

平成 25 年 3 月 12 日

東京工業大学広報センター長
大谷 清

高分子の『かたち』を変えるだけで物性が劇的に向上

— 極限環境に生きる古細菌ヒントに発見 —

【要点】

- 直鎖状の高分子を環状にするだけでミセルの耐熱性が 40 °C、耐塩性が 30 倍も向上
- エンジニアリングプラスチックから生体適合性材料まで幅広く適応可能

【概要】

東京工業大学大学院理工学研究科の本多智大学院生、山本拓矢助教、手塚育志教授の研究グループは、高分子の『かたち』を直鎖から環に変えるだけで、その高分子が作るミセル（注 1）の耐熱性がおよそ 40 °C、耐塩性がおよそ 30 倍も向上することを発見した（図 1）。ヒトを含むほぼ全ての生物は、直鎖状の脂質分子から成る細胞膜を持つ。一方、極限環境に生息する古細菌と呼ばれる生物は環状の脂質分子を持つことが知られている。これを模倣し、合成高分子によって環構造を作製した。その結果、古細菌の細胞膜のように高分子ミセルの安定性が劇的に向上した。

通常、高分子材料の性質を改善するには、分子量や化学構造を変更する必要がある。これに対し、今回の研究では高分子の『かたち』によって、材料特性が飛躍的に向上することを立証した。この方法では分子量や化学構造は変更しないため毒性や環境汚染性について懸念が少なく、強度・安定性に優れたエンジニアリングプラスチック（注 2）からドラッグデリバリーシステム（注 3）に代表される生体適合性材料に幅広く応用が期待される。

この成果は 3 月 12 日 16:00（英国時間）に英国の科学誌「ネイチャーコミュニケーションズ（Nature Communications）」で公開される。

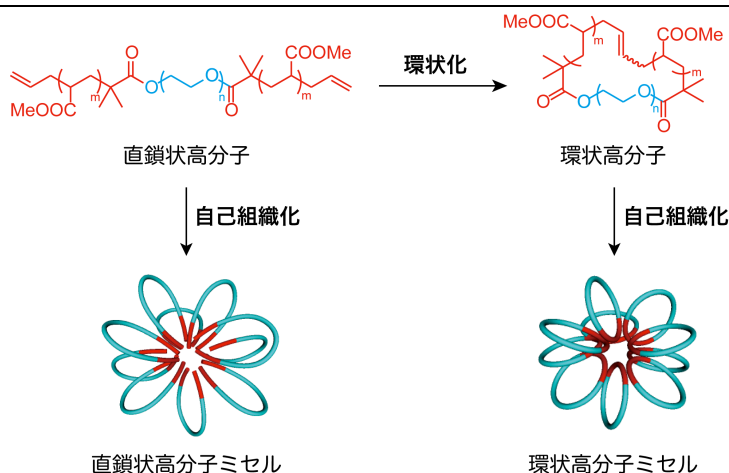


図 1 直鎖状高分子と環状高分子の分子構造とそれぞれから形成されるミセルの模式図。赤い部分が疎水部、水色の部分が親水部を示す。

●背景

環状高分子は、対応する直鎖状高分子とは『かたち』の違いから物性が異なることが知られており、学術的関心から近年様々な研究が行われている。しかし、実際のところ、『かたち』の違いによる多少の物性差は現れるものの、この僅かな差異を材料分野の応用として展開するのは難しいと考えられていた。一方、自然界に目を転ずると、環状の高分子構造に基づく様々な機能が進化の過程で培われ、プラスミド DNA をはじめ、環状タンパク質、環状アミロースなどが、その『かたち』に基づく特異的な効果を発現することが知られている。

これは、生体物質が単一分子で機能するのではなく組織を形成していることに由来する。そこで山本助教らは、好熱菌と呼ばれる一部の単細胞性の古細菌がその細胞膜に環状の脂質分子を有することで海底火山や温泉など熱水環境で生息できることに着想を得、両親媒性（注 4）の高分子を環状化し、直鎖・環それぞれの自己組織化（注 5）により形成した構造体の特性を比較検討した（図 1）。

●研究成果

まず、親水鎖にポリエチレンオキシド、疎水鎖にポリアクリル酸メチルを有する直鎖状高分子と対応する環状高分子を新たに設計・合成し、それぞれのミセルを自己組織化により作製した（図 1）。

