

Aquatic Functional Materials News



August 2022 ▶ No. 12

文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究 (研究領域提案型) (No. 6104) 令和元年-5年度

水圏機能材料:環境に調和・応答するマテリアル構築学の創成

第5回領域会議 開催報告

開催日: 2022年5月9日(月) - 10日(火)

主催: 新学術領域研究「水圏機能材料:環境に調和・応答するマテリアル構築学の創成」総括班

新型コロナウイルス感染症の感染者状況を鑑み、第4回に引き続き第5回領域会議もオンライン形式にて開催いたしました。今回は令和4-5年度の公募研究の研究代表者46名を迎えた領域の新体制として初めての領域会議となります。そのため、5月9日と10日の2日間にわたり、計画研究の研究代表者および研究分担者、公募研究の研究代表者からこれまでの研究成果や研究計画について発表をしていただきました。評価委員の先生方や産学アドバイザーボードの方々、文部科学省学術調査官にもご出席いただき、総勢80名以上の参加となりました。質疑の時間には公募研究の研究者からの質問もとても多く、4年目を迎える本領域研究の一層の盛り上がりを実感いたしました。昨年度まで培ってきた学術的な知見が徐々に共通化されてきており、まさに「水」を中心にした新学術領域が花開きつつあることを感じさせる会とな

りました。各研究者からの発表および質疑だけでなく、それぞれの日の夕方に1時間ずつ「領域連絡会」として研究者交流会が行われました。複数のブレイクアウトルームに各研究者が自由に入ったりし、質疑の時間内にできなかった、より深い議論や共同研究に向けた相談などが行われ、本年度から新たに参画されたメンバーも巻き込んだネットワークがこの2日間で一気にできあがった印象を受けました。2日目の最後には3名の評価委員の先生からご講評をいただきました。各研究の進捗やその多様性について高い評価を頂くとともに、今後の展開に対しても心に刺さる提言をいただきました。4年目となり、世界をリードする「水圏機能材料構築学の創成」に向けて、「水を分子としてとらえる」共通の視座のもとに本領域研究が加速していくを実感できた会議となりました。参加者の皆様に深く御礼申し上げます。

(東大院工・福島和樹、筑波大数物・菱田真史)



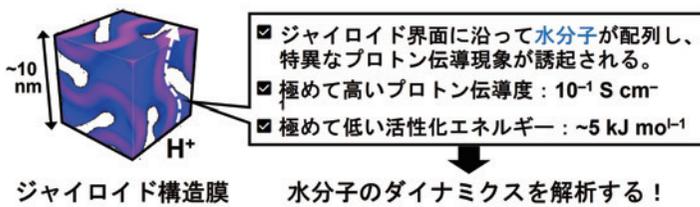
三次元水ナノシートを用いたプロトン伝導パスの構築と伝導メカニズムの解明



一川 尚広
東京農工大学
准教授

燃料電池の更なる高機能化・低コスト化・環境調和性の改善を実現する上で、プロトン伝導膜設計技術の刷新は不可欠な課題である。これまで我々は、図に示したような三次元連続性と立方周期性を持つジャイロイド曲面（界面）上に酸性官能基と水分子を配列することで、極めて優れたプロトン伝導膜を開発してきた。本研究では、

このジャイロイド界面上に沿った高速プロトン伝導現象に、膜中の“水分子のダイナミクス”がどのように関与しているかを明らかにしていきたいと考えています。



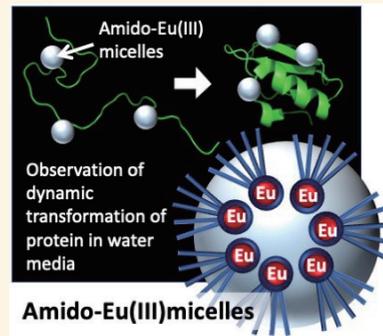
水圏環境で生体分子と会合体を形成する発光性希土類錯体の開発



長谷川 靖哉
北海道大学
教授

水溶性分子へ水素結合部位を導入すると水圏環境で分子間ネットワークを形成する。本研究では、水素結合部位を含む水溶性希土類錯体の水圏環境における会合形成を行う。具体的には、水溶性 Eu(III) 錯体にアミド結合部位を導入した会合体：アミド Eu(III) ミセルを開発し、この会合体とアミノ酸等とのネットワーク形成による水圏環境での会合体の形成を検討する。さらに、タンパク質との会合体形成を行い、水圏環境におけるタンパク質の

