ポリマーオブジェクト

－新しい高分子量ナノ構造体の概念提起と実証－

清水　敏美
（旧繊維高分子材料研究所・旧物質工学工業技術研究所）

－要　旨－

本稿では、筆者が繊維高分子材料研究所の終期（1989～1992 年度）から物質工学工業技術研究所時代（1993～2000 年度）、産業技術総合研究所設立後１年間（2001 年度）に関わった新しい高分子量ナノ構造体（“ポリマーオブジェクト”と称した）の概念提起とその実証研究に焦点をあてる。第１章では、今から 62 年前のナノテクノロジーの起源となった Feynman 博士の講演から現在の mRNA ワクチンへの流れ、20 世紀後半のナノテクノロジー分野の背景、高分子材料分野の当時の動向と新構造高分子の概念整理について振り返る。さらに、物質工学工業技術研究所を取り巻く新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の有機系新材料・プロセスの状況について記述する。第２章では 1996 年度から物質工学工業技術研究所内の集中共同研究体で実施した NEDO プロジェクト「独創的高機能材料創製技術」の体制や課題を紹介する。続いて、その中の新構造高分子の創製を目指した研究プロジェクト「ポリマーオブジェクト」に関して研究内容、手法、目標、成果などについて概説する。第３章では、「ポリマーオブジェクト」の中で集中共同研究が行われた繊維状ナノ構造体のボトムアップ合成と形態制御に関してまとめた。特に、ダンベル型糖脂質、ダンベル型ペプチド脂質、ダンベル型核酸塩基脂質から特異的な形状を有するナノファイバーの作製、さらに、単糖一本鎖型糖脂質からのナノチューブ作製に関して学術面から開発成果の内容を紹介する。最後に、産業技術総合研究所発足後、大きな発展をとげ成果普及に務めた有機ナノチューブのアーキテクトニクスについて簡単に触れる。

（補足）
全文において、1980 年代後半から 2000 年代初頭にかけて使用されていた用語、図面を採用しているので、現在の状況や用語と照合した場合にいくつかの齟齬があるかもしれないことをご容赦願いたい。

1.　はじめに

1.1　ポリマーオブジェクト：産総研設立前の世界を取り巻く状況

1.1.1　mRNA ワクチンに関わる“脂質ナノ粒子”研究の源流

筆者が関連する複数の大規模学会の仲間に、「筆者の研究テーマは？」と聞けば、皆、口を揃えて“有機ナノチューブ”と即答するであろう。筆者と有機ナノチューブの研究は不可分の関係にある。しかし、本稿で述べる分子組織化による繊維状ナノ構造体の作製に関する研究はその基盤であり、しかもその助走、涵養研究に他ならない。その頃からすれば現在は 20 年以上も経過していることもあり、現在の若手研究者はこの事実を知らないであろう。

産業技術総合研究所（以下、産総研と略す）設立直前の 1996～2000 年度はポスドク 1 万人計画に代表される第 1 期科学技術基本計画期間と重なる。また、国家施策としてナノテクノロジー分野が戦略化、重点化される第 2 期科学技術基本計画期間（2001～2005 年度）および第 3 期科学技術基本計画期間（2006～2010 年度）の助走期間に相当する。

今から 62 年前、産総研発足時から数えると 41 年前、アメリカ物理学会年次大会（1959 年）においてナノテクノロジーの起源として象徴される講演が行われた。1965 年、量子電磁力学に関する研究において朝永振一郎博士、Julian Schwinger 博士と共にノーベル物理学賞を受賞した Richard Phillips Feynman 博士（カリフォルニア工科大学）は“There’s Plenty of Room at the Bottom”という演題の講演を行った。Feynman 教授は、構成部品を原子サイズオーダーで自在に操作・制御できれば革新的な材料やシステムが創製できるとナノテクノロジーの夜明けを予言した。そのわずか 7 年後の 1966 年、アメリカの 20 世紀フォックスは映画「ミクロの決死圏（英語タイトルは Fantastic Voyage）」を公開上映した。あくまで SF の世界である。ミクロ化された医療従事者を含む 5 人の隊員がマイクロメートルサイズの特殊潜航艇「プロテウス号」（**図 1**）に乗務し、数々の困難と課題に立ち向かう冒険映画である。プロテウス号は脳内出血を起こした患者の血管内に注入され、脳に到達したのち血腫を除去することに成功する。そして、ミクロ化が許された 1 時間の制限時間が近づくその 8 秒前に、隊員たちが患者の眼球から涙として体外に排出され、生還するストーリーである。1960 年代としては、将来の先端医療技術が作品の随所に取り入れられている。

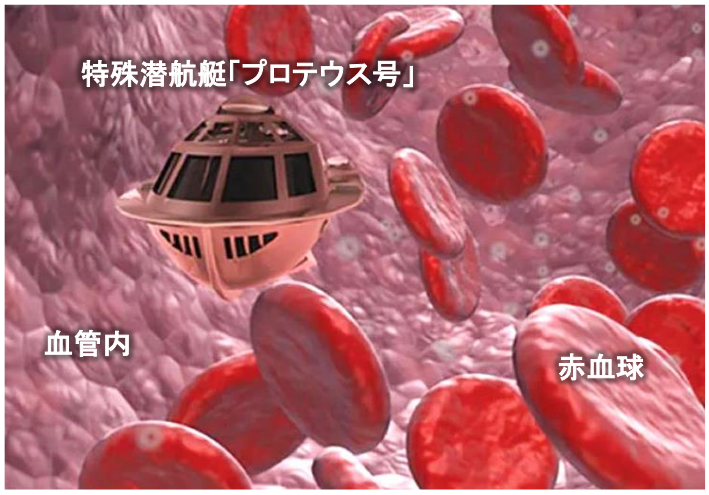


図 1　血管内を脳に向かって移動する特殊潜航艇「プロテウス号」

（**出典**：http://www.scienceandfilm.org/articles/2389/fantastic-voyage）

その冒険映画が公開されてから 55 年経過した今、新型コロナウイルス感染症（COVID-19）（ウイルス名は SARS-CoV-2）が世界的パンデミックを引き起こしている。WHO によるパンデミック宣言から 9 ヶ月が経過してファイザー／ビオンテック社またはモデルナ社が

開発した mRNA（メッセンジャーRNA）ワクチンの緊急使用が承認された。この接種が COVID-19 感染拡大の鎮静化と人類に対する安心を届けている。実は、mRNA ワクチンの原理は、ヒトの細胞を SARS-CoV-2 のスパイクタンパク質の製造工場として活用して当該ウイルスに対する抗体をつくり、細胞性免疫を誘導することに基づいている。脂質分子から成る球状ナノ粒子が mRNA 分子をその内部にカプセル化している（**図２**）。この mRNA 分子はいわば医薬であり SARS-CoV-2 の外側にあるスパイクタンパク質の設計図を持っている。従来には全く使用実績がなかった人工的に製造した粒子である。映画「ミクロの決死圏」で発想され、当時、中学生であった筆者を興奮の渦に巻き込んだ人工物から成るナノ粒子ロボットが今、人類に安心を与える切り札となっている。“脂質ナノ粒子”と呼ばれる直径が 80 nm～100 nm のこの球状カプセル化剤は４種類の分子が最適な組成の下、自発的な組織化で形成したナノ材料である。各分子はそれぞれ必要不可欠な役割を演じている。本稿では第３章を中心に、複合系分子群による自己組織化研究の源流の一つに相当する我々の代表的な研究例を紹介したい。

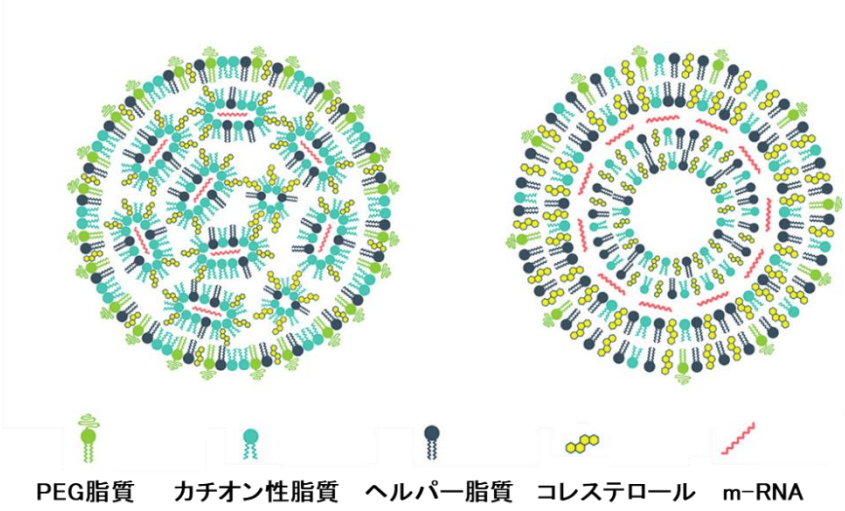


図２　代表的な mRNA ワクチンの推定構造断面図（４種類の分子から成る脂質ナノ粒子が赤色で表示した mRNA 医薬分子をカプセル化している）

［出典：Rumiana Tenchov, Understanding the nanotechnology in COVID-19 vaccines, CAS (Feb. 18, 2021)］

1.1.2　20 世紀後半のナノテクノロジー分野の状況

ナノテクノロジー研究が本格的に国家施策として予算投入される前の約 10 年間、産業技術融合領域研究所に設置されたアトムテクノロジー研究体（1992～2002 年度）は日本の先達的な大規模プロジェクトを推進していた。その頃、見出されていた物質の構造について、化学的構造、生物的構造、物理的構造に分類してサイズに注目してみたい（**図３**）。バルクダウン的なものづくりを基盤とする物理的構造制御では、最小 10 nm 程度と言われていた。

一方、生物は階層構造を形成し、すべての大きさにわたって構造制御を実現している。また、化学的な構造制御においては分子 1 個の大きさ自体が構造制御の限界となる。例えば、海産毒素であるパリトキシン分子は最もサイズの大きい分子の一つであるが、たかだか数 nm 程度であった。したがって、細胞膜（膜厚は数 nm）やウイルス（50 nm～100 nm）といった生物がつくる構造体が無数に存在するであろう 1 nm～数百 nm のサイズ領域には化学合成では未踏、未開拓の高分子あるいは巨大分子の構造制御の世界があった。筆者は、合成脂質と金属カチオンを用いてバルクダウンでは決して達成できないであろうコイル部品（100 nm～1000 nm サイズ）をアトムアップ手法の一つである分子の自己組織化力を利用して構築していた。しかし、脂質分子、言い換えれば両親媒性分子の組織化の原動力が疎水性相互作用に頼っている点が大きな課題であった。なぜなら、分子が組織化する際に、分子が溶媒分子である水分子をはじき出し、同類分子が組織化するためである。したがって、生成した微小部品は水分子が存在して安定であり、それら部品を水中から有機溶媒中あるいは空気中に移し変えると途端に安定性を失い、その形態を保持できなくなる欠点があった。

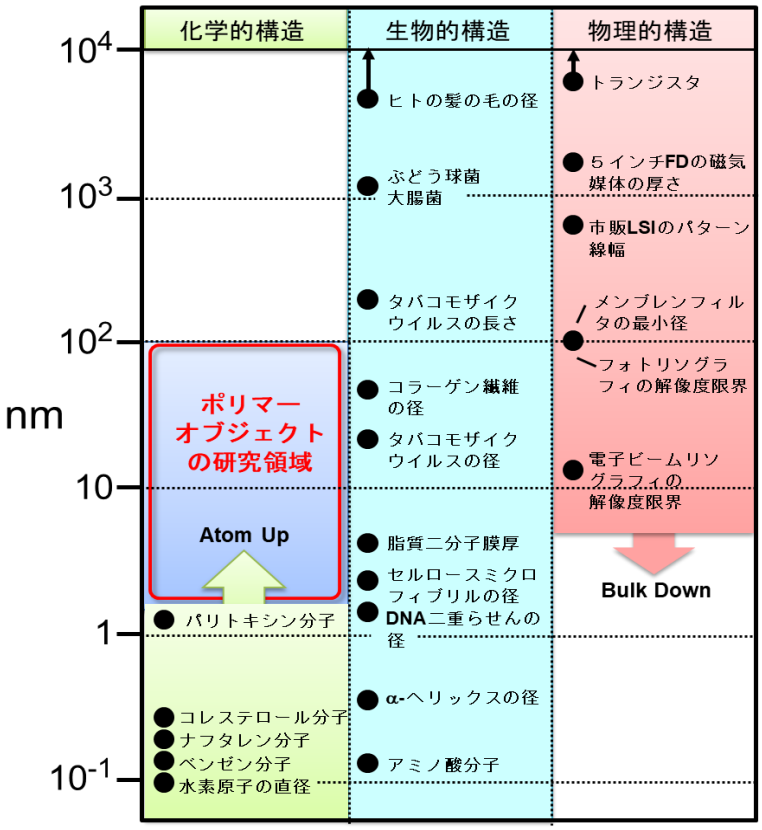


図３　化学的構造、生物的構造、物理的構造によって分類した物質の大きさ比較

1.1.3　20 世紀後半の高分子材料を取り巻く状況

人類は古代から獣皮や羊毛、木綿、麻などの天然高分子を巧みに生活に利用してきた。そして 20 世紀後半、化石資源から合成される繊維、ゴム、プラスチックなどの合成高分子は我々の日常生活にとって不可欠な材料となっていた。しかし現在、SDGs［2015（平成 27）年 9 月に国連サミットで採択された持続可能な開発目標］の第 14 番目の目標「海の豊かさを守ろう」と強く関連する海洋プラスチックごみ問題はプラスチック類の生産、消費、廃棄に関わる循環システムの見直しと人々の意識改革を強く訴えている。高分子は名前の通り、大きな分子量を有する巨大分子であり、モノマーと呼ばれる低分子（小分子）が共有結合と呼ばれる強い鎖で何千、何百万とつながった線状分子である。ただし、使用されている高分子材料は異なった分子量、立体構造、分岐構造をもった高分子の混合物であり、高分子が本来もつべき機能や性能を必ずしも発揮していない。言い換えれば、分子量、立体規則性、定序性などを精密に制御できる重合技術（モノマーを連鎖させる化学反応）を開発することで、いかに少ない種類の高分子で高い性能や機能を発揮できるかが大きな課題であった。極論すれば、高分子の種類がたった 1 種類、例えば、ポリエチレンだけでも分子量分布（純度に相当）を極端に狭くする（純度を上げる）ことで引張強さや耐衝撃性などの機械的性質が極端に優れている高分子材料を製造できる。わざわざモノマー種が異なる最適の高分子を見出し、製造する必要がないのである。そのために、高分子の合成手法を抜本的に見直し、原子・分子レベルで高分子構造を精密に制御することで、その一次構造（モノマー分子の並び方）を合成化学的に制御することを目指した研究動向があった。第２章で述べる、精密触媒重合技術や縮合系精密構造制御技術がこれに相当する。一方、従来の一次元線状高分子の概念を打ち破る全く新しい高分子量物質の概念として、高分子の歴史に新しい一つの潮流が育ちつつあった。「新構造高分子」群と呼ばれる高分子のニューフェイスの面々である。

1.1.4　「新構造高分子」群から“ポリマーオブジェクト”の提案へ

20 世紀後半はもちろん、“新構造高分子”といった用語、命名、定義はなかった。学術雑誌における高分子の命名は化学者の国際組織である国際純正応用化学連合（IUPAC）の高分子命名法委員会の勧告に基づいてなされていた。したがって高分子の命名は、高分子の一次元、二次元、三次元構造が多種多様であり高分子を専攻した筆者にとっても、複雑・難解であったのが正直なところである。大変申し訳ないが、筆者はそのような原則をしばし忘れて、“新構造高分子”を“共有結合ではない新規な結合様式や新規な三次元空間幾何構造をもつ高分子”と定義した[1, 2]。後々になって、“非共有結合型高分子”や“Supramolecular Polymer（超分子ポリマー）”といった用語が認知され、使われるようになった。筆者は新構造高分子の概念をさらにわかりやすく整理するために、高分子の基本構成単位である低分子モノマー同士を連結する結合様式や高分子三次元構造の新規性や特異性に着目した。**図４**に４種類（**B**～**E**）に分類した代表的な新構造高分子を示す。

