

# Aquatic Functional Materials News



August 2022 ▶ No. 13

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12回 CSJ 化学フェスタ 2022 において公開企画を開催します

開催日: 2022年10月19日(水) - 20日(木)

会場: タワーホール船堀 A会場 (5F 小ホール) (東京都江戸川区船堀 4-1-1)

主催: 「水圏機能材料」総括班、公益社団法人日本化学会



本新学術領域研究では、「水」の存在下において環境と調和・相互作用しながら機能を発現する材料を「水圏機能材料」と定義し、「水」と「材料」の相互作用を分子レベル

・ナノ集合レベルでとらえて、新しいマテリアル構築学を創成いたします。特別企画(1)では材料中に存在する水そのものを様々な角度から観察した研究を紹介し、特別企画(2)では水との調和により発現される材料機能について紹介します。聴講に当たりましては参加登録が必要です。詳しくは、第12回 CSJ 化学フェスタ 2022 の参加登録サイト ([こちら](#)) をご覧ください。

#### 特別企画(1): 水の科学と材料科学の融合 (10/19)

- 09:30-09:35 「開会挨拶」  
加藤 隆史 (東京大学)
- 09:35-09:45 「「水圏機能材料」特別企画のご紹介」  
高島 義徳 (大阪大学)
- 09:45-10:01 「水和挙動解析と化学結合型表面修飾による新規水圏ゲル材料創出」  
網代 広治 (奈良先端科学技術大学院大学)
- 10:01-10:17 「環境に応答して自己組織化する水圏機能ポリマーミセル材料の創成」  
寺島 崇矢 (京都大学)
- 10:17-10:33 「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)
- 10:33-10:49 「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水圏機能制御」  
松本 拓也 (神戸大学)
- 10:56-11:12 「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)
- 11:12-11:28 「大環状化合物の特異的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)
- 11:28-11:44 「ニッケル錯体塩によるアンバイポーラー型電荷輸送性薄膜の開発と水圏活用による展開」  
藤野 智子 (東京大学)
- 11:44-12:00 「球面 $\pi$ 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)

#### 特別企画(2): 水の理解による材料機能の創製 (10/20)

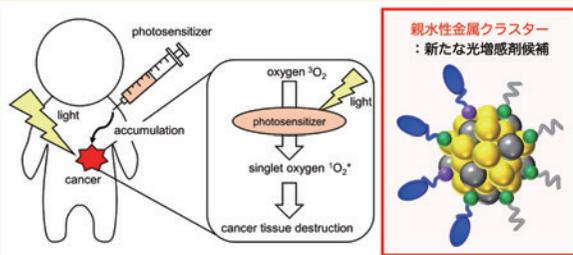
- 09:30-09:46 「水圏分子集積に基づく二次元材料のボトムアップ合成」  
原野 幸治 (物質・材料研究機構)
- 09:46-10:02 「水中の分子・イオンと選択的に相互作用する水圏機能性炭素材料の開発」  
仁科 勇太 (岡山大学)
- 10:02-10:18 「水素結合と配位結合を駆使した超分子的アプローチに基づく水圏機能材料の創出」  
中村 貴志 (筑波大学)
- 10:18-10:34 「水圏機能材料の励起ダイナミクス制御」  
羽會部 卓 (慶應義塾大学)
- 10:44-11:00 「セルロース系分子集合体の集合・水和構造の制御と水圏バイオ機能材料の構築」  
芹澤 武 (東京工業大学)
- 11:00-11:16 「様々な末端構造をもつ水圏 dendrimer の水和挙動と DDS 機能との相関」  
児島 千恵 (大阪公立大学)
- 11:16-11:32 「生体分子との相互作用制御を実現する革新的な温度応答型水圏機能材料の創製」  
長瀬 健一 (慶應義塾大学)
- 11:32-11:48 「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)
- 11:48-11:53 「閉会挨拶」  
高島 義徳 (大阪大学)

## 親水性金属ナノクラスターの化学組成制御に基づく高機能水圏バイオ機能材料の創製



根岸 雄一  
東京理科大学  
教授

親水性金属クラスターは、光線力学的療法における新規光増感剤として大きな注目を集めています。しかしながら、今後、親水性金属クラスターを従来増感剤の代替材料として利用してゆく上では、一重項酸素の生成効率をさらに向上させることが不可欠です。本研究では、「親水性金属クラスターを高分解能にて分離する技術の確立とそれによる親水性金属クラスターにおける化学組成と電子 / 幾何構造の相関の解明」、及び「一重項酸素を高い効率にて生成し得る親水性金属クラスターの創製」を目指します。