動的構造変化を Eu(III) 部位の発光寿命解析によって評価する。



動的構造変化を Eu(III) 部位の発光寿命解析によって評価する。

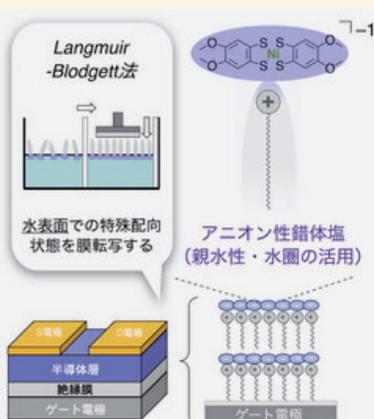
ニッケル錯体塩の水圏での自己組織化を利用したアンバイポーラー電荷輸送性薄膜の開発



藤野 智子
東京大学
助教

水圏の活用により、ニッケル錯体を用いた高移動性のホール・電子輸送性（アンバイポーラー）材料を開発します。ニッケル錯体は、単分子量アンバイポーラー型材料のための厳しい電子的要請を満たす稀有な材料ですが、薄膜化が困難とされてきました。本研究では、ニッケル錯体の合成前駆体が親水性のアニオン塩であることに着目

し、水圏での広範囲塗布化による高移動性薄膜の実現を目指します。さらに対カチオン種の交換によってベシクルなどの構造体を構築し、水中での特異な電子機能性を見出します。



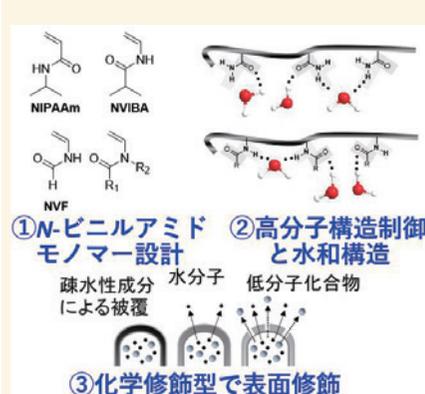
N-ビニルアミドに特徴的な水和挙動解析と化学結合型表面修飾による新規ゲル材料創出



網代 広治
奈良先端科学技術大学院大学・教授

N-ビニルアミドは、高分子ゲルで一般的に用いられているアクリルアミドの構造異性体であり、ハイドロゲルでは水分子の配位構造が異なると考えられている。この特徴的な水和構造を活用して高分子ゲルを発展させるべく、モノマー構造設計や精密重合法によって N-ビニルアミド系ポリマーにおけるアミド基と水分子との相互作用を

理解し、N-ビニルアミド系ポリマーの水和制御を目指す。また、ポリビニルアミン前駆体という特徴を活かし、ハイドロゲル表面を化学修飾型で置換基を導入し、新しい水圏ゲル材料を創成する。



