

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：13302

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620096

研究課題名(和文) ポリマー鎖に沿って物質が輸送される現象の1分子動態イメージング

研究課題名(英文) Single-Molecule Imaging of the Matter Transportation along a Polymer Chain

研究代表者

篠原 健一 (Shinohara, Ken-ichi)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・准教授

研究者番号：10292244

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ポリマー鎖に沿って物質が輸送される現象を1分子可視化計測するための高速原子間力顕微鏡を製作し、ミクロブラウン運動等を測定する方法を開発した(ポリマー高速AFM：PCT出願)。この顕微鏡を用いて、ポリ(置換フェニルアセチレン)のらせん鎖(長鎖)一本に沿って物質(短鎖)が輸送される現象の1分子イメージングと拡散係数の計測等をおこなった。

また温度制御イメージング実験、物質輸送の分子動力学シミュレーション、高分子鎖近傍に発生する溶媒流の可視化解析による物質輸送の理解、物質輸送の制御などに関して成果が得られた。
有機溶媒中の分子歩行(分子モーター原理)が実証された。非水溶液系の人工生命機能を創造したい。

研究成果の概要(英文)：The fast-scanning atomic force microscope (FS-AFM) for single-molecule imaging to measure the phenomenon that matter was transported along a polymer chain was produced. The method to measure the micro-Brownian motion was developed. The phenomenon that matter (short chain) was transported along one helical chain (long chain) of poly(substituted phenylacetylene) by single-molecule imaging using FS-AFM was observed, and diffusion coefficient were measured.

In addition, the following results were also provided. (1)A temperature control imaging experiment, (2)The molecular dynamics simulation of the matter transportation phenomenon, (3)The understanding of the matter transportation phenomenon by the visualization analysis (PIV) of a solvent flow generated at a long-polymer-chain neighborhood, (4)Control of the matter transportation.

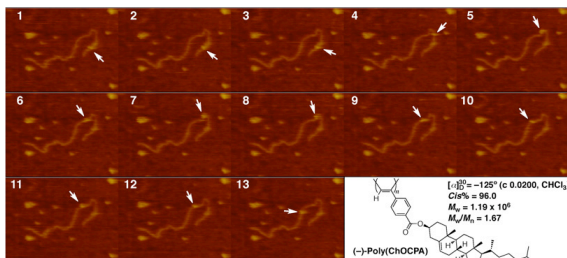
A molecular walk (a molecular motor principle) in an organic solvent was demonstrated. I want to create the non-aqueous solution-based artificial life function.

研究分野：高分子化学

キーワード：1分子イメージング 分子モーター らせん高分子 高速AFM 熱ゆらぎ 拡散係数 PIV 分子動力学

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、既に各種ポリマー1分子の動態イメージングで成果を挙げており、当該イメージング技術を有している(篠原ら, *Chem. Lett.* **38**, 690 (2009)など)。最近、我々は、室温(25±1°C)における1分子イメージング実験で、らせんポリマー鎖の上を物質が輸送される現象を発見した(下図)。これは将来の人工分子モーター実現へ向けた成果であるが、依然として、なぜ輸送物質はレールのらせんポリマー鎖から脱着しないのかなど多くの疑問が残されている(分子サイズ等に類似性のある生体分子モーターの単頭キネシン KIF1A/微小管系(Y. Okada, H. Higuchi et al., *Nature* **424**, 574, (2003))を参考にしている)。



らせんポリマー鎖に沿って物質が輸送される現象の1分子動態イメージング

2. 研究の目的

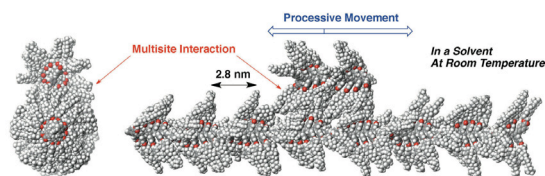
最近研究代表者らによって見出された、キラルらせん構造のポリマー鎖一本に沿って物質が輸送される現象のメカニズムを明らかにする。具体的には、物質輸送現象の温度依存性を計測する。また分子動力学(MD)計算の結果および生体分子モーター(単頭キネシン・微小管系など)の知見との比較検討を加えて、物質輸送のモデルを構築する。

