

Aquatic Functional Materials News



July 2022 ▶ No. 11

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

領域代表あいさつ

本領域も、令和4年度から4年目に突入して、「水の基礎科学」と「材料科学」の融合を推進しているところです。令和4年度から2年間の第二期の公募研究の研究代表者46名の参画も得ることができました。令和4年5月9、10日に行われた領域会議では活発な発表と議論が行われました。水圏機能材料ニュースレターでは、このNo.11から、何号かにわたり公募研究代表者の皆様の研究を紹介していきます。幅広い分野から素晴らしい方々に結集いただいております。融合効果を加速させて新しい知見を得て分野を益々開拓したいと考えております。皆様、ぜひともご協力お願いいたします。



領域代表

加藤 隆史

東京大学大学院工学系研究科
教授

A01 分子・材料構築班

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

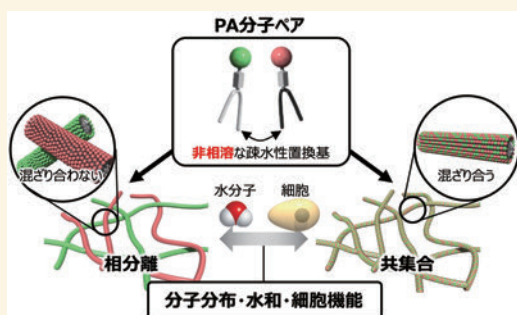


若林 里衣
九州大学
助教

両親媒性ペプチド (PA) が水中で自己組織化し形成する超分子は、その形状・物性や PA の化学構造に応じた多彩な機能を発現します。本研究では、疎水部の異なる複数種類の PA を混在させ、超分子の形成過程に変化を与えることで、PA 分子間の相分離・共集合を制御した PA 超分子を創製します。これによって、PA に導入した機能性

因子の集合体内の分布を変えるだけでなく、超分子の水和状態や、それに付随する生体分子や細胞の吸着・接着

性がどう変化するかを解析します。

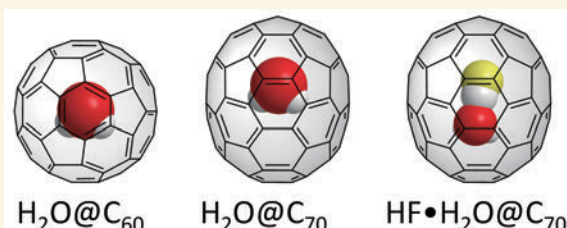


球面 π 共役系を用いた実験系水和モデル の創出



橋川 祥史
京都大学
助教

真に水分子の性質を明らかにするためには、単一水分子あるいは単一水和構造を完全に外界から隔離する必要がある。自然界にはほぼ存在しえないその水分子の性質は、理論化学計算によってのみ知ることができ、適切な実験系モデルの構築は極めて限定的である。一方、フラーレンの疎水性内部空間の利用はこれを解決する最も有望な手法であるばかりか、通常では実現が困難な超高压状態や高電荷状態を提供可能である。本研究課題では、水分子クラスターや水和構造を取り込んだモデル分子系を構築し、特殊環境下における性質の解明を行なう。



自己集合性ナノ水圏の理解と モルフォロジー制御

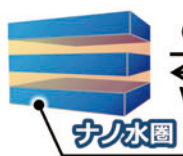


原 光生
名古屋大学
助教

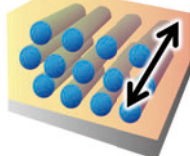
本研究では、潮解および吸湿現象を材料の機能化に取り入れることで、革新的な水圏機能高分子材料を創製します。具体的には、加湿下で自己組織化する高分子に着目し、主鎖構造や側鎖イオン種、中和度、イオン基密度などと湿度誘起自己集合現象との相関を明らかにします。また、その時の水の状態にも着目し、水分子視点からの

自己集合現象の理解に努めます。これらの研究の過程で得た知見を基にして、ナノメートル周期の水（ナノ水圏）のモルフォロジーや配向を自在に操作する技術まで開発し、リオトロピック液晶の新たな学理を構築します。