親水性金属クラスターは、光線力学的療法における新規光増感剤として大きな注目を集めています。しかしながら、今後、親水性金属クラスターを従来増感剤の代替材料として利用してゆく上では、一重項酸素の生成効率をさらに向上させることが不可欠です。本研究では、「親水性金属クラスターを高分解能にて分離する技術の確立と

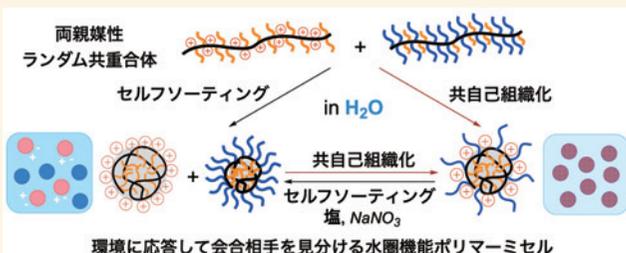
## 環境に応答して自己組織化する水圏機能ポリマーミセル材料の創成



寺島 崇矢  
京都大学  
准教授

両親媒性ランダム共重合体は、水中で主鎖が折り畳まれたコンパクトなミセルを形成し、複雑環境下でも選択的かつ動的に自己組織化します。本研究では、このミセルを基盤として、水中でセルフソーティング（同じポリマー同士で会合）または共自己組織化（異なるポリマー同士で会合）する水圏機能ポリマーミセルを創出し、水環境に

環境に

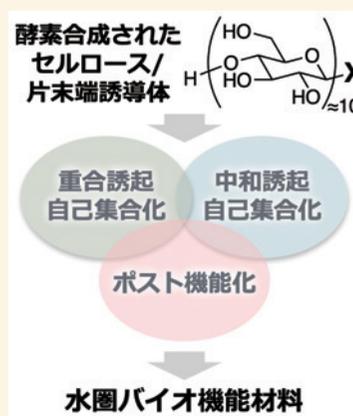


環境に

## セルロース系分子集合体の集合・水和構造の制御と水圏バイオ機能材料の構築



芹澤 武  
東京工業大学  
教授



生体分子やその誘導体の自己集合ならびに得られた集合体の機能が広く研究されてきました。しかしながら、安定性や力学物性などに優れる構造多糖を組み込んだ分子の自己集合はほとんど研究されてきませんでした。本研究では、様々な分子・集合構造をもつセルロース系分子集合体の水和構造を系統的に解析し、水和構造とバイオ特

性との相関について分子レベルで明らかにします。得られた知見を集合体の設計・構築に反映させ、水圏バイオ機能材料としての有用性を見出します。領域内共同研究の実施により、本研究の一層の推進を図ります。

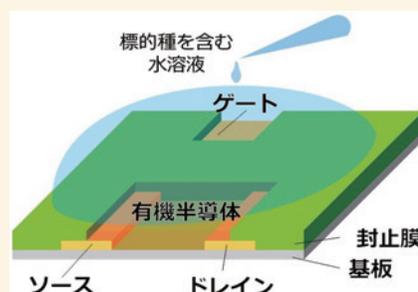
## 生体液中のホルモン検出を可能とする水ゲート有機トランジスタの開発



南 豪  
東京大学  
准教授

有機デバイス

有機デバイスは、有機半導体材料の不安定性に起因して、水圏環境下において極めて脆弱である。これに対し我々は、逆転の発想として水を積極的に構成部材に使用する水ゲート型有機トランジスタ (WG-OFET) を開発しており、さらに分子認識能を賦与させることで、化学センサとして使用可能なデバイスを提案している。標的種として選定したオキシトシンは複雑な分子骨格を有するため、その定量的な検出は、分子認識化学分野における挑戦的