3. 研究の方法

【1】1分子動態の温度制御イメージング

上図に示したとおり、ペンダントとしてコレステリル基を有する置換ポリアセチレン[(-)-Poly(ChOCPA)]は、分子鎖に沿って物質を輸送する能力を有することが明らかになった。まず、物質輸送の温度制御イメージングを実施する。実験によって得られた結果を元に、本ポリマーの物質輸送メカニズムを考察する。

上図の実験から輸送物質の変位を計測した結果、3 nmのステップが確認された。この値とポリマー鎖のピッチ(2.8 nm)が一致したことから、現在、作業仮説としている物質輸送メカニズムは、ペンダント基の開閉(雨傘の開閉様)に基づいてポテンシャルが変化するフラッシュラッチ機構である(次図はペンダント基が開いた状態のモデル。分子力学(MM)計算で最適化)。この輸送モデルは、分子サイズと動態に類似性を有する生体分子モーターである単頭キネシン・KIF1Aの動作機構



長鎖ポリマーに短鎖が分子咬合した状態を示す分子モデル(分子力場計算で構造最適化)

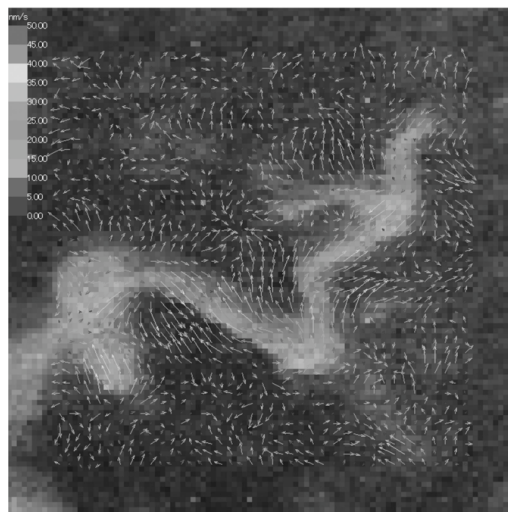
を参考にしている。

また、動的構造をシミュレーションして物質輸送のモデルを構築する目的で、分子動力学(MD)計算を実施する。具体的には、MDソフトを用い(-)-Poly(ChOCPA)の分子モデルを構築してAFM観測溶媒である*n*-オクチルベンゼン中、室温の条件で計算する。そして、温度制御実験とMD計算の結果を元にモデルを更新して信頼性の高い物質輸送モデルを構築する。

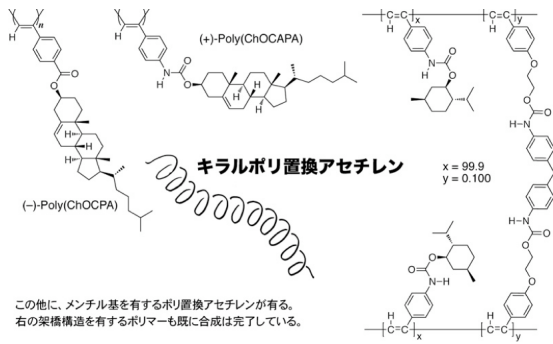
【2】溶媒流の可視化

下図に示したとおり、ポリマー鎖の周囲に溶媒流が発生し、この流れによって物質が移動する現象が確認されている。本研究では、この現象をより解析し易くするため、被輸送体としてフラーレン分子やナノ粒子を添加して高速AFMイメージングする。この粒子は、動画解析法の一つのPIV解析におけるトレーサー粒子として機能し、ポリマー鎖周囲の溶媒流の可視化を高精度で実現するものと期待される。そして、この知見を【1】にフィードバックして物質輸送の原理解明に資する。

また、必要に応じて高速AFM装置の改良を実施する。想定しているのは、サンプルサイズに応じたAFMスキャナーの製作、および環境制御に係る改良である。



PIV(Particle Image Velocimetry)解析によってポリマー鎖の周囲に発生する溶媒流をベクトルとして可視化

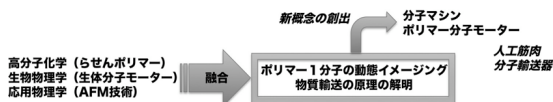


本研究課題で物質輸送特性を検討したキラルらせんポリマー

【3】物質輸送方向の制御

キラルらせんポリマー鎖の物質輸送能は既に確認されているが、ポリマー鎖に分岐が有る場合、鉄道のレールのポイントの様に分岐点で輸送方向を切り替える働きは有るであろうか？環境刺激などによって分岐輸送方向の制御の可能性を検証するために、分岐を有するキラルポリ置換アセチレン（上図右）（分岐構造の存在は AFM で既に確認済）の 1 分子動態イメージングを実施する。そして得られた知見を踏まえ、分岐構造などの高分子設計に基づいた物質輸送能の制御を試みる。