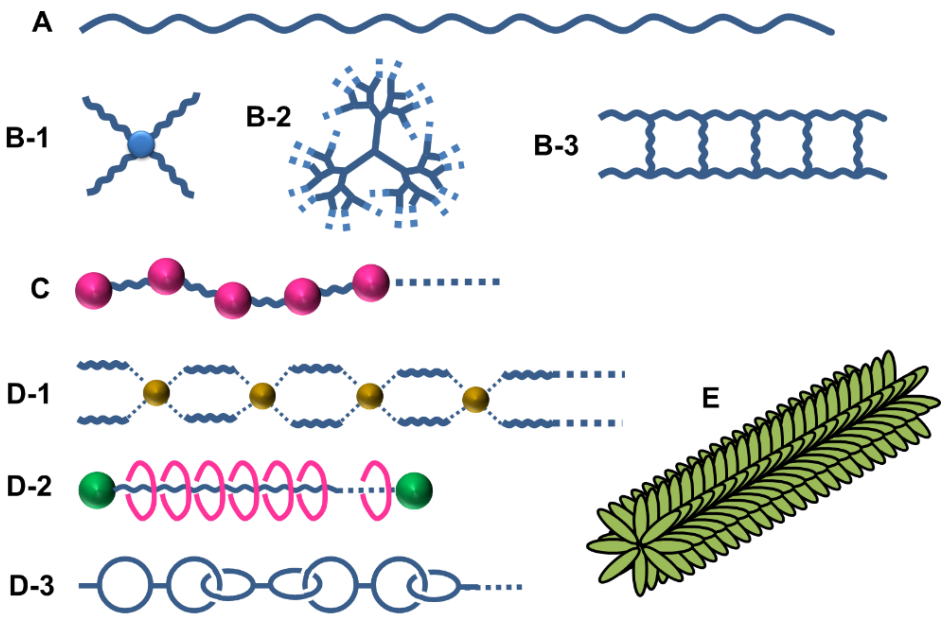


図４　従来の高分子（A）と代表的な新構造高分子（B～E）

まず、高分子 **A** はモノマーが直鎖状に共有結合で連鎖した高分子である。基本骨格が線状であるが、分岐している高分子、基本骨格に比較して長さが短い側鎖を有する高分子も含む。高分子の基本概念を示す従来型の高分子である。新構造高分子に分類される第一の高分子 **B-1**、**B-2**、**B-3** は従来型高分子 **A** と比較して、高分子鎖の形態が新しい高分子群である。高分子鎖の形状が例えば、星型（**B-1**、のちにスターポリマーと呼ばれる）、樹木型（**B-2**、のちにデンドリマーと呼ばれる）、梯子型（**B-3**、のちにラダーポリマーと呼ばれる）、環状、櫛型などをとり、線状一次元高分子の異形型に相当する。とりわけ、星型や樹木型高分子は線状高分子と同一の分子量を持つとしても慣性半径が小さくなることから溶液物性が著しく異なり、新たな産業分野への応用の期待があった。

第二に分類される高分子 **C** はモノマー自体の形態が新規な高分子である。例えば、剛球状分子として知られる炭素原子 60 個のみからなるサッカーボール状分子 C60 フラーレンを共有結合で数珠上に繋げた高分子はこの分類に属する。第三に分類される高分子 **D-1**、**D-2**、**D-3** はモノマー分子同士を繋ぐ結合が従来の共有結合ではない新規な高分子の面々である。従来の結合エネルギーが 500　kJ/mol 程度の共有結合に比較して同じか少し小さい金属配位結合（**D-1**、共有結合とイオン結合が混ざった結合）や機械的結合（分子鎖の絡み合い）などを利用している。1990 年代後半、ネックレス状をしたロタキサン型ポリマー（**D-2**）や五輪マークのように環状分子が鎖のようにつながった高分子（**D-3**）の研究は始まったばかりであった。第四の高分子 **E** は高分子構造の次元が新規な高分子様物質である。従来、高分子の多くは線状の一次元高分子 **A** であったのが、そのころ、イリノイ大学の S.I. Stupp らに

よって二次元高分子という新規な概念が紹介され始めた[3]。二次元高分子では高分子それ自体が高次構造を有し、シート状、棒状といった空気中で安定な高分子量構造体を形成するのが特徴である。我々は、新構造高分子の中でも特に、**図４**の第三（**D-1**、**D-2**、**D-3**）や第四（**E**）に分類できる高分子であり、しかも空気中で安定に存在できる高分子量構造体を総称して、“ポリマーオブジェクト”と呼んで研究を進めていた[1,2]。その頃、九州大学の國武豊喜教授［2014（平成 26）年文化勲章受賞］を中心に進められていた水中または他の媒体中で安定に形成される従来の分子集合体とは区別してポリマーオブジェクトを定義した。

余談になるが、物質工学工業技術研究所（以下、物質研と略す）は 1997（平成９）年度より同一の専門研究部に所属する研究職員３人以上をもって構成されるグループ制の試行を開始した。その導入目的は、従来の研究室名に拘束されずにより研究内容に合致した名称をもつことで外部に対してわかりやすい研究集団とするためであった。こうして物質研有機材料部の中に筆者をグループリーダーとする「ポリマーオブジェクトグループ」が研究企画運営会議による審査を経て設置された。2000（平成 12）年４月１日当時の組織図を見るとグループ名が全てカタカナで表記されていたのは全 72 グループのうち「ポリマーオブジェクトグループ」のみであった。当時の幹部の方々の懐の深さに改めて感謝を申し上げたい。

1.2　先端高分子材料に関わる物質研を取り巻く状況

1993（平成５）年１月、物質研が設立された。この４所再編前の 1981（昭和 56）年、通商産業省工業技術院は次世代産業基盤技術研究開発制度（以下、次世代制度と略す）を創設し、1990（平成２）年度までの 10 年間、先端高分子材料に関わる３テーマ（高効率高分子分離膜材料・導電性高分子材料・高結晶性高分子材料）の大規模な推進を図った［1988（昭和 63）年より NEDO に移管］（**図５**）。ちなみに、筆者は 1986（昭和 61）年度の１年間、まさに次世代制度発足５年後の絶頂期にあったと感じた時期に、工業技術院総務部の次世代産業技術企画官室研究企画官・開発官付として次世代室に出向し、それら高分子３テーマの推進を担当した。それら３テーマに引き続いて、「ケイ素系高分子材料」［1991（平成３）～2000（平成 12）年度］が高分子材料研究テーマとして鋭意、推進されることになる。

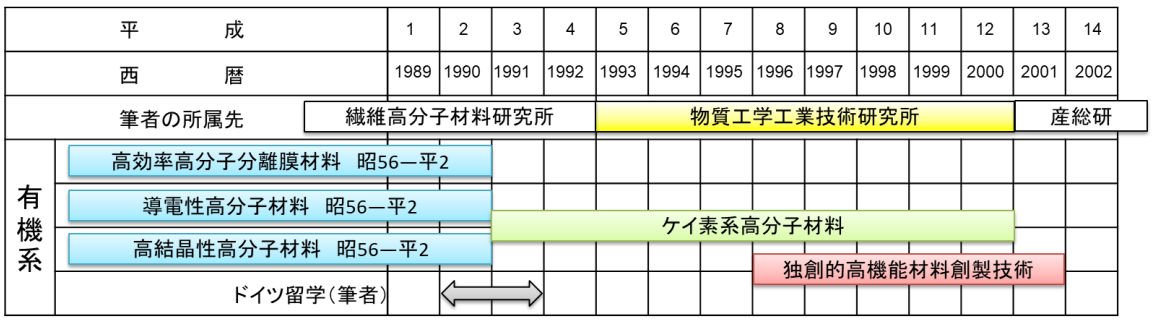


図５　NEDO における有機系新材料・プロセス技術研究開発プロジェクトの推移

２．新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）への提案と国プロ化

2.1　独創的高機能材料創製技術

物質研が発足して３年が経過していたころ、筆者は先に述べたポリマーオブジェクトの概念と実証を 1995（平成７）年度 NEDO 提案公募型・最先端分野研究開発事業に研究代表者として提案した。NEDO 採択委員会委員長の野依良治先生［2001（平成 13）年ノーベル化学賞受賞、当時は名古屋大学大学院教授］から高評価を受け、採択に至った。並行して、物質研は 1996（平成８）年から NEDO の新材料・プロセス技術研究開発の一環として産業科学技術研究開発制度の「独創的高機能材料創製技術」プロジェクトを推進することになった（**図５**）。本プロジェクトは計５テーマ、合成高分子の構造を精密に制御する「精密重合」に関わる技術（**図６**）［１．精密触媒重合（極限付加重合と精密配位重合）、２．縮合系精密構造制御（精密縮合重合と開環制御重合）、３．多次元空間ポリマー（精密生体関連重合とポリマーオブジェクト）］の研究開発、さらに生体機能模倣によって新材料・素材を創製する４．高度刺激応答材料、５．分子協調材料の研究開発から構成されていた。「精密重合プロジェクトに関しては物質研内に産学官による「精密重合集中共同研究体」が設置された（**図７**）。筆者は、ポリマーオブジェクトの研究代表者として、キャノン株式会社［以下、キャノン(株)と略す］からの出向共同研究者と物質研研究員らと共に新構造高分子の創製と機能開発に邁進することになった。

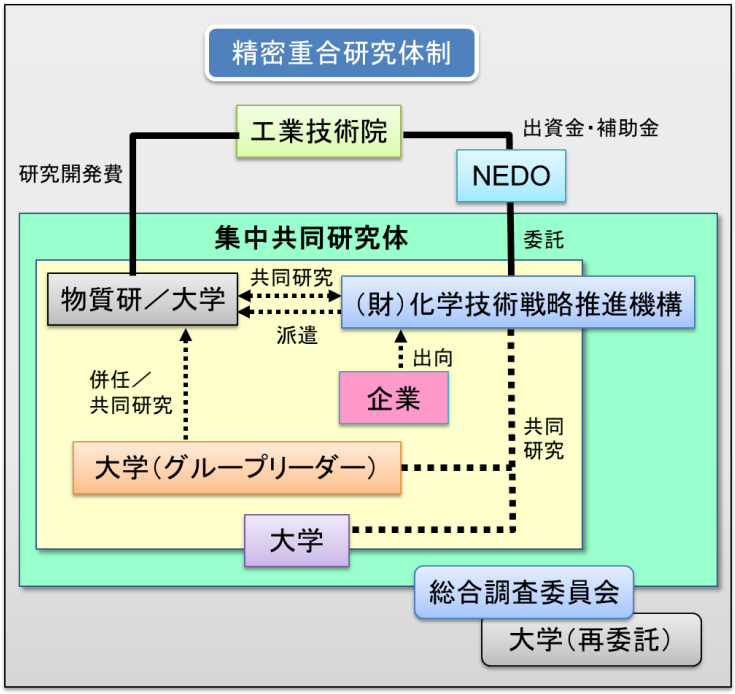


図６　「精密重合」プロジェクトの研究体制

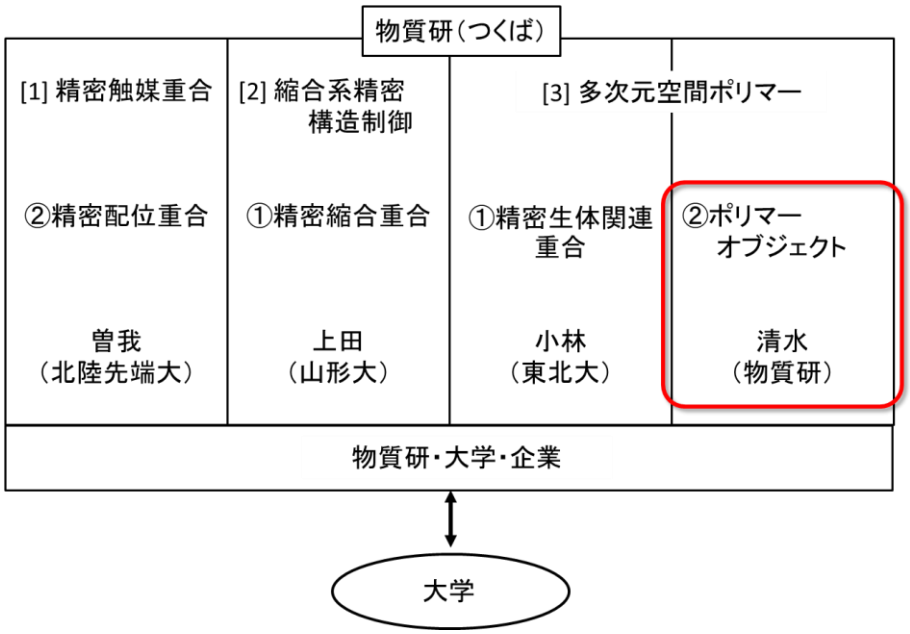


図７　物質研内に設置された「集中共同研究体」の内容

2.2 「精密重合」プロジェクト

2.2.1 研究開発内容と目的

1990年代後半、産業や社会で使われている合成高分子はその誕生後70余年にわたる技術開発の中で飛躍的な進歩と不断の改良が続けられてきた。しかし、来るべき21世紀を目前に控え、持続可能な新たな産業技術が強く求められている中にあって、環境への調和を考慮した新たな高分子材料を創出する必要があった。そのためには、従来の高分子合成技術の枠を超えた室温・常圧下、省資源・省エネ型の精密合成技術を通して、従来法では合成不可能であった構造をもつ精密高分子材料の創製が喫緊の課題であった（**図８**）。

「精密重合」プロジェクトの中に課題解決のための要素技術を担当する６つの研究プロジェクトチームが設立された。各プロジェクトチームは繰り返しになるが、それぞれ（１）極限付加重合、（２）精密配位重合、（３）精密縮合重合、（４）開環制御重合、（５）精密生体関連重合、および、従来の線状一次元高分子とは異なる連鎖様式や三次元空間幾可構造をもつ新規ポリマー群を創製するための（６）ポリマーオブジェクトを担当し、各要素に関わる基盤技術の確立を目標とした。**図９**に各研究プロジェクトチームが関わった一次構造制御、高次構造制御・構造物性制御、物性・機能制御の観点から定めた技術評価指標、さらに、想定された用途や製品例を記した。

研究プロジェクト（１）～（５）に関しては詳細を省略させていただく。筆者がプロジェクトリーダーを務めた（６）ポリマーオブジェクトは物質研内に設置された集中共同研

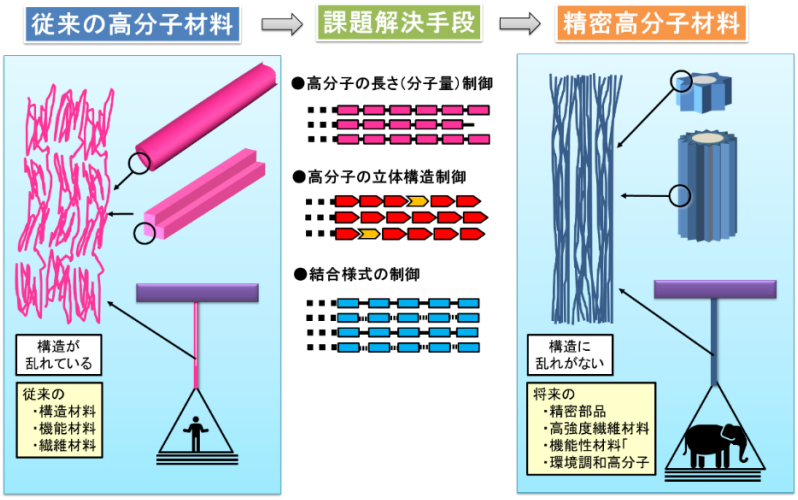


図８　「精密重合」プロジェクトが目指す概念図と課題解決手段

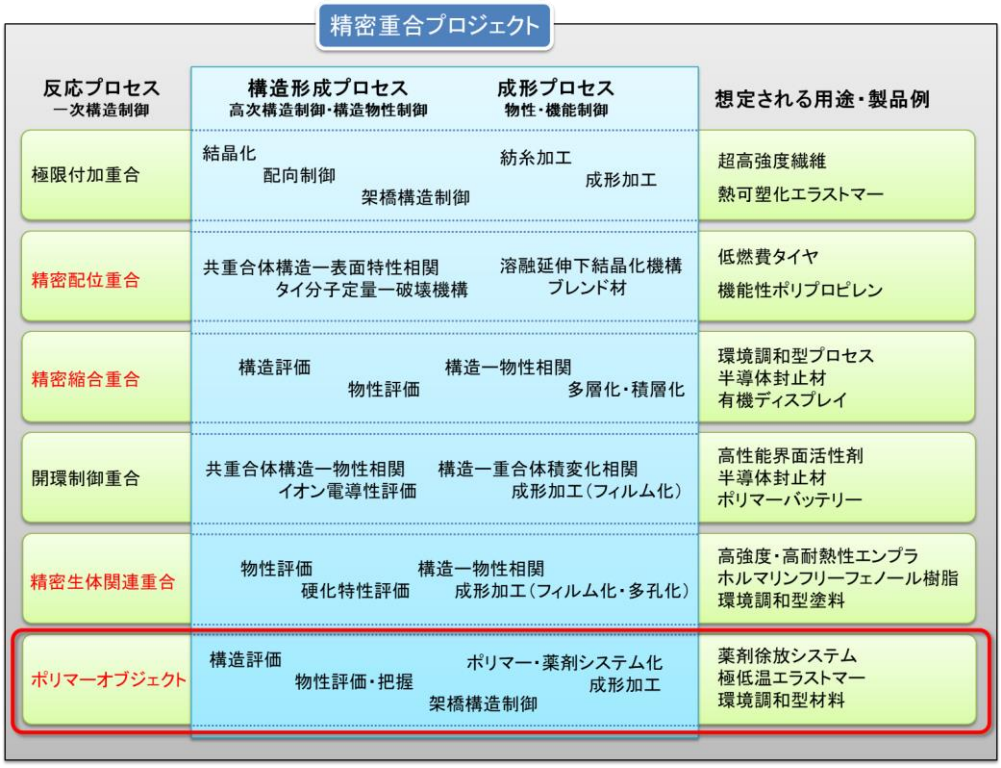


図９　「精密重合」プロジェクトの技術評価指標と想定用途

究体の中で３研究チーム、さらに再委託研究として大学が関わる２研究チームの合計５研究チームから構成された。各研究チームは、①環状モノマー分子を共有結合ではなく、分子鎖の絡み合いにより連鎖させた高分子を開発する「トポロジカルポリマー」、②モノマ

