

「超空間制御と革新的機能創成」研究領域 領域活動・評価報告書
 —2018 年度終了研究課題—

研究総括 黒田 一幸

1. 研究領域の概要

本研究領域では、環境・エネルギーや医療・健康をはじめとする社会的ニーズに応えるべく、「時代を創る」新物質・材料の創製に向けて、物質中の空間空隙を高度に設計・制御する「超空間制御技術」を確立し、従来の空間利用の常識を超える革新的機能の創出を目指します。

具体的には、エネルギー変換材料、化学物質の貯蔵・輸送・分離・変換を可能にする材料、分子認識材料、医用材料、構造材料、電子材料等への利用に向けて、高度に設計・制御した空間空隙を革新機能創成の場として捉えた先駆的・独創的な研究を推進します。

加えて、将来的な素材化、プロセス化の技術の流れを意識し、空間空隙の合成化学の側面と、最先端計測および計算による機能解明等、広い観点を背景とした挑戦的なアプローチを有する研究を目指します。

世界を牽引し、物質・材料開発研究のフロンティア開拓を期待できる挑戦的・意欲的な研究に取り組みます。

2. 事後評価対象の研究課題・研究者名

件数： 14件（内、大挑戦型0件）

※研究課題名、研究者名は別紙一覧表参照

3. 事前評価の選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

- 1) 選考は、「超空間制御と革新的機能創成」領域に設けた選考委員13名の協力を得て、研究総括が行う。
- 2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。
- 3) 選考に当たっては、さきがけ共通の選考基準（URL：<http://www.jst.go.jp/pr/info/info825/besshi4.html>）の他、以下の点を重視した。
 1. 提案者の問題意識（何を研究すべきか）
 2. 空間空隙が本質的役割を果たすと期待できる提案であるか
 3. 空間空隙の設計の意図が明確であるか
 4. 空間空隙から生まれる機能の本質がどこにあるのかを深く考え、独自の視点に立脚した創造的な提案であるか
 5. 「機能発現が見込まれる」のみならず既存物質・競合物質の機能に比して「どのような」そして「どの程度の」アドバンテージを見込むのかについて検討されているか
 6. 次の時代を切り拓き、世界を牽引する強い意志を感じさせる提案、大きなアウトカムが望める提案であるか
 7. 自分の頭で考え抜いた挑戦的提案であるか

4. 事前評価の選考の経緯

応募課題につき領域アドバイザー13名、外部評価者14名が書類審査を実施し（1課題当たり査読者4名）、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補課題を選定した。

選 考	書類選考	面接選考	採択数			
			14件	内 訳	3年型	14件(0件)
対象数	259件	34件			5年型	0件(0件)

（ ）内は大挑戦型としての採択数。

※本領域においては、5年型、大挑戦型を公募しなかった。

5. 研究実施期間

2015 年 10 月～2019 年 3 月(3 年型)

6. 領域の活動状況

1) 領域会議: 7 回

2) 課題事後評価会

2018 年 12 月 16 日 JST 東京本部別館(東京)

3) サイトビジット(上長への協力依頼、研究方針議論、研究環境等の確認)

研究総括と技術参事(領域担当)による研究実施場所訪問: 14 回(全研究者)

4) さきがけ・CREST 合同シンポジウム ※日本化学会春季年会 コラボレーション企画

第 2 回: 2016/3/25 同志社大学・京田辺キャンパス(京都)

「超空間を舞台とする新しい化学」

第 3 回: 2017/3/18 慶應義塾大学・日吉キャンパス(神奈川)

「超空間が拓く革新的機能と新素材 2017」

第 4 回: 2018/3/21 日本大学・船橋キャンパス(千葉)

「超空間が拓く革新的機能と新素材 2018」

第 5 回: 2019/3/18 甲南大学 岡本キャンパス(兵庫)

「超空間が拓く革新的機能と新素材 2019」

※(兼)2018 年度終了課題成果報告会

7. 事後評価の手続き

研究者の研究報告書を基に、評価会(研究報告会)での発表・質疑応答、領域アドバイザーの意見などを参考に、下記の流れで研究総括が評価を行った。

(事後評価の流れ)

2018 年 12 月 評価会開催(事前評価会と同様の形式で実施)

2018 年 12 月 研究総括による事後評価

2019 年 1 月 被評価者への結果通知

8. 事後評価項目

(1) 研究課題等の研究目的の達成状況

(2) 研究実施体制及び研究費執行状況

(3) 研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

9. 評価結果

2018 年度に終了する三期採択 14 課題では、空間の捉え方や使い方に特徴のあるものが多く、バイオ系、ライフサイエンス系の研究を始め、数学的センスを取り入れた研究や数物系に跨る研究など多岐にわたる研究課題に取り組み、それぞれ新規で独創的な研究成果を上げました。

特に、安井研究者においては、生体内で輸送されるエクソソームを微量な尿中から 99%以上を回収することができる人工「超空間」を創出、さらに、がん化因子エクソソームの解析に成功しました。この成果は、尿による高精度のがん診断、さらに予防、治療への展開が期待され、現在、ベンチャー企業において、尿中 microRNA 解析による早期がん診断技術の普及を進めています。また、本技術は分析対象物質から想定される空間機能を意識することで、人工「超空間」を分析化学的にデザインできることを示すものであり、学術的価値は勿論のこと、革新的な分析手法開発に繋がるものとして期待しています。

1. 今岡 享稔 研究者「デンドリマー超空間によるクラスター形状誘導と機能創出」

原子数の制御されたクラスター合成というコア技術をベースに軸のぶれない研究を展開しました。触媒活性の発現・向上におけるクラスターサイズ効果の発見、電子顕微鏡によるクラスター動的挙動の観察、加えて、ペプチドオリゴマーをテンプレートにする新しい合成技術への挑戦など、多くの成果が得られたことは評価に値

します。

一方、触媒反応における、構造と機能の相関解明や触媒デザインルール of the 構築など、計算科学を駆使した解明も必要と思います。研究連携、共同研究の更なる活用も必要です。

論文発表の質・量ともに高く、計画的に研究を進めました。この研究領域は世界的にも研究人口が多く、競争も激しくなっており、常に世界的レベルで研究状況を把握し、自己の研究の独創性、優位性について目的・意識的に研究を進めて下さい。

触媒活性の飛躍的な向上、新たな触媒反応の開発は産業的にも波及効果は大きいものです。白金触媒においてはクラスター数が少ないことは元素戦略上重要なアドバンテージと言えますが、卑金属触媒への展開、触媒安定性や分散性など幅広く検討し、更なる基礎科学の発展を期待しています。

2. 織田 晃 研究者「ゼオライト場を利用した既存金属の新奇電子状態の創出」

ゼオライト中の[AlO₄—]サイトの幾何学的配置が生み出す種々の陽イオン種の特異な電子状態に着目し、計算科学と分光学を駆使して、新規な化学種の発見、特異的なメタノール合成反応など、興味深い現象がいくつも見出されました。特に不活性である金属に活性を与えた亜鉛系の結果は大きなインパクトを与える成果であると思います。また、亜鉛系、コバルト系を始めとして反応過程を解析、理論計算を活用して明らかにした点も評価できます。

一方、今回の研究成果は MFI ゼオライトによるものであり、本現象を一般化・普遍化し、色々な事象にまで拡大・俯瞰することができれば極めて大きな成果に繋がります。今回、多くの共同研究は見られませんでした。この成果を機会に国内外の若手研究者と密に交流し、新しい研究の方向性や研究の幅を拡張していただきたいと思います。

社会的ニーズの大きな反応や材料物性が得られると研究は一気に加速・発展します。研究成果は元素戦略的にも有効なものであり、直接観察など多くのダイレクトエビデンスを得て、学術的な基礎固めを期待しています。

3. 久保 祥一 研究者「ナノ空間制御によるキラルナノテンプレート創製と光メタマテリアルへの展開」

液晶中への金属析出反応場の作り込み、微細空間での螺旋構造の発現、螺旋構造内への金属析出とハードルの高い複数の項目から構成される研究課題でしたが、それぞれの項目に関連するいくつかの有用な知見が得られました。

一方、全体としてみると一連のプロセスの繋がりが十分とは言えず、結果的に光メタマテリアルまでの展開は難しいようでした。研究過程で得られた成果の基礎固めを行い、研究の方向性と戦略を立て直すことも必要で、もう暫く時間が必要かもしれません。

多くの共同研究は見られませんでした。親水部への金属析出やキャラクタリゼーションなどについてはコラボレーションなどを積極的に活用して取り組むことも必要であったように思います。

可視光域で機能するメタマテリアルは、実用化に向けて新しい作成プロセスの開発が必要ですが、達成された暁には現行のオプティクスを大きく変え社会に対して大きなインパクトを与えます。今後の研究進捗を期待しています。

4. 小林 浩和 研究者「金属ナノ粒子と多孔性金属錯体のハイブリッド化による革新的機能の創出」

金属ナノ粒子の表面を MOF で被覆した複合触媒の創製、詳細な構造解析、高い触媒活性・安定性の達成など、さきがけ研究期間内に高いレベルで研究目標を達成し、著名な論文誌に多数掲載されるなど、研究内容・業績は高く評価されます。特に、ナノ粒子と MOF 界面の顕微鏡観察ではこれまで謎とされていた界面に関する情報を得る大きな足がかりとなります。今後、原子レベルでの化学結合、触媒活性と電子移動との相関に迫ることができれば、本分野の基礎学理の深耕に繋がることが期待されます。

研究の進め方においても、国内外の分析・計算科学の主要な研究者と共同研究を実施し、相補的な研究を高いレベルで遂行した点も評価できます。

社会への波及効果では、高い触媒活性を示す新規な材料開発のためのプラットフォーム構築に発展し得る研究成果であり、大量合成の道筋がつけられ、コスト面での課題が解決されれば十分受け入れられると思います。世界最高峰の触媒活性を有する多孔性金属錯体の合成と、実用化に役立つ触媒開発基礎技術に繋がっていただきたい。

5. 齋藤 敬 研究者「ナノ空間内でのトポケミカル反応による構造制御と単分散高分子への展開」

トポケミカル重合を利用して単分散高分子の合成を目指す挑戦的な課題であり、目標の達成には至るなか

ったものの、それを可能にするための方法論の提唱など、ある程度の成果が得られています。様々な試行錯誤の結果、例えば、困難であった環状化合物の合成や光照射によるトポケミカル重合、自己修復性を有する高分子の創製など、それらの成果は評価に値します。今後、ターゲットとする高分子デザインやキラリティ導入によるキラルトポケミカル重合などへの展開が期待されます。

研究の進め方においても、分子量を制御するするため多くの方法に挑戦し、また、さががけ研究の人的交流の中から生まれたアイディアの検証、他を巻き込んでの研究推進など、積極的な研究姿勢も評価されます。

社会への波及効果では、提案した手法で合成した単分散高分子が単分散性に起因する物性の発現に繋がると研究の認知度が上がります。ナノ空間での重合による単分散高分子合成法が多くの系への適応性が検証されると、波及効果はさらに大きくなると考えられます。

6. 坂本 良太 研究者「液液界面・気液界面を利用した機能性低次元空間物質「ナノシート」の創製」

界面合成法による錯体ナノシートの光機能発現に加えて、分子性ナノシートの合成にも成功、多くのバリエーションまで拡張し、界面をナノシート合成の「場」に利用する手法の有用性・拡張性を示すことができました。少数体制でありながら著名な論文誌に多数掲載されている点も評価に値します。

研究の進め方では、二次元ナノシート創製に派生して、ナノワイヤの合成と構造解析、物性評価にも取り組んでいます。共同研究も精力的に実施しており、レベルの高い研究成果に繋がっています。また、界面合成については、より制御性の高いシステムの開発を期待しています。この研究領域は世界的にも競争が激しくなっており、自己の研究のオリジナリティを保って如何に世界を先導するかという観点での研究推進を期待します。

二次元シートでなければ発現し得ない世の中のニーズの大きい領域で有用な物性を示すことができれば、社会・経済への波及が期待できる材料研究になる可能性を秘めていると思います。そのためにも、論文を含めて特許出願についてもお願いします。

7. 田中 良和 研究者「超巨大蛋白質会合体の内部空間を利用した結晶化デバイスの創出」

ヘモシアニン結晶を結晶スポンジとして用いて生体高分子の立体構造を X 線結晶構造解析で決定する挑戦的な課題であり、ゲストの包接現象など基礎的な知見、包接結晶作成のための道筋が得たことは評価されますが、proof of concept には至りませんでした。しかしながら、研究期間中にクライオ電子顕微鏡での観察に研究計画を修正し研究成果に繋がったことは評価に値します。特に、イカヘモシアニンの非対称構造の解明や硫黄転移酵素の活性部位の研究等はインパクトが大きいと思います。

研究の進め方は、妥当であったと判断します。X 線結晶構造解析においては、目的の構造解析が可能となる結晶構造の乱れの限界を理論計算で明確にしておくことも必要かもしれません。クライオ電子顕微鏡では成果が出始めており、新しい方向性が期待されます。

タンパク質などの大きな分子の立体構造解析決定のための汎用性の高い技術が確立されると、医療やヘルスケアの領域で多大な恩恵をもたらすと期待され、社会・経済への波及効果が生まれるものと考えられます。

8. 藤田 大士 研究者「自己集合が導き出す新規多面体群:物質合成と数学的考察」

多面体型錯体の形成を数学的に予測し、その理論に基づいて歴代最多成分数、巨大な超分子を合成した点、合成物の構造解析を詳細に行った点、合成物と高分子や生体物質の複合化を行い、機能発現を実証した点、それらをさががけ研究期間内に達成したことは素晴らしい研究成果だと思います。Nature を始め著名な雑誌への掲載がこれを示しています。

研究の進め方においては、研究項目に応じて適切な研究連携、アドバイザーを活用して進め、特に数学者との共同研究は効果的であったと思います。また、研究計画や進捗説明では時間軸を月単位で示しており、研究の効率的なアウトプットに繋がりました。

社会への波及については、タンパク質のリフォールディング等、いくつかの応用が見つかっています。ケージとの複合体が示す特異な構造・機能が十二分に発揮できれば、産業界への応用も期待されますが、必ずしも実用化に向けた研究に取り組む必要性は現時点では感じられず、基礎研究、学理の深耕を期待しています。数学、生体材料、高分子等、幅広い領域で知識と経験を蓄えられたと思います。今後の活躍を期待します。

