルシクロヘキサン) におけるナノリングの形成を証明した。この結果を図 2 にまとめる。2 種の散乱測定で得られた散乱パターンは、トロイドモ

デルのシミュレーションパターンと一致した。また、中性子と X 線の散乱パターンの対比により、ナノリングはコアシェル構造をしており、このことより、バルビツール酸が水素結合により 6 量体を形成し、それらがずれながら積層することで内在的な曲率 (Intrinsic Curvature) を生み出し、その結果ナノリングが形成されることが明らかになった (論文⑦)。

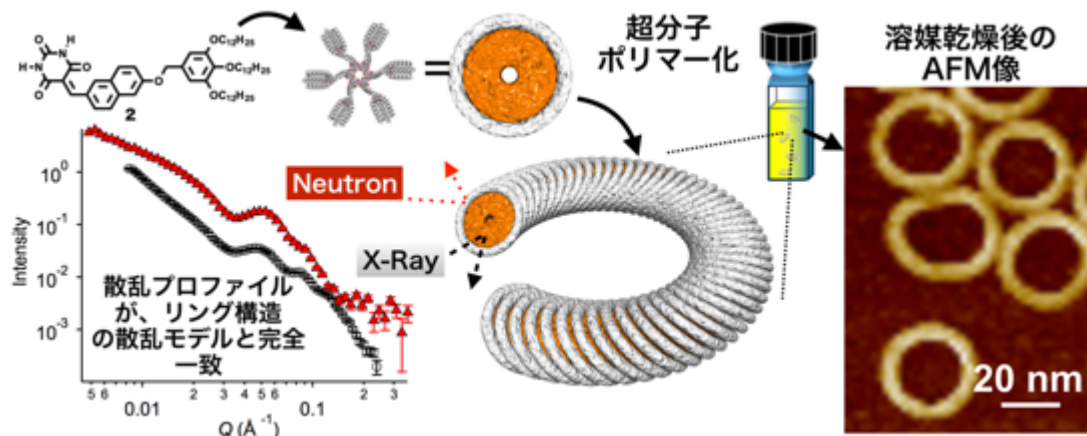


図 2. ナノリングの小角中性子散乱および小角 X 線散乱同時測定の概要

2 がナノリングを形成するメカニズムが明らかになったため、次にナノロッドを形成することがわかっている位置異性体 3 との共会合を検討した (図 3)。2 と 3 のモノマー混合溶液 (クロロホルム溶媒) を低極性溶媒であるメチルシクロヘキサンにインジェクションしたところ、2つの分子は速度論的に水素結合によって共会合体を形成し、アモルファスな集合体を与えた (右上 AFM 像)。これらは時間経過を伴って自己を認識し、セルフソーティングすることでナノリングとナノロッドの混合物を与えた (右下 AFM 像)。この結果は、階層的な自己集合デザインにより、時間発展的なセルフソーティングシステムを構築できることを示唆している (論文⑥)。