一分子を共有結合ではなく、水素結合・分子間力等で集合させた、単離可能でかつ空気中で安定な高分子量構造体を開発する「ロッド型ポリマー」、③糖鎖成分と架橋成分からなる三次元空間幾可構造を有する架橋糖鎖高分子を開発する「クロスリンク型ポリマー」、名古屋大学農学部との共同研究として④スター&ハレー型ポリマーの開発、および大阪大学大学院理学研究科との共同研究として⑤ロタキサン型ポリマーの開発を推進した（**図10**）。③クロスリンク型ポリマーに関しては、キャノン(株)から研究員が財団法人化学技術戦略推進機構に出向し、物質研内の集中共同研究体に派遣され共同研究を行った。

実は、ポリマーオブジェクトに関しては、なかなか共同研究相手先の企業が決まらなかった。しかし、その数年前からキャノン(株)の研究所に勤務するある若手研究者から筆者宛にいくつかのメールが届いていた（会社の許可を得ていないので内密にとお断りをいただきながら）。キャノン社内では地球環境保全の観点から、ユーザーによる印刷用紙の大量消費が森林破壊や生態破壊につながりかねない危惧が大きな課題となっていたと思われる。我々の研究グループは数多くの両親媒性分子を合成し、自己組織化を介したナノファイバー形成と分解に関する研究を行っていた。その研究者は用紙のリサイクル技術に応用できないか我々の研究をずっと興味深く情報収集しておられたようだ。その若手研究者の強い熱意と構想を契機に筆者が、当時、高分子化学部長であり精密重合プロジェクトの推進者であった故浅井道彦氏と事務局長的存在であった物質研の竹内和彦氏と共にキャノン本社を訪れ、幹部の方々を説得に奔走したことは記憶に新しい。その若手研究者の氏名は全く出さずにいたが、そのいくつかのメールが功を奏したことは間違いない。こうしてキャノン(株)とリサイクル可能な環境調和型高分子材料の創製を目指すことになった。

2.2.2 研究プロジェクト「ポリマーオブジェクト」の解決課題、研究手法、および目標

物質研の集中共同研究体において「ポリマーオブジェクト」の推進に関わった３研究チームの目標と解決課題、および研究手法について**図10**と共に、簡単に以下に紹介する。

① トポロジカルポリマー

従来の線状高分子に見られる炭素－炭素結合あるいは炭素－窒素結合回りのエネルギー障壁を無限に低くすることにより極低温エラストマー、高弾性ゴム材料など従来の重合反応では得られない革新的高分子材料の創製が期待できる。すなわち、従来の共有結合による連鎖様式を脱却して革新的な連鎖様式を確立するために分子鎖の絡み合い（化学的にはつながっていないが、物理的にはつながっている機械的結合）を高分子主鎖の連鎖様式にもつ高分子を分子設計する。従来はこのような高分子の概念が存在しなかったことから、まず、高分子量の機械的結合高分子の効率的合成法を開発することを目的として、以下の目標値を設定した。

【目標】数平均分子量が100,000以上であるカテナン型ポリマーの合成プロセスを開発する。

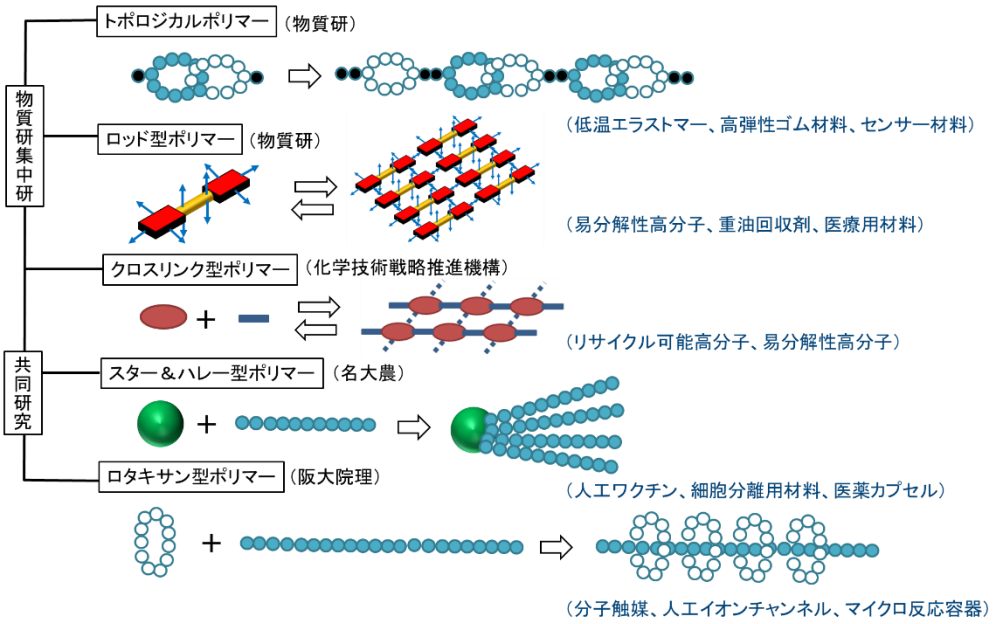


図 10　研究プロジェクト「ポリマーオブジェクト」に属する
研究チームと課題内容（想定用途を含む）

② ロッド型ポリマー

水素結合や配位結合などの弱い相互作用を効率的に連鎖様式に取り込むことにより、リサイクル型高分子や環境調和型高分子の創出が期待できる。しかも、原料として再生可能な資源である生体由来成分、溶媒として生態系に無害な水、重合反応として従来の化学反応によらない自発的な分子組織化を用いることにより、グリーンプロセスにつながる画期的な高分子合成プロセスが期待できる。生体は数nm～数百nmのサイズ領域に水素結合ネットワークで安定化された多くのコラーゲンやセルロースミクロフィビリルなどの繊維状構造体を形成している（後述する「第3. 1節」を参照）。そこで、目標設定のための材料形態として繊維状形態を想定し、下記の目標を設定した。

【目標】繊維長／直径のアスペクト比が1, 000以上である繊維状構造体、又はチューブ状の構造を有するロッド型ポリマーの合成プロセスを開発する。

③ クロスリンク型ポリマー

糖鎖成分を含む架橋性糖鎖高分子の三次元構造を外部環境あるいは各種触媒作用により自在に制御する。言い換えれば、低分子量のモノマー糖鎖成分と高分子量の糖鎖含有ポリマー間の“形成（合成）－解離（分解）”が任意に制御できれば、リサイクル可能な環境調和型高分子材料として、来るべき高度情報化社会に対応した多大な用途展開（プリンタ用合成紙、OHP用紙など）が期待できる。特に古紙を原料とした糖鎖成分を有効利用することは、自然環境破壊防止や材料リサイクルの立場からもきわめて重要である。そこで単糖またはオリゴ糖鎖の水素結合性を活用して、他の橋かけ成分との架橋形成・分解反応を構築する。

その具体的な成果として下記の目標を設定した。
【目標】糖鎖の架橋反応位置が制御されたクロスリンク型ポリマーの合成プロセスを開発する。

2.2.3 研究プロジェクト「ポリマーオブジェクト」の成果概要

我々は、1996（平成８）年度から産総研が新たに発足した2001（平成13）年度まで６年間、研究プロジェクト「ポリマーオブジェクト」に全力を傾け、鋭意推進した。代表的な研究成果は独創的であり、その新規性は数多くの関連学会やアカデミアから大きな評価を頂戴した。その概要は後述するが、特に筆者は、ロッド型ポリマーに関する研究において1997（平成９）年度工業技術院物質工学工業技術研究所所長賞（研究業績賞）、1998（平成10）年度通商産業省大臣表彰（研究業務優秀者表彰）、さらに、社団法人高分子学会（当時の会員数は約13,000人）から2001（平成13）年度高分子学会賞（科学）受賞の栄誉に浴した。特に、球状小胞体（ベシクル）を内部にカプセル化した有機マイクロチューブの作製、構造解析、物性解析に関する論文はNature誌（1996年）[4]、J. Am. Chem. Soc.誌（1997年）[5]、Langmuir誌(1998年)[6]、Angew. Chem. Int. Ed.誌（1998年）[7]などに掲載され、世界で数多くの注目を集めた。以下に各研究チーム（再委託研究を除く）の主な成果概要を記す。

①トポロジカルポリマー
(1)数平均分子量81万の機械的結合を主鎖にもつカテナン型高分子を世界に先駆けて開発した。有機EL素子、選択的イオン捕集剤などとしての用途が期待できる[8]。
(2)カテナン化を駆動力とした従来に全く例のない重合反応系（ポリカテネーション）を見いだし、超高分子量1600万のカテナン型高分子の合成に成功した。新規重合反応として波及効果は大であり、低温エラストマー、高弾性材料、低粘性高分子として有望である。

②ロッド型ポリマー（文献情報は次の第**3**章にて詳しく紹介する）
(1)グルコース系ダンベル型脂質モノマーの水中での分子組織化によりねじれ構造をもつ繊維状高分子を開発した。環境調和型、リサイクル系高分子、重油回収剤として期待できる。
(2)直径１μm～３μmの球状小胞体（ベシクル）を内部にカプセル化した有機マイクロチューブを世界で初めて作製した。医薬品、化粧品、香料などの徐放用材料、医療用材料として有望である。
(3)ナイロン２の高分子結晶構造をペプチド系ダンベル型脂質モノマーの分子組織化により構築した。高強度繊維材料の省資源・グリーン合成プロセスの実現可能性を示唆した。
(4)５個の金属を介して低分子モノマーが直鎖状に連結した金属配位型ポリマーの合成に成功した。巨大π共役系を生かした非線形光学材料、光増感剤などとして期待できる。

③クロスリンク型ポリマー
(1)カニやエビの甲羅を原料として製造されるグルコサミンを用いてダンベル型モノマー

を合成し、架橋成分との複合化により、らせん状ファイバーの構築に成功した[9, 10]。再生可能資源からリサイクル系紙材料やシート材料を創製できる可能性を示した。

３．繊維状材料のボトムアップ合成と形態制御

筆者は、ポリマーオブジェクト全体の研究代表者であったが、①トポロジカルポリマー、②ロッド型ポリマー、③クロスリンク型ポリマーの各研究チームリーダーも兼務した。その中で特に、新規性や独創性に関して高い国際的評価を受けた②の研究課題「ロッド型ポリマー」に関して、以下に学術的な観点から概要を紹介する。

3.1　生体系繊維状材料の特徴

天然高分子を主成分とする生体材料は生体や環境に対する負荷がほとんどなく、究極の有機／無機複合材料である。特に、原子、分子を構築単位として階層的な組織化構造を形成しているのが大きな特徴である。例えば、天然の繊維状構造体の特性を探るためにサイズや形態を比較することは重要である。数 nm～数百 nm のサイズ領域にコラーゲン繊維（64 nm 径）、細菌鞭毛（15 nm 径）、アクチン繊維（７nm 径）、などのらせん状繊維構造体が数多く存在する（**図 11**）。これら天然の繊維状構造体は、非常に多数のアミノ酸から成るポリペプチドやタンパク質分子が水素結合や疎水性相互作用などの非共有結合的な分子間力によって高次に組織化した分子集積材料といえる。

我々は、生体材料の階層的組織化と新構造高分子の一つの特徴である非共有結合的合成プロセスの両者の特徴を併せ持つ有機系新材料の創製を目指した。その中で我々が特に注目した点が、生体材料が三次元的に発達した多数の水素結合ネットワークによって安定化した高次構造を形成していることである。そこで、自己組織化能を有する両親媒性化合物（界面活性剤と同義と考えてよい）の親水部として、多重多点で水素結合形成が可能な構造単位を用い、しかも、２つの親水部が１本の疎水部で連結されたダンベル型の脂質モノマー群を設計し、合成した。それらを分子構築単位に用いて生体溶媒である水中での自発的な分子組織化挙動を検討した。その結果、従来知られていなかった繊維状やチューブ状の高アスペクト比をもつ結晶性の分子集合体繊維が得られることを新たに見出した[11–13]。　そこで、多重多点の水素結合ネットワークの導入が従来の分子集合体に対していかなる特殊効果を及ぼすかを調べた（第 **3.2** 節）。その後、ダンベル型脂質の分子設計（第 **3.3** 節）、それから得られる具体的な繊維状分子集合体の構造特性について概説する（第 **3.4**～**3.8** 節）

3.2　一次元分子集合体に及ぼす水素結合ネットワークの効果

一般に界面活性剤として知られる両親媒性化合物を水中に分散させると、分子中に存在する疎水部間の疎水性相互作用は分子間会合を誘導し、自己集合構造を安定化させる[14, 15]。一方、分子集合体の表面にある親水部近傍での水和斥力や立体反発はより大きな

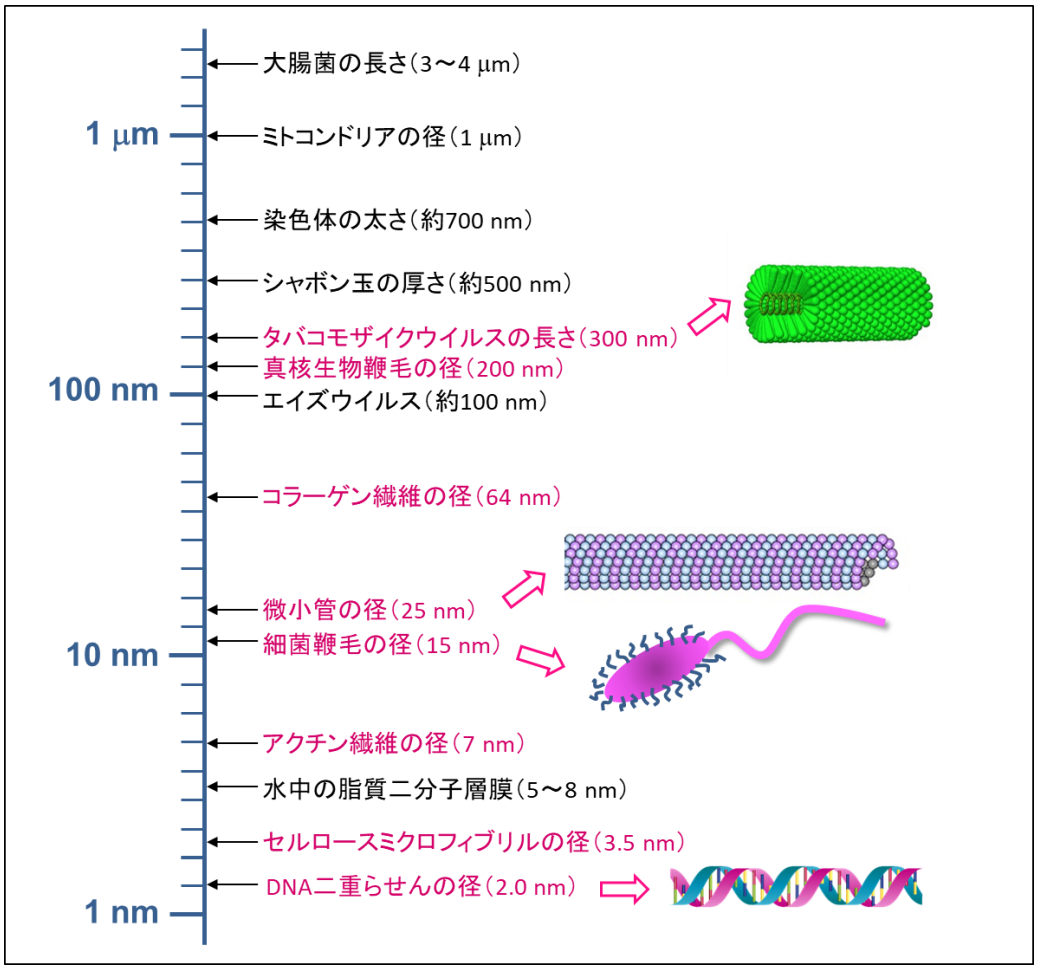


図 11　生体系繊維状材料のサイズ比較（赤字：生体系の繊維状構造体、黒字：比較としての生物構造）

三次元結晶への成長を阻害する。その結果、分子集合の規則性に応じて、球状ミセル、ひも状ミセル、球状の二分子膜構造（ベシクルと呼ばれる）、シート状二分子膜構造といった有限のサイズ次元をもつ分子組織体が出現する。これら組織体表面の親水性頭部の配列やパッキングは“流動的”といえる（**図 12a**）。

