

超分子ポリマーの進化形

July 31, 2020 (Fri)

化学結合を用いず、物理的相互作用のみで単量体を連結した特殊な重合体「超分子ポリマー」が、次世代の高分子材料として、世界中で盛んに研究されている。その定義を拡大解釈していくと、ほとんどの物質が「超分子ポリマー」と呼べてしまうこともあいまって、この分野は独特の拡張と進化を続けており、ある意味で「材料科学全体の縮図」となっている。その間に「核形成-伸長機構」「アイソデスミック機構」「準安定状態トラップ」「自己・非自己認識」「次元拡張」「自己修復」といった、材料科学のおよそ全分野に通ずる考え方も生まれた。本会議では、様々な形態の超分子ポリマーについて、構造制御と機能探求の最先端を議論する。

下記URLにて、事前登録受付（聴講に必須 手続きは簡単）・予稿集配布を行っております。

13:00–13:10 開会

13:10–13:50

講演 1

「超分子ポリマーの
精密合成」

杉安 和憲
(物質・材料研究機構)



15:10–15:30 休憩

15:30–16:10

講演 4

「トポロジー制御によって
進化する超分子ポリマー」

矢貝 史樹
(千葉大学)

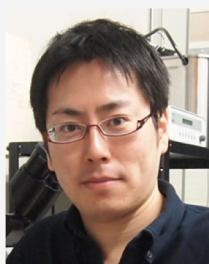


13:50–14:30

講演 2

「細胞から着想を得た
直交性超分子ポリマーの
共焦点観察と機能」

窪田 亮
(京都大学)



16:10–16:50

講演 5

「分子低次元物質の新展開」

坂本 良太
(京都大学)



14:30–15:10

講演 3

「ついに実用的機能を
発揮し始めた、
らせん超分子ポリマー」

石田 康博
(理化学研究所)



16:50–17:30

講演 6

「ナノ空間を使った
高分子制御の進化系」

植村 卓史
(東京大学)



17:30–17:40 閉会

https://cems.riken.jp/topicalmeeting/001_supramolpolymer/

超分子ポリマーの精密合成

杉安 和憲 (物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点)

SUGIYASU.Kazunori@nims.go.jp

“ポリマー (Polymer)”とは重合体のことです。この用語は、モノマー分子がどのような結合を介して重合体を形成しているのか、ということが明らかになる以前からあります。その後、モノマー分子は共有結合でつながっているということが Staudinger によって証明されました (表 1)。ここから“巨大分子 (Macromolecule)”あるいは“高分子”という用語が生まれました。このような経緯から、今日では“ポリマー”と“高分子”はほぼ同義で用いられていますが、モノマー分子が共有結合でつながっていないポリマーというものもあって良いわけです。このようなものは“超分子ポリマー”と呼ばれ、近年、活発に研究されています (図 1)。共有結合でつながれたポリマーと超分子ポリマーとの違いを表 1 にまとめました。本発表では、表 1 右下の超分子ポリマーの精密合成について最近の進展を紹介します。