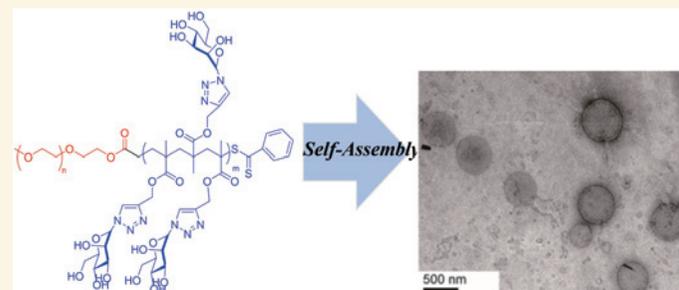
親水性ブロック共重合体による新規水圏分子集合体の創製と機能



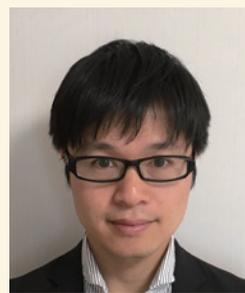
三浦 佳子
九州大学
教授

水溶液上の分子集合体はナノテクノロジー上重要なものである。通常、水中の分子集合体は両親媒性分子から成るが、親水性のブロックからなる高分子のブロック共重合体について、超分子を形成して、集合体を形成するものを見出した。特に水素結合などの分子間相互作用を強固にとる糖を持つ高分子について、エントロピー駆動の水和

をするポリエチレングリコールなどの分子と組み合わせることで自己組織化させて、その構造特性について検討を行う。



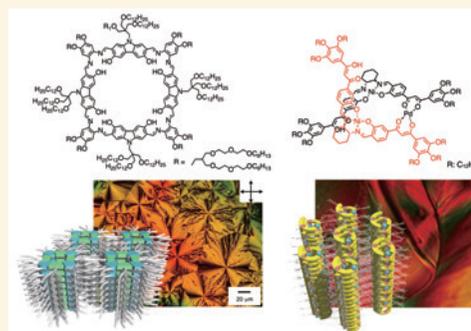
大環状化合物の特異的なナノ空間を利用する水・イオン輸送のための水圏機能材料の開発



河野 慎一郎
名古屋大学
講師

サイズと形状が均一な微小空間（ナノ空間）をもつ大環状化合物や超分子集合体の自己組織化に関する研究を行っています。その内側に分子を捕捉することができる比較的大きなホスト分子群でも、適切な脂肪鎖を連結した分子設計を行うことにより、分子の自己集合を利用して液晶や多孔性の分子組織として構築することができます。

本研究では、大環状化合物や超分子集合体の自己組織化構造の中に形成させたナノ空間を利用して、水、イオン、



有害な有機物を選択的に吸着・分離する水圏機能性材料の機能開拓を目指します。

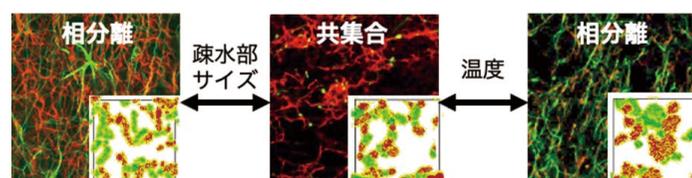
水圏機能材料：注目の研究

「分子分布を制御した水圏ペプチド超分子の水和構造と細胞機能」

両親媒性ペプチド（PA）は、水環境下で様々な分子間相互作用により自己組織化し、多様な超分子を形成します。その形状や PA に導入した機能性因子の分布は、PA 超分子が発現する機能に大きく影響を与えるため、これらをどう制御するかが PA 超分子を水圏で利用する際の課題となります¹⁾。

私達は、複数種類の PA の相分離や共集合を制御した超分子の形成を目指してきました。水中では特異性の低い疎水性相互作用が強く働き、通常は複数種類の PA 同士がランダムに混ざった共集合体が形成されます。これに対して、疎水部に互いに混和しないアルキル基とフルオロアルキル基を導入した PA 同士では、相分離した超分子が形成されることを見出しました。また、超分子形成時に高温条件で長時間インキュベートすると、PA 同士が混合した共集合体が得られました。共集合体の形成は、疎水部の長い PA ペアでのみ観察され、疎水部の短い PA ペアでは相分離状態を保持していました。