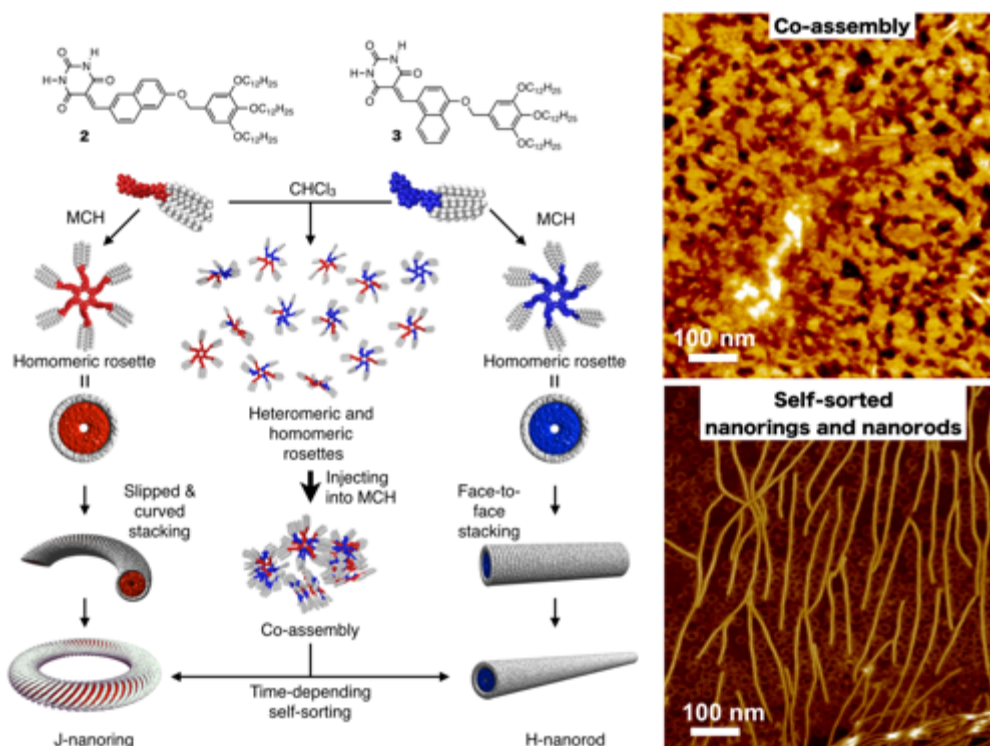


図 3. ナルシスティックセルフソーティング

さらに、2 が離散型ナノリングを形成する結果をもとに、曲率を保ったまま環形成が抑制されるように分子構造を改変すれば、らせん構造に巻き上がった超分子ポリマーが構築できると考え、4 と 5 の 2 種の分子を合成した (図 4、5)。 π 共役系の拡張により、分子間相互作用が強くなり、環化を抑制できるのではないかと考えた。また、4 は、光応答部位としてアゾベンゼンが組み込むことで、内在的曲率の制御ができると考えた。分子 4 は、低極性溶媒中における熱

力学的条件による超分子重合により、らせん超分子ポリマーを与えた。このらせん溶液に UV 光を照射すると、らせん構造がほどけ、伸張した超分子ポリマーへと構造変化した。このように、光によってらせん構造が解けるポリマー材料はこれまでに報告がなく、画期的に成果である（論文⑤）。この分子 **4** は、さらに速度論的な超分子重合法によってナノリングを形成させることに成功した。このナノリングは、UV 光照射によってモノマーを介し伸長・伸張した超分子ポリマーを与えた（論文②）。また、この変化は溶液中でも起こっていることが、高エネルギー加速器研究機構における溶液小角 X 線散乱測定により明らかになった（A03 班・足立グループとの共同研究）。

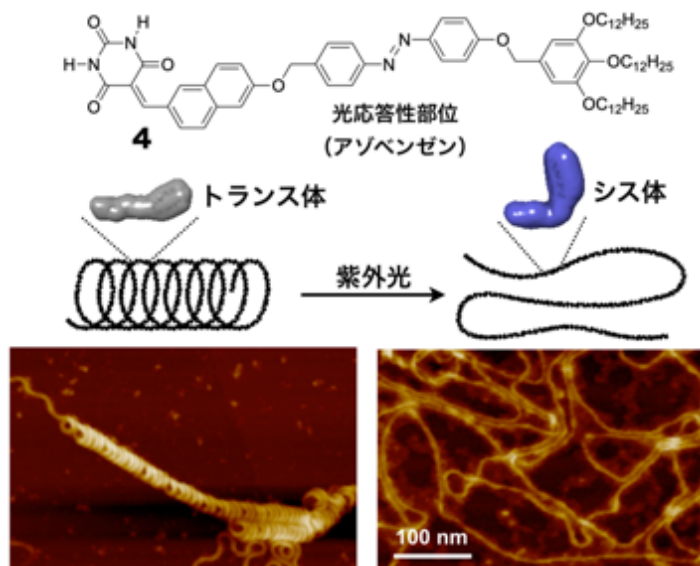


図 4. 光でらせん構造が解ける超分子ポリマーの概要

さらに、図 4 の化合物 **5** のように π 電子部位にねじれの要素を取り入れると、温度制御による速度論的重合によって超分子ポリマーの曲率に乱れ（欠陥）が生じるが、この欠陥が自己修復され、時間発展的にらせん構造へと巻き上がるという前例のない現象を見出した（論文④）。