また、らせん鏡像体のキラルポリ置換アセチレン、即ち、巻き方向が逆のらせん分子鎖を添加して相互作用動態を観測する。これら一連の研究によって、溶媒と基板表面の性質を含むシステムとしてのポリマー鎖の運動特性の理解が深化し、物質輸送特性の制御、即ち、本来ランダムであるブラウン運動による動力とポリマー鎖による運動制御を利用して、望みの方向に物質を移動させる方法論を獲得する。

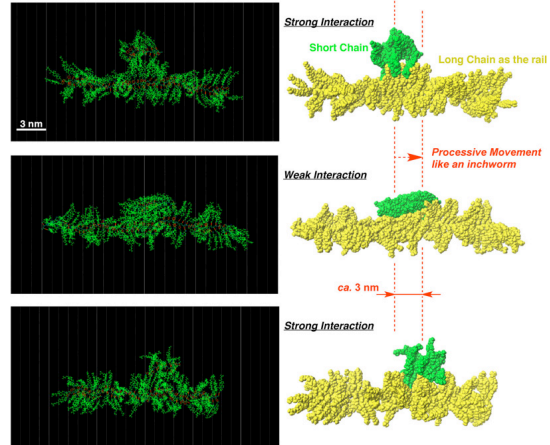


研究構想イメージ

4. 研究成果

ポリマー鎖に沿って物質が輸送される現象を 1 分子可視化計測するための高速原子間力顕微鏡を製作し、ブラウン運動等を測定する方法を開発した（ポリマー用高速 AFM システム：PCT 出願特許）。この顕微鏡を用いて、ポリ（置換フェニルアセチレン）のらせん鎖（長鎖）一本に沿って物質（短鎖）が輸送される現象の 1 分子イメージングと拡散係数の計測等をおこなった。

【1】温度制御：上記の物質輸送は *n*-オクチルベンゼン中、25°C における 3 nm ステップの歩行現象であった。この温度依存性を評価す



MD シミュレーションによる分子歩行のモデル

る目的で、18°C でイメージング実験したところ、長鎖ポリマーのみならず短鎖の運動までも著しく低下した。これは温度低下に伴う運動性の低下と同時にポリマー鎖と基板 (APS 修飾マイカ) 表面の相互作用が強まった結果と考察される。

また MD シミュレーションで、物質輸送を動的分子間咬合で説明するフラッシュラチェット様の分子歩行メカニズムを提案した（上図）。

【2】溶媒流の可視化：トレーサー粒子としてフラーレン誘導体を添加した観測結果の動画を PIV 法で解析した結果、ポリマー鎖の近傍に溶媒流が確認された（下図）。これは、溶媒分子にとって巨大な構造体である長鎖ポリマーが障壁となって流れを制御する整流効果と考察された。

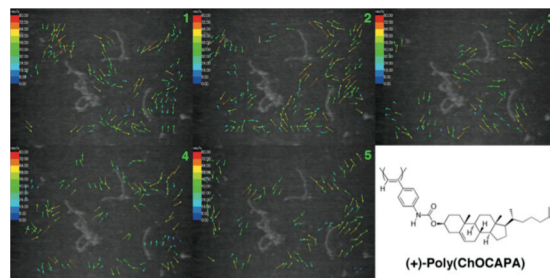


Fig. Single-molecules imaging of (+)-poly(ChOCAPA) with hydroxy [60] fullerene in *n*-octylbenzene on a mica surface at 25 ± 1 °C (x = 400 nm, y = 300 nm, z = 16.8 nm, rate = 3 fps) and PIV analytical result (10-f coupling, 20-f interval).