次に、高分子ミセルの耐熱性・耐塩性を濁度測定（注 6）により評価した。その結果、直鎖状高分子ミセルと環状高分子ミセルの曇点（注 7）はそれぞれ 34 °C と 73 °C であり、環構造の形成によるミセルの著しい熱安定性の向上が確かめられた。この現象は、過去に我々が発表したポリエチレンオキシドとポリアクリル酸ブチルの直鎖状・環状高分子の結果とも一致する（*J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10251-10253）。このことから、高分子の環状化によるミセルの耐熱性向上は、化学構造に左右されない『かたち』の効果であることが示された。

続いて、それぞれの高分子ミセル溶液に塩（NaCl）を加えて耐塩性を測定したところ、直鎖状高分子ミセルはわずか 10 mg/mL の濃度で沈殿したのに対し、環状高分子ミセルは 270 mg/mL と 30 倍近い塩濃度まで安定であった。

加えて、直鎖状と環状の高分子の混合により広い温度・塩濃度範囲でのミセルの崩壊制御が可能なることも証明された。さらに、この環状高分子ミセルの優れた耐熱・耐塩性を活かしてミセル触媒へ応用を試みたところ、直鎖状高分子を用いた場合と比較し、ハロゲン交換反応の転化率（注 8）がおおよそ 50% 向上した。

このように、環状高分子ミセルは耐熱性、耐塩性さらには触媒効率において、同じ組成の直鎖状高分子より遙かに優れていることが示された。

●今後の展開

一般に高分子材料の物性制御を行う場合、高分子鎖を形成する大多数のユニットに対して期待される性質が得られるまで、数多くの化学修飾を施す必要がある。これは、個々の修飾されたユニットが直接素材の物性に反映されるものであり、化学変化の割合に応じた物性変化という結果しか得られない。もし、1ヵ所の化学反応で直鎖・環構造を切り替えることで、高分子材料の物性を一変できれば材料工学分野のブレークスルーとなり得る。

本研究成果は、この新しい手法による物性制御を提案し、材料科学分野において分子デザインに新たなコンセプトを導入するものである。さらに、直鎖状・環状高分子は化学的には同じ物質であるため既存のポリマー材料の高機能化にも適応可能であり、化学的毒性や環境汚染性などの懸念が少ないことも、新規手法の特筆すべき点である。この新規パラダイムは、強度・安定性に優れたエンジニアリングプラスチックからドラッグデリバリーシステムに代表される生体適合性材料まで、幅広い高分子材料の更なる高機能化に適応可能であると考えられる。

【発表論文】

掲載誌名： Nature Communications

論文名： Tuneable Enhancement of the Salt and Thermal Stability of Polymeric Micelles by Cyclized Amphiphiles

著者名： Satoshi Honda, Takuya Yamamoto, and Yasuyuki Tezuka

【用語説明】

- (注1) ミセル：親水部（水になじみやすい部分）と疎水部（油になじみやすい部分）を合わせ持つ分子が、親水部を外側に疎水部を内側にして会合したものの。石鹸分子などがミセルを形成する。
- (注2) エンジニアリングプラスチック：強度・安定性の高いプラスチックの総称であり、航空機や自動車、電気・電子・光学機器、さらには防弾ガラスなどにも用いられる。
- (注3) ドラッグデリバリーシステム (DDS)：薬剤を体内の患部のみで作用するように制御するシステム。DDSにより薬剤の使用量を最小限に留め、副作用を抑制することが可能である。担体としてミセルやリポソームなどを用いる。
- (注4) 両親媒性：親水部と疎水部をひとつの分子中に持つ性質。
- (注5) 自己組織化：比較的小さな分子が自然に集まって高次構造を構築すること。ミセルの他にベシクルやチューブ、自己組織化単分子膜などがある。

- (注6) 濁度測定：溶液の透明度からミセル構造の維持・崩壊を測定する手法。ミセル構造が維持されていれば、その小さな粒子サイズのため溶液は透明のままである。しかし、ミセル構造が崩壊すると、はるかに大きな凝集体へと変化するため溶液は懸濁する。
- (注7) 曇点：濁度測定によって求められるミセルの構造崩壊が起こる温度および塩濃度。
- (注8) 転化率：供給した原料のうち反応した原料の割合。

【問い合わせ先】

東京工業大学 大学院理工学研究科 有機・高分子物質専攻 助教 山本拓矢

Email: yamamoto.t.ay@m.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2438

FAX: 03-5734-2876