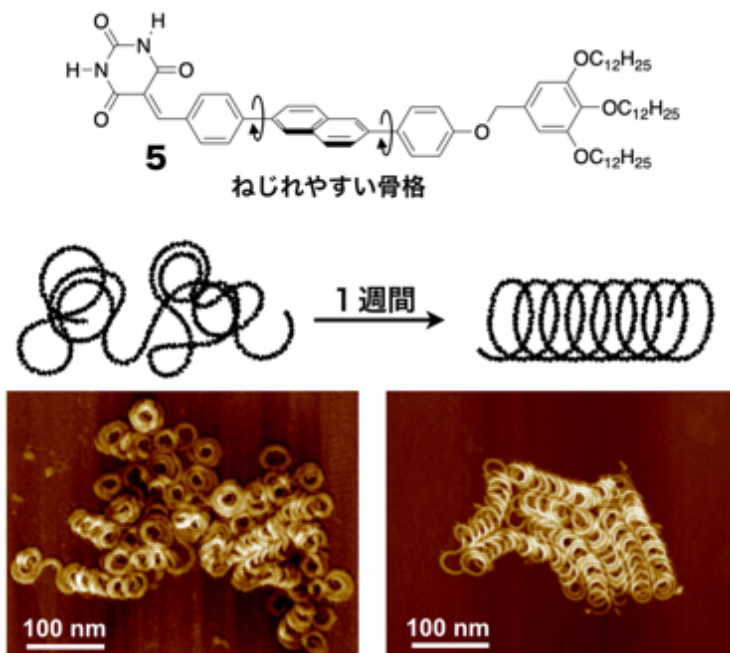


図 5. らせん構造へと時間発展的に巻き上がる超分子ポリマーの概要

以上のように、本研究では、二つの自己集合モチーフをもとに光応答性部位の導入や異種分子の混合を検討し、様々な複合自己集合システムを構築することに成功した。本報告書には掲載できないが、領域内の多くの研究者、特に A02 班の福島グループ、A03 班の足立グループと協働することで、これまで解明が不可能であった構造解析も実現した。特に、分子 **3** や **4** が形成する超

分子ポリマーは、タンパク質を彷彿とさせる高次構造を有するばかりでなく、外部刺激、あるいは自発的に **unfolding/folding** 現象を示す、革新的なナノ材料である。今後、この系は世界初のトポロジカル超分子ポリマーとしてさらなる発展が期待される (論文①)。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 15 件)

- ① **S. Yagai**, Y. Kitamoto, S. Datta, B. Adhikari, Supramolecular Polymers Capable of Controlling Their Topology *Acc. Chem. Res.*, **2019**, 52, 1325-1335. 査読有
- ② B. Adhikari, K. Aratsu, J. Davis, **S. Yagai**, Photoresponsive Circular Supramolecular Polymers: Topological Trap and Photoinduced Ring-opening Elongation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 3764-3768. 査読有
- ③ T. Kobayashi, Y. Kitamoto, Y. Hirai, T. Kajitani, T. Seki, **S. Yagai**, Light-regulated crystal growth of π -conjugated luminophores in an azobenzene matrix, *Comms. Chem.*, **2018**, 1, Article number: 58. 査読有
- ④ D. D. Prabhu, K. Aratsu, Y. Kitamoto, H. Ouchi, T. Ohba, M. J. Hollamby, N. Shimizu, H. Takagi, R. Haruki, S. Adachi, **S. Yagai**, Self-folding of supramolecular polymers into bioinspired topology, *Sci. Adv.* **2018**, 4, eaat8466. 査読有
- ⑤ B. Adhikari, Y. Yamada, M. Yamauchi, K. Wakita, X. Lin, K. Aratsu, T. Ohba, T. Karatsu, M. Hollamby, N. Shimizu, H. Takagi, R. Haruki, S. Adachi, **S. Yagai**, Light-induced unfolding and refolding of supramolecular polymer nanofibers, *Nat. Commun.*, **2017**, 8, 15254. 査読有
- ⑥ K. Aratsu, D. D. Prabhu, H. Iwawaki, X. Lin, M. Yamauchi, T. Karatsu, **S. Yagai**, Self-sorting Regioisomers Through Hierarchical Organization of Hydrogen-bonded Rosettes, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 8211-8214. 査読有
- ⑦ M. J. Hollamby, K. Aratsu, B. R. Pauw, S. E. Rogers, A. J. Smith, M. Yamauchi, X. Lin, **S. Yagai**, Simultaneous SAXS and SANS Analysis Detects Toroidal Supramolecular Polymers Composed of Noncovalent Supermacrocycles in Solution, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(34), 9890-9893. 査読有
- ⑧ M. Yamauchi, T. Ohba, T. Karatsu, **S. Yagai**, Photoreactive Helical Nanoaggregates Exhibiting Morphology Transition upon Thermal Reconstruction, *Nat. Commun.*, **2015**, 6, 8936. 査読有

[学会発表] (計 111 件)