9. 藤田 伸尚 研究者「補空間次元を介した物質系のトポロジカル制御」



準結晶に関する研究では未知構造物質の解析に成功し、共連続構造体では曲面に沿った曲率の非一様性が双晶境界近傍に生じる歪みの理解に重要な手掛かりを与えることを見出しました。さらに、研究期間後半では、ゼオライトのようなかご状/ネットワーク状物質系における補空間の視点を理論的枠組みへ導入することで当初の目的を超える成果が得られつつある点は評価に値します。現時点ではまだ分類の段階であると思いますが、空間材料の新しい概念と物質の予言に繋がる可能性があります。

アドバイザーの協力を得て研究を進めましたが、他の研究者、特に実験系研究者との研究連携、議論が十分ではなかったように思います。例えば、ゼオライトでは合成条件の少しの違いで結晶構造が大きく変わります。本研究成果が新構造ゼオライト合成の可能性、目的とする補空間次元を介した物質系のトポロジカル制御の可能性に繋がることを期待しています。この研究が材料の構造理解に留まらず、新しい材料や機能の創成に繋がれば、材料科学の世界にインパクトを与えることと思います。

10. 三宅 亮介 研究者「結晶ナノ空間の複合的な空間変換に基づく機能創成」

オリゴペプチドと金属の配位結合を駆動力とした環状錯体の形成と空孔内部の水の出し入れによる協働的な構造変換の実現など、いくつかの興味深い現象を見出し、2種のナノ空間の連動という当初の研究目的を達成しました。さらに、末端アミノ基の導入による環サイズの異なる環状錯体の構築やカテナン構造体の発見など、価値のある興味深い研究成果だと思えます。

研究開始当初は苦戦しましたが、後半では自分のアイディアを意識的に内外に発信し、研究連携、共同研究を精力的に行い、良好な研究の流れを生み出し、突破した点も大いに評価できます。研究の進め方、成果の説明など、さががけ研究によって大きく成長したと思えます。

一方、研究成果の発信については、論文投稿など十分とは言えないので、引き続き、検討をお願いします。

今後、ペプチド環状錯体の特徴を活かした機能創成に取り組み、社会のニーズの大きな領域でペプチドでなければ発現できない特異な機能を見出すことで、世の中への大きな波及が生まれると思えます。

11. 安井 隆雄 研究者「がん転移メカニズム解明にむけた人工超空間の創製」

ナノバイオ分析技術を駆使し、がん細胞が放出する細胞外小胞に着目し、尿を使ったがん診断を短時間、安価に行うことができるシステム技術の構築に成功したことは圧倒的な成果と言えます。構成される研究領域も、酸化亜鉛ナノワイヤの創製、デバイス化、スパースモデルによる解析など、全く異なる研究分野に渡っており、またそれぞれの研究項目においても、研究連携や共同研究を活用し高いレベルで成果が得られています。加えて、さががけ研究期間内にベンチャー企業を立ち上げ、社会実装により繋げる努力も評価に値します。

論文数と雑誌のインパクトもさががけ研究により圧倒的に増えており、研究者としての大きな飛躍も感じられます。特許出願においても戦略的に進めています。

エクソソームの解析技術はニーズが高く、原理的にも分かりやすく、また、簡易ながん診断技術は最も社会的ニーズが大きな技術の一つであることから、非常に大きな波及効果が期待されます。

既にベンチャー企業の創業を実現していますが、研究成果が真に社会実装されるため、基礎研究の深耕を期待します。

12. 山田 高広 研究者「トンネル空間制御による革新的金属間化合物系熱電材料の創製」

ナトリウムを内包したトンネル構造を有する複数のジントル化合物の熱電特性について、詳細な構造解析と系統的な物性評価を行い、通常の孤立ラットリング系では起こりえない一次元螺旋型超空間に特異なラットリング効果であることを解明したこと、さらに低熱伝導を与える設計原理を確立しました。材料合成やキャラクターゼーションの難易度を考えると、これらの成果は高く評価されます。

材料が大気中で不安定であることから、合成、構造解析、物性評価の検討には設備的な面での苦労も多かったと推察されますが、限られた研究体制の中、検討課題を主たる目的に絞り込んで合理的に進められた結果と思えます。

低熱伝導率のコンセプトはある程度得られているので、今後、元素置換などによる電子濃度制御によって常温でビスマス・テルルなどの既存材料の物性を超える材料が得られる可能性が十分あると思えます。大気不安定性を克服し、低コストでデバイス化できると社会・経済への大きな波及効果が期待されます。

13. 吉田 浩之 研究者「外場応答性トポロジカル欠陥ネットワークの構築と多安定性デバイスへの応用」

周波数を変化させることによる配向制御やそれに基づく欠陥線の制御技術を確認し、そのスイッチング、さらには欠陥を活用するデバイスの試作まで実施しています。加えて、コレステリック液晶の螺旋構造の位相変

調による新規な光学物性の発現にも成功しました。これらは光デバイスの開発にとって重要なステップとなるものであり、高く評価されます。

一方、欠陥線制御技術、デバイス化技術については十分な成果が得られましたが、学術的な視点から、欠陥のダイナミクスや欠陥と他の分子との相互作用など、新しい展開も期待しています。

研究の進め方では、液晶の欠陥を積極的に利用するという独創的なアイデアから領域内での研究連携はそれほど多くはありませんでしたが、海外の研究者と積極的に連携し、共同研究による共著論文の公表など積極的、かつ合理的に研究を進めました。

非常にユニークな研究成果であり、応答速度の高速化など克服すべき課題は多いと思いますが、新規な光学デバイス、スマートウインドウ等の開発に繋がる可能性があり、社会・経済への波及が期待されます。

14. 渡邊 峻一郎 研究者「分子インプラントーションによる超分子エレクトロニクスの創成」

分子インプラントーションというオリジナルの技術を活かして、単一分子では得られない電子物性の発現と反応機構を、詳細な構造解析、理論解析等から原理解明し、導電性高分子の金属化を含む興味深い電子機能性材料の開発を次々と成功させるなど、卓越した研究成果を創出しました。さきがけ研究期間での成果として申し分のないレベルであると思います。

研究の進め方においても、材料の拡張のためのプロセス検討、メカニズム検討、デバイス化と、エレクトロニクス材料研究として必要な要素検討をバランス良く進め、それぞれについて十分な成果をあげています。企業を含め外部の研究者と連携し、幅広い研究を展開しました。基礎研究と応用研究の両面で優れている数少ない研究課題であると思います。

簡便なプロセスで作成可能な有機材料ベースのエレクトロニクスは将来的に色々な分野で主役となることが期待され、半導体産業を大きく変えることにも繋がる波及効果の大きな研究成果であり、大いに期待しています。

10. 評価者

研究総括

黒田 一幸 早稲田大学 理工学術院・教授

領域アドバイザー(五十音順。所属、役職は平成 31 年 3 月末現在)

有馬 孝尚	東京大学大学院新領域創成科学研究科 教授 ※平成 27 年 4 月から参画
陰山 洋	京都大学大学院工学研究科 教授
金子 克美	信州大学環境・エネルギー材料科学研究所 特別特任教授
北川 進	京都大学物質・細胞統合システム拠点 拠点長・教授
小谷 元子	東北大学材料科学高等研究所 所長・教授
瀬戸山 亨	三菱ケミカル(株) 執行役員／横浜研究所瀬戸山研究室 室長
堂寺 知成	近畿大学理工学部 教授
中山 智弘	科学技術振興機構研究開発戦略センター企画運営室 室長・フェロー
平野 愛弓	東北大学材料科学高等研究所 主任研究者／電気通信研究所 教授
福岡 淳	北海道大学触媒科学研究所 教授 ※平成 27 年 4 月から参画
藤田 誠	東京大学大学院工学系研究科 教授
宮田 浩克	キャノン(株)総合 R&D 本部基盤技術統括部門ナノ材料・分析技術開発センター 主席研究員
八島 栄次	名古屋大学大学院工学研究科 教授 ※平成 27 年 4 月から参画

(参考)

件数はいずれも、2019 年 3 月末現在。

(1) 外部発表件数

	国 内	国 際	計
論 文	2	124	126

口 頭	219	136	355
その他	22	13	35
合 計	243	273	516

(2)特許出願件数

国 内	国 際	計
13	1	14

(3)受賞等

文部科学大臣表彰 若手科学者賞： 小林浩和(2016)、今岡享稔(2017)、坂本良太(2018)

日本化学会 進歩賞： 小林浩和(2015)、坂本良太(2015)、安井隆雄(2018)、藤田大士(2018)

(4)招待講演

国際 70 件

国内 51 件

別紙

「超空間制御と革新的機能創成」領域 事後評価実施 研究課題名および研究者氏名

(3年型)

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職(平成30年3月末現在) (応募時所属)	研究費 (百万円)
今岡 享稔 (兼任)	デンドリマー超空間によるクラスター形状誘導と機能創出 (東京工業大学科学技術創成研究院)	東京工業大学 准教授 (同上)	40.8
織田 晃 (専任)	ゼオライト場を利用した既存金属の新奇電子状態の創出 (岡山大学大学院自然科学研究科)	JST さきがけ研究者 (岡山大学 博士研究員)	42.1
久保 祥一 (兼任)	ナノ空間制御によるキラルナノテンプレート創製と光メタマテリアルへの展開 (物質・材料研究機構機能性材料研究拠点)	物質・材料研究機構 主任研究員 (同上)	40.4
小林 浩和 (専任)	金属ナノ粒子と多孔性金属錯体のハイブリット化による革新的機能の創出 (京都大学大学院理学研究科)	JST さきがけ研究者 (京都大学 特定准教授)	40.9
齋藤 敬 (兼任)	ナノ空間内でのトポケミカル反応による構造制御と単分散高分子への展開 (Monash University School of Chemistry)	Monash University Senior Lectuer (同上 講師)	45.4
坂本 良太 (兼任)	液液界面・気液界面を利用した機能性低次元空間物質「ナノシート」の創製 (東京大学大学院理学系研究科)	東京大学 助教 (同上)	47.9
田中 良和 (兼任)	超巨大蛋白質会合体の内部空間を利用した結晶化デバイスの創出 (東北大学大学院生命科学研究科)	東北大学 教授 (北海道大学 准教授)	48.6
藤田 大士 (兼任)	自己集合が導き出す新規多面体群：物質合成と数学的考察 (京都大学物質－細胞統合システム拠点)	京都大学 准教授 (東京大学 助教)	41.0
藤田 伸尚 (兼任)	補空間次元を介した物質系のトポロジカル制御 (東北大学多元物質科学研究所)	東北大学 助教 (同上)	16.5
三宅 亮介 (兼任)	結晶ナノ空間の複合的な空間変換に基づく機能創成 (お茶の水女子大学基幹研究院)	お茶の水女子大学 講師 (同上)	43.0
安井 隆雄 (兼任)	がん転移メカニズム解明にむけた人工超空間の創製 (名古屋大学大学院工学研究科)	名古屋大学 准教授 (同上 助教)	52.2
山田 高広 (兼任)	トンネル空間制御による革新的金属間化合物系熱電材料の創製 (東北大学多元物質科学研究所)	東北大学 准教授 (同上)	41.8
吉田 浩之 (兼任)	外場応答性トポロジカル欠陥ネットワークの構築と多安定性デバイスへの応用 (大阪大学大学院工学研究科)	大阪大学 助教 (同上)	42.8

渡邊 峻一郎 (兼任)	分子インプランテーションによる超分子 エレクトロニクスの創成 (東京大学 大学院新領域創成科学研 究科)	東京大学 特任准教授 (同上 博士研究員)	41.0
----------------	---	--------------------------	------

研 究 報 告 書

「デンドリマー超空間によるクラスター形状誘導と機能創出」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 10 月 ～ 2019 年 3 月

研 究 者: 今岡 享稔

1. 研究のねらい

金属ナノ粒子はその高い比表面積から触媒として極めて有用であるが、直径 3nm 程度まで微細化した粒子であってもなお全体の約 75%の原子が粒子内部に存在するため、原理上わずか 25%の能力しか引き出せない。粒子をサブナノメートルまで微小化すると、全ての原子が表面に現れるので 100%の利用率となり、希少な元素を有効に活用できる。本研究は、これをさらに推し進めて、デンドリマーのナノ空間を用いてクラスターの原子数を規定のうえ、特異形状へ誘導するという新しいアプローチで、新しい物質材料創成に挑戦するものであった。

具体的には、形状保持性と異方性の高いデンドリマー超空間におけるクラスターの精密合成と形状誘導を課題とする。精密合成に用いるフェニルアゾメチンデンドリマーは、内包する金属錯体の数を当量数のコントロールで統計分布無く規定できるため (Acc. Chem. Res. 2014)、これを前駆体として構成原子数が明確な金属クラスターを内部空間に合成する。このデンドリマー内部空間のサイズは約 1 nm であり、クラスターのサイズとほぼ一致しているため、この空間の形状を利用することでクラスターへのアクセシビリティを制御したり、クラスターそのものの形状を誘導する因子として利用する。

本研究開始時点では、金属ナノ粒子やクラスターの合成といえばサイズや構成原子数の制御のみが着目されていた。有機分子には同じ組成であっても構造とその性質が異なる異性体が存在することはよく知られていることである。クラスターという金属や対アニオンから成り立つ無機物質群においてもこのような考え方が成立すると考えられる。本研究ははじめて、数～数十原子からなるクラスターの形に注目し、その性質や機能特性との関連性を明らかにすることを一つのターゲットに設定した。

2. 研究成果

(1) 概要

分子形状認識機能を有するデンドリマー内部空間への白金クラスター生成を基盤として、内部のクラスター触媒への選択性付与を試みた。いわゆる錯体(分子)触媒とは異なり、ナノ粒子やクラスター触媒では置換基の位置やかさ高さを認識して反応の活性をモジュレートする例はこれまで皆無であり、クラスターに基質選択機能を付与することができれば、分子触媒と固体触媒の特性を併せ持つ新しいカテゴリーの触媒となりうる。このコンセプト検証のため、アルコールの酸化反応をモデル反応として、各種芳香族アルコールを基質とした酸化反応(成果5: RSC Adv. 2015)をモデル反応として用いて、その Turn-over-frequency (TOF)をそれぞれ比較した。結果、それぞれの基質はデンドリマー内部空間に内包されたクラスターでのみ、目論見どおり異なる TOF 値を示すことが明らかとなった。このモデル反応を利用して、各基質について選択されるもの、排除されるもの、どちらでもないものの3種に分類できることがわかった。これまで進めてきた

