

自己組織化によるマイクロメートルサイズのコロイド分子の合成法を発見

2種類の共役ポリマーが溶解したブレンド溶液から、自己組織化により、マイクロメートルスケールの液滴同士がクラスターを形成し、多原子分子のような特定の対称性の形状を持ったコロイド分子が簡便に合成できることを見いだしました。

二酸化炭素やメタンのようなシンプルな多原子分子は、原子の結びつき方によって特定の対称性を持つ分子形状をとります。このような多原子分子の形を模倣したナノ～マイクロサイズの粒子はコロイド分子と称され、ソフトマテリアルとしての応用が期待されています。しかしながら、従来、このような特定の対称性を持つコロイド分子の合成には、多段階の合成プロセスが必要でした。

本研究では、2種類の共役ポリマーが溶解したブレンド溶液の自己組織化により、多原子分子の形を模したコロイド分子を簡便に合成することに成功しました。この自己組織化プロセスでは、まず一方のポリマーがマイクロ液滴を形成し、続いてもう一方のポリマーが液滴を形成するタイミングで元の液滴と接合しつつ、相分離した液滴クラスターを形成します。これらの液滴クラスターは、多原子分子のような特定の対称性を持つ形を保ちながら成長し、そのまま固体化してコロイド分子を形成します。この一連の自己組織化プロセスは全て自発的に進行します。また、2種類のポリマーの混合比の違いにより、さまざまな対称性を持つコロイド分子が形成することを明らかにしました。

ポリマーが液滴を形成するプロセスは液-液相分離として知られており、本研究は、合成ポリマーの自己組織化にこのプロセスを導入し、分子集合の力のみでコロイド分子を合成した初の事例です。液滴状態の振る舞いをさらに制御することで、コロイド分子がより高次元に集積した新しい高分子マイクロフォトニクス材料の開発につながると期待されます。

研究代表者

筑波大学数理物質系

山本 洋平 教授

大木 理 助教

研究の背景

二酸化炭素やメタンのような多原子分子は、原子の結びつき方によって特定の対称性を持つ分子形状を形成します。このような多原子分子の持つ形や原子配置の異方性を模倣したナノ～マイクロメートルの微粒子は「コロイド分子」と呼ばれ、コロイド分子同士が会合・解離する挙動から実際の分子運動を理解するためのモデルとして利用したり、異なる対称性を持つコロイド分子を敷き詰めて、波長に応じて光を反射したり閉じ込めたりする光デバイスへの応用が期待されています。通常、このような特定の対称性を持つコロイド分子の合成には、あらかじめ重合した球状の微粒子を、さらなる重合により連結したり、テンプレートを用いて整形するなど、複数のステップが必要です。一方、ポリマーの自己組織化^{注1)}を用いて1ステップでコロイド分子を作製する試みもなされており、これまでに、ブロックコポリマー^{注2)}のマイクロ相分離（自己組織化）^{注3)}を用いたコロイド分子の形成が報告されています。しかし、この方法で形成できるコロイド分子の大きさは最大で100ナノメートル程度であり、より大きなマイクロメートルサイズのコロイド分子を自己組織化により合成する技術は確立していませんでした。

本研究では、自然界で天然ポリマー^{注5)}がマイクロメートルスケールの液滴を形成する現象にヒントを得て、ポリマーが自己組織化するプロセスで液滴を形成する液-液相分離^{注4)}現象に着目しました。そこで、発光特性を有する合成ポリマー^{注6)}の自己組織化に液-液相分離プロセスを適用し、多原子分子のような対称性を持ち、多色に光るコロイド分子の形成を試みました。

研究内容と成果

本研究では、分子骨格が似ていて、それぞれ緑色と赤色の蛍光を示す共役ポリマー^{注7)}P1とP2を所定の割合で溶解したポリマーブレンド溶液の自己組織化プロセスについて検討しました。その結果、P1とP2からなるマイクロ球体が、多原子分子のような対称性に則ってクラスター化した「共役ポリマーコロイド分子」を形成することを発見しました（図1）。この自己組織化プロセスでは、初めにP2が液-液相分離により液滴を形成した後、P2液滴上でP1の液滴化と成長が進行し、液滴同士が接合しつつ相分離した液滴クラスターを形成します。この液滴クラスターは、P1の液滴が対称な位置に来るように形状を整えながら成長し、その形を保ったまま固体化して共役ポリマーコロイド分子を形成します（図2）。この液滴化を介した一連のコロイド分子形成プロセスは、全て、自己組織化が推進力となり進行します。