この結果に関し、A02 と共同し、粗視化シミュレーションで詳細なプロセスの解明を目指しました。疎水部と親水部を繋げたシンプルな粗視化モデルで、疎水部が短いと相分離構造を、疎水部が長いと部分的に PA 同士が混合する状態が再現されました（下図）。これはアルキル基とフルオロアルキル基間の相分離性よりも疎水性相互作用の寄与が大きくなることが原因と示唆されています²⁾。同じ構成成分から複数種類の超分子を形成可能な本手法は、超分子構造とバイオ機能の関連を調べる上で重要なツールになります。現在、超分子形成時の水分子の役割や細胞への作用に関する検証を進めて、新たな水圏機能材料の構築を目指しているところです。（九大院工・若林里衣）



1) R. Wakabayashi, H. Obayashi, R. Hashimoto, N. Kamiya, M. Goto, *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 6997-7000.

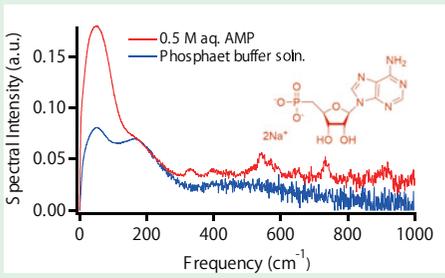
2) R. Wakabayashi, R. Imatani, M. Katsuya, Y. Higuchi, H. Noguchi, N. Kamiya, M. Goto, *Chem. Commun.*, **2022**, 58, 585-588.

ラマン分光による水中の分子間振動の理解：創薬への応用に向けて



城田 秀明
千葉大学
准教授

本研究では、フェムト秒ラマン誘起カー効果分光と定常状態ラマン分光により水溶液中の RNA の分子間振動を観測します。水の分子間振動はラマン活性度が小さく信号強度が弱いため、ラマン分光は水溶液中の溶質の挙動を観測するのに適しています。観測周波数領域の異なるこれら二種類のラマン分光により (i) 水溶液中の RNA の分子間振動の観測、(ii) 分子間振動でプローブする水との相互作用についての RNA と DNA の相違点・類似点の明確化、(iii) 1 本鎖と 2 本鎖 RNA の分子間振動の理解に努めます。将来的には、RNA が関与する創薬分野への応用を目指します。

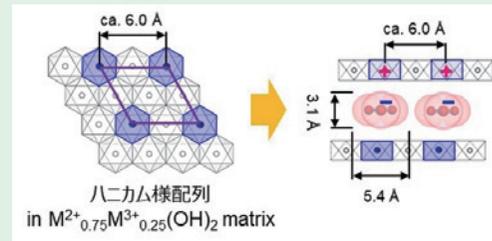


水圏機能材料のイオン交換特性を支配する超空間原子配列の深耕



手嶋 勝弥
信州大学
教授

本研究では、水をキレイにする化学に資する超高性能な水圏機能材料を提案します。特に、フラックス法を基盤技術に用い、超空間原子配列を自在に制御することで、ダントツなイオン交換特性や分子篩性能を発現する超高性能結晶材料を創製します。具体的には、NiFe 系層状複水酸化物 (LDH) をターゲット材料に据え、精密分析を活用して超空間原子配列の理解に努め、配列決定因子を明らかにすることを目指します。さらに、様々な 2 価・3 価の金属元素を組み合わせた LDH に展開し、イオン交換性能に関する汎用化した超空間原子配列の提案も目指します。