しかし、両親媒性分子中の特に親水部に水素結合形成が可能な官能基を導入すると、その親水部近傍の表面が“固体的”である分子組織体が形成することがわかってきた（**図 12b**）。これは、親水性頭部付近で分子同士が水素結合や三次元的な広がりをもつ水素結合ネットワークを形成し、水和を抑えるためと考えられる。1980 年代、西ドイツ・ベルリン自由大学の Jürgen-Heinrich Fuhrhop 教授は当該分野での先駆者の一人であった。多様な分子設計に基づく Fuhrhop 研究グループの系統的な研究から抜粋した固体的な表面をもつ分子組織体の例を**図 12c** に示す[16]。彼は、ミセルを形成する両親媒性分子の親水性頭部に例えばアミド基などを導入し、集合体表面を固体的にすればディスク状ミセル（**D**）が組織化し、これ

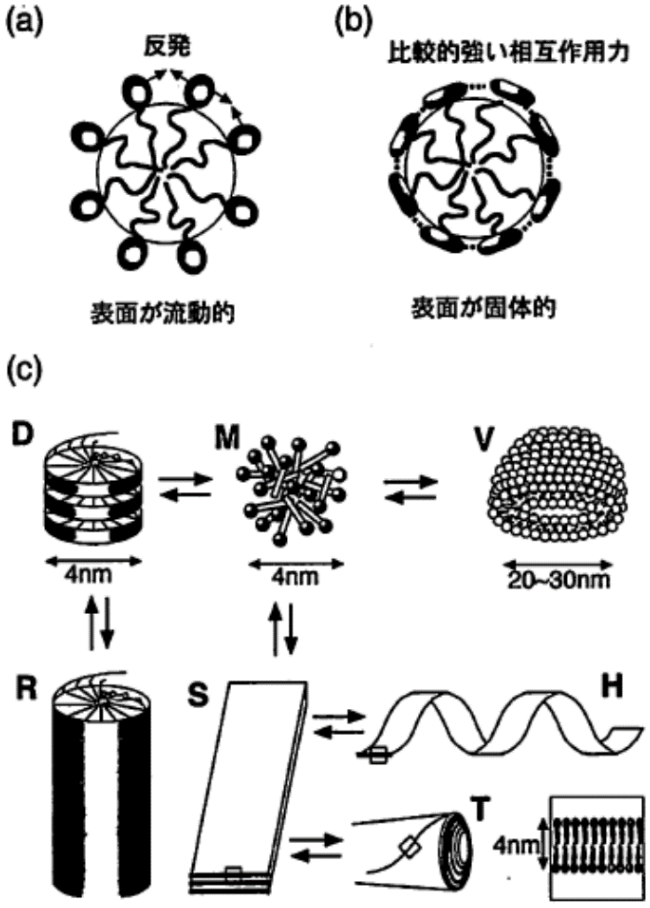


図 12　(a) 流動的な表面をもつミセル状ロッドの断面図
(b) 固体的な表面をもつミセル状ロッドの断面図
(c) 2000 年までに得られていた各種の分子集合体模式図

は棒状集合体（**R**）に変化することを見出した。さらに、ミセル（**M**）やベシクル（**V**）を構成する両親媒性分子の親水性頭部同士が強い相互作用をもつことで二分子膜シート（**S**）に変化する。それがキラルな分子パッキングによって大きな曲率をもつことでヘリカルリボン（**H**）やチューブ状形態（**T**）が出現することも見出した。

3.3　ロッドポリマーへの挑戦（繊高研からベルリン自由大学へ留学）

筆者は国家公務員採用 I 種試験合格者の枠で 1977（昭和 52）年 4 月、横浜駅にほど近い沢渡地区にあった工業技術院繊維高分子材料研究所（以下、繊高研と略す）に入所した。高分子科学の COE と称されていた京都大学大学院工学研究科高分子化学修士課程を修了しただけの若輩者であった。繊高研は研究員のほとんどが東京工業大学閥のような雰囲気であった。しかも、当時の繊高研においては京都大学出身者が鈴木三男所長と **2.2.1** で紹介した

故浅井道彦氏の２名のみであった。筆者はそのため、関西出身で物珍しさもあったのか周囲から可愛がられた。しかし、分子量分布をもつ混合物であることを特徴とする高分子には正直、興味がわかなかった。一方、何か繊維のような一次元ナノ構造に関する新しい高分子概念の提起ができないか考えていた。そんな折、分子組織化によるロッドポリマーの創製に関する研究企画提案書をダメ元でドイツにある著名な Alexander von Humboldt 財団に提出した。幸いにも、ピアレビューを経て博士研究員としての地位を獲得することができた。企画書には希望派遣先として、ドイツのベルリン市（正確には西ベルリン）にあるベルリン自由大学有機化学研究所の Fuhrhop 研究室の名前を書いた。Fuhrhop 教授は私が高分子関連の研究者であることに興味をいだき思いの外、受け入れを歓迎してくれた。繊高研がつくば移転して 11 年後の 1990（平成２）年２月から約 1 年半、Fuhrhop 研究室の歴史の中で最初の日本人ポスドクとして西ベルリンに滞在する機会に恵まれた。

Fuhrhop 教授は糖鎖の多種多様な立体異性体を親水性頭部にもつ自己集合性分子を合成し、水中で形成する分子集合体の形態と分子の立体化学との相関を系統的に調べていた。その結果、らせん状だけでなく、葉巻状、ひも状の一次元ナノ構造体を得ることに成功していた[17]。糖鎖のサブナノメートルスケールの分子構造が分子集積後のナノからマイクロメートルスケールの形態制御の鍵を握っていたのである。筆者は*N*–オクチルグルコナミド分子が水中で自己集合して形成する二分子サイズ（約４ nm）の直径をもつひも状構造体とその中の分子パッキングに高い関心をもっていた。分子がらせん階段を形成するように配列し、しかもその直径がシングルナノメートルサイズなのである。生体膜は二分子相当の厚みをもち、有機物から構成される最も薄い膜である。上に記したひも状構造体は有機物がつくる最も細い三次元構造体とみなす事ができると考えると益々興味が増した。しかし、このナノ繊維状集合体も寿命は数週間から数ヶ月であるという問題があった。

筆者に与えられた研究テーマは、三次元的に集合した分子組織体を高分子合成の重合鋳型として利用し、分子間に共有結合を形成させるというアイデア（三次元重合）であった（**図 13**）。分子が集合しただけの繊維とは異なり、分子同士を共有結合で連鎖できるので形態が非常に安定なひも状ナノ構造体としてロッドポリマーを与える。そこで例えば、**図 13** の中に示した重合性糖脂質分子を設計し、合成することになった。しかし、留学期間中はこの分子の合成に手間取り、満足がいく成果はほとんど得られなかった。帰国してから再挑戦し、合成した分子を用いて、種々の溶媒条件を検討した結果、水／ジメチルスルホキシド中、またはクロロホルム中でらせん様のナノ構造体を形成することを確認できた。そこで、ラジカル重合開始剤を用いてモノマー分子の重合反応を行った。重合反応生成物の電子顕微鏡観察では重合前と重合後において形態の顕著な変化は認められなかった。動的粘性率の測定結果は皮肉にも有効な重合反応が起こっていないことを示した。糖鎖の先端についた 2,2-ジメチル-3-ブテノイル基がスペーサ長を長くし、それだけビニル基が重合可能な配置をとれなかったためと推定できた。そこで、三次元重合の概念から少し外れるが、“ひも状集合体の円周部にある親水部を最初から一本の疎水部で橋かけすれば、同様なひも状構造体がで

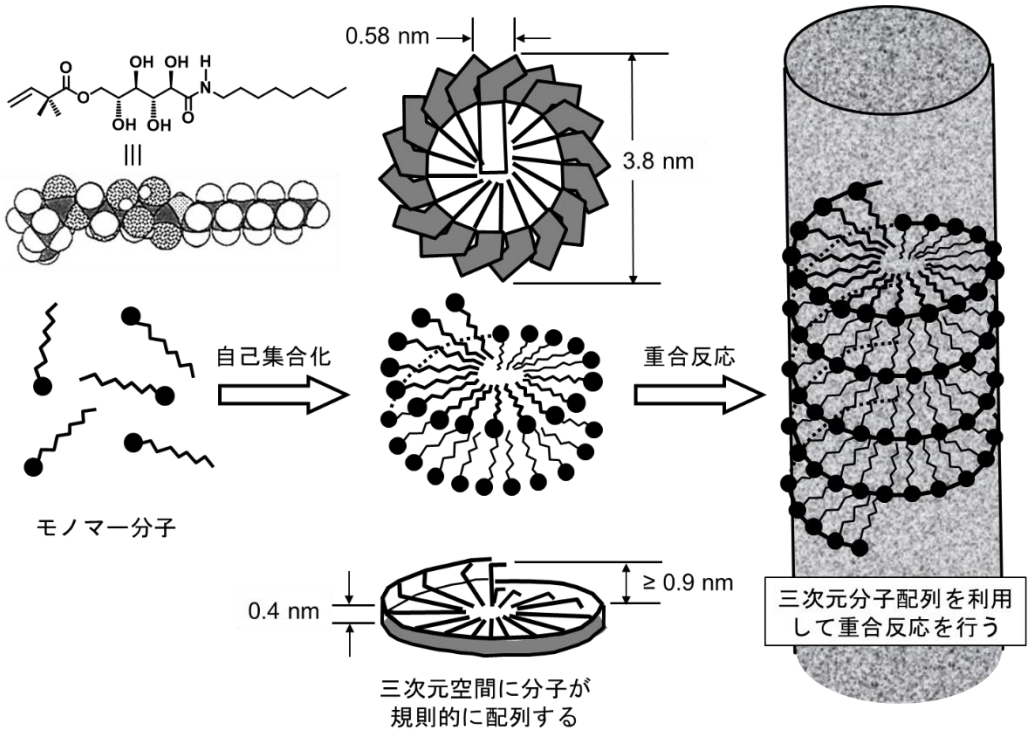


図 13　三次元重合反応の模式図（右図において、らせん状に走る黒い曲線が共有結合で繋がった高分子鎖に相当する）

きるのでは”という新たな発想から第 **3.4**～**3.8** 節に述べるダンベル型の合成糖脂質モノマーを分子設計してロッドポリマーの創製に再挑戦することになった。

3.4　ダンベル型脂質モノマーの分子設計（繊高研に戻って）

電気陰性度が高い２つの原子Ｘ、Ｙを水素原子Ｈが連結させた時に生ずるのが水素結合（Ｘ―Ｈ…Ｙ）である。その性質は静電的なものである。一方、共有結合は明確な結合距離、結合エネルギー、方向性を有するのに対し、水素結合の結合エネルギーは共有結合のそれと比較して 20～30 倍弱い。一方、水素結合を 0.01 nm 伸ばすのに必要なエネルギーは共有結合に対する場合と比較して約 30 倍小さい。すなわち、水素結合は伸びやすく、曲がりやすい性質（方向性）を持っている。また、水素結合の特性は結合周辺の官能基や元素の種類などすべての環境に大きく依存する（グループ性と相補性）。さらに、水素結合は連続したネットワーク構造を形成することが可能であり、その場合、単独の水素結合エネルギーの和より大きくなる（協同性）という特性がある。

筆者はドイツから繊高研に戻って研究室の仲間とともに、両親媒性分子の両端に生体材料の構築単位となっている糖残基、ペプチド残基、核酸塩基などを導入することで、弱い方向性のある水素結合を分子両端で多重（10 点以上）に、かつ協同的に形成させることを目

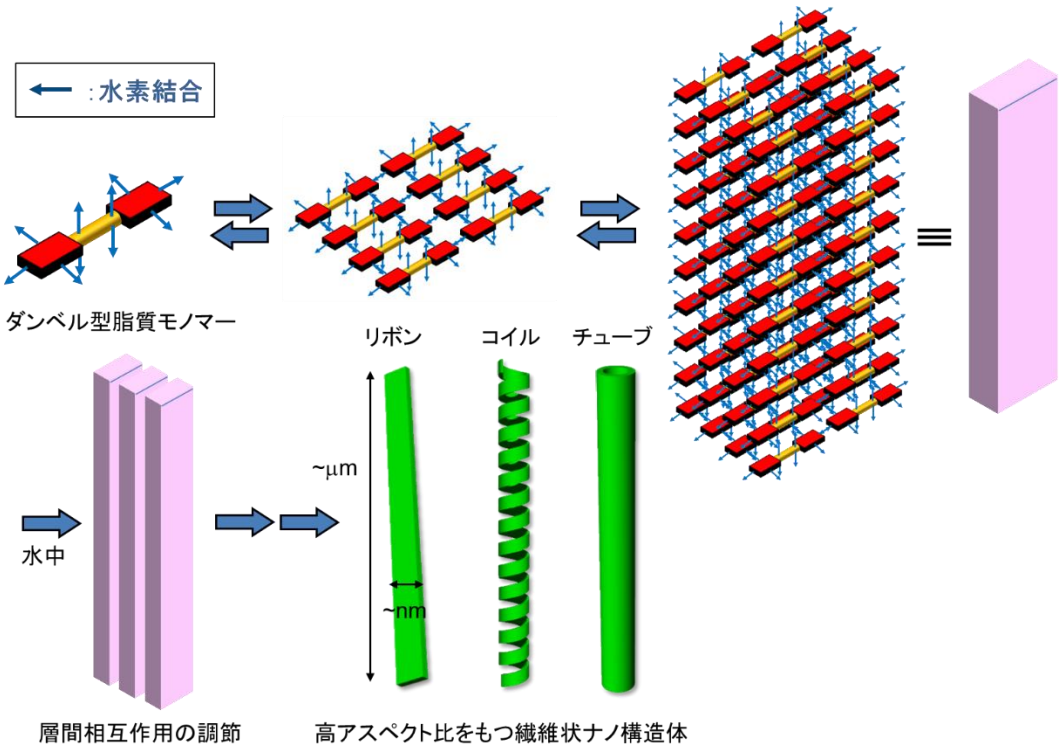
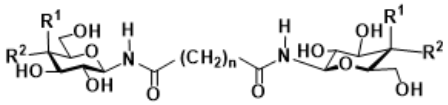


図 14　ダンベル型脂質モノマーの考えられる分子組織化メカニズム

指した。2 つの親水部を連結するスペーサ部としては疎水性の *n*-アルキレン鎖を採用し、その両端に水素結合部位を導入した。さらに、親水部とスペーサ部との間の連結部位としてアミド基を使用し、直鎖状の水素結合鎖を親水部残基の水素結合とは異なった方向で形成させることを期待した。すなわち、この合成、分子設計戦略により多重の単分子膜構造が一次元シート状に発達することで線状やリボン状の構造体に成長し、高アスペクト比に特徴づけられる分子組織体が形成することを期待した（**図 14**）。もし、この単分子膜間の層間相互作用の強さを自在に制御できれば、三次元的な結晶成長を阻害し、シート状リボン構造に、単分子膜が分子の光学活性によりねじれを有していればコイル状リボン構造、さらに、ねじれればチューブ状構造体が形成する。こうしてナノメートルスケール（数 nm～数百 nm）の膜厚と幅や径サイズに特徴があり、かつ高アスペクト比を有する高軸比ナノ構造体が簡単な分子構造を有する合成脂質から自発的に得られることがわかった。ダンベル型の脂質は高温、または強アルカリや強酸性条件下でも生存できる好熱性細菌や古細菌などの細胞膜成分として含まれる。そのため、（1）多形現象がない、（2）有機系としては最も薄い単分子膜が形成できる、（3）２つの親水部を非対称化することで球状ベシクルを容易に形成できる、（4）膜融合が起こりにくい、などの特徴を持っている[18]。こうして、両親媒性分子をダンベル型に分子設計することで膜構造自体の安定化効果も期待できた。