分子形状認識機能を有する dendrimer 内部空間での、クラスター触媒への基質形状選択性付与について、基質の拡張による原理実証、再現性の確認等を進め、成果をまとめるに至った。

また、新しい実験技術として dendrimer を用いて合成した Pt_{12} , Pt_{13} および Pt_{19} の原子像を観察することでその原子数と構造を確認した。スナップショットとしては計算モデルと比較的一致する構造が見られているが、予想外に構造はゆらいでおり、一つに定義することは困難であった。白金以外に異種金属を含む合金クラスター ($\text{Au}_{12}\text{Pt}_{16}\text{Cu}_{32}$) についても、運動速度はかなり遅いものの同様のゆらぎが観測された(成果 2: Sci. Adv. 2017)。この構造変化の速度はさらに原子数の小さい $\text{Pt}_6 \sim \text{Pt}_{11}$ のシリーズにおいてより顕著になる。この際の原子像およびリアルタイム動画撮影に成功した。このゆらぎのタイムスケールは ms から s オーダーに渡っており、ps オーダーを対象とする通常の動力学計算では明らかにできない領域である。このゆらぎをいわゆる「動的粒子」としてとらえ、その解析手法の確立と、空間を介した直截的な制御が次の課題となる。これはクラスターの触媒活性や安定性(耐久性)にアクセスするツールとなり、革新的な触媒創出へ波及することが期待される。

(2) 詳細

研究テーマ A 「形状誘導ナノ空間の創成と機能解明」

分子形状認識機能を有する亜鉛テトラフェニルポルフィリンをコアにもつ dendrimer を用いた白金クラスターの合成を行った。従来の TPM コア dendrimer と同様に、精密な中心部からの金属集積機能を UV-vis タイトレーションにより確認、 NaBH_4 を用いて還元した生成物の HAADF-STEM の観察より明確に粒径が制御された単分散のクラスターが合成可能であることを確認した。クラスター合成後の UV-vis 吸収スペクトルより、ポルフィリンの Soret 帯のブロード化を確認した。このことから、ポルフィリンの上下空間にクラスターが位置していると判断した(図1)。

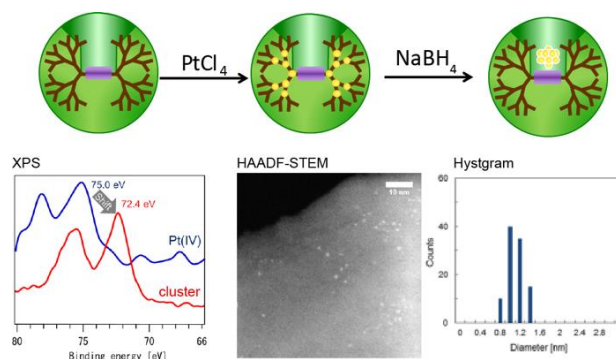


図 1 dendrimer 内部空間を用いたクラスター触媒への形状選択性付与の概念

この分子形状認識機能を有する dendrimer 内部空間への白

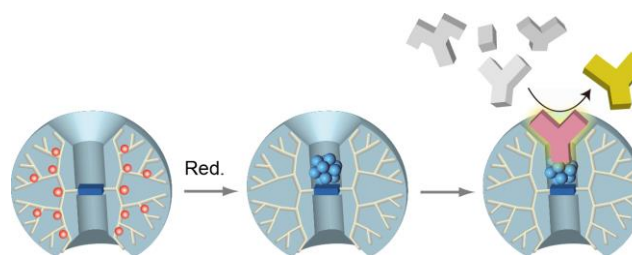


図2 dendrimer 内部空間を用いたクラスター触媒への形状選択性付与の概念

金クラスター生成を基盤として、内部のクラスター触媒への選択性付与を試みた(図2)。いわゆる錯体(分子)触媒とは異なり、ナノ粒子やクラスター触媒では置換基の位置やかさ高さを認識して反応の活性をモジュレートする例はこれまで皆無であり、クラスターに基質選択機能を付与することができれば、分子触媒と固体触媒の特性を併せ持つ新しいカテゴリーの触媒となりうる。

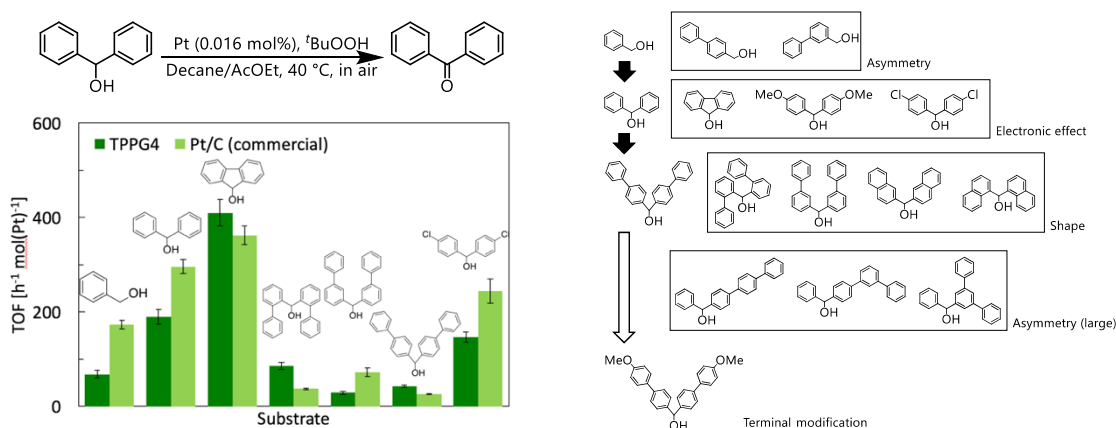


図2 (左) デンドリマー内包白金クラスター(Pt₂₈@TPPG4)および参照触媒(Pt/C)で検討したアリールアルコールの酸化反応とその活性(TOF), (右)基質一覧

このコンセプト検証のため、アルコールの酸化反応をモデル反応として、図 2(右)に示す各種芳香族アルコールを基質とした酸化反応(成果5:RSC Adv. 2015)をモデル反応として用いて、その Turn-over-frequency (TOF)をそれぞれ比較した。結果、それぞれの基質はデンドリマー内部空間に内包されたクラスターでのみ、目論見どおり異なる TOF 値を示すことが明らかとなった。

これまで進めてきた分子形状認識機能を有するデンドリマー内部空間での、クラスター触媒への基質形状選択性付与について、基質の拡張による原理実証、再現性の確認等を進め、成果をまとめるに至った。白金クラスターを触媒とした芳香族アルコール誘導体の酸化反応をモデルとして、各基質について選択されるもの、排除されるもの、どちらでもないものの3種に分類できることがわかった(図3)。

基質のサイズや形状と選択性については、定性的・直感的には説明が可能であったが、分子動力学計算から実験結果を合理的に説明できる適切な計算モデルの構築に至った。選択性発現の一つ目の要因として、クラスター内包デンドリマーナノ空間の内壁と基質の接触面積がある。基本的には分子量の大きな基質ほど、接触が大きくなり、大きな相互作用が得られるため反応が促進される。しかし、基質の形状によっては、大きな相互作用にもかかわらず、基質の反応点が触媒活性点に到達せずに反応が大幅に減速するものがある。この分子動力学の計算から示唆された活性向上と低下の理由は、実験結果を定性的に説明できる。

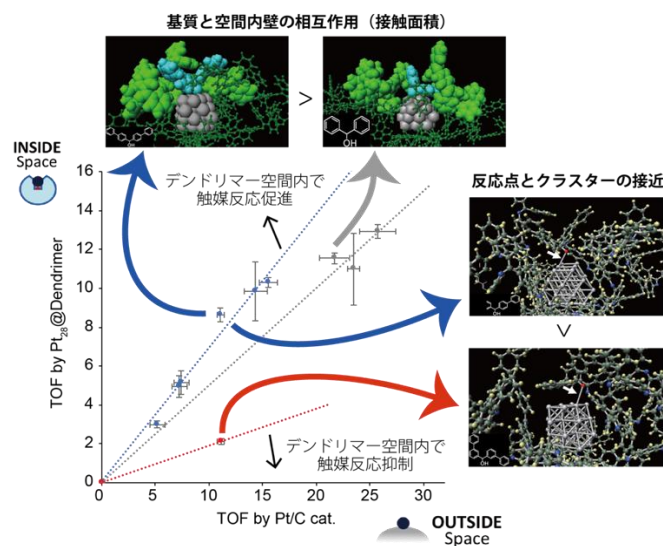


図3 芳香族アルコール誘導体の酸化反応におけるデンドリマー内包 Pt_{28} と市販白金担持カーボンとの比較。空間内で触媒反応が促進されるグループ(青色)では基質と内壁が十分に接触し相互作用が大きい上に、基質反応点のクラスター(触媒)表面への接近が容易。一方、原則要素が大きいグループ(赤色)では、相互作用が大きいものの反応点が表面に接近できない。

研究テーマ B 「形状誘導クラスターの観察と機能探索」

球面収差補正 (Cs-corrector)

を組み込んだ原子分解能 TEM を用いた原子像観察を行った。特に、 Pt_8 をモデルとして低加速電圧(80 kV)や極低加速電圧(40 kV)での観察を中心に行っており、200 kV では観察中に完全に金属間結合が切断し、クラスターが解離してしまうが、構成原子数の決定が可能であることを突き止めた。一方、80 kV では一定のゆらぎを伴って定常状態とな

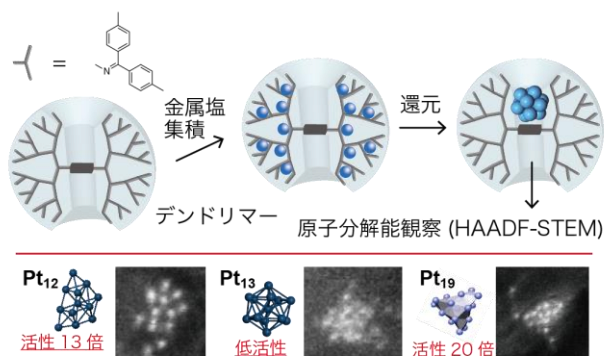


図4 デンドリマー内部空間を用いたクラスター触媒への形状選択性付与の概念

ることも判明し、今後、空間形状とクラスター構造の相関の解明にむけ有用な知見を得た。本手法を用いて、デンドリマーを用いて合成した Pt_{12} 、 Pt_{13} および Pt_{19} の原子像を観察することでその原子数と構造を確認した(図4)。スナップショットとしては計算モデルと比較的一致する構造が見られているが、構造はゆらいでおり、一つに定義することは困難であった。白金以外に異種金属を含む合金クラスター($\text{Au}_{12}\text{Pt}_{16}\text{Cu}_{32}$)についても、同様のゆらぎが観測された(成果 2: Sci. Adv. 2017)

この構造変化の速度はさらに原子数の小さい $\text{Pt}_6 \sim \text{Pt}_{11}$ のシリーズにおいてより顕著になる。この際の原子像およびリアルタイム動画撮影に成功した(図5)。

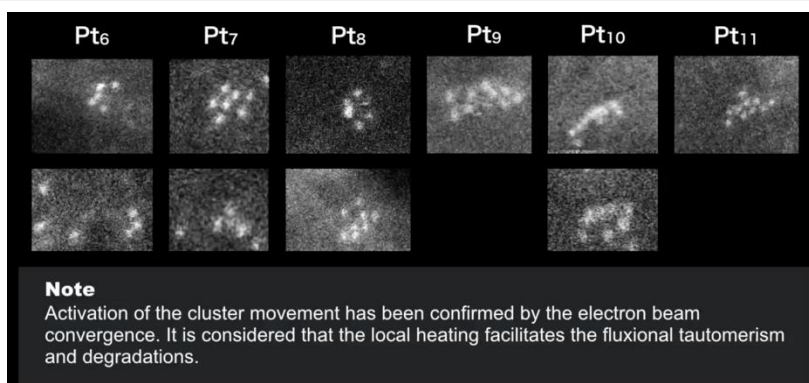


図5 Pt₅-Pt₁₁ のクラスター原子像(動画)撮影に成功 (HAADF-STEM 原子像)

上記の Pt₅-Pt₁₁ クラスターの触媒反応を検討した。その中で、スチレンの水素化反応結果を述べる。スチレンをメタノール溶媒に混合し、図6の条件にて水素化反応の進行経時変化をクラスターのサイズごとに比較した。結果、Pt₈, Pt₉, Pt₁₀ の活性比較で明確な差が得られ、特に Pt₁₀ で最も高い活性となることが見出された。Pt₁₀ は比較的耐久性も高く、触媒使用後の再利用も可能であることが確かめられた。使用後の触媒は一部凝集が進んでいるところもあるが、クラスターの形態を維持していることが HAADF-STEM 観察でも確かめられた(成果 1: Nature Commun. 2017)。

Pt₁₀ が特にスチレンの水素化に突出した活性を示す、一種のマジックナンバーであることを発見し、静的なクラスターモデルに基づき、DFT 計算を用いた検証で Pt₁₀ の特異性を定性的には示すことができていますが、定量的な説明はできておらず、なおかつ形の定まらない粒子がこのような差を示す事自体が極めて不可解である。クラスターの運動性をさらに追求していくことで特性の新しい決定要因が見えてくる可能性がある。

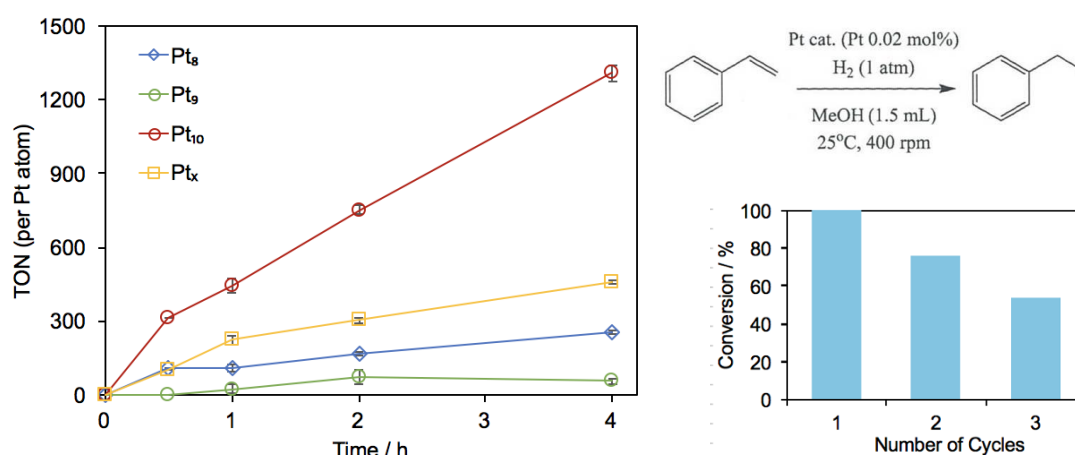


図6 (左) スチレンの水素化触媒反応における Pt₈-Pt₁₀ および粒径約 1.5 nm の白金粒子 Pt_x による基質転換の時間経過、(右) スチレンの水素化反応および Pt₁₀ 触媒の再利用に伴う転換率の変化