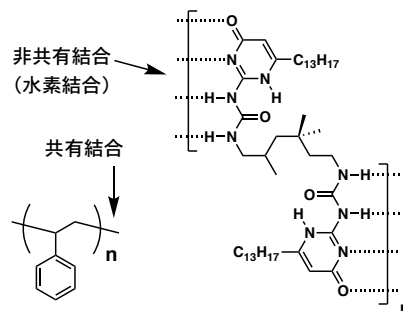


図 1 共有結合性のポリマー (左) と超分子ポリマー (右) の代表例の化学構造

表 1 共有結合性のポリマー (高分子) と超分子ポリマーの比較

	共有結合性のポリマー (高分子)	超分子ポリマー
歴史	ちょうど 100 年前に Staudinger が提唱。 参考：高分子学会誌「高分子」2020 年 1 月号特集「次の 100 年に向けた高分子説 100 周年」	概念自体は共有結合性のポリマーよりも古い (?) が、一旦否定された。その後 2000 年ごろからリバイバル。総説：Meijer ら, <i>Chem. Rev.</i> 2001 , <i>101</i> , 4071.
ノーベル賞	1953 鎖状高分子の研究 1963 触媒を用いた重合法の開発 1974 高分子の理論および実験 1991 液晶や高分子などの理論 2000 導電性高分子	超分子ポリマーそのものに対してではないが、超分子化学に関連して： 1987 分子認識 2016 分子マシン
代表的なもの	ポリエチレン、ナイロン、ポリスチレン、PET、ポリアセチレンなどなど。	アミド結合をもつ分子 (水素結合) や、芳香族化合物 (π -スタッキング) が 1 次元に自己集合したもの。UPy (図 1 右)
特徴	身の回りを見渡すと、共有結合性ポリマーの特徴は様々であることがわかる。例えば、軽い、強い、柔らかい、安い、伸びる、肌触りが良い、など。	自己修復性やリサイクル性に優れる。超分子化学的な機能設計が可能。魅力的なナノスケールの高次構造 (矢貝先生のご発表)。
課題	持続可能な社会の観点からの課題。	量産、機械的強度、プロセス技術。
重合メカニズム	ラジカル重合やイオン重合などの連鎖重合と、重縮合などの逐次重合に分けられる。	熱力学的平衡を仮定して、主に、アイソデスミックメカニズムと、核形成-伸長メカニズムとに分けられる。
精密重合	リビングアニオン重合 (1956) の発見以来、高分子化学のメインピックのひとつとなり、現在では、ラジカル重合さえも制御することが可能になっている。	この 5 年くらいで急速に発展した。しかしまだまだ改善すべき点が多い。アイデア募集中!!! 総説：Würthner ら, <i>Nature Rev. Chem.</i> 2019 , <i>4</i> , 38.

1) このような曖昧さをなくするために、1974年に高分子やポリマーといった用語が IUPAC で定義された。その定義によると、“ポリマー”は「高分子から成る物質」とされており、“高分子”は“ポリマー分子”と同義であるとされている。これは、超分子化学が市民権を得るよりも前のことである。

<https://main.spsj.or.jp/c19/iupac/Recommendations/glossary36.html>

細胞から着想を得た直交性超分子ポリマーの共焦点観察と機能

窪田 亮 (京都大学 大学院工学研究科)

rkubota@sbchem.kyoto-u.ac.jp

細胞内では、生体超分子ポリマーである細胞骨格(アクチン・微小管)が、自己認識・他者排除(self-sorting)することで混ざり合わず独立に自己集合する。こうした直交的な生体超分子ポリマーは、それぞれの生命機能(運動性・物質輸送)を互いに干渉せずに発現できる。人工系でも同様に、異なる種類の超分子ポリマーを独立に形成させることができれば、それぞれが持つ機能(例えば刺激応答性)を合理的にソフトマテリアルに足し合わせできると期待される。しかしマテリアルを使用する水中において、超分子ポリマーの材料である人工有機分子(ゲル化剤)は疎水性相互作用により混ざり合ってしまう傾向が強いため、self-sorting 現象の実現は未だ困難である。またもう一つの問題点として、直交した複数種の超分子ポリマー形成の評価法の欠乏が挙げられる。一般に超分子ポリマーの構造評価法として用いられる電子顕微鏡・原子間力顕微鏡は、構造の類似した超分子ポリマーを区別できず、また凍結や乾燥過程が必要であるため、ヒドロゲル等のマテリアル内で進行する動的過程を観察することは困難である。

我々は独自に開発した構造の異なる二種類の人工ゲル化剤が self-sorting することを発見し、直交的な超分子ポリマーからなる超分子ダブルネットワーク(SDN)ゲルの構築に成功した(Fig. 1)¹⁻⁴。また各超分子ポリマーを選択的に染色する蛍光プローブを開発することで、self-sorting した超分子ポリマーを共焦点レーザー顕微鏡によりゲルのまま可視化することができた。さらに SDN ゲルはそれぞれの刺激応答性を互いに干渉し合うことなく発揮することを見出し、self-sorting 現象が多彩な刺激応答性・機能を合理的に統合化する設計戦略となることを明らかとした。本講演では、SDN ゲルの構築原理や共焦点レーザー顕微鏡による構造評価について説明したのち、我々の最近の進展(self-sorting ネットワークパターンの制御⁵、超分子-高分子複合ゲルへの展開⁶、反応ネットワークを組み合わせた時空間パターン形成⁷)について議論する。