3.5　ダンベル型糖脂質モノマーからキラルナノファイバーの作製

繊高研内で度々、筆者と分子組織化に関して挑戦や夢を語り合う若手研究者がいた。入所して間もない増田光俊氏（現在、産総研機能化学研究部門副部門長）である。物質研になって翌年の 1994（平成６）年に増田氏を誘い有機材料部有機機能解析研究室を立ち上げた。増田氏は得意とする有機合成技術で分子の両端に D-グルコース残基を導入したダンベル型糖脂質 **1(n)**（n = 6, 9, 10, 11, 12, 13, 14, and 18）を合成した。その後、分子機能や構造に関する精密解析技術を駆使して合成糖脂質の分子組織化に関して多くの興味ある結果を見出すことになる。例えば、**1(n)**は水中で分子組織化をして、柔軟性のある超分子ナノファイバーあるいは無定形の結晶性構造体を与えることがわかった[19]。注目すべき結果は、その組織化形態が疎水性スペーサであるアルキレン鎖の炭素数および偶奇数に強く依存することであった（**図 15**）。従来から、鏡像体関係にある光学活性な両親媒性分子がやはり鏡像体関係にあるらせん状分子組織体を与え、それらのラセミ混合物が単なる平板状組織体を与えることは既知であった。今回の結果は従来とは異なり、らせん状／非らせん状組織体が連結スペーサである *n*-アルキレン鎖の炭素偶奇数に応じて初めて制御された例を示したのである。



1(n): R^1 = H, R^2 = OH (n = 6, 9, 10, 11, 12, 13, 14, and 18)
2(n): R^1 = OH, R^2 = H (n = 10, 11, and 12)

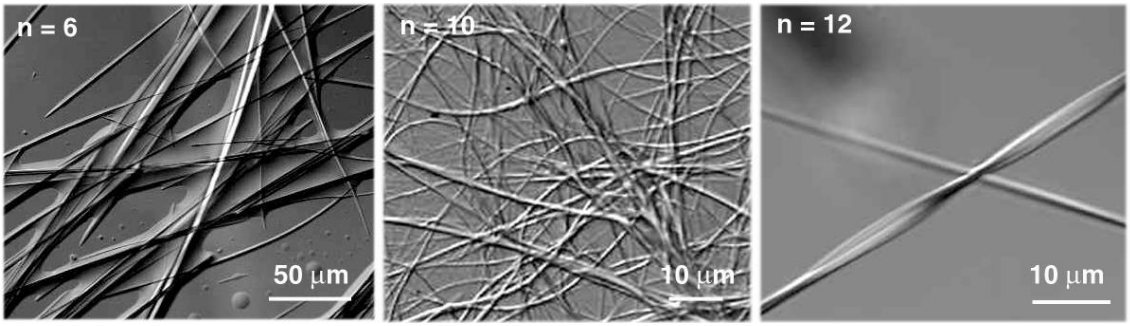


図 15　1(n)（n = 6, 10, and 12）が分子組織化して形成した
ナノファイバーの共焦点レーザー顕微鏡写真

次に、得られた分子組織体の粉末 X 線回折測定により広角領域における特性回折ピークを解析した。また、赤外吸収スペクトルのメチレンはさみ振動 $\delta(CH_2)$ や横揺れ振動 $\gamma(CH_2)$ の特性ピークの解析も行った。その結果、偶数の炭素数を持つアルキレン鎖の副格子が斜方晶系垂直型（$O_\perp$）または単斜晶系平行型（$M_{//}$）の分子パッキングをとっているのに対し、奇数炭素鎖を持つアルキレン鎖は三斜晶系（$T_{//}$）の分子パッキングであることが示唆された。さらに、種々の固体構造分析からナノファイバー内のアミド基の配列、アミド基間水素結合

の強さ、単分子膜の長周期間隔などが顕著な偶奇効果を示すことがわかった[19, 20]。

これまでに、単糖一本鎖型糖脂質において疎水部のアルキル基炭素数が５以上の脂質の単結晶構造は数例しか知られていない。かつ、その全てにおいて疎水部アルキル鎖が互いに挿入し合った指組み（interdigitated）構造をとった head-to-head 型の不完全二分子膜構造を形成する。我々は、ナノファイバーを与えなかった奇数炭素数のスペーサ部をもつ **1(11)** の単結晶作製に成功し、X 線構造解析を行った。その結果、**1(11)** は単分子膜がプリーツ状の分子パッキングを行いながら層状構造を形成し、層内ではアミド基とグルコース残基の２位水酸基が関与した一次元的な水素結合連鎖、層間にはそれと直行する面内において残りの糖鎖水酸基が関与した二次元水素結合ネットワークを形成していることを見出した[21]。興味あることに、連結アルキレン鎖は最密充填を行うために、層面法線に対して約 50° 傾いていた。これに対し、D-ガラクトース残基を分子両端にもつダンベル型糖脂質 **2(n)**（n = 10, 11, and 12）は単分子膜が平行型をとる層状構造をとっていた[22]。以上から、分子組織化形態に対する偶奇効果は、分子がナノファイバー中で形成する層状構造配列の違い（プリーツ型か平行型）に起因して界面で糖鎖間水素結合がキラル／非キラル性をとるためと推察した。**図 16** に **1(12)**が形成したナノファイバー中の最も確からしい三次元分子配列を示す。厚さ約 3 nm の単分子膜リボンが幅約 35 nm の右巻きらせんを形成し、それらがさら

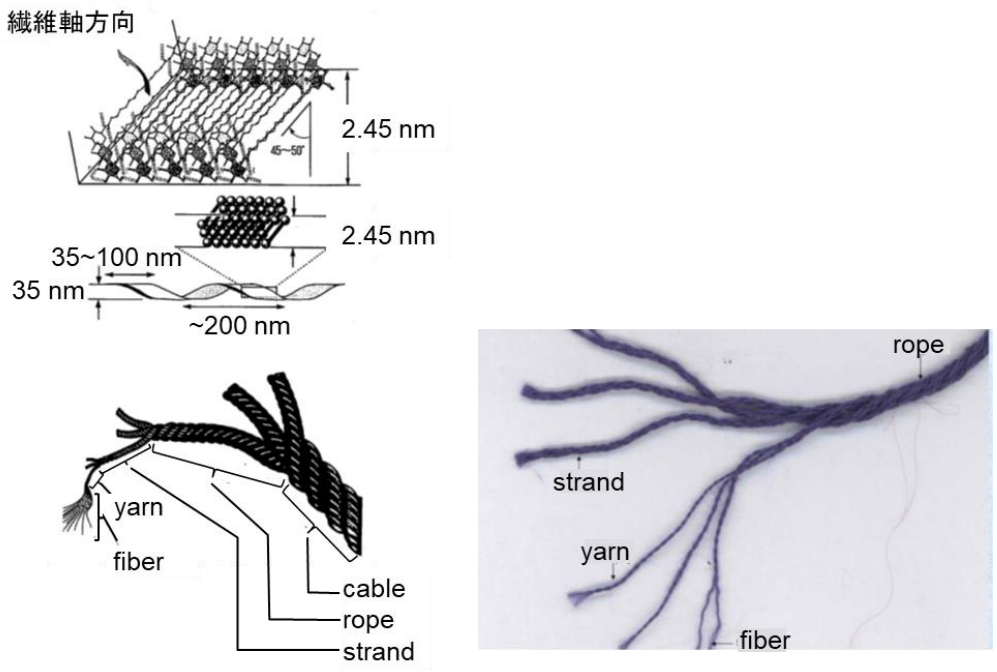


図 16　（左上）1(12)が形成するらせん状繊維のナノファイバー基本単位中の三次元分子配列と（下）参考としての高次繊維状組織体（模式図と実物写真）

この図において、透過型電子顕微鏡で観察できる基本繊維がファイバーに相当し、光学顕微鏡で観察できる繊維状構造材料がケーブルに相当する。

（出典：http://cms.gcg11.ac.in/attachments/article/87/CLASSIFICATION%20OF%20YARN.pdf）

に高次の繊維状組織体に集積した結果、ナノファイバーが形成する階層性を透過型電子顕微鏡により直接、観察できた[19]。

3.6　重合性ダンベル型糖脂質モノマーから分子導線の作製

図 17 に 1998（平成 10）～2000（平成 12）年に発表された、当時としては最長の長さをもつ巨大共役π電子系分子として、フェニルエチニレンーチオフェンエチニレン 23 量体、チオフェン 48 量体、およびポルフィリン 128 量体の分子構造を示す。精密な有機合成技術を駆使して合成されたサブナノメートルスケールの線幅をもつ分子導線である[23–25]。しかし、これら分子導線の作製に関する挑戦は、経験豊かな非常に限られた有機合成研究室でないと達成することは不可能であった。我々は、ダンベル型脂質の分子短軸方向の一次元組織化と得られた分子組織体をナノ鋳型とした重合反応によってπ共役鎖が一次元状に並んだ高分子一本鎖を合成することを目指した。

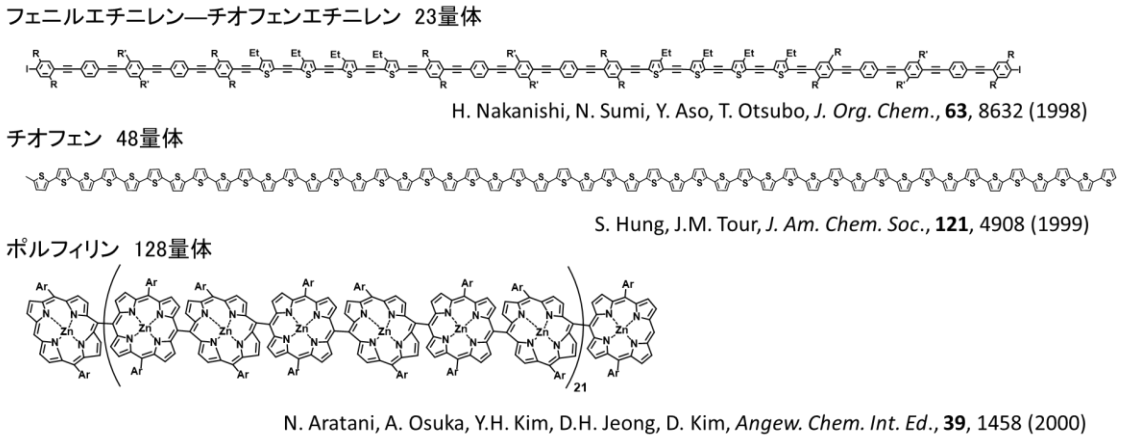
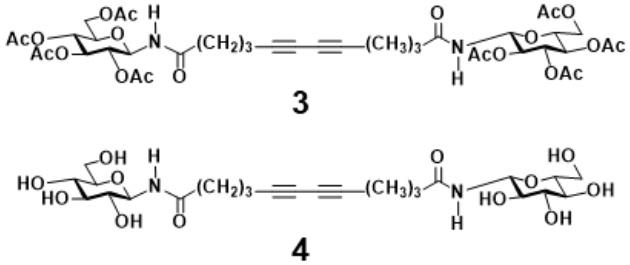


図 17　分子導線としてのフェニルエチニレン—チオフェンエチニレン 23 量体、チオフェン 48 量体、およびポルフィリン 128 量体の分子構造

我々は、ダンベル型糖脂質の疎水性スペーサ部のアルキレン鎖の中央に重合性のあるジアセチレン基を導入し、かつ親水部としては、すでに我々が多くの知見を有している D-グルコース残基を用いて新規化合物となる重合性ダンベル型糖脂質 **3** を合成した。この課題においても増田氏の貢献は多大であった。新規モノマー分子 **3** を酢酸エチル／*n*-ヘキサン混



3

4

合溶媒中に溶解させ、その後、冷却することで有機ゲルが形成することを見出した。透過型電子顕微鏡を用いた精密観察から、この有機ゲルは繊維幅が 6 nm～20 nm のナノファイバーから構成されていることがわかった（**図 18a**）。赤外線吸収スペクトル分析から、このナノファイバー中で分子は両端のアミド基の一次元的な水素結合形成によって、分子の短軸方向に梯子状にパッキングしていることがわかった[26]。

次に、この有機ゲルの希薄溶液にγ線または紫外線（254 nm）を照射すると、ナノファイバーはその形態やサイズ次元を維持したまま分子レベルで重合反応が進行することがわかった。また、紫外線吸収スペクトルの長波長シフトから一次元的にπ共役系が発達した高分子鎖であることを示唆した。さらなる確証を得るために、ダンベル型糖脂質モノマー分子 **3** が分子組織体を形成できないで単分散状態で存在するクロロホルム溶液からキャストして薄膜を得た。先と同様に紫外線処理を行った結果、重合反応が全く観察されなかった。以上の結果から、一次元状の分子組織化構造を重合鋳型として共有結合から構成されるポリジアセチレンを主鎖にもつナノファイバーが形成することを確認した[26]。

重合反応後のナノファイバーを透過型電子顕微鏡により詳細観察した結果、単一分子の

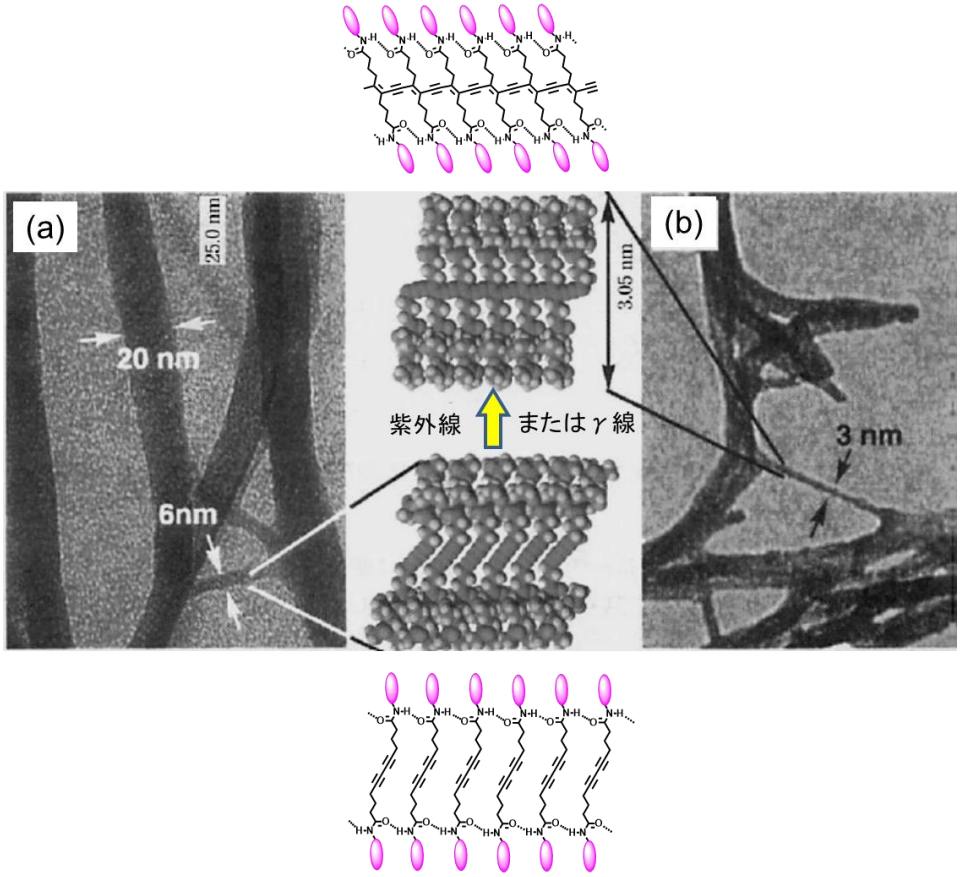
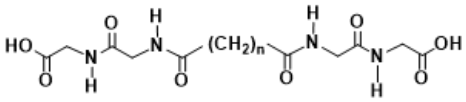


図 18　(a) 重合性ダンベル型糖脂質 3 が分子組織化して形成した有機ゲル中のナノファイバー（重合前）および(b)紫外線照射（重合後）の透過型電子顕微鏡写真

長軸方向に一致する分子長に該当する幅約 3 nm のナノファイバーが観察できた(**図 18b**)。この結果は、ポリジアセチレン高分子の一本鎖（約 13 量体）が形成し、それを直接可視化できたことを意味する。また特筆すべきことは、この高分子鎖は中心部にπ共役系の導電性部位を含み、外郭部は絶縁層であるアセチル基で保護された単糖によって被覆された導電性分子ワイヤーを提供できる点である。一方、モノマー分子 **3** のグルコース保護基であるアセチル基を脱保護したダンベル型重合性糖脂質 **4** は水／THF 中において有機溶媒系と同様なハイドロゲルを形成することがわかった。このハイドロゲルは有機ゲルの場合とは異なり幅 50　nm 以上のリボン状分子組織体が構成要素であった。しかし、紫外線照射による重合反応で得られた高分子量体の数平均重合度は約 64 量体であった。この結果は分子配列の規則性を反映して有機溶媒系に比較して高重合度を与える結果となった[27]。以上の代表的成果は総合化学分野でトップジャーナルの一つであるアメリカ化学会の高分子会誌（Macromolecules）に掲載された。