Pt クラスターの HAADF-STEM の原子分解能観察とその動画取得に初めて成功しており、クラスターの構造は静的であるという旧来の描像から、いくつもの準安定構造を行き来する動的な物質であるという事実を実証した。このことに基づき、クラスターの構造を、空間ではなく時空間に拡張した概念で捉える新しいパラダイムへ移行する必要がある。そのための第一段階として、動的構造解析に着手した。クラスターの HAADF-STEM 像を、動力学計算から生成した構造に基づき再現した。

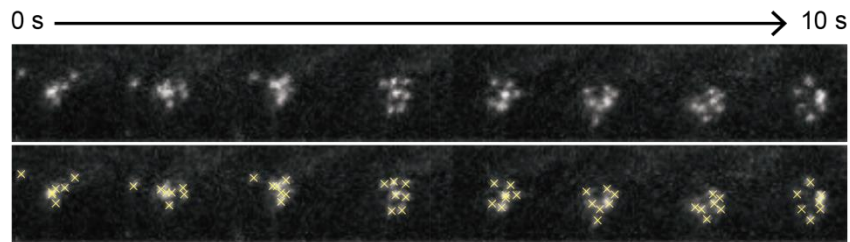


図7 原子分解能 HAADF-STEM による白金クラスターの時空間構造解析

粒子の運動性と動的挙動をより深く洞察するため、秒間 5 フレームの動画撮影により Pt_4 クラスターの電子顕微鏡観察下での運動を観察した(図8a)。その結果、 Pt_4 は正方形、ひし形、正三角形の頂点に一原子が付加した構造など、いくつかの準安定構造の間をランダムに移動していることが確かめられた。観測された Pt-Pt 原子間距離の最頻値は約 0.27 nm であり、バルク白金の原子間距離 0.277 nm と良い一致を示していることから、クラスター構造を確かに観察できているものと考えられる。各クラスターにおいて Pt-Pt の距離が 0.30 nm 以下においてのみ結合があると仮定したときのクラスター内結合数(BN)、クラスター重心からの各原子への距離二乗の平均値である平均自乗回転半径(S^2)は、規則性を持たないブラウン運動のような変化を示している。

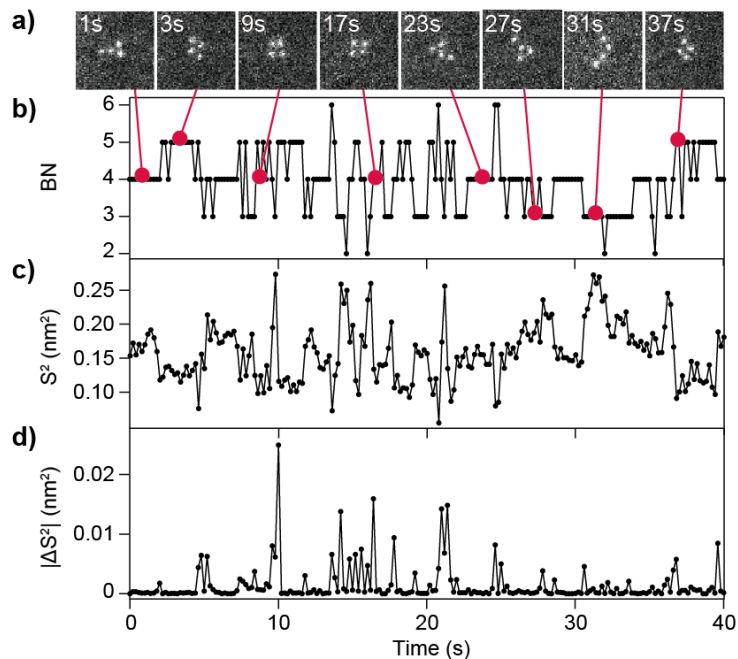


図8 Pt_4 クラスターの運動解析, (a)観察されたスナップショット, (b)クラスター内の Pt-Pt 結合本数, (c)平均自乗回転半径 S^2 の変化, (d) S^2 の変化量

構造変化に対応する ΔS^2 を指標として、運動の発生間隔を算出、ヒストグラムをとったところ、その累積分布は図9に示すとおり、1 次反応の挙動に対応する指数分布であることが確かめられた。この際の実速度定数 λ は 4.2 s^{-1} となり、クラスター構造の柔軟性(lability)を示していると考えられる。

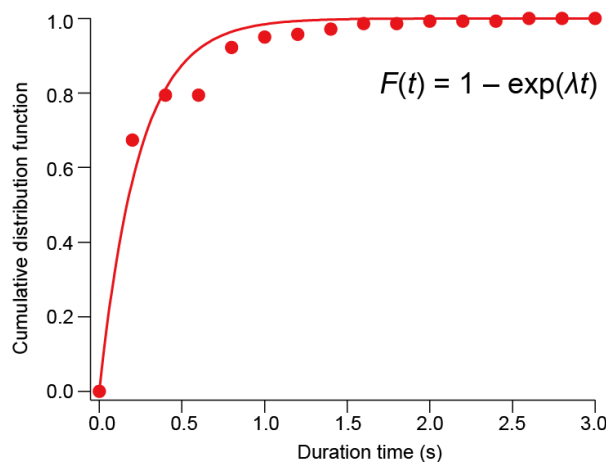


図9 Pt₄の構造変化発生時間間隔の累積分布

3. 今後の展開

金属ナノ粒子やクラスターの触媒活性を決定する本質的要因はなにか？この問いは構成原子数により大きく異なるクラスター触媒の活性が見出されてから長らく疑問とされてきたものであり、現在主流となっているとらえ方は以下の2つである。

- (a) 電子的要因: クラスターの価電子数が電子的閉殻構造を与える「魔法数」と呼ばれる特定の数となった場合に限り特異的に安定なクラスターが生成する。
- (b) 構造的要因: クラスターの原子数に応じて構造の異なる表面は異なる吸着特性をもつ。

ところが本研究を通して(a)や(b)に矛盾する発見が見出された。原子分解能でのリアルタイム観測から見てきた白金クラスターの絶え間ない運動である(成果 1: Nature Commun. 2017)。計算化学分野でも、クラスターのゆらぎ(fluxionality)の存在は近年提唱され初めてきたが、様々なコンフォメーションが共存している状態を統計的に表しているにすぎず、相互変換の頻度や速度に関しては全くの未解明であった。白金クラスターはmsからsオーダーでその構造を絶えず変化させ続けるので、その触媒活性を特定の構造と結びつけることはできないはずである。それでもなお、Pt₁₉は燃料電池の酸素還元反応(ORR)において市販の20倍となる最も高い質量活性を示す(Angew. Chem. 2015)。Pt₁₀はスチレンの水素化反応で最高活性を示す(成果 1: Nature Commun. 2017)。

低融点金属であるガリウムクラスターが示す運動性は2012年にベルギーの研究者と電子顕微鏡メーカーである蘭FEIとの共同研究チームにより初めて可視化された(S. Bals, et al. Nature Commun. 2012, 3, 897)。この研究が計算科学者を刺激し、近年、計算化学分野ではFluxionalityが一つのキーワードになっている。本研究を通して見出されたPtクラスターの運動性は2原子から30原子以上のサイズに渡っており、現在では低融点金属に限らずPdやAu、Irなど他の金属でも観測される、非常に小さな金属ナノ粒子やクラスターの普遍的性質であることを予備的にではあるが見出している。

多くの計算科学研究はあくまで構造の分布を統計的に議論したものであり、時間軸は示されていない。このようなゆらぎのタイムスケールは ms から s オーダーに渡っており、ps オーダーを対象とする通常の動力学計算では明らかにできない領域である。このゆらぎをいわゆる「動的粒子」としてとらえ、その解析手法の確立と、空間を介した直截的な制御が次の課題となる。これはクラスターの触媒活性や安定性(耐久性)にアクセスするツールとなり、革新的な触媒創出のコンセプトへとつながることが期待される。

4. 自己評価

本研究は金属クラスターの形状という、これまで注目されていなかった新しい物質科学の側面の開拓を目指すものであった。パブリケーションや引用の追求ではなく、これまで全く存在しなかった物質観、手法の提案にプライオリティを置き、進めてきた。代表者が初めてのクラスター合成に着手した論文(Nature Chem. 2009, 1, 397)を発表してから 10 年が経過しようとしている。当初の引用数は年 20 回程度であったが、その間、原子精度の達成、原子数依存性の解明、そして本課題となるナノ空間の効果、動的挙動の観察など新しい概念を次々創出し、今なお引用数は加速的に伸び続け、2019 年 2 月現在で 347 回までになっている。このことから本課題の成果の科学技術への波及効果は大きいと自己評価している。

新しい技術やサイエンスの開拓に注力した一方、独自技術やノウハウの範疇が大きく、技術的に難易度が高いため、フォロアーを集めて一気に領域を拡大するという状態には至っていない。共同研究もサンプルの大量供給などが困難であり、限定的となった。この点は課題として認識し、より汎用で簡便に利用できる手法の開拓が求められていると考える。より、汎用な技術を活用し、合成の自動化など、来るロボット&AI の時代に対応した化学に展開していく必要を痛感している。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

- | |
|---|
| 1. Platinum clusters with precise numbers of atoms for preparative-scale catalysis
T. Imaoka, Y. Akanuma, N. Haruta, S. Tsuchiya, K. Ishihara, T. Okayasu, W. Chun, M. Takahashi, K. Yamamoto, Nature. Commun. 2017, 8, 688. |
| 2. Finely controlled multimetallic nanocluster catalysts for solvent-free aerobic oxidation of hydrocarbons
M. Takahashi, H. Koizumi, W. Chun, M. Kori, T. Imaoka, K. Yamamoto, Sci. Adv. 2017, 3, e1700101. |
| 3. Isomerizations of a Pt ₄ Cluster Revealed by Spatiotemporal Microscopic Analysis
T. Imaoka, T. Toyonaga, M. Morita, N. Haruta and K. Yamamoto Chem. Commun. 2019, in press. |
| 4. Transformation of Size-controlled Platinum Clusters on the Surface Ligand-exchange Reactions |

T. Imaoka, S. Tsuchiya, K. Yamamoto Chem. Lett. 2016, 45, 1450–1452..

5. Reactivities of Platinum Subnanocluster Catalysts for Oxidation Reaction of Alcohols
M. Takahashi, T. Imaoka, K. Yamamoto RSC Adv. 2015, 5, 100693–100696.

(2)特許出願

研究期間累積件数:2件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

1.

非公開特許:1 件

2.

発 明 者:山元 公寿, 今岡 享稔, 高橋 正樹, 小泉 宙夢

発明の名称: 金属ナノクラスター触媒

出 願 人:東京工業大学

出 願 日: 2015/11/11

出 願 番 号: 特願 2015-221482

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

● 受賞 (2017 年 4 月)

文部科学大臣表彰 若手科学者賞

今岡 享稔

「デンドリマー内包金属粒子の原子精度合成とその機能の研究」

● プレスリリース(2017 年 9 月 25 日)

「数原子からなる白金クラスター触媒の大量合成に成功」

<https://www.titech.ac.jp/news/2017/039089.html>

● 招待講演 (2018 年 8 月 3 日)

“Incremental Size Control of Metal Cluster Catalysts based on Coordination Chemistry”

ICCC2018 (International Conference on Coordination Chemistry) , Sendai

● 依頼講演 (2017 年 9 月 20 日)

“Monodisperse macromolecular metal complexes: A new pathway to atom-precise clusters”

JST&Leibniz Association Workshop Advanced Material Sciences, Leibniz Institute for Polymer Research Dresden

● 講演・シンポジウム主催 (2017 年 6 月 24 日)

“Atomically-precise Metal Clusters for Preparative-scale Catalysis”

Japan-China Joint Interdisciplinary Symposium on Coordination-based Hybrid Materials,
Okazaki Conference Center

研 究 報 告 書

「ゼオライト場を利用した既存金属の新奇電子状態の創出」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 10 月 ~ 2019 年 3 月

研 究 者: 織田 晃

1. 研究のねらい

既存元素の新しい電子状態の創出は、これまでの化学の概念と我々の暮らしを一新する可能性を秘めた学術的に意義深い挑戦である。

近年、既存元素への新物性の附与を目指した研究が盛んに行われている。例えば、Castleman は金属と非金属元素を超真空条件下で結合させることにより価電子数の総和が等しい金属を生み出せる（錬金術）ことを見だし、現在、Mendeleev が既存元素の性質を一般化するためにつくった周期表を三次元化することにチャレンジしている。国内においても新物性に関する研究は盛んに行われており、北川らは合金化により既存元素にない新物性を創出できることを、春田らは金の粒子サイズを制御することによって不活性金属の特異な活性を創出できることなどを報告した。

一方、筆者は、「ゼオライトの細孔屈曲に適当な Al-Al 距離を有する Al 配列場」の利用により、亜鉛の新奇電子状態、即ち「室温で、水素やメタンを解離吸着するほど高いルイス酸性を示す二価亜鉛イオン」、「原子状の 0 価亜鉛」、「室温でさえ、酸素に一電子供与して超酸化物を形成する常磁性一価亜鉛イオン」、「光と熱に応答して可逆的に開裂・結合する $Zn^{+}-Zn^{+}$ 結合を有する反磁性一価亜鉛イオンの二量体」、を創出できることを見だし、Zn の新しい化学を切り開いた。一連の現象は亜鉛の主な酸化数 (+2) と閉殻電子配置 ($[Ar](3d)^{10}(4s)^0$) を考慮すると極めて異常であり、ゼオライト空間内の特異 Al 配列場は既存金属の新物性を創出する性質をもつと解釈できる。