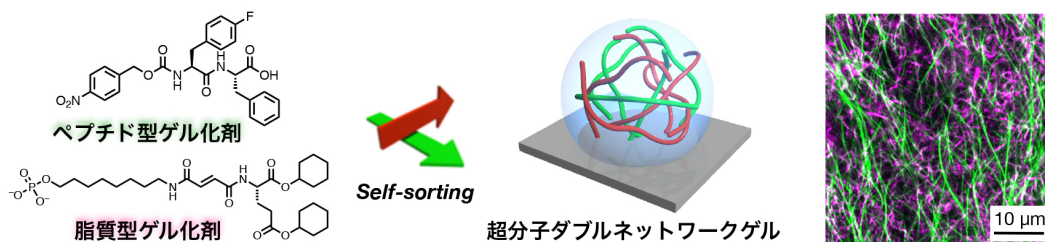


Fig. 1. Self-sorting 現象による超分子ダブルネットワークゲルの構築と共焦点画像

参考文献

1. S. Onogi *et al.* *Nature Chem.* 8, 743–752 (2016).
2. H. Shigemitsu *et al.* *Nature Nanotechnol.* 13, 165–172 (2018).
3. R. Kubota *et al.* *Bioconjugate Chem.* 29, 2058–2067 (2018).
4. W. Tanaka *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 141, 4997–5004 (2019).
5. R. Kubota *et al.* *under revision.*
6. H. Shigemitsu *et al.* *ChemRxiv preprint*. DOI: 10.26434/chemrxiv.11626266.v1.
7. R. Kubota *et al.* *Nature Commun.* *in press.*

ついに実用的機能を発揮し始めた、らせん超分子ポリマー

石田 康博 (理化学研究所 創発物性科学研究センター)

y-ishida@riken.jp

超分子ポリマーの概念が提案されて 20 年近くが経過し、元の定義が曖昧になるくらいに分野の拡張と進化が続いているが、原点は、溶液中に形成される鎖状の超分子ポリマーである。溶液中の連続的な会合体の構造や物性を調べる手法は極めて限られるなか、関連研究をここまで体系化させた要素の一つが「キラリティ」である。溶液中の超分子ポリマーの多くは、キラリティを有しており、精緻ならせん構造を形成する。このらせん構造は、超分子ポリマーの構造や物性を調査・制御するためのツールとなってきた。

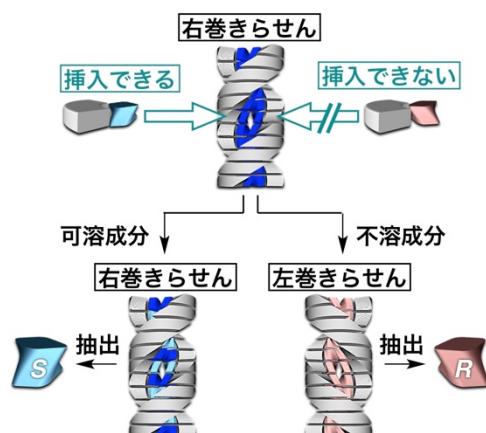
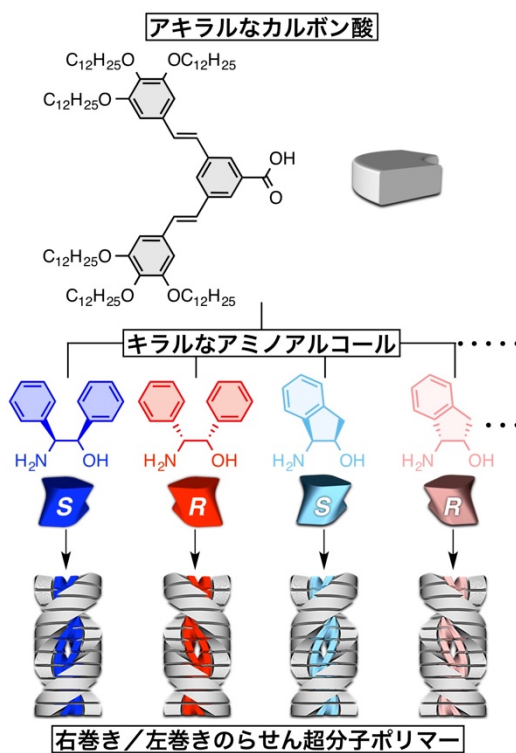
ここで、超分子ポリマーと共有結合ポリマーを改めて比較してみる。らせん共有結合ポリマーの中には、キラルカラム固定相など、実用的に重要な機能を発現するものがある。となると、同様、あるいはそれ以上の応用が、らせん超分子ポリマーにもありそうなものである。しかしながら、らせん超分子ポリマーについて、キラリティの関わる機能は、意外なほどに研究されていない^[1]。