3.7　ダンベル型ペプチド脂質モノマーからマイクロチューブの作製

次にダンベル型脂質モノマーの分子設計において、糖鎖と同様に多重水素結合性をもつオリゴペプチド鎖をダンベル型脂質モノマーの親水部に導入した。担当したのは 1995（平成 7）年に物質研に入所して仲間に加わった小木曽真樹氏（現在、触媒化学融合研究センター）であった。研究運が強かった小木曽氏は努力を重ね、この後、大発見とも言える研究成果をあげる。例えば、一番小さなアミノ酸であるグリシン２量体を分子両端にもつジカルボ



5(n): n = 6, 8, 9, 10, 11, 12, and 14

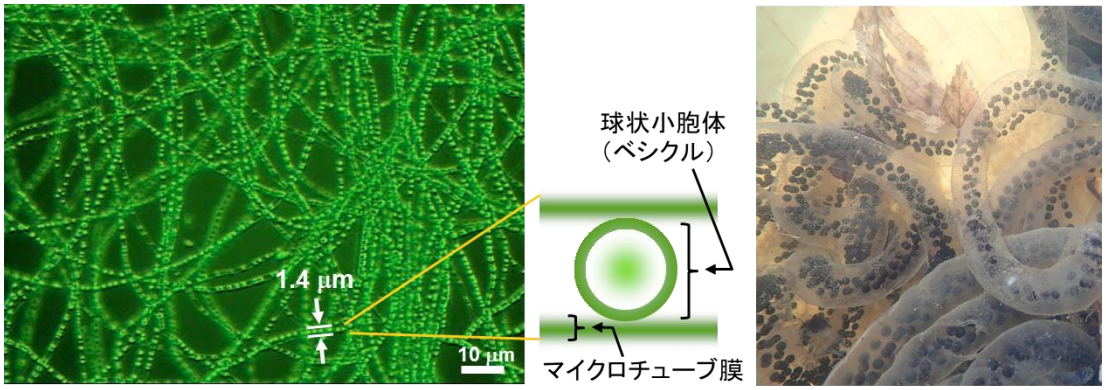


図 19　5(10)が分子組織化によって形成した（左）マイクロチューブ（水中、25℃）の暗視野光学顕微鏡写真と（右）参考としてのカエルの卵の光学顕微鏡写真

（出典：https://blog.canpan.info/mo-ri-blog/img/P3024582.JPG）

ン酸型のダンベル型ペプチド脂質 **5(n)**（n = 6, 8, 9, 10, 11, 12, and 14）のナトリウム塩が水中で、内部に多数の球状小胞体（ベシクル）をカプセル化した外径が 1 μm～3 μm、長さが数百μm の両端が閉じたチューブ状構造を与えることを見出した（**図 19**）[4]。これは画期的とも言える成果となり、Nature 誌に掲載された。筆者は採択の報を海外出張中の韓国ソウルで増田氏から FAX で受取り、歓喜に酔いしれた記憶がある。もちろん何百枚もの顕微鏡写真がすべて、どう見てもカエルの卵とそっくりな形態であることを示していた。そこで Nature 誌への論文投稿時は“カエルの卵様”の分子集合という意味で、“Frogspawn-like Molecular Self-assembly”とタイトルをつけた記憶がある。最終的には Nature 編集者によって科学的な用語から成る、“Vesicle assembly in microtubes”となった。

ごく限られた合成両親媒性分子が内径数百 nm のナノチューブ構造を与えることは電子顕微鏡の写真内でのみ知られていた。しかし、今回の球状分子集合体であるベシクルを内部にカプセル化して分子組織化し、メゾスコピックサイズの有機マイクロチューブを形成することは世界初の例であった。驚いたことに、弱い分子間力から形成される分子集合体であるにも関わらず、この有機マイクロチューブは水中での沸騰処理や超音波照射処理に対しても形態変化を起こさず、化学的にも物理的にも優れた形態安定性を示すことがわかった。

石鹸はアニオン性界面活性剤であり、長い炭素鎖を疎水部にもつ長鎖脂肪酸として知られている。水中における長鎖脂肪酸の物理的性質はカルボン酸のイオン化度（α）に強く依存する。例えば、カルボン酸が完全にイオン化した長鎖脂肪酸（これが石鹸分子）（α = 1.0）は水中で濃度や外部条件に応じて分子が規則性なしに球状に集合したミセル、あるいは液晶、まれに結晶を形成する。一方、全くイオン化していない長鎖脂肪酸（α = 0）は油滴または結晶を形成する。しかし、イオン化度がその中間値（0 ＜α ＜ 1.0）をとる時の組織化挙動に関しては複雑であり不明なことが多い。今回使用したダンベル型ペプチド脂質 **5(n)** について水溶液中での pH とイオン化度（α）との相関関係を求めた。その結果、**5(6)**では、α = 0.8～0.9 の条件でマイクロチューブ形成が起こり、さらにプロトン化が進行（α ＜ 0.7）すると結晶化が起こる[6]。こうして、最初溶解していた末端カルボン酸アニオン種が徐々に水中に溶解した空気中の二酸化炭素によってプロトン化されていくことが推定できた。最終的には、末端カルボン酸の酸―アニオン型の単分子膜層内での分子間水素結合とグリシン残基間の分子間水素結合によって有機マイクロチューブの特異的な形態が安定化されていると考えた。

次に、有機マイクロチューブの表面を光学顕微鏡で詳細に観察した。その結果、ごく微小の針状結晶がチューブ外壁から外側に伸長していることを見つけた。これは、水中でのプロトン化がさらに進行し、末端カルボン酸の酸―酸型の一般に知られている分子間水素結合が層間で形成されたことに起因すると考えた。一方、マイクロチューブ内部にカプセル化された球状ベシクルはチューブ内壁を構成する単分子膜層状構造の内層部の構造欠陥をトリガーとしてエネルギー的により有利で安定な球状形態を形成したと考えた。

我々は、さらに、高分解能原子間力顕微鏡（AFM）を駆使して有機マイクロチューブの

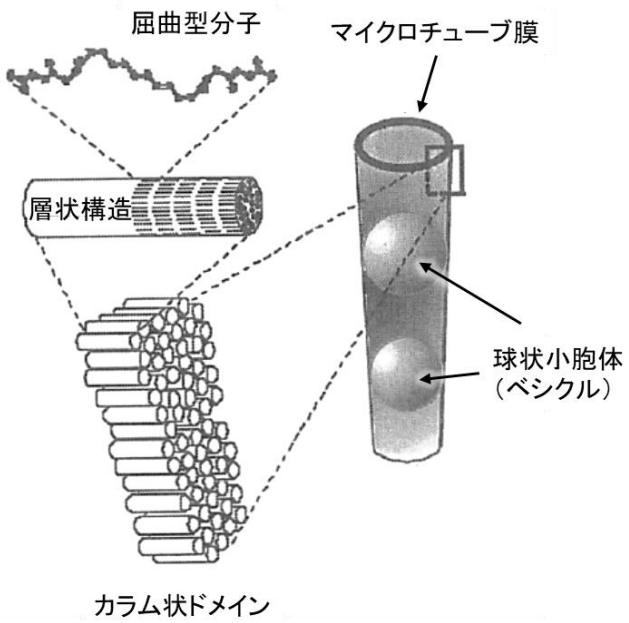
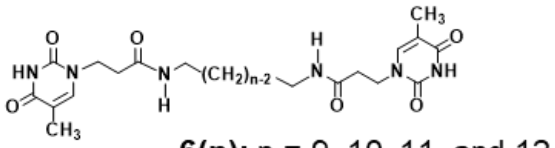


図 20　マイクロチューブ構造の階層的組織化

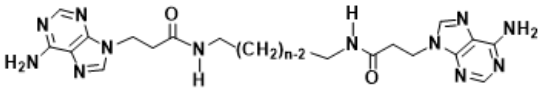
膜厚を評価することに成功した[7]。その結果、マイクロチューブ構造を形成する膜厚はダンベル型ペプチド脂質の 30～40 層分に相当する約 100　nm であった。しかも分子末端のオリゴグリシン頭部はマイクロチューブ膜表面に対して直行して配列し、歪んだヘキサゴナル型分子パッキングをしていることがわかった。この結果は、ポリグリシン II 型構造(オリゴグリシン分子が最近接する周囲の６分子のアミド基間で分子間水素結合を形成する)[5, 28]と呼ばれる特異的水素結合ネットワークがマイクロチューブ構造の安定化にとって重要な役割を果たしていることを示唆した。すなわち、一般によく知られるβ-シート型のアミド水素結合様式をとる、例えば、L-バリン二量体を親水性頭部にもつダンベル型ペプチド脂質ではナノファイバー形成のみが起こり、全くマイクロチューブ形成が起こらなかったことからも支持できる。さらに原子間力顕微鏡などの評価解析からマイクロチューブ構造形成において、サイズ次元の小さい方から屈曲型分子→層状構造→カラム状ドメイン構造→マイクロチューブ膜の順で階層的な組織化が起こっていることが明らかとなった（**図 20**）[7]。この高次階層化はダンベル型糖脂質モノマーのナノファイバー形成と同様である。

3.8　ダンベル型核酸塩基脂質モノマーから二重らせんロープの作製

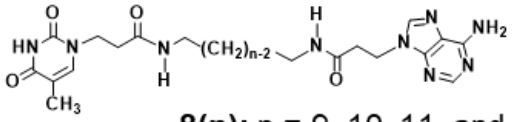
DNA が形成する二重らせん構造の安定化に寄与しているのは核酸塩基間に働く相補的水素結合である。同様に、相補的な水素結合形成に由来する分子認識相互作用を駆動力として人工的に超分子液晶や分子組織体を構築できる。我々は、ダンベル型脂質の分子両端に核酸塩基を親水部として導入することを考えた。担当したのは物質研テクニカルスタッフで



6(n): n = 9, 10, 11, and 12



7(n): n = 9, 10, 11, and 12



8(n): n = 9, 10, 11, and 12

あった岩浦里愛氏（現在、国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構）であった。九州大学工学研究科の修士修了であり、合成や分析経験も豊かで後に筑波大学大学院博士課程（指導教官は筆者）に進学し、博士号を取得した研究者である。核酸塩基として相補的水素結合形成のペアであるチミン（T）とアデニン(A)残基を選択し、分子両端にチミンとチミンを導入したダンベル型核酸塩基脂質モノマー**6(n)**（n = 9, 10, 11, and 12)、アデニンとアデニンを導入した **7(n)**（n = 9, 10, 11, and 12)、チミンとアデニンを導入した **8(n)**（n = 9, 10, 11, and 12)を合成した。そして、チミン･･･チミン、アデニン･･･アデニン、チミン･･･アデニン核酸塩基相互作用を利用したナノファイバー形成の可能性を検討した。すなわち、分子間に作用する核酸塩基相互作用の強さは T･･･T＜T･･･A＜A･･･A の順に大きくなることを非静電的に変化させることで分子組織化形態の制御が可能であるかに注目した。

アデニン残基を分子両端にもつ **7(10)**が水／エタノール（9/1、容積比）の混合溶媒中で分子組織化（ホモ集合）して与える構造が微結晶固体であった。一方、チミン残基を分子両端にもつ **6(10)**は幅が約 2 μm、長さが数百μm の二重らせんロープ構造を与えることを見出した（**図 21a** と**図 21b**）[29]。透過型電子顕微鏡観察によると、この二重らせんロープは直径が 10 nm～15 nm のナノファイバー単位がさらに高次に組織化して直径が 0.2 μm～1 μm の繊維束を形成し､その二本が同方向にねじれて集積化していることを示した。しかし、**6(10)**と **7(10)**の 1:1 混合物の分子組織化（ヘテロ集合）は幅が 10 nm～20 nm のナノファイバーを与えるのみであった。

以上の結果は、二重らせんロープ構造がチミン残基の相補的成分であるアデニン残基の共存下で阻止されたことを意味した。^{1}H-核磁気共鳴装置を用いて二重らせんロープ構造の成分分析を詳細に行った。その結果、チミン残基を分子両端にもつ **6(10)**はホモ集合中に自然光によって一部のチミン残基部分が光二量化反応を起こし、ごく少量のエナンチオメリ

図 21　(a) ダンベル型核酸塩基脂質 6(10)が形成した二重らせんロープの位相差顕微鏡写真と(b)透過型電子顕微鏡写真、(右) 参考としての出雲大社の大しめ縄

（出典：出雲大社―御朱印　jinja-tera-gosyuin-meguri.com/category/出雲大社―大しめ縄―起源）

ックな光反応物が生成している事実が判明した。その結果、これら少量物がトリガーとなってキラルな二重らせんロープ構造を誘起したことを示唆した。しかしながら、アデニン成分が存在すると、分子両端でチミンとアデニン残基の相補的水素結合形成によりチミン残基が光二量化にとって不都合な配置や配向をとり、その結果、トリガーと成る光反応物の生成が起こらなかったと考えられる。分子両端がチミン残基とアデニン残基をもつ非対称型の分子 **8(12)**はホモ集合によりナノファイバーを形成することがわかった。ホモ集合およびヘテロ集合により形成した構造体の粉末 X 線回折測定から、核酸塩基と疎水部アルキレン鎖を連結するアミド基の一次元的な水素結合ネットワークがまさにDNA 中のオリゴヌクレオチド鎖の役割を果たし、さらに、核酸塩基間のスタッキングと二重の相補的水素結合形成の両方を安定化させていることが示唆された[29]。

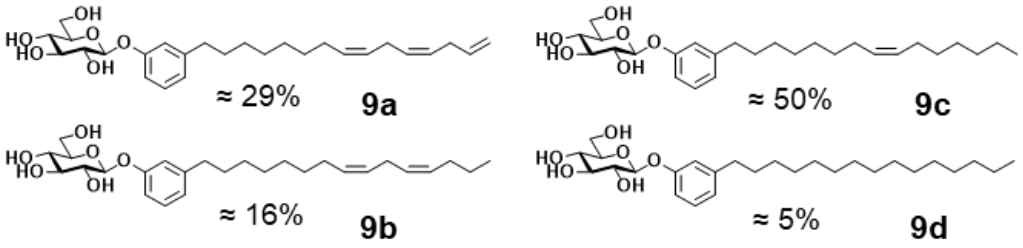
3.9　再生可能な資源を原料とする糖脂質モノマーからナノチューブの作製

ビールのつまみにカシューナッツを食する方も多いであろう。普段見る機会のないカシューナッツを包む硬い殻部分は、カルダノール、アナカルド酸、カルドールなどの多種類の天然長鎖フェノール成分を含んでいる（**図 22**）。そのカシューナッツ殻から抽出された油（カシューナッツ殻油）は精製され、重合、硬化、粉砕処理のあと、自動車、電車や産業機械のブレーキディスクパッド（摩擦材）として使用されている。カシューナッツは再生可能な植物資源であり、食用から工業用まで余すことなく利用されているカシュー産業がある。そのカシューナッツ殻油の主要成分はカルダノールと呼ばれる長鎖アルキルフェノール誘導体混合物である。ダンベル型脂質とは異なるが、カルダノール成分を単糖であるグルコース成分と *O*-グリコシド結合で連結させることで新規糖脂質混合物 **9a**～**9d** を合成した。

我々は、この糖脂質混合物（**9a**：**9b**：**9c**：**9d** = 29：16：50：5、重量成分比）が水中での自発

図 22　（左）カシューアップルとカシューナッツ
（右）カシューナッツ殻油（東北加工株式会社ご提供）

（出典：https://cardanol.vn/technology.html）



的組織化により、内径が約 10 nm、外径が 40 nm～50 nm、長さが数十μm～数百μm の中空繊維状の有機ナノチューブ構造を形成することを発見した（**図 23**）[30]。産総研設立の直前であったと記憶している。この成果に貢献したのが、私を指名してポスドク研究員となった George JOHN 氏（現在、ニューヨーク市立大学教授）だった。インドのケララ州出身であり、性格が非常に温厚な紳士でカルダノール分子には深い造詣があった。あくまでカルダノール分子を単糖と結合させた糖脂質を新たに合成して分子組織化を検討したいという熱い願望があった。もちろん当初はナノチューブ構造に分子組織化するとは全く想像もできなかった。まさに、カルダノール系糖脂質によるナノチューブ形成の発見も、有機マイクロチューブと同様にセレンディピティだと思った。前に述べた球状のベシクルをカプセル化したマイクロチューブとサイズを比較すると約 100 倍小さく、しかも、チューブの両端が開放しているのが大きな特徴である。飯島らは 1991（平成３）年、炭素原子から構成されるカーボンナノチューブを発見した。その発見を契機に、カーボンナノチューブはごく微小なサイズとその特異的な電子・光学物性の観点からナノテクノロジー研究の主要な研究対象として世界的な関心を集めることになる。今回見出した有機ナノチューブの内径、外径、および長さを多層カーボンナノチューブのそれらと比較すると、両者ほぼ同様のサイズを与える。しかも、従来から数例しか知られていなかった有機ナノチューブと比較しても、今回得られた有機ナノチューブの内径は数十倍小さいことが大きな特徴であった。