この方法では、P1とP2の混合比を変えることで、得られるコロイド分子が持つ対称性の分布が変わることが分かりました。例えば、P1に対するP2の割合が10重量%の場合、二酸化炭素型のダンベル状コロイド分子が95%以上の割合で形成されます。一方、P2の割合を増やすと、正四面体（メタン型）や正八面体（六フッ化硫黄型）の対称性を持つコロイド分子が形成されます（図3a）。さらに、粒径を詳細に解析した結果、コロイド分子の対称性は、中央に位置するP2液滴の粒径に依存していることを見いだしました（図3b）。また、自己組織化におけるP1の分子量依存性を調べた結果、2つのポリマーが同じタイミングで液滴を形成した場合には、形状の整ったポリマーブレンド球体がより多く形成することを確認しました。これは、2つのポリマーが異なるタイミングで液滴化することが、液滴同士のクラスターを形成する上で必要なプロセスであることを示しています（図3c）。さらに、さまざまなポリマーの組み合わせについて検討し、ポリマーがコロイド分子を形成するための条件を明らかにしました（図4）。

今後の展開

本研究は、液-液相分離に基づき機能性有機分子の自己組織化を制御するという新しいコンセプトを提案するものです。これにより、液滴同士の連結制御によるさまざまなトポロジー^{注8)}を持つ高分子集合体