このポリマー鎖の周囲に発生する溶媒流が物質輸送の駆動源である。また、ポリマー鎖に沿って物質が輸送される現象が数多く観測されており、本現象の再現性も合わせて確認された（次図）。

【3】物質輸送の制御：分岐構造を有するらせん高分子鎖の 1 分子イメージングをおこなったところ「C」字形構造が確認され、この構造中に短鎖ポリマーがブラウン運動しながらトラップされる様子が確認された。ポリマー鎖の構造によって物質の動きを制御できることが分かった。また右巻きらせんと左巻きらせん

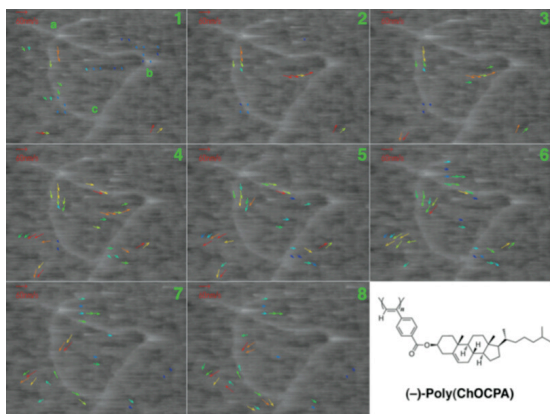


Fig. Single-molecules imaging of (-)-poly(ChOCPA) in n-octylbenzene on APS-mica surface at $25 \pm 1^\circ\text{C}$ [x = 326 nm, y = 245 nm, z = 10.5 nm, rate = 3 fps] and PIV analytical result (3-f coupling, 8-f interval).

んのポリマーの等モル混合物[(+)-体と(-)-体のキラルらせんポリマー]のイメージングにも成功した。

本研究によって、有機溶媒中の分子歩行(分子モーター)が実証された。非水溶液系の人工生命機能を創造する野心的な研究を展開する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

1. Ken-ichi Shinohara, Yuu Makida, PIV Analysis of Solvent Flow around a Macromolecular Chain of a Chiral Helix, *Polym. Prepr. Jpn.*, 査読無, **63**, 2014, 2125-2126
2. Ken-ichi Shinohara, Yuu Makida, A Short Chain Walks Processively with the 3-nm Step along a Long Chain of a Synthetic Helical Polymer Driven by a Thermal Fluctuation in a Non-Aqueous Media, *Polym. Prepr. Jpn.*, 査読無, **63**, 2014, 5357-5358
3. 篠原 健一、ここまでできるポリマー1分子のイメージング!、*高分子 (高分子学会)*、査読無、**62**、2013、673-674

[学会発表] (計 6 件)

1. Ken-ichi Shinohara, Single-Molecule Imaging of a Polymer, 9th Japanese-French Frontier of Science (JFFoS) Symposium, Japan Society for the Promotion of Science (JSPS), 2015年1月22日~26日, Kyoto Brighton Hotel, Kyoto, Japan. **国際会議招待講演**
2. Ken-ichi Shinohara, Single-Molecule Imaging of a Synthetic Polymer and a Macromolecular Machine, Vietnam Malaysia International Chemical Congress (VMICC), 2014年11月7日~10日, Daewoo Hotel Hanoi, Hanoi, Vietnam. **国際会議招待講演**
3. 篠原 健一、ポリマー1分子の直視：高分子鎖一本の構造動態と顕微機能解析、

株式会社東ソー分析センター第8回高分子セミナー、2014年12月10日、ヒルトン名古屋、愛知県名古屋市. **招待講演**

4. 篠原 健一、ポリマー1分子の直視：高分子鎖一本のイメージングと顕微機能解析、日本分析化学会高分子分析研究懇談会第373例会、2014年7月4日~5日、ラフォーレ倶楽部伊東温泉、静岡県伊東市. **招待講演**
5. 篠原 健一、卷田 優、ポリマー1分子の直視：キラルらせん π 共役高分子鎖一本のイメージングと動態解析、高分子学会年次大会、2013年5月30日、京都国際会館、京都府京都市
6. 篠原 健一、卷田 優、ポリマー1分子の直視：キラル高分子鎖の動態イメージングと熱ゆらぎ駆動型分子マシンの機能解析、高分子学会高分子討論会、2013年9月12日、金沢大学、石川県金沢市

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：高分子鎖の動態解析方法、高分子の製造方法、高分子、合成高分子の製造方法および合成高分子

発明者：篠原 健一

権利者：国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学

種類：特許

番号：PCT/JP2013/ 84818

出願年月日：2013年12月26日

国内外の別：外国

○取得状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

取得年月日：

国内外の別：

[その他]

ホームページ等

篠原研究室：

<http://www.jaist.ac.jp/ms/labs/shinohara/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

篠原 健一 (SHINOHARA KEN-ICHI)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・准教授

研究者番号：10292244

(2) 研究分担者 ()

研究者番号 :

(3) 連携研究者 ()

研究者番号 :