- ① 矢貝史樹, 階層的超分子重合によって実現する未知のトポロジー, 分子研研究会「錯体化学を基盤とした階層構造制御と機能発現」、岡崎コンファレンスセンター、2019年3月4日
- ② 矢貝史樹, 機能性分子の集積構造制御によるあたらしい有機材料の創出, 近畿化学協会機能性色素部会例会、大阪科学技術センター(大阪)、2019年1月22日
- ③ **S. Yagai**, Supramolecular Polymers with Well-Defined Topologies, SICC-10, National University of Singapore, Singapore, 2018.12.17.
- ④ 矢貝史樹, 科学者への憧れと現実、キャリアガイダンス講演会、都留高校(山梨)、2018年12月14日
- ⑤ **S. Yagai**, Making Topologies from Supramolecular Polymer Chains, The International Symposium for Materials Scientists “Inspiration for Innovation by Interaction, Osaka, Japan, 2018.12.4.
- ⑥ **S. Yagai**, Supramolecular Polymers with Topological Features, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, Spain, 2018.11.21.
- ⑦ 矢貝史樹, 形の制御～超分子ポリマーを閉じる・折りたたむ・ほどく～、第8回CSJ化学フェスタ、タワーホール船堀(東京)、2018年10月24日。
- ⑧ **S. Yagai**, Supramolecular Polymers with Biomimetic Topologies, The 3rd International Symposium on Chemical Communication, Sendai, Japan, 2018.9.10.
- ⑨ **S. Yagai**, Foldable Supramolecular Polymers, 101st Canadian Chemistry Conference and Exhibition, Edmonton, Canada, 2018.5.28.
- ⑩ **S. Yagai**, Figuration of Supramolecular Polymers with Spontaneous Curvature, Swiss Chemical Society Lectureship Award, The University of Neuchatel (2017,12.11), The University of Bern, Switzerland (2017,12.12), The University of Fribourg, Switzerland (2017,12.13), The University of Geneva (2017,12.14), The University of Zurich (2017,12.15), Switzerland.
- ⑪ **S. Yagai**, Exotic supramolecular polymers, Materials Horizons Symposium: Electronic and Photonic Materials, Tsukuba, Japan, 2017.11.17.
- ⑫ **S. Yagai**, Foldable and Unfoldable Supramolecular Fibers, International Conference on Novel Nanomaterial: Engineering and Properties, CEA-Synchrotron SOLEIL, Saclay, France (Keynote Lecture), 2017.10.18.
- ⑬ 矢貝史樹, 形ある超分子ポリマーを創る、第15回ホスト-ゲスト超分子化学シンポジウム、2017年6月3日
- ⑭ **S. Yagai**, Design Smart Supramolecular Polymers by Spontaneous Curvature, ISPAC2017, Ho Chi

Minh City, Vietnam, 2017.6.9.

- ⑮ S. Yagai, Designing Supramolecular Polymers with Well-Defined Conformations, 2nd International Symposium on Center of Excellence for Innovative Material Sciences Based on Supramolecules), Kanazawa, 2016.10.27.
- ⑯ 矢貝史樹, 準安定状態を基軸にした超分子材料設計, PHyM シンポジウム、東北大学、2016年6月15日
- ⑰ S. Yagai, Metastable Molecular Assemblies: an Entrance to Dynamic Materials, China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, Okazaki, Japan, 2016.2.24.
- ⑱ 矢貝史樹, 光による分子集合体の制御・分子集合体による光の制御, 15-2 超分子研究会、大阪大学、2016年1月22日
- ⑲ S. Yagai, Metastable Supramolecular Assemblies of π -Conjugated Systems, Compflu-2016, Pune, India, 2016.1.4.
- ⑳ S. Yagai, Design of Stimuli-Responsive Supramolecular Assemblies of Functional π -System, Asian Core Program Lectureship Award, National Taiwan University (2015.9.22), National Tsing Hua University (2015.9.23), Academia Sinica (2015.9.24), Taiwan. (3件講演)

[図書] (計 2件)

- ① Y. Kitamoto, K. Aratsu, S. Yagai, “Photoresponsive Supramolecular Polymers”, in *Photoactive Functional Soft Materials: Preparation, Properties, and Applications*, Quan Li Ed., Wiley, 45-84 (Chapter 2), 2019.
- ② S. Yagai, M. Yamauchi, B. Adhikari, “Kinetic Control Over the Topology of Curved Supramolecular Polymers” in *Kinetic Control in Synthesis and Self-Assembly*, Munenori Numata, Shiki Yagai, Toshiyuki Hamura, Ed., Academic Press, 231-248 (Chapter 11), 2018.

[その他]

ホームページ等: <http://chem.tf.chiba-u.jp/yagai/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 該当なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 山内光陽、新津敬介、大内隼人、Bimalendu ADHIKARI、Deepak D. PRABHU、北本雄一

ローマ字氏名: Mitsuaki YAMAUCHI, Keisuke ARATSU, Hayato OUCHI, Bimalendu ADHIKARI, Deepak D. PRABHU, Yuichi KITAMOTO

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。