課題の一つとなっている。そこで本研究では、ヒト唾液中のホルモン濃度を計測可能な WG-OFET センサの開発を目指す。

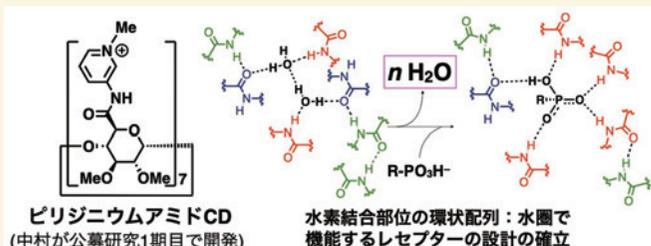
## 水素結合と配位結合を駆使した超分子的アプローチに基づく水圏機能材料の創出



中村 貴志  
筑波大学  
助教

本研究では、水素結合と配位結合を駆使した超分子的アプローチに基づいて、水分子の挙動の詳細な理解を通じ、水圏で機能する水素結合型レセプターの機構解明と強靱性材料の開発を目指す。水圏での利用には不適とされてきた水素結合の活用、水和挙動の分子論的な理解、および疎水効果と配位結合を組み合わせた強靱性材料の創

出を通じて、分子化学・錯体化学を専門とする中村（研究代表者）と、シミュレーション・材料機能開拓を専門とする研究者との領域内共同研究により、水分子の基礎物性の解明と水圏機能材料の開発を成功させる。



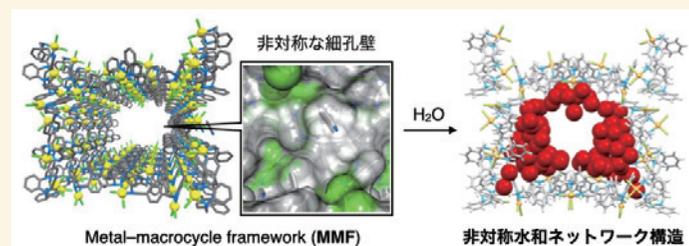
## 非対称水和ネットワーク構造を有する多孔性水圏材料の機能化



田代 省平  
東京大学  
准教授

結晶細孔に取り込まれた水は特異なネットワーク構造を形成することから、新たな水圏機能材料の候補となります。本研究では、先に開発した非対称細孔壁を有する多孔性結晶の一次元細孔内に水分子を集積化することにより、巨大かつ非対称な水和ネットワーク構造を構築し、不均一性・非対称性に基づく機能化を図ります。具体的

には、水和構造の動的性質を明らかにした上で、溶質を含む水和構造の構造解析を行うとともに、水和界面を利用した分子変換反応の開発や、非対称構造に基づくイオン伝導性や誘電性の制御を目指します。



## 水圏機能材料：注目の研究

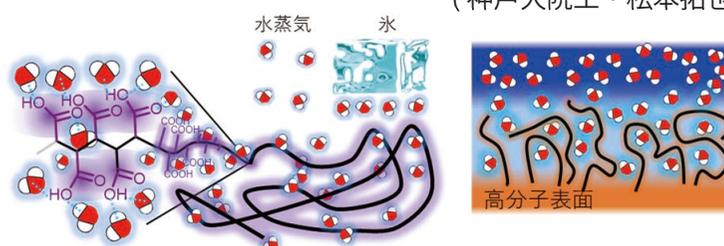
### 「高分子の側鎖効果と水圏での構造及び物性との相関」

ポリ置換メチレンは、主鎖のすべての炭素に側鎖を有する高分子であり、汎用的なビニル系の高分子と比較して、ポリ置換メチレンの物性は、その側鎖により大きく影響を受けます<sup>1)</sup>。特に側鎖にカルボキシ基を有するポリ置換メチレンは、汎用的なビニル高分子のアクリル酸と比較して、より高度にカルボン酸が存在するため、より高い水分子との親和性を示し、より優れた水圏機能を発揮します。実際に、左図のように、氷柱の接着では低い接着強度を示し、さらに、本領域内での共同研究を通じ、多くの不透水の存在や高湿度条件下での中性子反射率測定の結果からその高い吸湿性を示しました。また、A02 と共同し、中性反射率測定を利用して、水存在下での高分子最表面構造に対する側鎖の影響の評価にも取り組みました<sup>2)</sup>。さまざまな側鎖官能基を有する高分子薄膜に対し、重水などの溶媒中で構造評価することで、右図のように疎水性の表面でも高分子最表面において膨潤層が形成されることを明らかにしました。さらに、重水素を識別可能という