本研究では、ゼオライト骨格内に導入された Al 原子の配列によって創り出される特異な負電荷サイトを「既存元素の新奇電子状態を創出する場」として捉えて利用し、既存元素の新奇電子構造の系統的創出、それらの状態や物性の解析、創出原理の解明を目指した。更に、得られた知見を基礎として、「既存元素の新化学の展開」、「金属イオン交換ゼオライトへの新機能の附与」、および「ゼオライト場の性質の包括的理解」を目的とした。

2. 研究成果

(1) 概要: 本さがけ研究では、ゼオライト細孔内に存在するイオン交換サイト（電荷制約場）を新奇電子状態創出場として捉え、未知化学種の創製とそれに基づく新奇現象の探索、さらにはゼオライト場の配位子としての性質の包括的理解、をそれぞれ達成することを目的とした。

本さがけ研究で新たに見出した新奇現象は以下の四つである。

- 新奇活性酸素種（オゾナイド、オキシル）の創出
- オキシル上で室温でさえ進行するメタンの部分酸化反応
- Cd(I)の知られざる Redox 活性: 室温における N_2O から CO への酸素転移

● ゼオライト配位子を利用した Co(III)–peroxo の創出: β -diketiminato 錯体との類似性

これらの発見によって、以下の三つの新しい見解が得られた。

● 非金属元素の新奇電子状態の創出: ゼオライトがもつ電荷制約場を配位子として利用することにより、金属元素だけでなく非金属元素の新しい電荷、スピン、構造も創り出せる。

● 酵素反応の擬似設計: 酵素反応では異常原子価の寄与が多様に見出されているが、その状態や機能に関して未知なる部分は多い。なぜならば、それらが高活性（不安定）であるが故に、解析が極めて困難であるためである。しかし、ゼオライトがもつ電荷制約能の利用により、それらの創出と解析が可能となる（例えば、室温でメタンの活性化を可能とするオキシルの創出）。

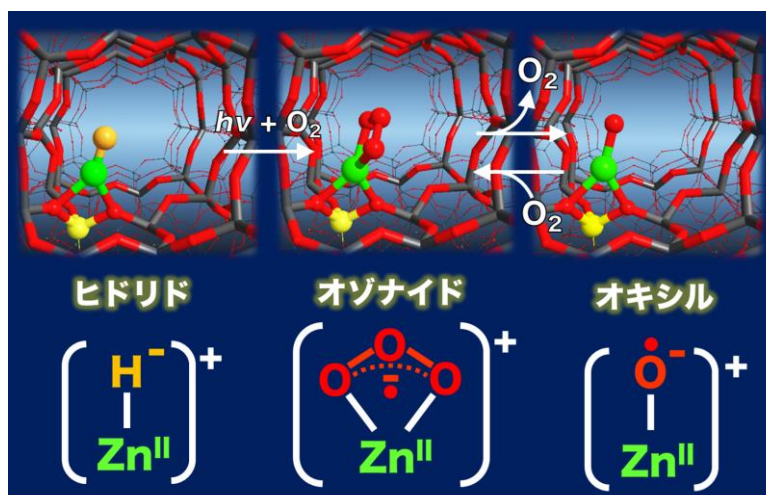
● ゼオライト配位子の設計指針: 本研究では、ゼオライト空間内で特異に創り出される Co(III)–peroxo の電子状態（電荷、スピン、構造）が β -diketiminato 配位子で安定化された錯体と酷似することを見出し、これにより、ゼオライトが β -diketiminato 配位子のように振る舞うことが示された。本発見は、錯体化学の力をもってして、ゼオライト配位子の模倣と利用が可能であることを示唆する。

これらの研究成果は、「既存元素の新化学の展開」、「金属イオン交換ゼオライトへの新機能の付与」、および「ゼオライト場の性質の包括的理解」に直結した、学術的に意義深い研究成果である。

(2) 詳細: 以下の(2.1)～(2.4)

(2.1) *Identification of a Stable Zn^{II} -Oxyl Species Produced in an MFI Zeolite and Its Reversible Reactivity with O_2 at Room Temperature*: 研究成果リスト (1)

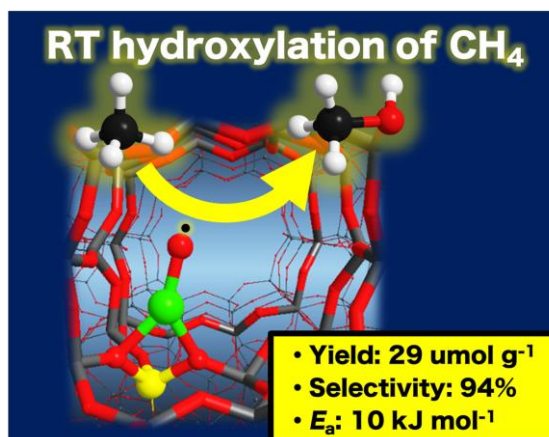
オキシル金属種 ($M-O\cdot$) は「光学系 II における O_2 生成反応」や「メタンモノオキシゲナーゼ上で起るメタン部分酸化反応」の重要な中間体として認識される活性酸素種である。しかし、 $M-O\cdot$ が安定に創り出された例はこれまでになく、その電子状態や物性、創出法に関して不明な点が多い。そのような中、本研究において、ゼオライト中の特異 Al 配列場の利用により、 $Zn^{II}-O\cdot$ の創出に成功した。そして、 $Zn^{II}-O\cdot$ が室温で O_2 と可逆的に $O-(O_2)$ 結合を形成し、 $Zn^{II}-O_3\cdot$ が可逆的に形成・分解する新奇現象を見出した（下図を参照）。 $Zn^{II}-O\cdot$ や $Zn^{II}-O_3\cdot$ は「形成例がない新奇化学種」であるが、それらに特有の振動電子遷移（基底状態と励起状態の幾何学構造や振動構造、電子状態の情報が複合的に反映された複雑なスペクトル）や ESR シグナルを実験で捉え、且つ $Zn^{II}-O\cdot$ と $Zn^{II}-O_3\cdot$ の形成を仮定した量子化学計算によって実験データを再現できる事実を示し、上記の新奇現象を実証した。本研究成果は、従来の錯体化学では達成できなかった分子設計をゼオライト空間がもつ電荷制約能（ゼオライト配位子）が可能とすることを表す学術的に意義深い成果である。



図ゼオライト空間内で見出された $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-O}\cdot$ 形成プロセスのスキーム

(2.2) Room-Temperature Activation of the C-H Bond in Methane over Terminal $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-Oxyl}$ Species in MFI Zeolite: A Combined Spectroscopic and Computational Study of the Reactive Frontier Molecular Orbitals and Their Origins: 研究成果リスト (3)

$\text{Zn}^{\text{II}}\text{-O}\cdot$ の利用により、メタンの部分酸化によるメタノールへの高選択的転換を室温で達成した(下図を参照)。加えて、モデル計算の利用により、「反応機構の可視化」、「エネルギー解析」ならびに「遷移状態の軌道の解析」をそれぞれ行い、得られた結果を基に、上述の反応を可能とする「オキシルの電子構造の因子」の特定にも成功した。更には、ゼオライト骨格にAlが導入されることによって創り出されるイオン交換サイトの配位子としての役割を原子・電子レベルで解明した。即ち、ゼオライト場は電子供与配位子としてふるまい、 $\text{M-O}\cdot$ 結合の分極を促すことで、室温でメタンを活性化できるほど活性な $\text{M-O}\cdot$ 結合の創出を可能とすることを明らかにした。一連の成果は「室温でメタンを活性化する $\text{M-O}\cdot$ を安定に創製し、その機能と電子状態との相関を原子・軌道レベルで明らかにし、且つ $\text{M-O}\cdot$ の創製因子を特定した」世界初の例である。今後、ゼオライト場、またはそれを模倣した反応場の利用により「オキシルを利用した革新的メタン転換プロセスの開発」が期待される。



図ゼオライト空間内で創り出された $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-O}\cdot$ 上で起るメタン部分酸化反応のスキーム

(2.3) Room Temperature O Transfer from N₂O to CO Mediated by Nearest Cd(I) Ions in MFI Zeolite Cavity: 研究成果リスト (4)

カドミウムの酸化数は主に+2 である。Cd⁺の化合物の形成例は皆無に等しく、Cd⁺の化学はほとんど発展していない。そのような中、本研究では、MFI ゼオライト中に存在する近接イオン交換サイト（-2 の負電荷が局在化したサイト）の利用により、873 K でも安定な反磁性の Cd⁺の二量体（Cd₂²⁺）の創出に成功した。これまでに報告されている Cd₂²⁺錯体（二例のみ!!）は、活性中心としての Cd₂²⁺をかさ高い配位子で保護することにより合成されていたため、それらの反応性に関する知見は得られていなかった。しかし、小分子がアクセス可能なゼオライト空間場を配位子として利用して Cd₂²⁺を合成した本研究では、Cd₂²⁺が本来持つ小分子に対するめざましい反応性（室温におけるN₂O からCO への酸素転移など）を見出せた(図を参照)。生成物や反応中間体を全て分光学的に捉え、且つ実験結果に対応する DFT 計算の利用により新奇反応プロセスの可視化にも成功した。これらの結果は、カドミウムの新しい化学を切り開いた学術的に意義深い研究成果であると認識する。

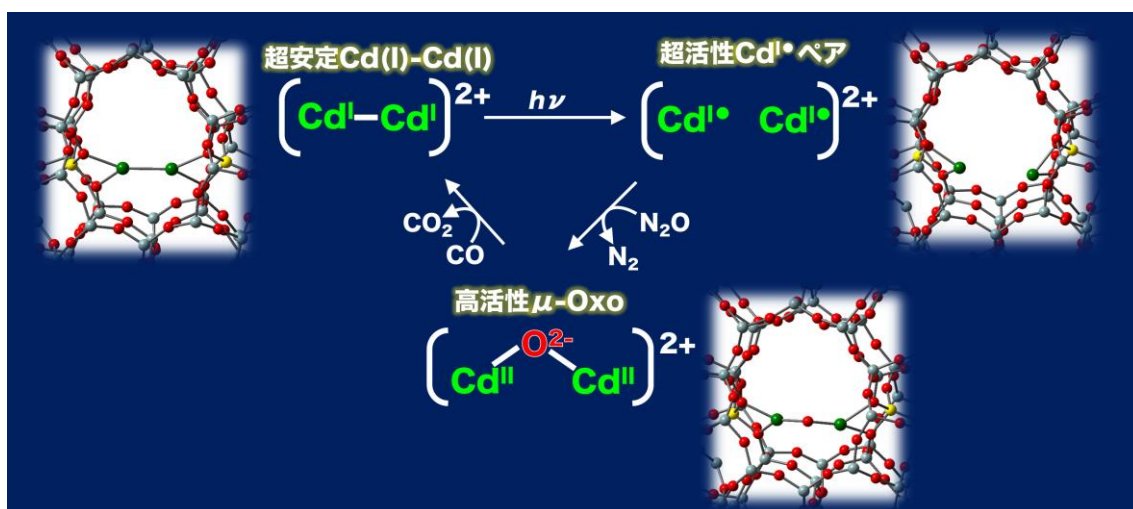


図 3 ゼオライト細孔内に創り出された Cd(I)–Cd(I)上で起る小分子活性化プロセスのスキーム

(2.4) Room Temperature activation of O₂ by Co(I) in MFI zeolite: Identification of the High spin Co(III)–peroxo similar to the β-diketiminato complexes: 研究成果リスト(5)

Co の主要酸化数は+2、+3 である。+1 の酸化状態はビタミン B₁₂ 上またはその局所構造を模倣した N 配位子を利用して合成された Co(I)錯体に限られる。そのような Co(I)の電子状態をゼオライトの電荷制約場（-2 の負電荷が局在化したサイト）を配位子として利用して創り出し、更にそれが O₂と室温で反応することで高スピン Co(III)–peroxoを創出することを発見した。この酸素活性化機構は、これまで、β-diketiminato 配位子によって安定化された Co(I)でしか観測された例がない (Angew. 2017, 56, 3211)、極めて稀な現象である。言い換えると、不均一系触媒上で Co(III)–peroxo を創製し、それを捉えた初の例である。

更に、実験事実を忠実に再現可能な DFT クラスタ計算により、ゼオライト上に創り出される高スピン Co(III)–peroxo の電荷、スピン、構造が β-diketiminato 錯体と酷似することも明らかとなった。これはゼオライト細孔内に存在するイオン交換サイト（負電荷を有する骨格酸素）が

β -diketiminato 配位子（ゼオライトのイオン交換サイトと同様に負電荷をもつ N 配位子）に類似した性質を示すことを表す。見方を変えると、本発見はゼオライト細孔内に存在するイオン交換サイトの性質を錯体化学の力をもって模倣できることを示唆する。本研究成果は、Co(I)の酸素活性化機構を不均一系触媒上で創り出せることを示しただけでなく、ゼオライト細孔内に存在するイオン交換サイトの配位子としての性質を模倣する指針を具体的に打ち立てた学術的に意義深い成果であると認識する。

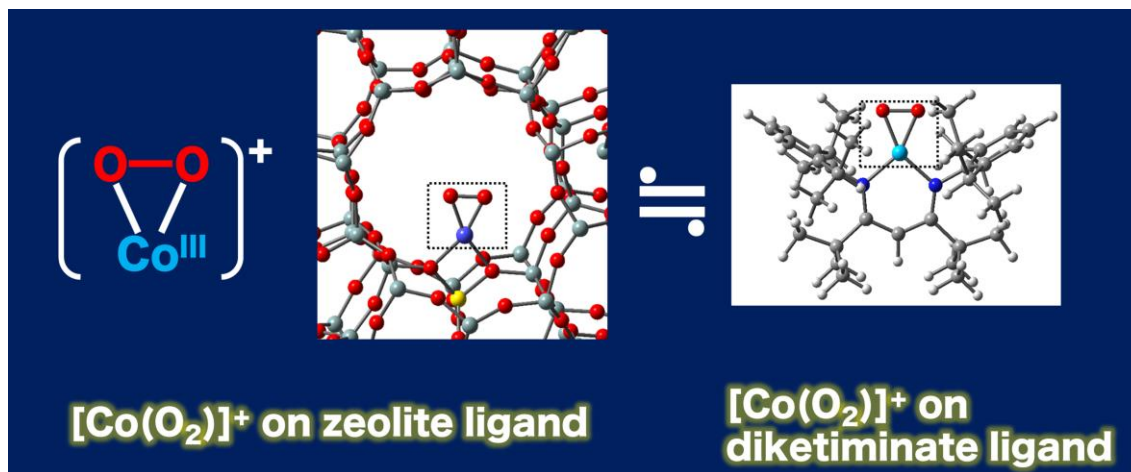


図 4 ゼオライト配位子または β -diketiminato 配位子で安定化された Co(III)–peroxo の局所構造

3. 今後の展開

ゼオライト場がもつ電荷制約能を利用して、既存元素の電子状態を基底する素因子（電荷、スピン、構造座標）を様々に制御できることを見出してきた。今後、期待される展開は以下の二点である。