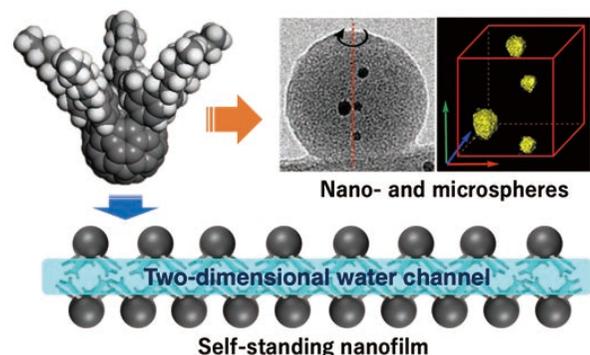
水圏機能材料：注目の研究

「化学修飾フラーレンの非晶質分子集合に基づく水圏機能材料開発」

分子集合体が生み出す内部空間を利用してナノレベルの水和環境を設計することで、水分子ネットワークが構造特性や物性の観点でバルクの水とは違った性質を示す水圏機能材料を構築することが可能です。我々は、円錐型 [60] フラーレン分子からなる非晶質集合体の内部空間における次元制御された水和環境の構築とその応用に取り組んでいます。例えば、円錐型フラーレン分子のカリウム塩を水中で徐々にプロトン化することで直径の揃ったナノからマイクロメートル径の非晶質球状粒子が形成します¹⁾。この粒子内の水は高真空下においても蒸発せず、タンパク質やバクテリオファージなどの生体物質を水和された状態で粒子内を包埋させ、電子線トモグラフィーによる三次元構造解析を行うことができます。

さらに我々は、A03 との共同研究により、カルボキシル基を有する円錐型フラーレン分子を気液界面で集積化し、3.0 nm

の膜厚と最大 30 cm² の面積で高い均一性を有する分子膜の作製に成功しました²⁾。放射光 X 線を用いた界面分析により、上下面に疎水性のフラーレン層、内部にカルボン酸と水分子からなる二次元水ネットワーク構造を提示する逆二分子膜構造であることを明らかにし、水素結合ネットワークを介した高いプロトン伝導性も見いだされました。これにより新たな水圏機能材料の開発に展開できると考えています。(物材機構・原野幸治)



1) R. Sekine, P. Ravat, H. Yanagisawa, C. Liu, M. Kikkawa, K. Harano, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, 2822–2828.
2) P. Ravat, H. Uchida, R. Sekine, K. Kamei, A. Yamamoto, O. Kononov, M. Tanaka, T. Yamada, K. Harano, E. Nakamura, *Adv. Mater.*, **2022**, *34*, 2106465.

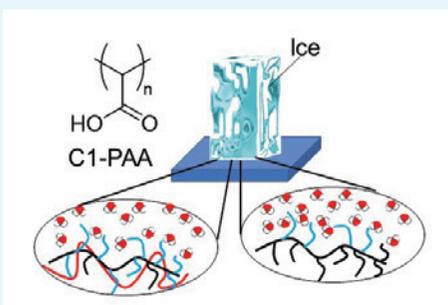
カルボン酸側鎖を有するポリ置換メチレンの分子設計による疎水性制御



松本 拓也
神戸大学
講師

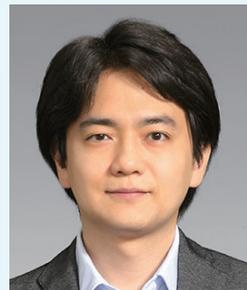
これまで、高分子の表面・界面・接着の制御と解析に携わってきました。高分子は側鎖の分子骨格によって、高分子表面の性質が大きく変化します。本研究では、側鎖が高密度に集積されたポリ置換メチレン骨格に着目し、側鎖に高い親水性を示すカルボン酸を導入した高分子を利用し、その高分子表面の着氷性の制御に取り組みます。