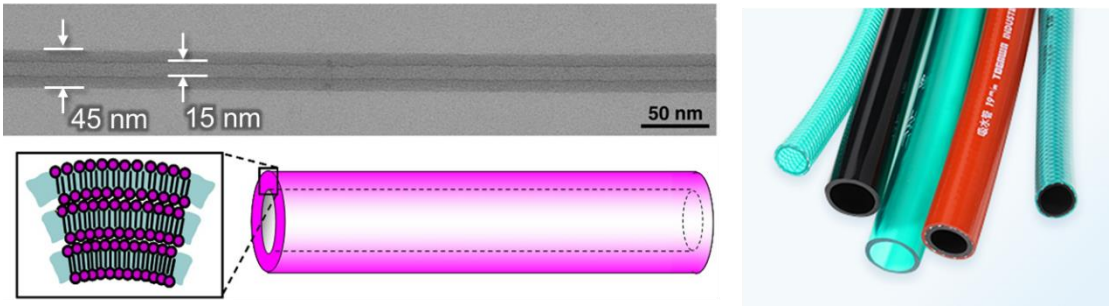


図 23　（左）糖脂質混合物 9a～9d が形成したナノチューブの透過型電子顕微鏡写真と分子パッキング図、（右）参考としての園芸用ホース

園芸用ホースは内径が 12 mm なので今回得られた有機ナノチューブの直径はその百万分の１、人工透析に使われる中空糸繊維の直径を 100 μm とするとその一万分の１である。
（**出典**：https://www.genbaichiba.com/shop/pages/feature-hose.aspx）

さらに、有機ナノチューブの特徴をカーボンナノチューブと比較する。まず、当該有機ナノチューブはチューブ膜の内外表面が親水性であり、水系溶媒との相性が良好な点があげられる。そのため、疎水性の炭素原子ネットワークで構成されたカーボンナノチューブでは不可能な化学やバイオ分野での応用展開、波及効果が期待できる点である。第二に、カーボンナノチューブのように大型合成装置、真空、高温といった過酷な合成条件は必要なく、しかも温和な条件下で大量に製造できるという特徴も併せ持つ。さらに、天然の植物資源由来であることを考慮すると、安全、無毒であろう。第三に、分子を構築単位としているため、内外表面を所望とする官能基で修飾することで化学的あるいは生物化学的な機能化が可能である。

産総研が設立された後、すぐに、混合物としてのカルダノール部位を含む糖脂質混合物をカラムクロマトグラフィを用いて精密分取した。その結果、４種の構成成分であるトリエン型成分（重量成分比：29%）**9a**、ジエン型成分（16%）**9b**、モノエン型成分（50%）**9c**、および飽和型成分（５%）**9d** のそれぞれ単独成分を得ることができた。続いて、モノエン型成分 **9c** と飽和型成分 **9d** を任意の割合で混合して二成分系組織化（簡易型コンビナトリアル自己集積）を行った。実は、単独成分 **9c** と **9d** はそれぞれチューブ状（コイル型リボンを含む）とねじれ型リボンに集積する。興味あることに二成分を混合するとその成分比に強く依存して、チューブ状―コイル状―ねじれ状など、高いアスペクト比をもつ繊維状材料において、隙間のナノ空間が三次元的に精密に制御された任意の組織化形態を製造できる可能性を見出した（**図 24**）[31]。この結果は、有機系ナノ構造が複雑な三次元形態を形成可能であるという多様性を示したものであり、無機系ナノ材料とは大きく異なる特徴を有していることを示した。我々は、得られた有機ナノチューブ系を鋳型にした金属アルコキシドのゾルーゲル反応を利用する研究をその後展開した。その結果、トップダウン的には作成

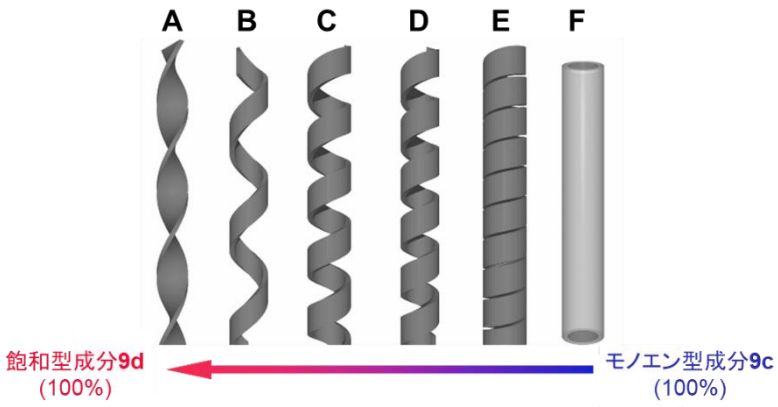


図 24　ねじれたリボン（A）、ヘリカルピッチが異なる
コイル状リボン（B～E）、チューブ構造体（F）の模式図

不可能な複雑なナノ空間をもつ金属酸化物からなる高アスペクト比ナノ構造材料を調製することに成功した（第 4 章を参照）。

4．おわりに（有機ナノチューブのアーキテクトニクスへ）

1989（平成元）年から 2001（平成 13）年にかけて、産業技術総合研究所が発足する前夜の研究開発として主に国の産業科学技術研究開発制度の下、NEDO 事業として推進した「ポリマーオブジェクト」の研究秘話と経緯を紹介した。まず、新構造高分子の中で、空気中で安定に存在できる高分子量構造体を総称して、“ポリマーオブジェクト”と定義した。具体的には、糖、ペプチド、核酸塩基などの生体材料を構成している主要な構造単位を両親媒性分子の親水性頭部として分子両端や分子片末端に導入し、疎水部スペーサあるいは疎水部と主にアミド結合を介して連結させる分子設計を採用した。その結果、ダンベル型脂質モノマーの分子組織化においては、スペーサの長さ、スペーサ炭化水素の炭素偶奇数、分子間水素結合様式、溶媒の種類、親水部構造などに依存して多種多様な高アスペクト比をもつ超分子繊維構造を作製できることを見出した。さらに、単糖型の糖脂質モノマーの分子組織化においてはそれまでに報告例がなかった内径が 10　nm の多層カーボンナノチューブとサイズ次元がほぼ一致する有機ナノチューブを作製できることを見出した。ここで得られた研究成果は数多くの特許や科学論文として発信し、Nature、J. Am. Chem. Soc.、Macromolecules、Langmuir、　Adv. Mater.、など総合化学分野でトップクラスの錚々たる論文誌に掲載され、その新規性、独創性、特異性が世界から証明されることになった。

その後、有機ナノチューブの研究は科学技術振興事業団［2003（平成 15）年から独立行政法人科学技術振興機構に改組］の戦略的基礎研究推進事業（CREST）「一次元孤立微小空間構造の組織化と機能発現」（2000～2005 年度、筆者が研究代表者）、続いて科学技術振興

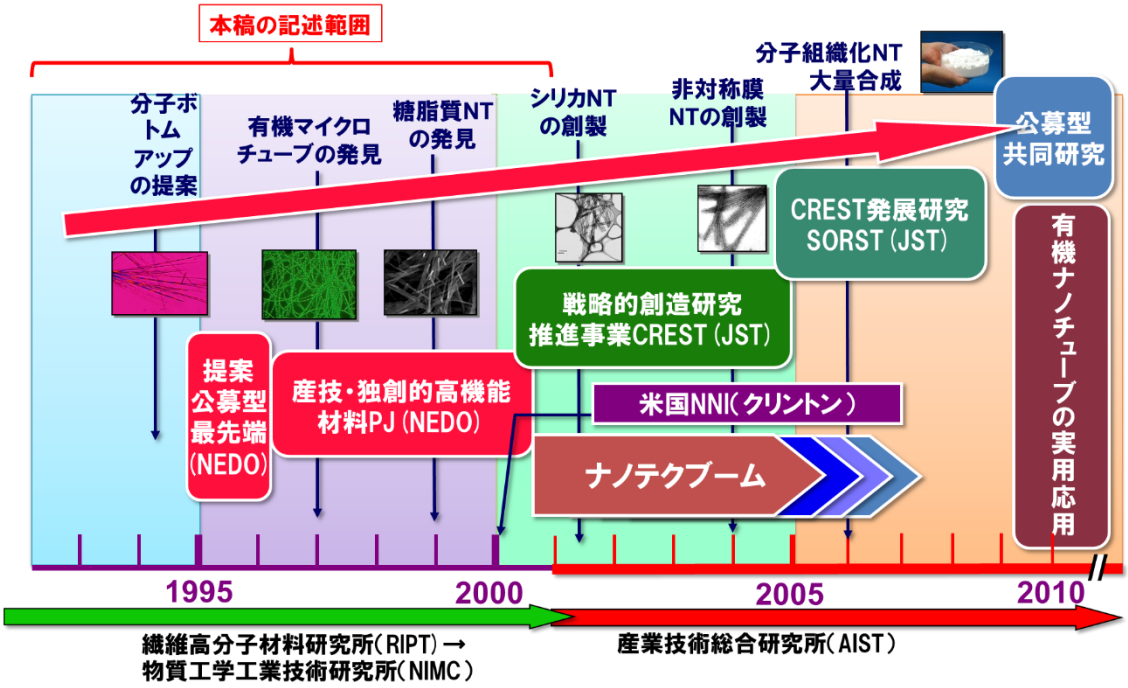


図 25　本稿の記述範囲と産総研設立後の JST プロジェクトによる有機ナノチューブ研究の進展

機構の戦略的創造研究推進事業（SORST）「超分子ナノチューブアーキテクトニクスとナノバイオ応用」(2005～2009 年度 : 筆者が研究代表者) に高倍率の中から採択され、基礎研究、応用研究、企業との共同研究など大幅な研究発展を遂げる結果につながった（**図 25**）。その中で、多種多様な有機ナノチューブが合成され、それらの特異的な機能と構造が共に話題をさらった（**図 26**）さらに、分子を出発原料とする分子組織化は単に自己集合体を作製するだけに留まらなかった。長さ、厚さ、内径や外径が数 nm 以内の精度で制御された高アスペ

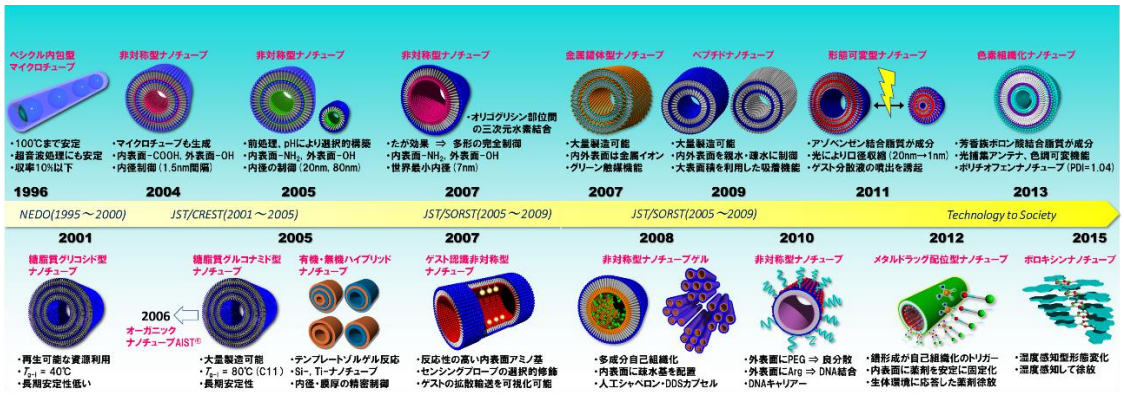


図 26　1996 年～2015 年に作製された多種多様な有機ナノチューブの構造模式図

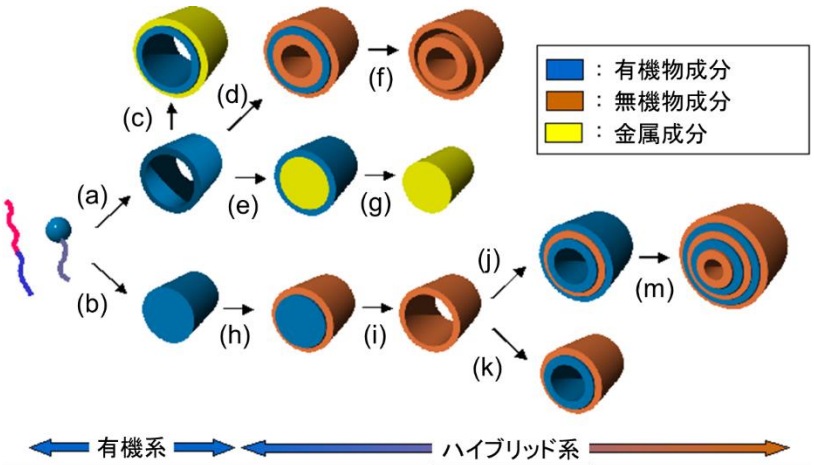


図 27　分子組織化を起点とした金属酸化物ナノチューブや
ハイブリッドナノチューブの作製工程

クト比をもつ中空繊維状構造体は、ナノバイオ分野、情報通信分野、環境分野などで興味ある応用が期待できる有機／無機、有機／金属、有機／バイオ、有機／無機／金属／バイオ構造などから成るハイブリッドナノチューブを調製するための、格好のナノ鋳型を提供した（**図 27**）。SORST プロジェクトでは浅川真澄氏（現在、産総研材料・化学領域研究戦略部）や小木曽氏（前述）の生産技術に関する大きな貢献により有機ナノチューブの大量製造にも成功した（ベンチプラントで 10 kg スケール）[32]。大量製造された 3 種類の有機ナノチューブに対して 2006（平成 18）年に“organic nanotube AIST®”の商標登録を行った。それらの試料サンプルは産総研としては最初となる公募型共同研究システムの枠組みで希望する企業に提供され、各々、試験展開された（**図 28**）。

それらの研究成果と研究動向に関して、拙著であるが多くの著名な英文論文誌（総説誌を含む）、例えば、有機ナノチューブ研究の黎明期[33]、有機ナノチューブの調製と機能、

図 28　大量製造された有機ナノチューブ粉末“organic nanotube AIST®”（約 100 g）とその走査型電子顕微鏡写真

およびアトリットル化学への応用[34]、ナノバイオへの応用[35]、単分子膜系ナノチューブ（合目的なナノチューブ形成に必要な分子複合系設計を詳しく記述）［36]、最近の有機ナノチューブの調製と形成メカニズム[37]、最近の有機ナノチューブの全機能[38]に関してまとめている。また、分類学的には素材の違いからカーボンナノチューブには含まれない有機・無機・金属系ナノチューブに関しては、宮崎大学の木島剛教授との共編（執筆も含む）で単行本が出版されている[39]（**図 29**)。さらに、本年、2021（令和３）年７月にはその集大成として単独で執筆した英文単行本“Smart Soft-Matter Nanotubes”が Springer 社から出版された[40]（**図 29**)。また、有機ナノチューブ全般に関わる内容については拙サイト https://staff.aist.go.jp/tshmz-shimizu/ にて公開している。素材や物質に依存しないナノチューブ構造全般にご興味の読者は参考の一助にしていただければ幸甚である。

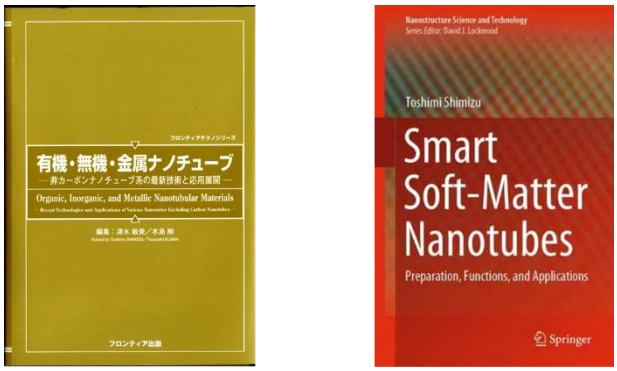


図 29　（左）有機ナノチューブに関連する邦文単行本　（全文 317 ページ）[39]
（右）英文単行本（全文 363 ページ）　[40]の表紙写真

謝辞

ポリマーオブジェクトに関する研究の遂行にあたって NEDO から必要でかつ十分な予算的措置を賜ったことに厚く御礼申し上げる。ポリマーオブジェクトの①トポロジカル型ポリマー開発に関しては浅川氏（前述)、玉置信之氏（現在、北海道大学電子科学研究所教授）および島田悟氏（現在、産総研電子光基礎技術研究部門）らが世界初を目指して積極果敢に分子鎖の絡み合い（機械的結合）に挑戦した。②ロッド型ポリマーに関しては増田氏（前述)、小木曽氏（前述)、さらに研究議論において深い学術的見地から鋭いコメントを多数頂いた南川博之氏（現在、産総研触媒化学融合研究センター)、川西祐司氏（現在、機能材料コンピュテーショナルデザイン研究センター）らと共にポリマーオブジェクトの夢を共有し、協働しながら研究に邁進した。さらに、JOHN 氏（前述）と岩浦氏（前述）にも筆者を指名して前例のない先行き不透明な研究プロジェクトに果敢に参加して頂いた。③クロスリンク型ポリマーに関しては中澤郁夫氏と須田栄氏がキャノン(株)から出向し、つくばでの共同研究生活を送って頂いた。何の抵抗もなくスムーズにポリマーオブジェクトの運命共同体の仲間入りを果たしてくれた。関係者数に大きな差はあるが、産総研がつい最近制定した産