今回我々は、キラルなゲストのラセミ体 ($S:R = 50:50$) から光学活性体 ($S:R = 95:5$) を分離できるらせん超分子ポリマーを開発した^[2]。このらせん超分子ポリマーは、外側のアキラルなカルボン酸と、内側のキラルなアミノアルコールより形成されており、らせんの巻き方向に合うアミノアルコールのみを内部に取り込むため、キラル分離が起こる。本研究を皮切りに、らせん超分子ポリマーに関する研究は、構造制御から機能探求まで、シームレスに発展していくと期待される。

演者が発表した超分子ポリマー関連論文は、博士研究 (2002 年)^[1]と直近 (2020 年)^[2]の 2 報のみであり、上記は着想から実行まで、実に 18 年の中抜けがある。その経緯^[3]も紹介させて頂く。

参考文献

- [1] *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14017.
- [2] *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 2311.
- [3] *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8418.



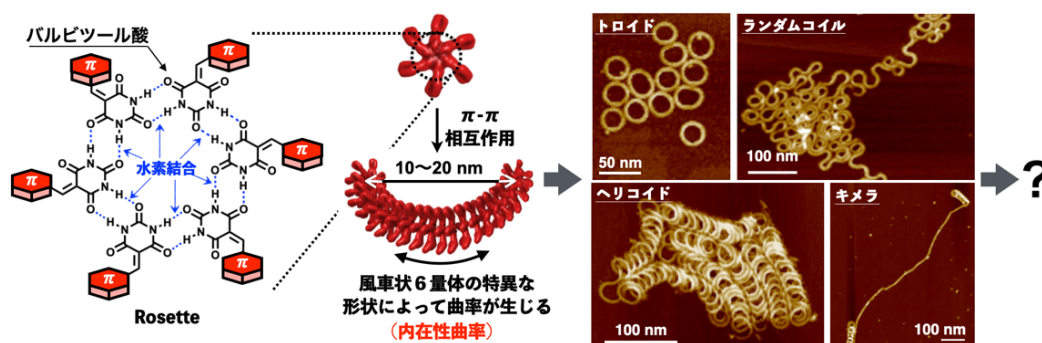
トポロジー制御によって進化する超分子ポリマー

矢貝史樹（千葉大学 グローバルプロミネント研究基幹）

yagai@faculty.chiba-u.jp

科学者は芳香族有機化合物の集積体（結晶や薄膜等）をエレクトロニクスに利用する試みを半世紀以上に渡り模索してきた。現代ではこれらの有機材料は有機 EL や有機太陽電池等の心臓部となり、フレキシブルエレクトロニクスとして我々の生活を一変させつつある。そして現在、芳香族有機化合物が π - π 相互作用によって 1 次元状に積み重ねてできた「 π 電子系超分子ポリマー」とも呼べる高分子材料が大きな注目を集めている^[1]。 π 電子系超分子ポリマーは、主鎖そのものが励起子や電荷の異方的輸送経路となる高分子系材料である。主鎖そのものに光・電子機能が備わった高分子材料から様々な「かたち」、すなわちトポロジーを造形できれば、トップダウン造形では補完できないメゾスコピック領域の構造体の創出が可能になる。しかしながら、 π 電子系超分子ポリマーを支える π - π 相互作用は指向性が高く、そのトポロジー制御は極めて困難である。