- 酵素反応や化学工業プロセスにおいて、珍しい原子価の重要性が多様に見出されている。しかし、それらのほとんどは不安定であるため、合成や解析、利用は容易でない。一方、本研究により、「電荷制約能と優れた熱安定性を有するゼオライト局所構造: Al サイト」の利用によって異常原子価をはじめとする新奇電子構造を安定に創製できることがわかってきた。これにより、更なる未知物性の発見や元素戦略の基軸となる学理の創造が期待される。

- ゼオライトは「規則正しい細孔構造に由来する優れた分子ふるい能や分子集約効果」、「極めて高い熱安定性」を有するため、触媒や吸着材として有用性が高い。本研究では、その多様な機能が兼ね備わったゼオライト細孔内に新奇電子構造を活性点として創出できることを示した。これにより、ゼオライト反応場と新奇電子構造とのシナジーによって発現する革新的機能の発見が期待される。

これらは間違いなく、無機、固体表面、触媒、生物模倣など、あらゆる分野に学術的インパクトを与えるポテンシャルをもつ。真に独創的な学術領域の開拓が期待される。

4. 自己評価

主目標である「新奇電子状態の探索」においてめざましいブレイクスルーがあった。先行研究では、ゼオライトがもつ電荷制約能の利用により、既存金属の新しい電子状態を創れることを見出した。さらに、さきがけ研究では、ゼオライト空間内に創り出した金属イオンの新しい電

子状態を利用すれば、**非金属元素**の新しい電子状態も創れる事実を見出した（主な研究成果リスト（1）を参照）。すなわち、ゼオライト細孔内に存在するイオン交換サイトの配位子としての新たな性質を見出した。この発見を機に、既存金属の新奇電子状態だけでなく、非金属元素の新しい状態や機能の創出も視野に入れた既存元素の新奇電子状態の系統的探索に注力し、「既存元素の新化学の展開」、「ゼオライトへの新機能の賦与」、「ゼオライト場の包括的理解」に直結する新現象を次々に発見することができた。この点については、当初想定していた以上の成果が得られたと自負している。

一方、さきがけ研究開始当初、「ゼオライト細孔内の Al 位置の制御手法の確立」を目標の一つとして掲げていたが、想定していた以上に Al 位置の制御が困難であることが判明し、研究方針の一部を修正した。その時その時に得られた研究成果を基に、新しい発想を得て、今までにない現象の発見につながる研究計画を打ち立て、遂行できたと自負している。

既存元素の新しい電子状態の創出は、これまでの化学の概念と我々の暮らしを一新する可能性を秘めた学術的に意義深い挑戦である。本さきがけ研究では、超熱安定なゼオライト細孔の中で成り立つ原子レベルにおける電荷補償を利用して、既存元素の新しい電荷、スピン、構造（結合）、を創出できることを明らかにした。これらの成果は、絶対的自然の法則である電荷補償の原理をうまく利用すれば、既存元素の未知電子状態の創出とそれに基づく新奇機能の創出が可能となることを意味する。本さきがけ研究によって、既存元素の新機能を創出するコンセプトを社会に提案できたと認識する。

5. 主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

- | |
|---|
| 1 A.Oda, T.Ohkubo, T.Yumura, H.Kobayashi, Y.Kuroda “Identification of a Stable Zn ^{II} -Oxyl Species Produced in an MFI Zeolite and Its Reversible Reactivity with O ₂ at Room Temperature” <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2017 56 9715–9718 |
| 2 A.Oda, T.Ohkubo, T.Yumura, H.Kobayashi, Y.Kuroda “Why do Zeolites Induce an Unprecedented Electronic State on Exchanged Metal Ions?” <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 2017 19 25105–25114 |

（2）特許出願

研究期間累積件数:0 件

（3）その他の成果（主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等）

以下の 5 件。

1) **○A.Oda**, T.Ohkubo, and Y.Kuroda 「RT hydroxylation of methane over Zn^{II}-Oxyl created in MFI zeolite」

日本化学会第 98 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、2018 年 3 月発表

2) **○織田 晃**、大久保 貴広、黒田 泰重 「ゼオライト場を利用した疑似気相金属オキシルの創製ならびにそれによる室温でのメタン部分酸化」 第 33 回ゼオライト研究発表会、長良川国際会議場、2017 年 11 月発表

3) **○織田 晃**、大久保 貴広、黒田 泰重 「金属イオン上で起る O₂ の活性化メカニズムを解析

するための新手法: Franck Condon 解析による MFI 中の Co-peroxo と Ni-superoxo の同定」 第 31 回日本吸着学会研究発表会、静岡市民文化会館、2017 年 11 月発表

4) ○織田 晃 「RT hydroxylation of methane over Zn^{II} -Oxyl created in MFI zeolite CREST 領域会議「多様な天然炭素資源を活用する革新的触媒の創製」、触媒研究所、2017 年 10 月

5) ○織田 晃、大久保 貴広、黒田 泰重 「ゼオライト場を利用した酸素原子ラジカル (Zn^{II} -Oxyl) の創出ならびにキャラクターゼーション」 第 120 回触媒討論会、愛媛大学、2017 年 9 月発表

研 究 報 告 書

「ナノ空間制御によるキラルナノテンプレート創製と光メタマテリアルへの展開」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 10 月 ~ 2019 年 3 月

研 究 者: 久保 祥一

1. 研究のねらい

ナノ空間制御により三次元的な螺旋型ナノテンプレートを構築し、それを反応場として sub-100 nm サイズの金ナノコイルを作製するボトムアップ的新手法を創製する。これにより光メタマテリアルを実現し、先進的な光機能材料へ展開する。さらに MEMS のアーキテクチャを導入することで金ナノコイルの周期構造を動的に制御するなど、光メタマテリアルを真に機能的な材料へ結びつけるためのデバイス実現を目指す。

ナノコイル構造を提供する特異なナノ空間として、キラル液晶ブロック共重合体の螺旋型ミクロ相分離構造形成を狙う。液晶部位(メソゲン)の配向にサポートされたシリンダー型ミクロ相分離構造を形成する液晶性ブロック共重合体を基に、液晶構造のキラル化や制限空間への閉じ込めにより、シリンダーがねじれたナノ螺旋を誘起する。液晶高分子において機能分子を効果的にメソゲンにアクセスさせるナノ空間、ミクロ相分離構造を空間的に制限・変調させ螺旋へ誘導するナノ空間、金ナノコイルを生成する反応場としてのナノ空間を設計し、光メタマテリアルにつながるボトムアップ技術を創製する。液晶・高分子・ナノ空間からプラズモニクス光学材料へつなぐボトムアップ技術を創製することを目的とする。

2. 研究成果

(1)概要

ナノコイル構造を提供する基本材料として、ナノコイルの金属化反応場としてのナノ空間を提供するポリエチレンオキシドと、組織構造形成を担うネマチック液晶性高分子からなる液晶性ブロック共重合体を設計し、さらにネマチック液晶高分子ブロック内部に機能分子を受容し相互作用を向上させるためのナノ空間を内包する材料設計をおこなった。液晶高分子部について一部を非液晶性側鎖で置き換え、キラル分子を添加することによる液晶相変化を検討したところ、キラル分子による液晶組織の乱れが抑制され、少ない添加量でネマチック相からキラルネマチック相へ変化することが見出されたことから、液晶高分子内で機能分子を受容するナノ空間提供が有効に働くと考えられた。もう一方のポリエチレンオキシドブロックにおける金属化反応について、電解析出や光還元反応など検討を進めた。塩化金酸イオンを含む水溶液に透明導電膜付ガラス基板上に成膜したブロック共重合体薄膜を浸漬し、塩基性条件で正に電圧印加してイオンを導入した後に紫外光照射により光還元反応を起こすことで、金の微細な析出を確認することができた。ポリエチレンオキシドを含まない液晶高分子ホモポリマー薄膜においては金の析出が起らなかったことから、ポリエチレンオキシドのブロックが金属化の反応場として機能することが示唆された。

制限された空間におけるミクロ相分離構造誘起については、まず制限空間のテンプレートの作製を行った。孔径 150nm のホールアレイを電子線リソグラフィおよび Si 深掘りエッチング

(ボッシュプロセス)により Si ウエハに作製し、次に光ナノインプリントによりパターンを 2 回反転することで、ホールアレイを有する光硬化性樹脂に転写した。この表面をフッ素系単分子膜で表面処理し、既に合成したナノ空間含有液晶ブロック共重合体薄膜に対する熱ナノインプリント(加熱・加圧・保持)によりブロック共重合体をホールアレイ内に導入した状態でマイクロ相分離構造の形成を促した。その後冷却・離型して得られたピラー状のブロック共重合体に対して、集束イオンビーム(FIB)加工による切片試料作製と染色処理を行い、透過型電子顕微鏡により内部に形成された相分離構造の観察を行ったところ、透過型電子顕微鏡観察から内部に螺旋を示唆する結果が得られ、ナノ螺旋構造形成の可能性が示唆された。

(2) 詳細

研究テーマ A「ナノ空間含有液晶ブロック共重合体の設計」

ネマチック液晶高分子に非液晶性側鎖をナノ空間として導入し、キラル分子との相互作用への影響を検討することで、効果的な相互作用を誘起する狙いの実証を行った。ネマチック液晶高分子へキシル側鎖をランダムに導入したランダム共重合体 PMA(4OPB/Hex)(図 1)がヘキシル側鎖を含まない PMA(4OPB)と比べてキラル分子との混合による液晶-等方相転移エンタルピー(ΔH)の減少度合いが小さいこと、少ないキラル分子添加量でキラルネマチック相へ転換したこと、円二色性(CD)スペクトルにおけるメソゲンがねじれた高次構造に由来するピーク強度が、キラル分子導入量に応じて増加したこと、ヘキシル鎖がキラル分子 ISO-(6OBA)2 を受け入れメソゲンへの相互作用を促進するナノ空間としての役割を果たすことが示唆された。これをもとに、金属化反応場となるナノ空間を提供するポリエチレンオキシド(PEO)とのブロック共重合体 PEO-*b*-PMA(4OPB/Hex)を合成した。

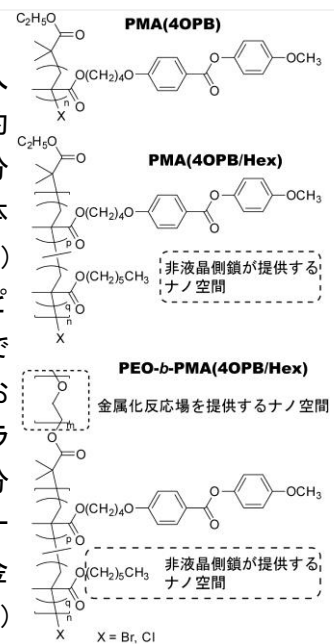


図 1. ナノ空間含有液晶高分子の化学構造

研究テーマ B「液晶ブロック共重合体内の反応場における金属化反応」

液晶ブロック共重合体の PEO ブロックを反応場とし、金イオンを浸透し還元反応により金を生成する方法を検討した。ITO ガラス基板に成膜した液晶ブロック共重合体と低分子液晶との複合薄膜を真空加熱して相分離構造を誘起した後に、フェニルベンゾエート基の光架橋による構造固定化を目的とした紫外線照射($\lambda=254\text{nm}$)、および PEO ドメインのイオン透過性を高める目的で UV/O₃ 処理を施し、電解析出反応を行った。析出条件は、高分子薄膜の無い ITO ガラス基板を作用極、白金板を対極として

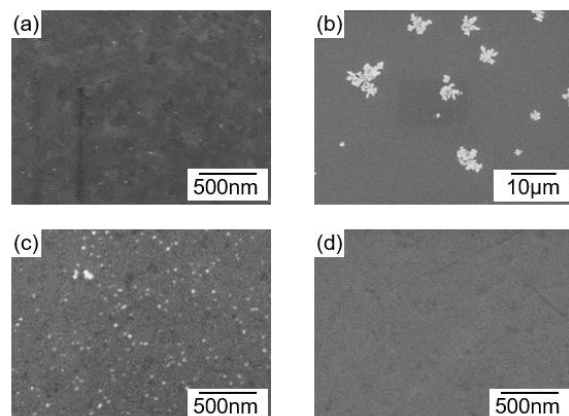


図 2. 液晶ブロック共重合体薄膜に析出した金 SEM 像
(a,b) 電解析出, (c) 電気泳動後 光還元
(d) PEO を含まない場合の電気泳動後光還元

緻密な金が成長する条件を選定し、 LiClO_4 100 mmol dm^{-3} および HAuCl_4 1 mmol dm^{-3} を含む電解液を用いて行った。微細な析出が確認されたものの、膜表面への塊上の析出物を避けることができず、均一な析出条件に至らなかった(図 2(a,b))。これに替えて、PEO ドメインに浸透させた金イオンの光還元による析出を試みた。電解析出で用いた電解液に対して 1 mol dm^{-3} の NaOH 水溶液を加え pH 10 に調整し金イオン種を $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ とし、上記と同様に処理したブロック共重合体薄膜塗布 ITO ガラス基板を作用極、ITO 基板を対極として定電圧条件で電気泳動し、紫外光照射($\lambda=365\text{nm}$)による光還元を行ったところ、薄膜内部に微細な析出が観察され、表面への塊状の析出は起こらなかった(図 2(c))。PEO ドメインを含まない液晶高分子薄膜の場合には微細な析出物は観察されなかった(図 2(d))ことから、PEO ドメインが金イオンの導入および反応場としての空間を提供していることが示された。