航空機や自動車、インフラの分野では、表面の除氷は非常に重要であり、着氷性の制御が求められます。高分子



の設計により表面“水圏”の凍結挙動の制御から表面の疎水性付与に取り組みます。

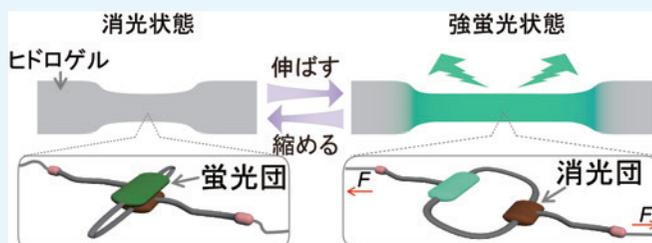
水圏機能材料の内部で発生する力を可視化する超分子メカノフォアの開発



相良 剛光
東京工業大学
准教授

水圏機能材料の内部では大小さまざまな力が発生しており、その定量評価・可視化技術が求められている。本研究では、pN オーダーの微小な力を可視化するための分子ツールを開発する。これまでに開発したシクロファン型超分子メカノフォアの分子構造を、より親水性の高い分子構造に変更することで、蛍光の On/Off スイッチを示す

親水性超分子メカノフォアを創製する。開発した超分子メカノフォアをヒドロゲルなどに導入し、溶媒による膨潤、外部から印加する力による伸縮などに応答して蛍光特性が変化する水圏機能材料を開発する。



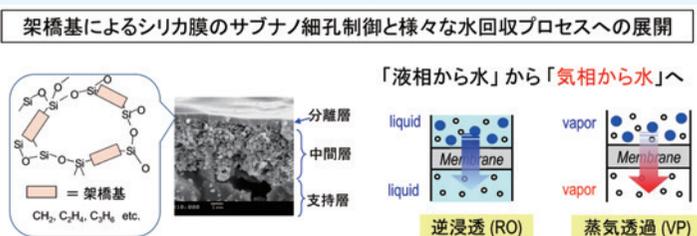
サブナノ多孔膜における気相～液相系水分子の透過性評価と高機能化



都留 稔了
広島大学
教授

21 世紀は「水の世紀」と呼ばれ、河川水や海水から安全な水をつくる膜プロセスの実用化が進んでいます。今後は、気相中に大量に存在する水蒸気を水やエネルギー資源として回収する新技術を開発する必要があります。本研究では、効率的に“水をつくる”ことを最終目標として、細孔径 1nm 以下のシリカ系膜を開発し、気相や液相

の広範囲で透過性を測定することでサブナノ細孔内での水分子の動的挙動を明らかにするとともに、膜構造の最適化により高選択性・高透過性水分離膜の開発指針を得ます。



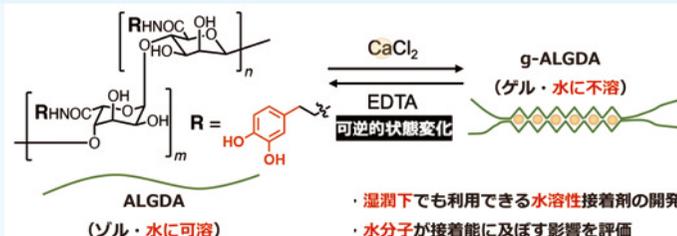
水圏で接着能が可逆的に変化するサステイナブル接着剤の開発



曾川 洋光
関西大学
准教授

水分子は、接着界面における水素結合をはじめとする相互作用に、大きく影響を与えると考えられています。我々の研究室では、海藻由来の多糖類であるアルギン酸にドーパミンを化学修飾したカテコール含有アルギン酸を合成し、これが乾燥条件下で良好な接着能を示すことを見出しています。本研究では、アルギン酸が多価イオン

添加に伴いゲル化する現象に着目し、湿潤下でも良好な接着能を発現する水溶性のサステイナブル接着剤を合成します。水分子が接着能に及ぼす影響を明らかにするとともに、接着能の可逆的制御に取り組みます。



- ・湿潤下でも利用できる水溶性接着剤の開発
- ・水分子が接着能に及ぼす影響を評価



Aquatic Functional Materials

文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究 (研究領域提案型) (No. 6104) 令和元年-5年度

「水圏機能材料:環境に調和・応答するマテリアル構築学の創成」

ニュースレター第12号(2022年8月発行)

■編集・発行 「水圏機能材料」総括班

〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

東京大学大学院工学系研究科 加藤研究室内

<https://www.aquatic-functional-materials.org>