我々は現在、トポロジー制御が可能な π 電子系超分子ポリマーを展開している。我々の超分子ポリマーの特徴は、モノマーとなる π 電子系分子が直接超分子重合するのではなく、まず水素結合によって 6 量化して超分子ユニット（Rosette）を形成する点にある（下図）^[2]。Rosette は特異な幾何学構造を反映し、超分子重合に際し内在性の曲率を生み出す。この曲率の発生を速度論的に制御することで、トロイド^[3]、ランダムコイル^[4]、ヘリコイド^[5]、キメラ^[6]、等々様々な形の超分子ポリマーが得られ、トポロジーに依存して異なった物性を示すことがわかってきた。さらに最近、トロイドを繋ぐことで“自己集合性ポリカテナン”へと進化させることに成功した^[7]。本講演では、この進化のプロセスを概観する。



- [1] 書籍：CSJ カレントレビュー33: 超分子ポリマー（2019/08/24）
 [2] 総説: S. Yagai, et al., *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1325.
 [3] Toroid: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6643; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 9890; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3764; *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 13196.
 [4] Random coil: B. Adhikari, S. Yagai et al., *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15254.
 [5] Helicoid: *Sci. Adv.* **2018**, *4*, eaat8466; *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1623.
 [6] Chimera: *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 4578;
 [7] Polycatenane: *Nature*, in press.

分子低次元物質の新展開

坂本 良太 (京都大学 大学院工学研究科)

r.s@scl.kyoto-u.ac.jp

究極的な厚さが単原子層に達する低次元空間物質「ナノシート」が新規ナノ材料として注目を集めている。現在主流のナノシートは、結晶性層状化合物を由来とする、「トップダウン型」無機ナノシートである。一方で化学者は構成要素(有機分子および金属原子・イオン)からナノシートを紡ぎ上げる「ボトムアップ型」分子性ナノシートをこの10年で創製に成功したが、基礎応用の両面から未だ萌芽的な研究対象である。

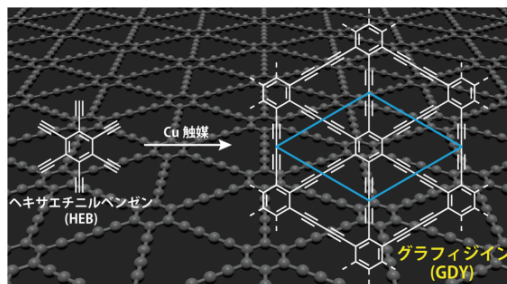


図1 GDYの合成スキームと二次元格子。

炭素-炭素共有結合は化学的・物理的安定性と π 共役系構築の点で特に有用である。しかしながら、この種の結合の多くは不可逆的であり、ナノシートの構築には不利である。したがって π 共役炭素-炭素共有結合ナノシートの合成は化学者の夢の一つである。筆者はグラフィジイン (GDY; 図1) の精密合成に挑戦し、積層構造の決定、GDY誘導体の機能創出などを報告した¹。

一次元高分子はバルク材料としての応用例は多数存在するものの、 μm オーダーに達する単一ワイヤが剥離・観察可能な人工ポリマー鎖の例は極めて限定され、ナノ材料としての応用可能性を阻んでいた。ここで我々はビス(ジピリナト)亜鉛錯体をモチーフとする一次元配位高分子を構築し(図2), その単一ワイヤへの剥離, らせん構造の構築, ヘテロ構造の大気下 AFM 観察, ワイヤ内励起子ホッピングの追究などに取り組んだ²。

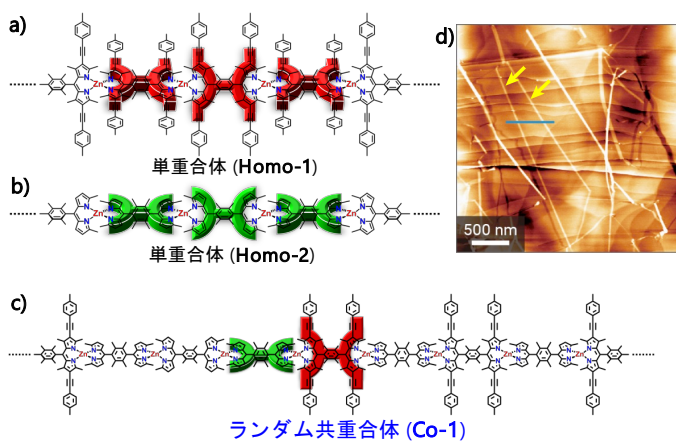


図2 (a,b) 単重合ジピリリナノワイヤ Homo-1, Homo-2. (c) 共重合ジピリリナノワイヤ Co-1 (d) Homo-2 単一ナノワイヤのAFM像と青線の高さプロファイル。

(1) (a) *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3145; (b) *Phys. Rev. Mater.* **2018**, *2*, 054204; (c) *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 2730; (d) *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 22189; (e) *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1804211

(2) (a) *Science Adv.* **2019**, *5*, eaau0637; (b) *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16024; (c) *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2853.

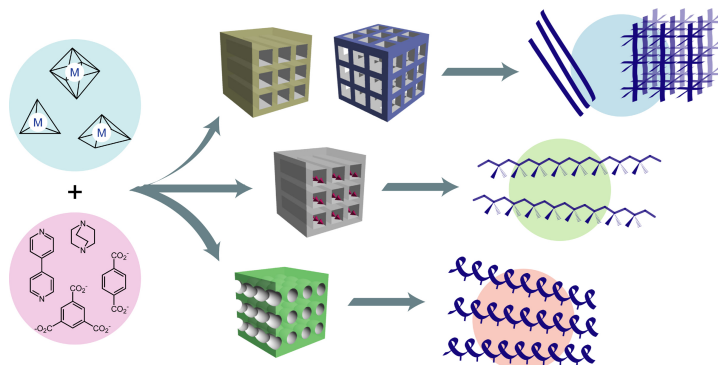
ナノ空間を使った高分子制御の進化系

植村 卓史 (東京大学 大学院工学研究科)

t-uemura@k.u-tokyo.ac.jp

核酸やタンパク質などの生体高分子は厳密に制御された一次構造を有し、明確に規定された高次集積構造を形成することで、生体内において高度な機能を発現している。これは現在の高分子化学の水準からするとまさに究極のシステムと言える。このような精巧な高分子を産み出す鍵となるのは、細胞という組織化されたナノ空間内で DNA が持つ分子情報を正確に認識・転写・翻訳しているところにある。つまり、ナノスケールの空間に情報を組み込み、それを的確に表現することができれば、究極に構造が制御された高分子材料を創出できることを自然が示している。

このような背景の元、我々は分子が規則的に配列した結晶性ナノ空間が新しい高分子制御場として機能するのではと考えた¹⁾。特に金属イオンと有機配位子との自己集合により構築される多孔性金属錯体(MOF)を用いれば、ナノ細孔のサイズ、形状、周期性、表面機能を合理的に設計することができる。このようなナノ構造情報を有する結晶性空間を鋳型とすることで、その空孔内で高分子の合成を行えば、ホストの持つ構造情報が転写・翻訳され、得られる高分子の一次構造 (分子量、立体規則性、反応位置、シーケンスなど) や集積構造 (粒子化、配向、アロイ化など) を精密に制御することが可能になる¹⁾。さらには、夾雑高分子混合物中から特定の高分子鎖のみを選択的に認識・分離し、望みの高分子のみを簡便に提供する新しい化学システムの創成も行った²⁾。



参考文献

- [1] Review articles: (a) *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3108. (b) *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11843.
 [2] (a) *Nature Commun.* **2015**, *6*, 7473. (b) *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5231. (c) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 708. (d) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6443. (e) *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10088. (f) *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7886. (g) *Nature Commun.* **2018**, *9*, 329. (h) *Nature Commun.* **2018**, *9*, 1660. (i) *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14549. (j) *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19565. (k) *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5509. (l) *Nature Commun.* **2020**, *accepted*.
 [3] (a) *Nature Commun.* **2018**, *9*, 3635. (b) *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 3701. (c) *Matter* **2020**, *accepted*.