研究テーマ C「制限空間内への液晶ブロック共重合体導入と相分離構造の観察」

ネマチック液晶ブロック共重合体のマイクロ相分離構造をシリンダー型から螺旋型へ変化させる制限空間として、直径 150nm のホールアレイを作製した。電子線描画および Si 深掘りエッチング(ボッシュプロセス)の条件最適化を行い、Si ウエハに深さ約 470nm のホールアレイを作製した。この表面をフッ素系単分子膜 FAS13 で離型処理し、光硬化性組成物に対して光ナノインプリントを行うことで反転レプリカを作製し、次に反転レプリカを用いて同様に光ナノインプリントを行い、原版のパターンが複製された樹脂ホールアレイを作製した。光硬化性組成物の硬化収縮の影響によりパターン深さが 345nm に減少したが、均一なホールパターンを有する樹脂レプリカを作製することに成功した(図 3(a))。得られた樹脂ホールアレイをガイドパターンとして、熱ナノインプリントのプロセスによって液晶ブロック共重合体をガイドパターンへ導入した。Si ウエハに塗布したブロック共重合体と低分子液晶の複合薄膜に対して、減圧下 90°C 、 10 MPa でフッ素系単分子膜被覆樹脂ホールアレイを押し当て1時間保持、その後同圧力で 70°C で30分間保持し、徐冷後に押付圧力を開放した。離型後のブロック共重合体薄膜に高さ 335nm のピラー構造が形成されていることが SEM により観察された(図 3(b))。

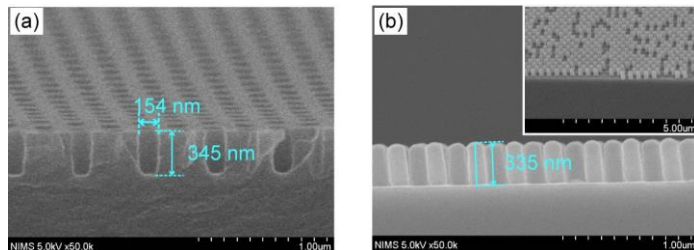


図 3. (a)樹脂ホールアレイと (b)ブロック共重合体ピラー構造 SEM 像

得られたピラーアレイの内部

に形成された組織構造は、断面の透過型電子顕微鏡観察により評価した。図 4(a)に示すようにピラーアレイ構造の断面を露出させるように集束イオンビーム(FIB)加工により厚さ約 130nm の切片を作製し、 RuO_4 水溶液の蒸気に暴露して染色した後、Ar イオンミリングにより切片表面を削ることで厚さ約 50nm の切片試料を作製した。染色条件を調整し観察を試みた結果、図 4(b)のように螺旋の一部と思われるような構造が観測された。サンプル作製条件の更なる最適化と、多数のピラーの情報を集めることによる内部構造の確定により、螺旋構造を形成する材料設計・方法論の確定に導けるもの

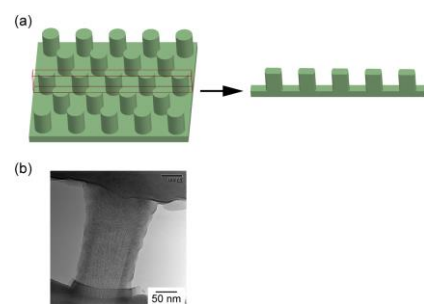


図 4. (a)高分子ピラーの切片試料模式図 (b)ピラー断面の TEM 像

と考えられる。

3. 今後の展開

100nm スケール以下の滑らかな三次元構造を作製する方法は、トップダウン技術やボトムアップ・自己組織化手法のいずれでもほとんど無く、難しい課題として残されている。本研究で道筋を描いた方法論により螺旋型マイクロ相分離構造形成を制御することで、新たな機能性ナノ材料の創成につながるものと期待できる。本研究で目指したプラズモニクス材料としての貴金属だけでなく、例えばニッケルなどの磁性金属を用いた電磁機能など、螺旋型反応場内で形成し得る材料は多岐にわたると考えられ、分野を超えた新材料開発へ展開したいと考えている。

4. 自己評価

本研究では液晶高分子を基本材料としつつ、既存材料・プロセスでは得難い三次元螺旋構造を、超空間を利用した組織化によって実現することを目指した。基本材料となる液晶性ブロック共重合体については、液晶ブロック内部に分子レベルの超空間を配置する方法論の有効性を示すことができた。また高分子内で金属化反応場の提供については、基礎的知見ではあるが、反応場ブロックを含む場合にのみ微細な金属を析出させる反応条件を見出した。本研究課題の主題である螺旋型マイクロ相分離構造形成については、制限空間として機能するホールアレイの作製と空間内への高分子導入を実現したが、形成されたピラー状高分子内部の構造観察において、らせん構造を示唆する結果を見出すのに時間を要した。このため、最終目標である金属ナノコイルへの転換が課題として残ったが、制限空間の活用により、シリンダー型マイクロ相分離構造を変調させ螺旋構造へ転換する道筋を得たことは成果に値すると自負している。反面、材料開発と評価解析の手法確立を並行して実施するべく研究を進めることが必要であった点は反省すべきと考えている。

従来には無い 100nm～sub-100nm スケールのナノコイル作製と新規機能材料への展開を通じて、プラズモニクス光学を中心とした材料科学へ波及させたい。さらに、本研究を通じて得た領域内外の研究連携に基づき、本研究課題の達成目標を超えた成果の発信に向けて邁進したい。

5. 主な研究成果リスト

論文(原著論文)発表

1. Sodemura, T.; Kubo, S.; Higuchi, H.; Kikuchi, H.; Nakagawa, M., “Unimodal Nematic Liquid Crystalline Random Copolymers Designed for Accepting Chiral Dopants” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 90, 216–222 (2017).

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件.

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 久保祥一, “ネマチック液晶高分子材料に基づくナノ造形”, *液晶*. 21, 387–391 (2017)

2. 久保祥一, “高分子および界面化学に基づく微細構造形成”, *Colloid & Interface Communication*, 42, 18-21 (2017)
3. (招待講演) S. Kubo, “Regulated nanofabrication by utilizing grafted polymer layers towards metamaterials”, IEEE-NEMS2016, Matsushima, Miyagi, April 19, 2016
4. S. Kubo and M. Nakagawa, “Unidirectional orientation of nanostructures comprising nematic liquid crystalline polymers”, 2nd International Conference on Photoalignment & Photopatterning, O1-04, Nagoya, Aichi, November 24, 2016.

研 究 報 告 書

「金属ナノ粒子と多孔性金属錯体のハイブリッド化による革新的機能の創出」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 10 月 ～ 2019 年 3 月

研 究 者: 小林 浩和

1. 研究のねらい

有機配位子と金属イオンからなる多孔性金属錯体(MOF)は、数 Å ～数 nm 程度の細孔サイズを精密に制御でき、選択的なガスの貯蔵、濃縮を特長としている。一方、ナノメートルサイズの金属粒子は、その大きさに依存した特異な触媒特性、電子特性、表面特性などいわゆる「量子サイズ効果」を示すため基礎物性から触媒科学、エネルギー・環境技術、ナノテクノロジーに関わる材料分野で、幅広く研究がなされている。

このような特長を有する MOF と金属ナノ粒子の両機能を有効利用した複合体では、MOF の細孔サイズや細孔内の性質により、反応させたい基質のみを選択的に MOF の超空間に貯蔵・凝縮させ、内部の金属ナノ粒子で確実に反応させることが可能である。さらに、触媒反応中に金属ナノ粒子同士が凝集することを防ぐこともでき、シンタリング抑制による長寿命化も期待される。このように、MOF の超空間・空隙を活かすことで既存の触媒を凌駕する革新的新材料になり得る能力を持っている。

これまでに報告されている複合体は MOF 表面上へのみ金属ナノ粒子が担持したものが殆どであった。触媒として利用した場合、反応させたい基質のみを選択的に取り込む分子ふるいの役割と細孔内での濃縮作用といった MOF 本来の特長を十分に活かしきれない構造であった。近年、MOF の細孔内部に金属ナノ粒子を埋め込んだ複合体が報告されているが、金属ナノ粒子により MOF の細孔が塞がってしまうため、MOF の超空間・空隙を活かしきれない。そこで、申請者は MOF と金属ナノ粒子の両機能を余すことなく発揮させるため、金属ナノ粒子表面をナノサイズレベルの MOF 膜で被覆した複合体を研究のねらいとした。

本研究は、金属ナノ粒子/MOF ハイブリッド技術確立し、金属ナノ粒子表面を MOF で薄く被覆したコア・シェル型の複合体を創製することを目的として、MOF と金属ナノ粒子の相乗機能による革新的な触媒を創出する。この複合体は MOF のガス濃縮効果や分子ふるいといった機能細孔を保持し、さらに、MOF と金属ナノ粒子の接触界面の割合が高い。したがって、反応場となる金属/MOF 界面をデザインすることにより、MOF と金属ナノ粒子の相乗機能が最大限に発揮される。本さがけ研究では金属/MOF 界面の制御により、MOF 複合物質が既存の触媒を凌駕する有用な触媒と成り得ることを実証する。

2. 研究成果

(1) 概要

多孔性金属錯体(MOF)は、金属イオンと有機配位子の種類を組み合わせることによって、無限といえるほどの物質の多様性がある。ゼオライト、活性炭などの多孔質材料に比べ分子設計の自由度は極めて高く、気体分子を大量かつ安定に貯蔵する性質を有している。MOF はその細孔内部にガスを選択的にかつ高濃度に取り込むことが可能であるため、MOF と金属ナ

ノ触媒との複合物質では、既存のナノ触媒を凌駕する高効率・高選択性に優れた触媒になり得る可能性があり、近年、精力的に研究が行われている。本研究では Cu ナノ粒子表面に Zr^{4+} とテレフタル酸から構成され、三次元細孔を有する $[Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6]$ (BDC = benzenedicarboxylate) (UiO-66) が被覆した複合体を作製し、その水素吸蔵特性および二酸化炭素からメタノールを合成する触媒特性を調べた。複合触媒の CO_2 水素化反応評価を行った結果、一般的に用いられている担持体である $\gamma-Al_2O_3$ と Cu の触媒に比べ、Cu/UiO-66 は 70 倍程度メタノールの生成量が高いことがわかった。このような触媒活性の飛躍的な向上には、ハイブリット材料の構造特異性、つまりは、Cu ナノ粒子から UiO-66 への電荷移動が大きく関与していることを突きとめた。また、Cu@UiO-66 は 5 回繰り返しても、触媒活性の劣化が観測されず、高い触媒活性に加え、耐久性も兼ね備えていることがわかった。さらに、Cu/UiO-66 界面の電荷移動量を制御することにより、更に高活性な複合触媒を得ることに成功した。

(2) 詳細

CO_2 と H_2 からの有用な化成品であるメタノール合成反応に着目し、予備実験の結果を踏まえ改良・好適化を行うことで世界最高性能を有するメタノール生成金属/MOF 複合触媒を創製することを目的とした。はじめに、Cu ナノ粒子表面に UiO-66 が被覆した複合体を作製した。得られた Cu@UiO-66 複合触媒の XRD 回折パターンは、Cu と UiO-66、それぞれの回折ピークの足し合わせで再現された。また、77 K における窒素吸着等温曲線測定の結果、複合触媒は UiO-66 と同様、低圧力側でマクロ孔に由来する I 型の吸着挙動が観測され、細孔を保持していることがわかった。透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真から、Cu ナノ粒子の平均粒径は 13.1 ± 3.9 nm と見積もられた。さらに、走査透過型電子顕微鏡によるエネルギー分散型 X 線分光により、作製された複合触媒は Cu ナノ粒子表面に UiO-66 が被覆していることが明らかになった (図 1)。

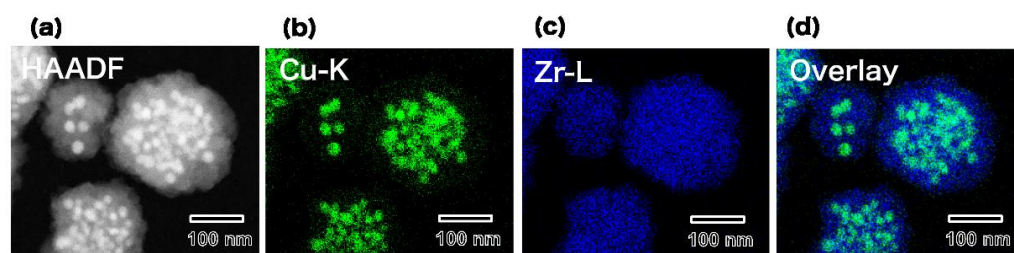


図 1. (a) HAADF image, (b) Cu-K and (c) Zr-L STEM-EDX maps for Cu@UiO-66. (d) Reconstructed overlay image of the maps shown in panels (b) and (c) (green, Cu; blue, Zr).

固定床流通式の反応装置により、Cu@UiO-66 (Zr) の二酸化炭素の水素化反応評価を行った。 H_2 流通下、 $250^\circ C$ で 1 時間、前処理を行った。その後、反応温度 ($220^\circ C$) まで温度を下げた。温度が安定したことを確認した後、 $He/CO_2/H_2$ の混合ガスを流速 140 ml/min で供給し反応を開始した。生成物は GC-FID で分析した。図 2 より、Cu/ $\gamma-Al_2O_3$ に比べ、Cu/UiO-66 は 70 倍程度メタノールの生成量が高いことがわかった。触媒反応評価後の粉末 X 線回折パターンから、触媒評価後においても MOF の骨格を保持しており、TEM 観察からも粒径が変化していないことがわかった。

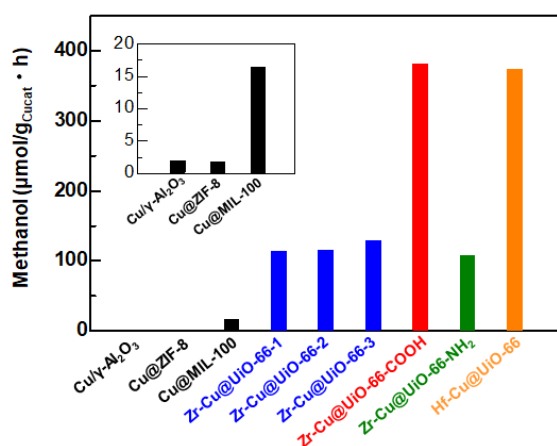


図 2. The amount of methanol synthesized from CO₂ and H₂ by Cu/γ-Al₂O₃ and Cu/MOF composites catalysts. From elemental analysis and TG, the amount of defects were estimated to be [Zr₆O₄(OH)₄(BDC)_{5.7}], [Zr₆O₄(OH)₄(BDC)_{4.5}(AcO)₃] and [Zr₆O₄(OH)₄(BDC)_{3.6}(AcO)_{4.8}] for Zr-UiO-66-1, Zr-UiO-66-2 and Zr-UiO-66-3, respectively. AcO=acetate

ないことがわかった。また、触媒活性はUiO-66を構成するテレフタル酸配位子の欠陥数にも依存しないことから、反応場となるCu/UiO-66界面が触媒活性に大きく寄与していると考えられる。そこで、X線光電子分光(XPS)測定を行いCuナノ粒子とUiO-66の界面における電荷移動について検討した。XPS測定の結果、触媒活性を示さなかったCu/Al₂O₃やCu/ZIF-8では電荷移動が観測されなかったのに対して、高い触媒活性を発現したCu@UiO-66については、CuからUiO-66への電荷移動が起こっていることがわかった。さらに、その電荷移動量と触媒活性には相関があることがわかった(図3)。Cu^{δ+}はメタノールの中間体であるギ酸イオンを安定化させることが理論的に示されている。したがって、CuからUiO-66への電荷移動によりギ酸イオンを安定化させることで、メタノールの生成量が向上したと考えられる。また、Cu@UiO-66は5回繰り返しても、触媒活性の劣化が観測されず、高い触媒活性に加え、耐久性も兼ね備えていることがわかった。

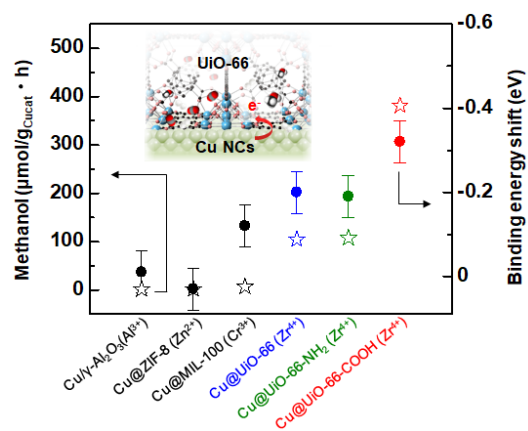


図 3. Relationship between the synthesized methanol and binding energy shift estimated by XPS analysis for Cu/γ-Al₂O₃ and Cu/MOF catalysts. Star and circle correspond to synthesized methanol and binding energy shift, respectively.