や、共役ポリマーコロイド分子同士を高次元に集積させた新しい高分子マイクロフォトンクス材料の開発につながると期待されます。

参考図

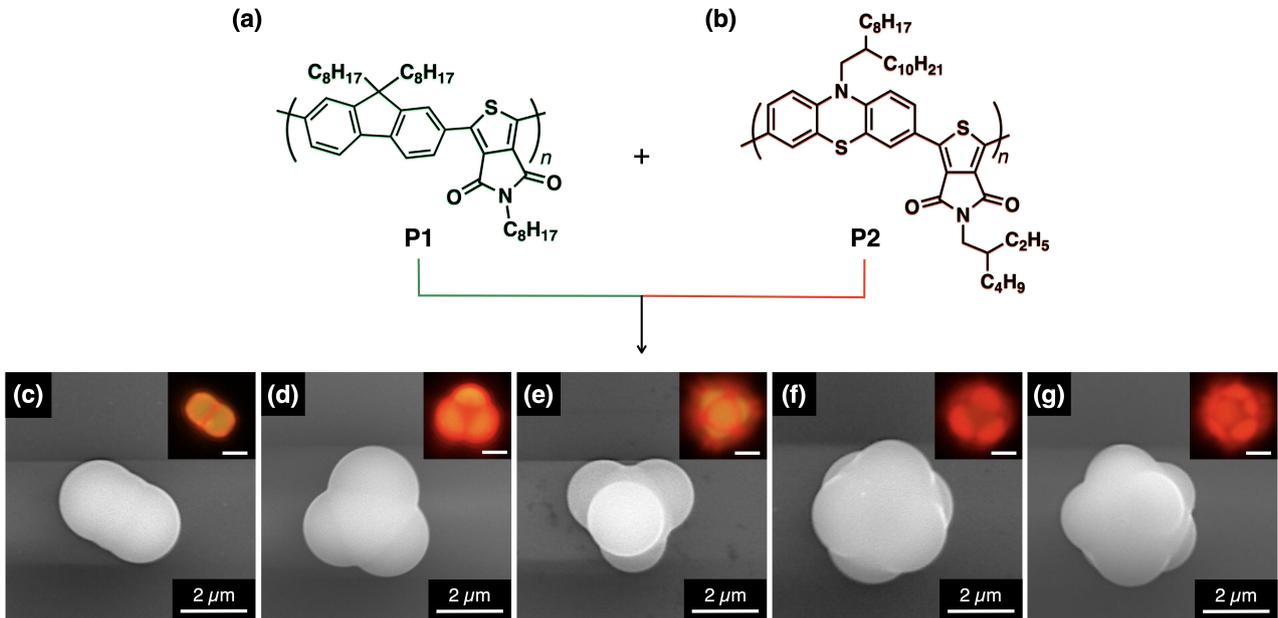


図 1 (a, b) 本研究で用いた共役ポリマーP1(a)と P2(b)の分子構造。(c-g) 自己組織化により形成した共役ポリマーコロイド分子の電子顕微鏡画像とそれぞれの蛍光顕微鏡画像(右上挿入図。スケールバーは2 μm に相当)。P2 を主成分とする中央の球体に、P1 を主成分とする球体がそれぞれ2つ (c、二酸化炭素型)、3つ (d)、4つ (e、メタン型)、6つ (f、六フッ化硫黄型)、7つ (g)接合している。

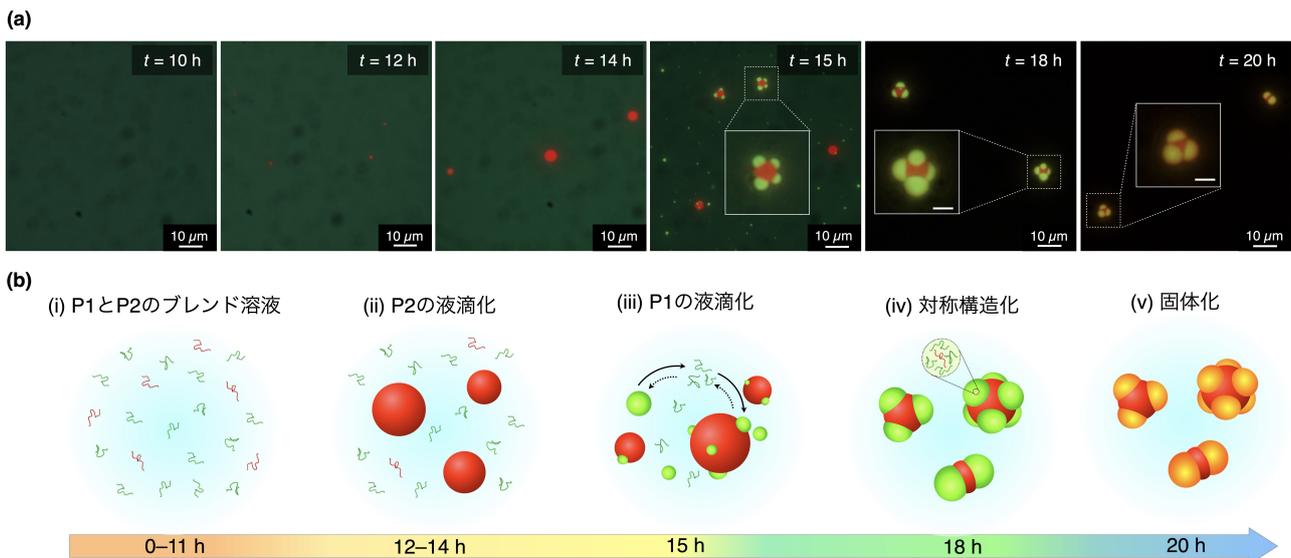


図 2 P2 の混合比が 40 重量%の自己組織化において、異なる反応時間で採取したサンプルの蛍光顕微鏡画像 (a)と、その結果に基づく成長プロセスの模式図 (b)。自己組織化の開始から12~14 時間後にかけて P2 (赤色部分) の液滴が形成し成長する。続いて、15~18 時間後にかけて P1 (緑色部分。主成分は P1 であるが、わずかに P2 が混在している) の液滴が形成し、P2 液滴上を P1 の液滴が対称な位置に来るように形を整えながら成長する。この液滴クラスターは 20 時間後を目安に固体化し、共役ポリマー

コロイド分子の形成が完了する。このとき、P1 とわずかに混在した P2 がより近接し、P1 の蛍光エネルギーが P2 に移動する蛍光共鳴エネルギー移動⁹⁾現象が起きるため、P1 の緑色の発光が橙色に変化する。