中性子反射率測定の特徴を活かし、膨潤層における含水率を明らかにし、高分子薄膜の表面自由エネルギーとの相関を示しました。その結果、メチル基などの側鎖を有する高分子の最表面では多くの水分子を含む膨潤層が形成されるのに対し、より表面自由エネルギーの低いフッ素を多く含む官能基では最表面における水の膨潤層が形成されにくく、含水量も抑えられることを明らかにしました。

このように、高分子と水分子の相互作用を構造と物性の観点から解明することを目指し、水圏での高分子の界面機能制御に向けた基礎学理の構築に取り組んでいます。

(神戸大院工・松本拓也)



1) T. Matsumoto, E. Kannan, M. Tomioka, T. Nishino, *Polym. J.*, **2022**, in press.

2) Y. Xie, J. Iwata, T. Matsumoto, N.L. Yamada, F. Nemoto, H. Seto, T. Nishino, *Langmuir* **2022**, 38, 6472–6480.

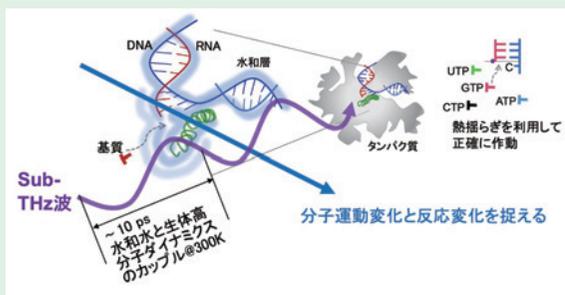
## 水和による水の不均一性から生物機能を理解する



今清水 正彦  
産業技術総合研究所  
主任研究員

生化学反応において、水分子集団の運動は、生体高分子との相互作用により不均一になる。このような不均一性は、生体高分子と水分子の協同作業によって生み出される精緻な生物機能の物理化学的核心になると考えられるが、その多くは未解明である。本研究では、この相互作用のダイナミクスと周期が一致するサブテラヘルツ領域

の電磁波を外場として与え、一過的に生体高分子水溶液における水運動の不均一性を際立たせる。この時の水溶液の変化と生物機能の変化を、それぞれ分光学的、生化学的に分析し、両者の繋がりを考察する。



分子的に分析し、両者の繋がりを考察する。

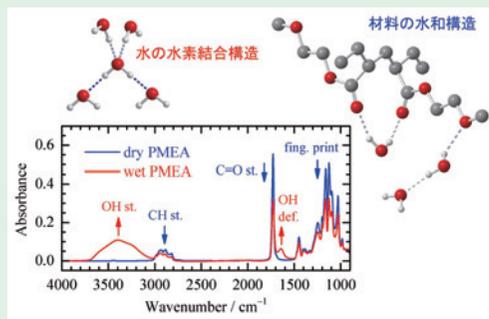
## 中赤外分光と近赤外分光を組み合わせたバイオマテリアルの水和構造分析



森田 成昭  
大阪電気通信大学  
教授

中赤外分光では主に化学結合の基準振動を、近赤外分光ではその倍音や結合音を観測することができます。本研究では様々な含水状態におけるバイオマテリアルの中赤外スペクトルと近赤外スペクトルの測定に挑戦します。このとき、水の O-H 結合と材料の化学結合のシグナルは異なる波数領域にあらわれるので、それらを詳細に解析