ナノ水圏のモルフォロジー変換



配向制御



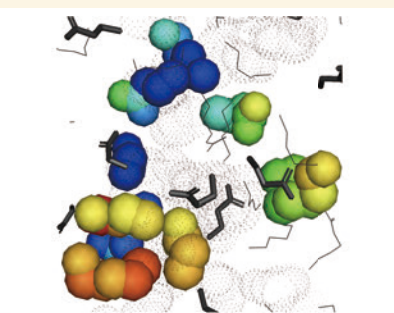
タンパク質分子からの分子構造情報抽出 による水圏機能性材料の構築



林 智広
東京工業大学
准教授

本研究では今までに詳細に解析されていないタンパク質分子の「表面」における官能基の面内分布パターンとタンパク質の機能との相関解析を行うことで、多様性に富むタンパク質分子の機能を再現する新しい機能性水圏材料を設計する手法を開発する。本研究では、タンパク質分子の「分子表面」に着目し、機能発現のための構造パターンを機械学習を用いて抽出し、

その構造パターンを基に実際に材料を作製し、材料機能の検証を行う。これにより、従来に無い構造生物学と材料科学を融合した、新しい学問分野の創成を目指す。



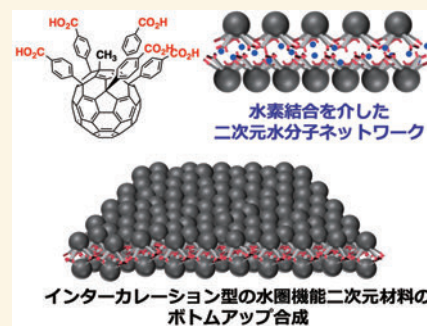
類似する機能を有するタンパク質分子に共通する構造パラメータを抽出し材料の設計を行う

水圏分子集積に基づくインターカレーション型二次元材料のボトムアップ合成



原野 幸治
物質・材料研究機構
主幹研究員

本研究では、気水界面を分子集積場とする水分子インターカレーション型 3nm 膜厚分子膜のボトムアップ合成という水圏材料構築手法を基盤として、従来のインターカレーション型材料の作製法とは異なる、分子集積に基づくインターカレーション型二次元材料の自在合成の実現を目指す。温和な合成条件、合成前後の構造制御、スケールアップ、大面積にわたる構造の均一性、自立や転写が可能な堅牢性と柔軟性という分子集合体材料としては特



異なる物性と、分子およびインターカレーションの自在設計性を活かした機能性二次元材料の開発へと繋げる。

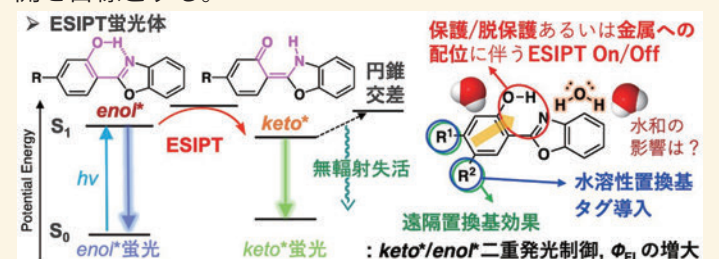
水圏環境での励起状態プロトン移動を 鍵とする環境応答型蛍光分子材料の開発



櫻井 庸明
京都工芸繊維大学
講師

励起状態において分子内プロトン移動 (ESIPT) による異性化を起こす蛍光化合物は、その巨大な Stokes シフトに由来した自己吸収の小さい蛍光を発する。ESIPT 蛍光体は凝集状態で高い蛍光量子収率 (ϕ_F) を示すが、有機溶媒中では著しい無輻射失活により ϕ_F が低下し、特に水素結合性有機溶媒中では ESIPT 自体が抑制されやすい。

本研究では、水圏でも高効率で ESIPT 蛍光を示す水溶性化合物を開発し、その水和状態や水分子の役割を明らかにするとともに、センシングやイメージング応用への展開を目標とする。

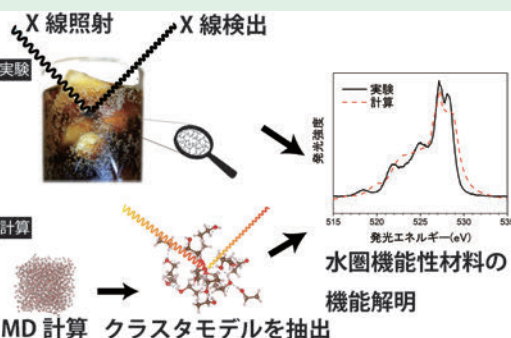


水圏材料の軟 X 線分光理論計算による不均一構造の解明



高橋 修
広島大学
准教授

分子レベルにおける水の構造およびダイナミクスはその物性と直結しており、水溶液の機能発現を探る鍵の1つです。構造を探るツールとしての軟 X 線分光法は元素選択的励起が可能であり、励起原子周辺の局所構造の情報を獲得できます。本研究では今までの水に対する知見を活かし、PINIPAM、Nafion のような水圏機能材料に対し、第一原理に基づく理論計算によるモデル化と、軟 X 線による先端計測の情報と比較することにより真の水の