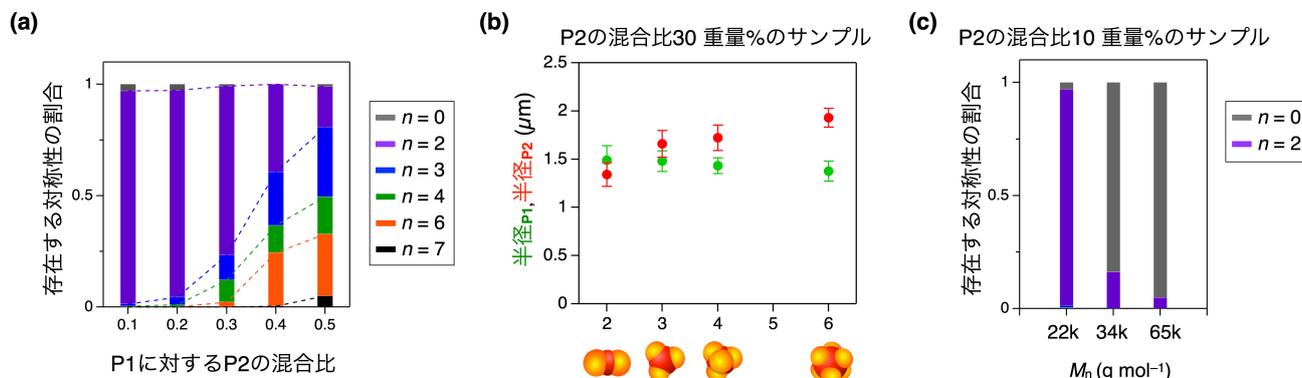


図3 (a) 異なる P2 の混合比で形成したコロイド分子が持つ対称性の存在割合。n は中央の P2 球体の周りについて P1 球体の数を表す。例えば、P2 の混合比が 10 重量%の場合、二酸化炭素型のコロイド分子(n=2)が 95 %以上の割合で形成する。さらに P2 の割合を増やすことで、より高次の対称性を持つコロイド分子の形成が確認される。(b) P2 の混合比が 30 重量%の自己組織化で形成した対称性が異なるコロイド分子の P2 (中央の球) と P1 (周囲の半球) の平均半径のプロット。高次の対称性を持つコロイド分子ほど中央の P2 球の半径が大きいことを示している。(c) 異なる分子量の P1 を用いた自己組織化(P2 の混合比: 10 重量%) により形成したコロイド分子が持つ対称性の存在割合。P1 の分子量が大きいほど球体 (n=0) の存在割合が多くなることを示している。