して水圏機能材料に特徴的な分子構造や相互作用の理解を深めます。さらに、ケモメトリックスや機械学習といっ



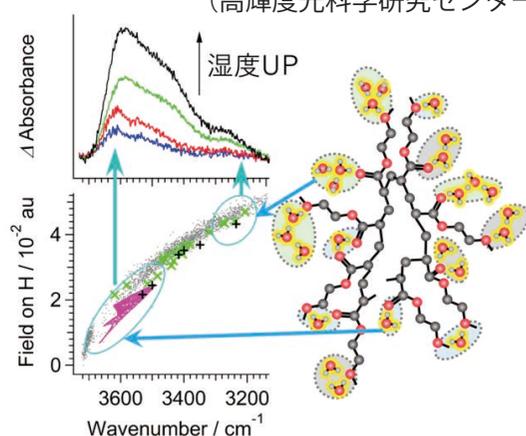
たデータサイエンスの手法を応用して分子情報をより深く読み取ることに挑戦します。

## 水圏機能材料：注目の研究 「赤外線領域放射光を利用した水圏機能材料の解析」

赤外分光は汎用性の高い測定手法で、物質の結合状態や電子状態を調べるために広く利用されています。放射光は、光速に近い速度で移動する電子から放射される高輝度の光で、赤外線領域の光も利用可能です。この赤外光を利用して、我々は水圏機能材料における水の状態と材料の相関の解析に挑んでいます。図は、生体適合性ポリマーとして知られる poly(2-methoxyethyl acrylate) の赤外吸収スペクトルを加湿状態で測定し、得られた OH 伸縮振動の変化を示したものです。ポリマーに水素結合した水分子の模式図と、その配置を仮定して DFT 計算を行い、得られた OH 伸縮振動の波数も示しました。これらを組み合わせた解析により、OH 伸縮振動の波数から水分子の個数や水素結合の数、結合状態を考察できることがわかりました<sup>1)</sup>。A02、A03 と共同で行った研究成果であり、他の材料における水の解析にも有効です。放射光を

利用した赤外分光では、加湿のほかに、温度・延伸・偏光などの条件を変化させながら測定可能で、領域内で多くの共同研究を行っており<sup>2,3)</sup>、赤外分光を通じた水圏機能材料研究の推進への貢献を目指しています。

(高輝度光科学研究センター・池本夕佳)



- 1) Y. Ikemoto, Y. Harada, M. Tanaka, S. Nishimura, D. Murakami, N. Kurahashi, T. Moriwaki, K. Yamazoe, H. Washizu, Y. Ishii, H. Torii, *J. Phys. Chem. B*, **2022**, 126, 4143–4151.
- 2) D. Yamaguchi, Y. Ikemoto, T. Kano, *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 9954–9957.
- 3) H. Yamagishi, S. Nakajima, J. Yoo, M. Okazaki, Y. Takeda, S. Minakata, K. Albrecht, K. Yamamoto, I. Badia-Daminguez, M. M. Oliva, M. C. R. Delgado, Y. Ikemoto, H. Sato, K. Imoto, K. Nakagawa, H. Tokoro, S. Ohkoshi, Y. Yamamoto, *Commun. Chem.*, **2020**, 3, 118-1/8.

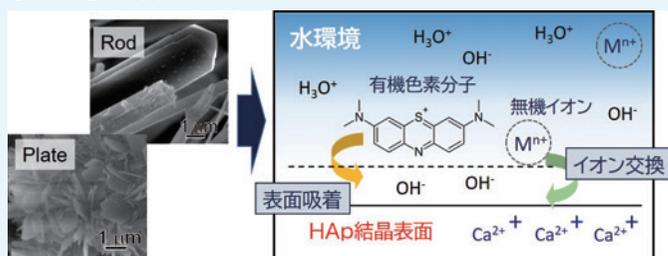
## 水溶液プロセスによる水酸アパタイト結晶の形態制御と水圏機能設計



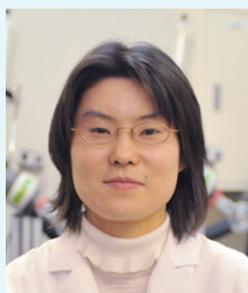
後藤 知代  
大阪大学  
准教授

水環境下における吸着剤の表面吸着やイオン交換反応は、結晶材料と水圏界面の反応であることから、吸着剤の結晶構造から形態のナノ～マクロ構造制御がその高機能化において重要となる。水酸アパタイト (HAp) は、陽陰イオン交換特性および特異な吸着特性をもち、無機汚染物質および有機汚染物質除去の環境浄化材料として期待される。

本研究では、表面吸着やイオン交換などの HAp 結晶と水圏界面での反応と水分子の影響の解明に取り組み、水圏機能デザインのための HAp 材料設計指針の確立を研究目的とする。



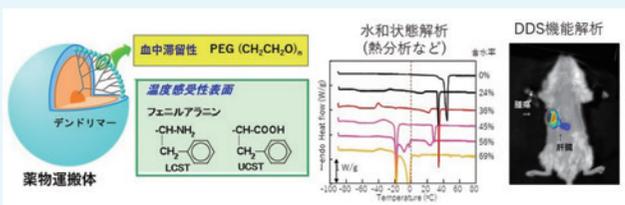
## 様々な末端構造をもつ dendriマーの水和挙動と DDS 機能との相関



児島 千恵  
大阪公立大学  
准教授

樹状高分子である dendriマーは、内部空間や末端に薬物を担持できるため、ドラッグデリバリーシステム (DDS) への応用が期待されています。これまでに、DDS 材料としてポリエチレングリコール (PEG) や熱応答性部位で修飾した dendriマーを作製し、その血中滞留性や細胞との相互作用の温度による制御について研究してきました。