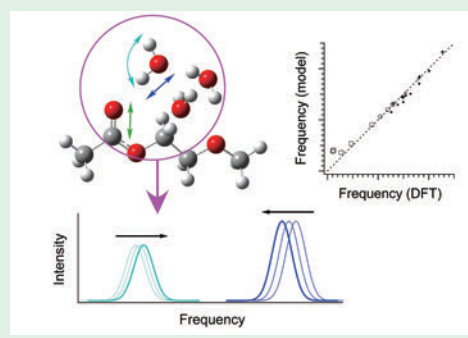
局所構造モデルを構築していきます。

材料分子と水の界面において生ずるスペクトルの特徴的变化に関わる電子構造論的解析



鳥居 肇
静岡大学
教授

水と材料の分子レベル・ナノ集合レベルでの相互作用を捉えるにあたっては、分光学的測定による解析が有力な一手法ですが、従来の経験則に基づいた解析を超えて、より詳細かつ正確に解析しようとするれば、理論計算との組合せが、望ましい方法論です。本研究では、第一期で解析対象とした OH 伸縮振動に加えて、HOH 変角振動や材料分子側の水素結合受容官能基の振動モードなどを対象として、分子間相互作用による振動モードのレスポンス



の詳細を明らかにし、これらを総合的に捉えた多面的解析を実在系に応用展開することを図ります。

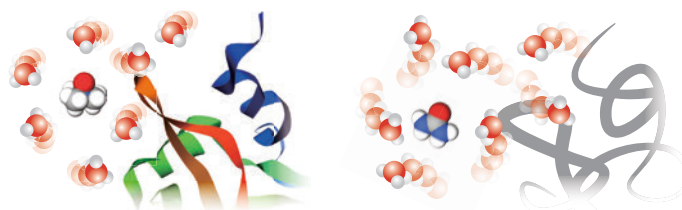
水圏機能材料：注目の研究 「テラヘルツ分光による水和状態解析と材料機能」

テラヘルツ (=10¹²Hz) 周波数領域には、水の集団的な回転運動や過渡的に孤立した水分子の運動が存在するため、この領域の分光を行うことで材料の詳細な水和状態が解析できます。特に、わずかなスペクトルの変化から、「弱く影響を受けた水」(≡第二水和圏の水) まで含めた水和量を同定するのが特徴です。この「弱く影響を受けた水」は、生体親和性高分子の機能に関与している「中間水」(ニュースレター No.3 を参照) と密接に関わると考えられ、この水を in situ で観測できる本手法が注目されています¹⁾。また本手法により、水は束縛だけでなく、加速されることも明らかになっています。これは材料表面から比較的遠いところに存在する「弱く影響を受けた水」の特徴です²⁾。

我々は A02 と A03 で共同し、15 種類の有機低分子(オスモライト)の水和状態とそれらの分子のタンパク質安定化効果の関係性の本手法で検証しました。すると、束縛する水の量

が多い分子ほどタンパク質の安定化効果が大きく、反対に水を加速する分子ではタンパク質を不安定化し、変性温度を下げる事が分かりました(下図)³⁾。このことは、タンパク質の安定性に対するオスモライト分子の効果が、直接的な相互作用というよりも、水を介した間接的な相互作用に依っていることを意味しています。この結果は、「弱く影響を受けた水」がタンパク質の安定性を左右している可能性を示すものです。これは、たとえばタンパク質を変性させにくい生体親和性材料を開発するための基礎学理として非常に重要です。

(筑波大数物・菱田真史)



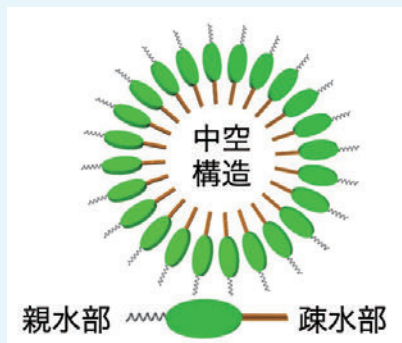
- 1) T. Tominaga, M. Hishida, D. Murakami, Y. Fujii, M. Tanaka, H. Seto, *J. Phys. Chem. B* **2022**, *126*, 1758–1767.
- 2) Y. Higuchi, Y. Asano, T. Kuwahara, M. Hishida, *Langmuir*, **2021**, *37*, 5329–5338.
- 3) M. Hishida, R. Anjum, T. Anada, D. Murakami, M. Tanaka, *J. Phys. Chem. B*, **2022**, *126*, 2466–2475.

水圏機能材料の励起ダイナミクス制御



羽曾部 卓
慶應義塾大学
教授

水中での分子集合体に関する研究は環境・エネルギーから薬剤・生体の各分野まで様々な領域を網羅しています。他の溶媒と異なり、水は反応場形成のための媒体やその運び手、エネルギー変換における電子源など複数の役割を同時に担える特異な溶媒と言えます。本研究では水中での分子の凝集状態の活用により水と光エネルギーが共生可能な材料開発を推進します。

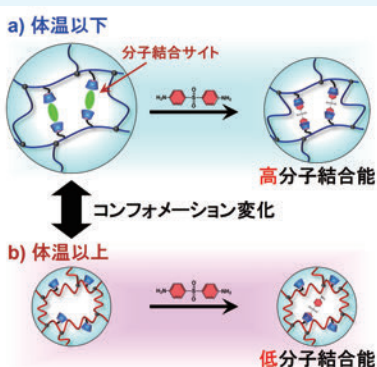


エントロピー抑制に基づくスマート水圏機能材料の設計と動的分子結合能制御



宮田 隆志
関西大学
教授

タンパク質は水中で折り畳まれた構造（低エントロピー状態）を形成し、優れた分子認識能を示す理想的な水圏機能分子です。研究代表者は、動的結合として分子複合体を利用し、疾患マーカーや環境汚染分子に応答するスマートゲルを合成してきました。本研究では、タンパク質のように高分子鎖のエントロピーを抑制し、外部刺激によるコンフォメーション変化を介して分子結合能を制御



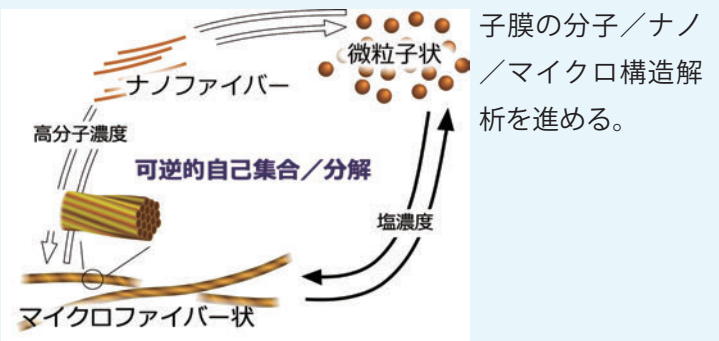
できるスマート水圏機能材料の設計を目指します。さらにスマート水圏機能材料を用いた高効率な物質の分離濃縮や刺激応答性の薬物放出制御も試みます。

生体高分子の形態不安定性に基づいた水圏機能材料の開拓



桶葎 興資
北陸先端科学技術大学院大学・准教授

タンパク質や多糖の生体高分子が物質輸送などの機能材料へ活用される一方、その自己集合体の形態制御は発展途上にある。本研究では、生体高分子が持つ形態不安定性に基づいて水圏機能材料を開拓する。特に、水中／空气中／界面における多糖の形態は多様で、高分子濃度や塩濃度によって自己集合／分解が可逆的に制御可能である。また、水の吸／脱湿を利用した水蒸気駆動型アクチュエータへの応用を見据え、界面配向させて作製した高分子膜の分子／ナノ／マイクロ構造解析を進める。

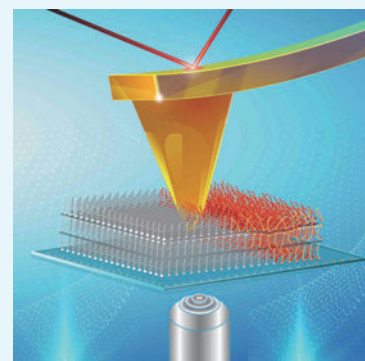


水分子とイオンによるメカノクロミックバイオセンサの感度制御



杉原 加織
東京大学
講師

ポリジアセチレンは押すと色が変わったり蛍光を発光したりするメカノクロミック材料です。ある特定の生体物質が付着することで色が変化するように選択性を持たせることもでき、バイオセンサの分野で注目を集めています。本研究では水分子の存在がこのメカノクロミック材料の感度をどのようにコントロールしているのかを、近年自身で開発したナノ摩擦顕微鏡を導入して解明します。



長期的にはメカノクロミック・バイオセンサの性能を向上し、自宅で簡易・安価に使用できるウィルス検査薬などを開発する意義があります。



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11号(2022年7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>