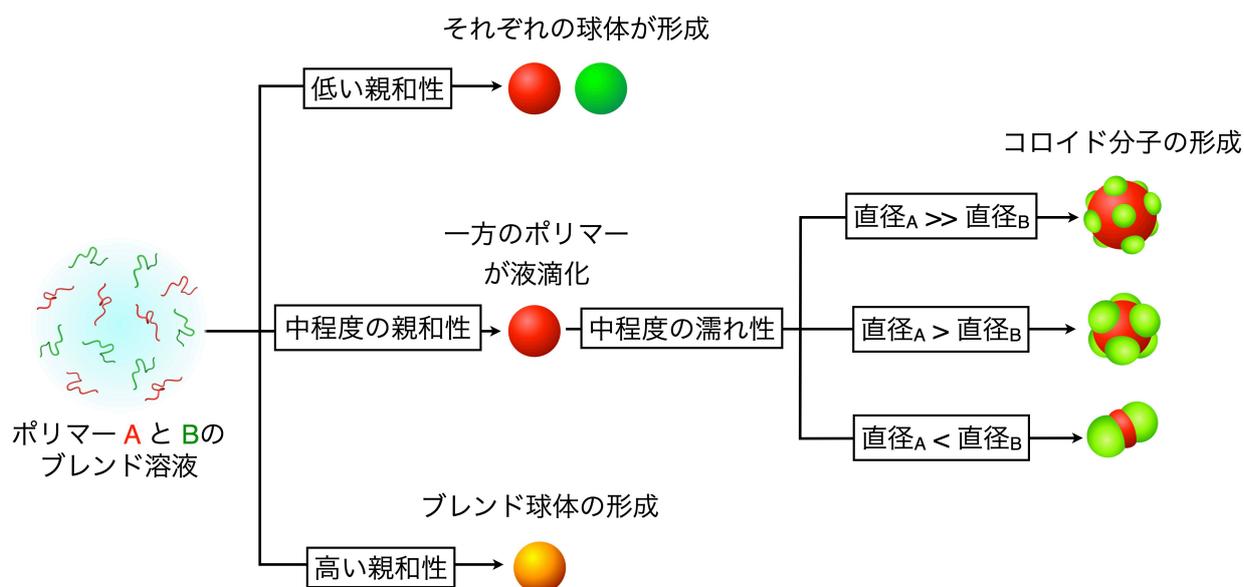


図4 共役ポリマーコロイド分子の形成条件。液滴化が起きる際、ポリマー同士の親和性が低い場合はそれぞれ独立な球体が、高い場合はブレンド球体が形成する。中程度の場合は、溶けにくい方のポリマーの液滴化が先に始まる。ポリマーA とポリマーB の液滴の濡れ性¹⁰⁾が中程度の場合、液滴同士はクラスター状になって成長し、中央と周囲の液滴のサイズ比に応じてコロイド分子の対称性が決まる。

用語解説

注1) 自己組織化

ランダムな状態にある分子同士が自発的に集まり、一定の秩序や形を持つ集合体を形成する現象。

注2) ブロックコポリマー

ある分子 A からなる高分子（ブロック A）と異なる分子 B からなる高分子（ブロック B）が、化学結合によって直鎖状に連結した高分子。

注3) ミクロ相分離

混ざりにくい高分子同士がお互いの接触界面をできるだけ減らそうとした結果、数 10~100nm スケールのナノ相分離構造を形成する自己組織化現象。

注4) 液-液相分離

均質に溶解した高分子溶液が、高分子を多く含む相（液滴）と希薄な相の 2 相に分離する現象。

注5) 天然ポリマー

自然界に存在する高分子の総称。例えば、セルロースやタンパク質、糖類、ゴムなどの天然有機高分子を指す

注6) 合成ポリマー

天然には存在せず、人工的に合成された高分子の総称。

注7) 共役ポリマー

π 電子系を有する有機分子からなる高分子。発光特性や電気伝導特性を発現する。

注8) トポロジー

幾何学の一分野であり、ある物体に対して伸ばしたり曲げたりする変形を行っても、形の本質は変わらないという点に着目した学問。例えば、球と立方体は同じトポロジーであるが、球とリングは異なるトポロジーである。

注9) 蛍光共鳴エネルギー移動

2 つの蛍光分子が近接して存在する際に、一方の分子からもう一方の分子へエネルギーが移動する現象。本研究の場合、P1 から P2 へエネルギー移動が起きる。フェルスター型エネルギー移動とも呼ばれる。

注10) 濡れ性

ある表面に対する液体の付着しやすさ。表面に対し濡れ性が高い場合、液体は表面上を濡れ広がっていく。

研究資金

本研究は、科学技術振興機構 CREST(JPMJCR20T4)、日本学術振興会科研費(JP22H05131, JP24H00470, JP24H01693)、日本学術振興会海外特別研究員制度による支援を受けて行われました。

掲載論文

【題名】 Spontaneous Formation of π -Conjugated Polymeric Colloidal Molecules through Stepwise Coacervation and Symmetric Compartmentalization

(段階的液滴化と対称的区画化を介した π 共役ポリマーコロイド分子の自発形成)

【著者名】 Osamu Oki,^{†*[a,b]} Shun-ichiro Noguchi,^{†[a]} Sota Nakayama,^[a] Hiroshi Yamagishi,^[a] Junpei Kuwabara,^[a] Takaki Kanbara,^[a] Yohei Yamamoto^{*[a]}

^[a] Department of Materials Science, Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, 1-1-

1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

^[b] Institute for Complex Molecular Systems and Laboratory of Macro-molecular and Organic Chemistry,
Eindhoven University of Technology, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands

【掲載誌】 *Small*

【掲載日】 2024 年 10 月 10 日

【DOI】 10.1002/smll.202404934

問合わせ先

【研究に関すること】

山本 洋平 (やまもと ようへい)

筑波大学 数理物質系 教授

URL: https://www.ims.tsukuba.ac.jp/~yamamoto_lab/

【取材・報道に関すること】

筑波大学広報局

TEL: 029-853-2040

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp