

(添付資料)

■研究の背景

私たちの体の中で働くタンパク質などの生体分子は、紐状の高分子が折りたたまれて特定の形をとることで、さらに大きな構造へと集合することができます。このような階層的な自己組織化プロセスが、生命機能の根幹となっています。タンパク質のような「折りたたみ構造」がその後の分子の集合を決めるという考え方は、人工分子を用いた新しい自己組織化材料設計に向けたヒントになるはずです。

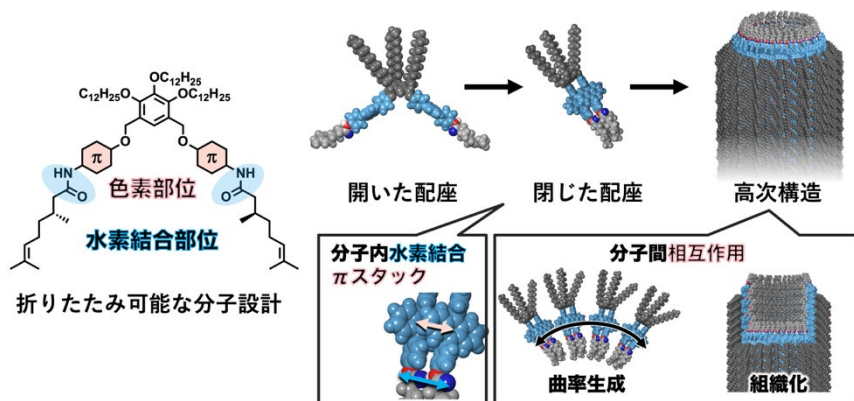


図1. 折りたたみ可能な分子設計と自己集合メカニズム

一方で、小さな有機分子を用いて、このような折りたたみを利用した複雑な構造体を作る研究はほとんど知られていません。本研究では、「折りたたみ構造」をとりうる複数の人工分子を合成し、分子の構造に依存した折りたたみ配座の変化とその集合体の構造および性質について調査しました。

■研究の成果

研究チームは、3種類の折りたたみ可能な複数のπ電子系部位分子を合成しました。これらの分子は、発光やエネルギー輸送に関わるπ電子系部位の大きさが、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンと段階的に大きくなるように設計されています。その結果、π電子系部位がより大きくなるにつれて、分子の折りたたみ方が変化し、それに伴って自己組織化構造が大きく変化することが明らかになりました。具体的には、ベンゼンではねじれたリボン状の紐(ポリマー)、ナフタレンではリング状とらせん状のポリマー、そしてアントラセンは中が空洞のチューブ構造が形成されることが、原子間力顕微鏡<sup>注4)</sup>および透過型電子顕微鏡<sup>注5)</sup>観察により明らかにされました。これらの構造は、ポリマーを曲げると輪やらせん、円筒になるように、分子が連結して形成されるポリマーが、分子の折りたたみ構造に応じて曲がり、その曲がり方の違いが集合体の形として現れたものです。

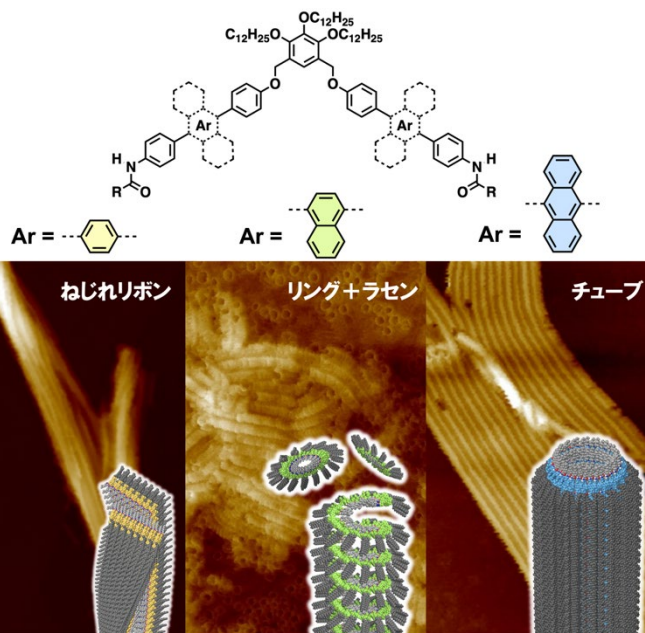


図2. 本研究で調査された分子構造と、それぞれの集合構造

折られた分子がどのような様式でナノチューブのような複雑な構造へと集合しているのか詳しく調べるために、X線・中性子線散乱<sup>注6)</sup>、偏光紫外可視・IRスペクトル測定<sup>注7)</sup>を駆使してアントラセン分子からなるナノチューブの内部構造を詳しく解析しました。その結果、分子が折りたたまれた構造を保ったまま積み重なることで中が空洞のチューブ構造が形成されていることが分かりました。また、推定された集合様式は、スーパーコンピュータを用いた分子動力学 (MD) シミュレーション<sup>注8)</sup>によ

て詳細に検証され、分子がレンガのように精緻に組み立てられた状態にあることが示唆されました。さらにナノチューブの濃厚溶液では、チューブが配列して数センチメートルに達する発光性繊維へと紡糸できることも確認されました。

密に並んだ $\pi$ 電子系分子は、その間を励起エネルギーが移動しやすいことが知られています。そこで研究チームはこの自発的に組み上がった精緻なチューブ構造のなかをどのように励起エネルギーが移動するか調査しました。従来、このようなチューブ状構造ではエネルギーがチューブの長さ方向に沿って伝わることは知られていましたが、円周方向への移動はあまり評価されてきませんでした。本研究では、向きをそろえた光をナノチューブに照射した際に、その向きがどのように変化していくかを時空間的に精密に測定することで、励起エネルギー移動がチューブの長さ方向だけでなく、チューブの円周方向にも広がって移動することを実験的に明らかにしました。

## ■用語解説

**注4) 原子間力顕微鏡:** 試料表面を非常に細い探針でなぞり、探針と試料の間に働く原子レベルの力を測定することで、ナノメートル (10 億分の 1 メートル) スケールの表面形状を観察する顕微鏡。分子集合体やナノ構造の形状・高さ分布を調べることができる。

**注5) 透過型電子顕微鏡:** 電子線を試料に透過させ、その散乱や透過の様子を観察することで内部構造を高い分解能で可視化する顕微鏡。数ナノメートル以下の微細構造を観察でき、ナノチューブなど中が空洞になっている物質の構造の確認に用いられる。

**注6) X線・中性子線散乱:** X線や中性子線を試料に照射し、その散乱パターンを解析することで、溶液中の分子集合体の大きさや形状、内部構造を調べる手法。特に小角散乱 (SAXS、SANS) はナノメートルスケールの構造解析に広く用いられる。

**注7) 偏光紫外可視・IR スペクトル:** 特定の方向に振動する光 (偏光) を用いて吸収スペクトルを測定する分光法。分子の電子遷移 (紫外可視) や振動遷移 (赤外) の吸収の向き依存性を調べることで、分子が集合体中でどの方向に配向しているかを解析することができる。

**注8) 分子動力学シミュレーション:** 分子や原子に働く力を計算し、それらの運動を時間に対する変化として追跡することで、分子集合体の構造や動きをコンピュータ上で再現する計算手法。