総研ビジョン「ともに挑む。つぎを創る。」をプロジェクトの仲間が大いに共有していたと言っても過言ではない。以上の方々に衷心より感謝を申し上げる。

また、八瀬清志氏（現在、機能材料コンピュテーショナルデザイン研究センター・名誉リサーチャー）とポスドク研究員であった故岡田裕二氏と花田剛氏は最先端設備と手法を駆使して非常に多数の電子顕微鏡解析に関する共同研究を実施して頂いた。八瀬氏らは、電子顕微鏡屋が一番嫌がる水性サンプルを嫌な顔を一切見せず、精密分析技術で非常に興味ある画像情報を提供してくれた。我々は、その結果を基に熱い議論を交わすことができた。大西里実氏（元南オーストラリア大学）には多くの原子間力顕微鏡解析で熱心に議論を重ねて頂いた。ベルリン自由大学の Fuhrhop 教授にはドイツ研究の真髄を自ら提供してくれた。小津安二郎監督の映画作品が大好きな親日家で、ドイツでの論文成果が全くなかった筆者に対して長い間、暖かく見守ってくれた。ご自分の英文総説で数多くの我々の研究成果を引用していただき評価されていたことを改めて感じた。以上の方々にも心より感謝を申し上げる。最後に忘れてならないのが、当時、温かい叱咤激励を継続していただいた繊高研および物質研時代の故浅井高分子化学部長（前述）、田辺義一高分子物理部長、平谷和久有機材料部長、竹尾陽敏有機材料部長、一條久夫有機材料部長の皆様に対して厚く御礼申し上げる。

参考文献

[1] **新しい高分子量構造体：ポリマーオブジェクト**
清水敏美
日化協月報 **1996**, *4*, 10–19.

[2] **高分子オブジェクトの非共有結合的合成**
清水敏美
高分子 **1998**, *47*, 833–838.
https://www.jstage.jst.go.jp/article/kobunshi1952/47/11/47_11_833/_pdf/-char/ja

[3] **Bulk Synthesis of Two-Dimensional Polymers: The Molecular Recognition Approach**
Stupp, S. I.; Son, S.; Li, l. S.; Lin, H. C.; Keser, M.
J. Am. Chem. Soc. **1995**, *117*, 5212–5227.
https://doi.org/10.1021/ja00124a005

[4] **Vesicle assembly in microtubes**
Shimizu, T.; Kogiso, M.; Masuda, M.
Nature **1996**, *383*, 487–488.
https://doi.org/10.1038/383487b0

[5] **Noncovalent Formation of Polyglycine II-Type Structure by Hexagonal Self-Assembly of Linear Polymolecular Chains**
Shimizu, T.; Kogiso, M.; Masuda, M.

J. Am. Chem. Soc. **1997**, *119*, 6209–6210.
https://doi.org/10.1021/ja970844r

[6] **Dicarboxylic Oligopeptide Bolaamphiphiles: Proton-Triggered Self-Assembly of Microtubes with Loose Solid Surfaces**
Kogiso, M.; Ohnishi, S.; Yase, K.; Masuda, M.; Shimizu, T.
Langmuir **1998**, *14*, 4978–4986.
https://doi.org/10.1021/la9802419

[7] **Cross Section Molecular Imaging of Supramolecular Microtube Using Contact Atomic Force Microscopy**
Shimizu, T.; Ohnishi, S.; Kogiso, M.
Angew. Chem. Int. Ed. **1998**, *37*, 3260–3262.
https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19981217)37:23<3260::AID-ANIE3260>3.0.CO;2-4

[8] **Synthesis and Switchable Condensation Reaction of Bifunctional [2]Catenane**
Shimada, S.; Ishikawa, K.; Tamaoki, N.
Acta Chem. Scand. **1998**, *52*, 374–376.
https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.52-0374

[9] **Spontaneous formation of helically twisted fibers from 2-glucosamide bolaamphiphiles: Energy-filtering transmission electron microscopic observation and even–odd effect of connecting bridge**
Nakazawa, I.; Masuda, M.; Okada, Y.; Hanada, T.; Yase, K.; Asai, M.; Shimizu, T.
Langmuir **1999**, *15*, 4757–4764.
https://doi.org/10.1021/La981714e

[10] **pH-Dependent Reversible Polymers Formed from Cyclic Sugar- and Aromatic Boronic-Acid-Based Bolaamphiphiles**
Nakazawa, I.; Suda, S.; Masuda, M.; Asai, M.; Shimizu, T.
Chem. Commun. **2000**, *2000*, 881–882.
https://doi.org/10.1039/b001013h

[11] **双頭型脂質を用いた高分子超構造体の非共有結合的合成**
清水敏美、増田光俊、小木曽真樹、浅川真澄
高分子論文集 **1997**, *54* , 815–828.
https://doi.org/10.1295/koron.54.815

[12] **多重水素結合を利用した結晶性繊維およびマイクロチューブの非共有結合的構築**
清水敏美
表面科学 **1998**, *19*, 222–229.
https://doi.org/10.1380/jsssj.19.222

[13] **糖・ペプチド・核酸系双頭型脂質の構造形成**
清水敏美
日本油化学会誌 **2000**, *49*, 1261–1270
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jos1996/49/10/49_10_1261/_pdf

[14] **Intermolecular and Surface Forces**
Israelachivili, J. N.
Academic Press, Inc.: New York, **1985**.
https://doi.org/10.1016/C2009-0-21560-1

[15] **Synthetic Bilayer Membrane: Molecular Design, Self-Organization, and Application**
Kunitake, T.
Angew. Chem. Int. Ed. **1992**, *31*, 709–726.
https://doi.org/10.1002/anie.199207091

[16] **Membranes and Molecular Assemblies: The Synkinetic Approach**
Fuhrhop, J. H.; Koening, J.
The Royal Society of Chemistry: Cambridge, **1994**.
https://doi.org/10.1039/9781847551368

[17] **Fluid and Solid Fibers Made of Lipid Molecular Bilayers**
Fuhrhop, J. H.; Helfrich, W.
Chem. Rev. **1993**, *93*, 1565–1582.
https://doi.org/10.1021/cr00020a008

[18] **Bolaamphiphies and Monolayer Lipid Membranes Made from 1,6,19,24-Tetraoxa-3,21-cyclohexatriacontadiene-2,5,20,23-tetrone**
Fuhrhop, J. H.; David, H. H.; Mathieu, J.; Liman, U.; Winter, H. J.; Boekema, E.
J. Am. Chem. Soc. **1986**, *108*, 1785–1791.
https://doi.org/10.1021/ja00268a013

[19] **Stereochemical Effect of Even–Odd Connecting Links on Supramolecular Assemblies Made of 1-Glucosamide Bolaamphiphiles**
Shimizu, T.; Masuda, M.
J. Am. Chem. Soc. **1997**, *119*, 2812–2818.
https://doi.org/10.1021/ja961226y

[20] **Conformational and Thermal Phase Behavior of Oligomethylene Chains Constrained by Carbohydrate Hygrogen-Bond Networks**
Masuda, M.; Vill, V.; Shimizu, T.
J. Am. Chem. Soc. **2000**, *122*, 12327–12333.
https://doi.org/10.1021/ja001884p

[21] **Non-mesogenic Crystal Structure of a Synthetic 1-D-Glucosamide Bolaamphiphile**
Masuda, M.; Shimizu, T.
Carbohydr. Res. **1997**, *302*, 139–147.
https://doi.org/10.1016/S0008-6215(97)00123-7

[22] **Molecular Structures and Hydrogen-Bond Networks in Crystals of Synthetic 1-D-Galactosamide Bolaamphiphiles**
Masuda, M.; Shimizu, T.
Carbohydr. Res. **2000**, *326*, 56–66.
https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)00020-3

[23] **Synthesis and properties of the longest oligothiophenes: The icosamer and heptacosamer**
Nakanishi, H.; Sumi, N.; Aso, Y.; Otsubo, T.
J. Org. Chem. **1998**, *63*, 8632–8633.
https://doi.org/Doi 10.1021/Jo981541y

[24] **Rapid solid-phase synthesis of oligo(1,4-phenylene ethynylene)s by a divergent convergent tripling strategy**
Huang, S. L.; Tour, J. M.
J. Am. Chem. Soc. **1999**, *121*, 4908–4909.
https://doi.org/DOI 10.1021/ja984138h

[25] **Extremely long, discrete meso-meso-coupled porphyrin arrays**
Aratani, N.; Osuka, A.; Kim, Y. H.; Jeong, D. H.; Kim, D.
Angew. Chem., Int. Ed. **2000**, *39*, 1458–1462.
https://doi.org/Doi 10.1002/(Sici)1521-3773(20000417)39:8<1458::Aid-Anie1458>3.0.Co;2-E

[26] **Polymerization of Bolaform Butadiyne 1-glucosamide in Self-Assembled Nanoscale-Fiber Morphology**
Masuda, M.; Hanada, T.; Yase, K.; Shimizu, T.
Macromolecules **1998**, *31*, 9403–9405.
https://doi.org/10.1021/ma981053s

[27] **Polymerization in Nanometer-Scale Fiber: Molecular Packing Order and Polymerization**
Masuda, M.; Hanada, T.; Okada, Y.; Yase, K.; Shimizu, T.
Macromolecules **2000**, *33*, 9233–9238.
https://doi.org/10.1021/ma001157e

[28] **Supramolecular Polyglycine II-Type Structure of Glycylglycine Bolaamphiphile**
Kogiso, M.; Masuda, M.; Shimizu, T.
Supramol. Chem. **1998**, *9*, 183–189.

https://doi.org/10.1080/10610279808034985

[29] **Internucleobase-Interaction-Directed Self-Assembly of Nanofibers from Homo- and Heteroditopic 1,ω-Nucleobase Bolaamphiphiles**
Shimizu, T.; Iwaura, R.; Masuda, M.; Hanada, T.; Yase, K.
J. Am. Chem. Soc. **2001**, *123*, 5947–5955.
https://doi.org/10.1021/ja010201i

[30] **Nanotube Formation from Renewable Resources via Coiled Nanofibers**
John, G.; Masuda, M.; Okada, Y.; Yase, K.; Shimizu, T.
Adv. Mater. **2001**, *13*, 715–718.
https://doi.org/10.1002/1521-4095(200105)13:10<715::AID-ADMA715>3.0.CO;2-Z

[31] **Morphological Control of Helical Solid Bilayers in High-Axial-Ratio Nanostructures Through Binary Self-Assembly**
John, G.; Jung, J. H.; Minamikawa, H.; Yoshida, K.; Shimizu, T.
Chem-Eur J. **2002**, *8*, 5494–5500.
https://doi.org/10.1002/1521-3765(20021202)8:23<5494::AID-CHEM5494>3.0.CO;2-P

[32] **実用化へ向けた有機ナノチューブの大量合成方法開発**
浅川真澄、青柳将、亀田直弘、小木曽真樹、増田光俊、南川博之、清水敏美
Synthesiology **2008**, *1*, 183–189.
https://www.aist.go.jp/pdf/aist_j/synthesiology/vol01_03/vol01_03_p14_p20.pdf

[33] **Supramolecular Nanotube Architectures Based on Amphiphilic Molecules**
Shimizu, T.; Masuda, M.; Minamikawa, H.
Chem. Rev. **2005**, *105*, 1401–1443.
https://doi.org/10.1021/cr030072j

[34] **Self-Assembled Organic Nanotubes: Toward Attoliter Chemistry**
Shimizu, T.
J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **2008**, *46*, 2601–2611.
https://doi.org/10.1002/Pola.22652

[35] **Self-Organized Nanotube Materials and Their Application in Bioengineering**
Shimizu, T.; Minamikawa, H.; Kogiso, M.; Aoyagi, M.; Kameta, N.; Ding, W.; Masuda, M.
Polym. J. **2014**, *46*, 831–858.
https://doi.org/10.1038/Pj.2014.72

[36] **Supramolecular Self-Assembly into Biofunctional Soft Nanotubes: From Bilayers to Monolayers**
Shimizu, T.; Kameta, N.; Ding, W.; Masuda, M.
Langmuir **2016**, *32*, 12242–12264.

https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01632

[37] **Self-Assembly of Discrete Organic Nanotubes**

Shimizu, T.

Bull. Chem. Soc. Jpn. **2018**, *91*, 623–668.

https://doi.org/10.1246/bcsj.20170424

[38] **Soft-Matter Nanotubes: A Platform for Diverse Functions and Applications**

Shimizu, T.; Ding, W.; Kameta, N.

Chem. Rev. **2020**, *120*, 2347–2407.

https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00509

[39] **有機・無機・金属ナノチューブ**

清水敏美、木島剛　編

フロンティア出版: **2008**; pp. 1–317

http://www.frontier-books.com/nanotube.htm

[40] **Smart Soft-Matter Nanotubes: –Preparation, Funcitons, and Applications–**

Shimizu, T.

Springer Singapore: **2021**; pp. 1–363.

https://doi.org/10.1007/978-981-16-2685-2

執筆者：清水敏美（Toshimi SHIMIZU）略歴

1971 年：大阪府立三国ヶ丘高等学校　卒業
1975 年：京都大学工学部高分子化学科　卒業
1977 年：京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻修士課程　修了
1984 年：京都大学工学博士
1977 年：工業技術院繊維高分子材料研究所　第１部研究員
1986 年：工業技術院総務部次世代産業技術企画官室　研究企画官・開発官付
1987 年：工業技術院繊維高分子材料研究所　第１部主任研究官
1990 年：Alexander von Humboldt 財団博士研究員（ベルリン自由大学有機化学研究所）
1991 年：工業技術院繊維高分子材料研究所　第１部主任研究官
1993 年：工業技術院物質工学工業技術研究所　企画室室長補佐
1994 年：工業技術院物質工学工業技術研究所　高分子物理部主任研究官
1994 年：工業技術院物質工学工業技術研究所　有機材料部有機機能解析研究室長
1997 年：筑波大学化学系併任教授（連携大学院）（16 年間）
2001 年：（独）産業技術総合研究所界面ナノアーキテクトニクス研究センター長
2007 年：早稲田大学客員教授（兼務）（２年間）

2008 年：（独）産業技術総合研究所研究コーディネータ（ナノテクノロジー・材料・製造分野担当）
2008 年：（独）産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センター副センター長（兼務）
2010 年：（独）産業技術総合研究所ナノテクノロジー・材料・製造分野副研究統括
2010 年：（独）産業技術総合研究所つくば東事業所管理監（兼務）
2013 年：技術研究組合単層 CNT 融合新材料研究開発機構理事（兼業）（５年間）
2013 年：（国研）産業技術総合研究所フェロー
2015 年：（国研）科学技術振興機構研究開発戦略センター特任フェロー（６年間）
2017 年：（公社）高分子学会フェロー
2018 年：（国研）産業技術総合研究所名誉リサーチャー
～現在に至る

非常勤講師等

1997 年：東京工業大学大学院総合理工学研究科
2002 年：名古屋大学大学院工学研究科
2003 年：東京工業大学資源化学研究所
2006 年：東京大学大学院総合文化研究科
2006 年：東京農工大学大学院工学府
2007 年：首都大学東京大学院都市環境科学研究科
2010 年：東京大学大学院工学系研究科

主な受賞歴

1998 年：工業技術院物質工学工業技術研究所所長賞（研究業績賞）
1998 年：通商産業省大臣表彰（研究業務優秀者表彰）
2002 年：高分子学会賞（科学）
2006 年：オルガテクノ材料・素材部門賞
2007 年：日本化学会学術賞
2008 年：nano tech 2008　nano tech 大賞特別賞
2008 年：産業技術総合研究所理事長賞
2013 年：高分子学会三菱化学賞
2017 年：高分子学会フェロー表彰

以上

受理日：令和3年9月17日