細胞の約 70%は水ですので、DDS ナノキャリアと水との相互作用の理解は極めて重要です。本研究課題では、上記の様々な末端構造の dendriマーナノ粒子の水和状態を調べ、ナノ粒子の DDS 機能との相関について明らかにします。



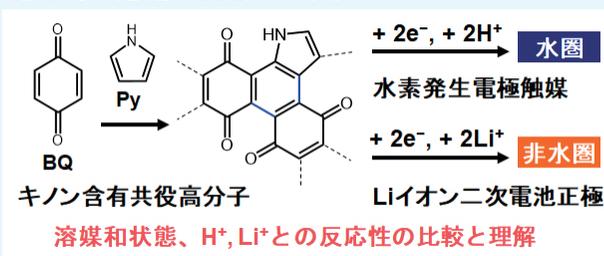
## キノン含有共役高分子材料の水圏および非水圏での機能制御とエネルギー関連応用



緒明 佑哉  
慶應義塾大学  
准教授

1 分子で 2 電子の酸化還元反応を起こすキノン誘導体を含んだ高分子材料について、どのような高分子・ナノ構造を作ると、水圏・非水圏で酸化還元に基づく機能を発現できるかについて追究し、その設計指針を確立と制御を目指します。本研究を通じて、水あるいはそれ以外の溶剤とキノン含有高分子の分子および材料レベルでの相互作用を理解することを目指します。得られた知見をもとに分子・材料設計を行い、水圏で白金を代替するようなメタルフリー水素発生電極触媒など、エネルギー関連材料としての応用を目指します。

本研究では、水圏・非水圏で酸化還元に基づく機能を発現できるかについて追究し、その設計指針を確立と制御を目指します。本研究を通じて、水あるいはそれ以外の溶剤とキノン含有高分子の分子および材料レベルでの相互作用を理解することを目指します。得られた知見をもとに分子・材料設計を行い、水圏で白金を代替するようなメタルフリー水素発生電極触媒など、エネルギー関連材料としての応用を目指します。

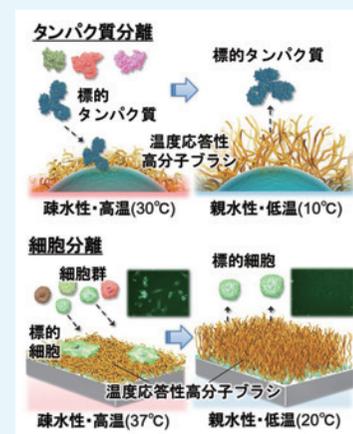


## 生体分子との相互作用制御を実現する革新的な温度応答型水圏機能材料の創製



長瀬 健一  
慶應義塾大学  
准教授

温度変化により水和・脱水和を起こす温度応答性高分子を修飾した材料は、界面の親水性・疎水性を変化させ、タンパク質や細胞との相互作用を制御することができます。この特性を用いて分離材料としての検討が行なわれています。しかし現段階では、温度応答性高分子の分離材料としての十分な性能を引き出せていない可能性があります。そこで本研究では、温度応答性高分子近傍の水分子挙動の詳細な解析を行ないます。これにより、さらなる機能性を有する温度応答性高分子界面の設計指針を構築し、革新的な分離材料の創出を目指します。



温度変化により水和・脱水和を起こす温度応答性高分子を修飾した材料は、界面の親水性・疎水性を変化させ、タンパク質や細胞との相互作用を制御することができます。この特性を用いて分離材料としての検討が行なわれています。しかし現段階では、温度応答性高分子の分離材料としての十分な性能を引き出せていない可能性があります。そこで本研究では、温度応答性高分子近傍の水分子挙動の詳細な解析を行ないます。これにより、さらなる機能性を有する温度応答性高分子界面の設計指針を構築し、革新的な分離材料の創出を目指します。



## 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13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>