3. 今後の展開

本研究によって創出された革新的な新型触媒や新材料によって、資源・エネルギー・環境問題に取り組み、10 年後、20 年後の社会的課題の解決に資する成果として、省エネルギータイプの高活性触媒技術を育て、さらなる持続可能な社会を築いていきたいと考えている。

4. 自己評価

本さがけ研究によって、金属ナノ粒子の表面を MOF で薄く被覆した複合触媒のハイブリッド技術を確立することができた。また、反応場となる金属と MOF の界面をデザインすることにより、一酸化炭素の酸化、一酸化炭素と水素を原料にした化学品合成触媒、さらには二酸化炭素からのメタノール合成など、エネルギー・環境問題に資する有望な未来材料の開発に取り組んだ。既存の触媒を凌駕する有用な触媒をいくつか合成することにも成功し、当初の目標を大幅に達成したと考えられる。得られた基盤技術や成果を基軸に、革新的な新材料の開発へと展開することで、持続可能な社会実現に向けて大きな貢献が出来るものと期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. H. Kobayashi, J. M. Taylor, Y. Mitsuka, N. Ogiwara, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, H. Kitagawa, Chemical Science, DOI: 10.1039/C8SC05441J. "Charge Transfer Dependence on CO₂ Hydrogenation Activity into Methanol in Cu Nanoparticles Covered with Metal-Organic Framework Systems"
2. Y. Chen, O. Sakata, Y. Nanba, L. Singgappulige, R. Kumara, A. Yang, C. Song, M. Koyama, G. Li, H. Kobayashi, H. Kitagawa, "Electronic Origin of Hydrogen Storage in MOF-covered Palladium Nanocubes Investigated by Synchrotron X-rays" Communications Chemistry, 61, 1 (2018).
3. B. Huang, H. Kobayashi, T. Yamamoto, S. Matsumura, Y. Nishida, K. Sato, K. Nagaoka, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa, "Solid-Solution Alloying of Immiscible Ru and Cu with Enhanced CO Oxidation Activity" J. Am. Chem. Soc., 139, 4643-4646 (2017).
4. C. Rösler, S. Dissegna, V. L. Rechac, M. Kauer, P. Guo, S. Turner, K. Ollegott, H. Kobayashi, T. Yamamoto, D. Peeters, Y. Wang, S. Matsumura, G. Van Tendeloo, H. Kitagawa, M. Muhler, F. X. L. i Xamena, R. A. Fischer, "Encapsulation of Bimetallic Metal Nanoparticles into Robust Zr-Based Metal-Organic Frameworks: Evaluation of the Catalytic Potential for Size-Selective Hydrogenation" Chemistry – European Journal, 23, 3583-3594 (2017)
5. H. Kobayashi, Y. Mitsuka, H. Kitagawa, "Metal Nanoparticles Covered with Metal-Organic Framework: From One-Pot Synthetic Methods to Synergistic Energy Storage and Conversion Functions" Inorganic Chemistry, 55, 7301-7310 (2016) (Invited Forum).

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 平成 27 年度 日本化学会 進歩賞
2. 平成 28 年度 文部科学大臣表彰若手科学者賞
3. 平成 31 年度 公益信託 分子科学研究奨励森野基金(内定)
4. Hirokazu Kobayashi “Metal Nanoparticle Hybridized with Metal-organic Frameworks for Hydrogen Storage/Catalysis Applications”, The 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2018).
5. “多孔性金属錯体が被覆した金属ナノ粒子の二酸化炭素の水素化によるメタノール合成”
小林 浩和、北川 宏 ケミカルエンジニアリング, 63, 146-147 (2018).
6. プレスリリース: Pd-MOF ハイブリッド材料の界面電子状態と水素貯蔵特性の関係の定量的な解析に成功 ～電子約0.4個分の電荷移動が約2倍の特性向上に寄与 新規ハイブリッド材料開発の促進が期待～ 平成 30 年 10 月 9 日

研 究 報 告 書

「ナノ空間内でのトポケミカル反応による構造制御と単分散高分子への展開」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 10 月 ～ 2019 年 3 月

研 究 者: 齋藤 敬

1. 研究のねらい

本研究は、ボトムアップ型のナノ材料への応用が期待できる、分子量が均一な単分散高分子合成法の超空間制御による確立を目的とする。既存の高分子合成法では成し得なかった、精密に制御されたナノ空間内でのトポケミカル重合 - 「ハイブリッドトポケミカル重合」に基づく高分子構造・分子量精密制御及び機能設計技術、およびにその技術により作り出される新規高分子によって織り成す新たな機能の創出に繋がる技術体系の構築を目指す。

研究代表者が開発した高分子合成法の一つに、チミンの $[2\pi + 2\pi]$ 光可逆環化付加反応を用いた新規トポケミカル重合がある。トポケミカル重合とは、結晶内での重合の事を言い、原料である単量体の結晶に光や熱を照射する事で高分子を固相反応で合成する方法である。結晶内で高分子反応が起きる場合、配列された単量体同士が逐次重合反応で進む事が確認されているため、結晶の大きさが高分子の鎖の長さに繋がると考えられる。純粋に結晶の大きさが分子の長さ、つまりは分子量に比例すると考えれば、単分散高分子の合成には、単分散の結晶作成が必須となる。そこで本研究では、領域がナノスケールに制御された空間内に単量体を内包させ、ナノ空間を反応場として利用し、精密に制御されたナノ空間内でのトポケミカル重合 - 「ハイブリッドトポケミカル重合」により立体構造、分子量共に完全に制御された単分散合成高分子(ユニフォームポリマー)を創製する事を目的とする。具体的には、1) ナノ空間であるマイクロエマルジョン内でトポケミカル重合、2) 単量体のナノ自己集合体内でのトポケミカル重合、3) ナノ結晶内でのトポケミカル重合、4) トポケミカル重合適応単量体の拡張、5) $[2\pi + 2\pi]$ 光可逆環化付加反応を用いた高分子の新機能創出をテーマに研究に取り組んだ。

2. 研究成果

(1) 概要

精密に制御されたナノ空間内でのトポケミカル重合 - 「ハイブリッドトポケミカル重合」による単分散高分子の合成およびその機能創出について検討した結果。以下の成果が得られた。

1. マイクロエマルジョン内でのトポケミカル重合により、合成高分子の分子量がマイクロエマルジョンのサイズにより制御できる事を見出した。特に直径 5.8nm のマイクロエマルジョン内での反応では、環状 2 量体のみを選択的に合成する事に成功した。
2. 単量体のナノ自己集合体内でのトポケミカル重合からは、低分子量体が合成され、その自己集合体の三次元構造が可逆的に $[2\pi + 2\pi]$ 光可逆環化付加反応により変化する事を見出した。
3.) $[2\pi + 2\pi]$ 光可逆環化付加反応を用いた高分子が、自己修復材料として応用できる事を見出した。

高分子研究者の長年の夢の一つである、分子量が完全に均一な合成単分散高分子(ユニフォームポリマー)の合成に繋がる、先見的科学的知見が多数得られた。

(2) 詳細

研究テーマ 1) ナノ空間であるマイクロエマルジョン内でトポケミカル重合

マイクロエマルジョンをナノ空間として選択、マイクロエマルジョンでのトポケミカル重合を実施した。マイクロエマルジョンとは、相溶性のない 2 種の液体と界面活性剤の 3 成分からなり、これらの成分と組成よりの性質、マイクロエマルジョンのサイズが決定する。

単量体である、*n*-butyl-linked bis-thymine propanoate を 5.8nm の水/クロロホルム系のマイクロエマルジョン内に内包させ、トポケミカル反応を実施したところ、二量体のみが得られる事を見出した。またこの二量体の構造は、NMR、IR、

MASS、HPLC、および X 線構造解析を用いて環状化合物である事を明らかにした。単量体の長さが 2.12 nm のため、5.8 nm のマイクロエマルジョンには 2 つしか入る事ができないと考えられ、これにより、マイクロエマルジョンのサイズにより生成化合物の構造を選択的に制御できる事を見出した。合成された環状二量体は、UV 照射により元のモノマーに戻る事が確認でき、可逆的に開裂可能な新たな環状化合物としての応用が示唆された。

また、水/ヘキサン/DMFを用いた 3 系マイクロエマルジョンからは、10-22nm 程の大きさのマイクロエマルジョンが得られ、これらマイクロエマルジョン内でのトポケミカル重合を実施した所、同様にマイクロエマルジョンのサイズで、生成高分子の分子量が制御できる事を見出した。

サイズが 12.1nm のマイクロエマルジョンからは、分子量 3 千程度の高分子が分散度 1.04 で合成でき、小さいサイズのマイクロエマルジョンでは分散度が精密に制御された。しかしながら、マイクロエマルジョンのサイズが大きくなるにつれ、分散度も広がり(18.1nm のマイクロエマルジョンからは、分子量 6 千程度の高分子が分散度 1.98)、マイクロエマルジョン内トポケミカル重合での分子量制御の限界を示した。

研究テーマ 2) ナノ自己集合体内でのトポケミカル重合

単量体のナノ自己集合体内でのトポケミカル重合を実施するため、水中で自己集合体を形成する、ポリエチレングリコールを置換し両親媒性を付与した種々新規単量体を合成した。合成した両親媒性の単量体の自己集合体を水溶液中で形成、結晶内ではなく自己集合体内で

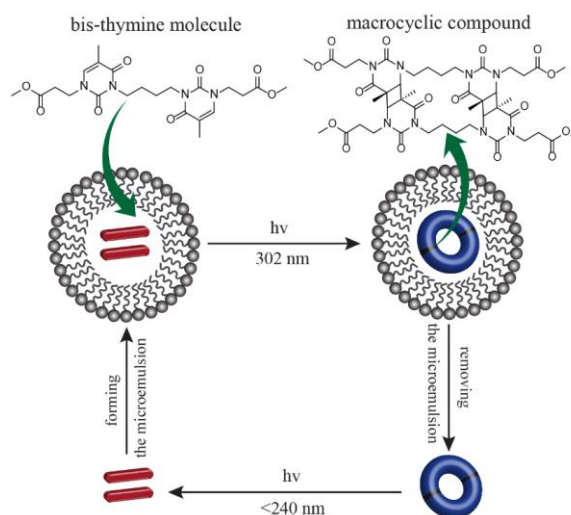


Fig. 1 Schematic representation of synthesis of reversible macrocyclic compounds inside o/w microemulsion

の光照射によるトポケミカル重合を始めて試みた。自己集合体内重合体の分子量測定を、MALDI-TOF-MS で試みたところ、5 量体まで分子量が伸びている事が確認された。これにより、自己集合体内重合の進行を明らかとしたが、単量体構造を変化させると、多種多様な自己集合体を得られたため、今後更なる単量体構造と反応後の構造体との相関研究を進める必要がある。

また、光照射後、自己集合体の構造変化は UV、NMR で確認、その 3 次元自己集合体構造は、光により可逆的に変化する事を見出した。また、これらの自己集合体は、ドラッグデリバリーシステムに応用できるという予備的知見を得た。

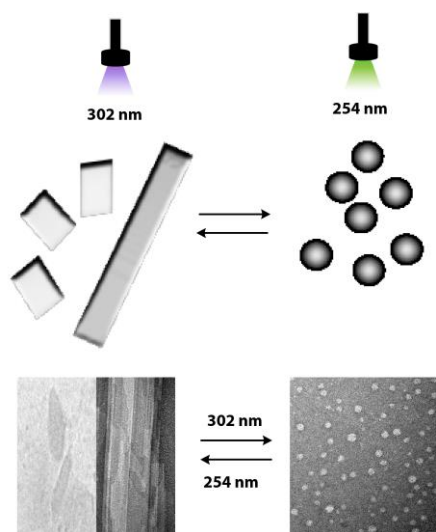


Fig. 2 Photo-reversible self-assembly, ChemPlusChem, 2017, 82, 1135

研究テーマ 3) ナノ結晶内でのトポケミカル重合

トポケミカル可能な単量体の結晶は、重合が進行するにつれ亀裂を生じる事が知られている。そこで、結晶内でどのように重合が進行しているのかを理解するため、トポケミカル重合した後の高分子構造を粉末 X 線を用いて解析した。それにより、単量体の結晶に重合するにつれ亀裂を生じるのは、 $[2\pi + 2\pi]$ 光可逆環化付加反応に伴う結晶構造の変化に由来する事を明らかとし、結晶構造の変化を最小限に留められる亀裂が生じる前のナノなサイズの結晶であれば、分子量が制御できる可能性がある事を明らかとした。

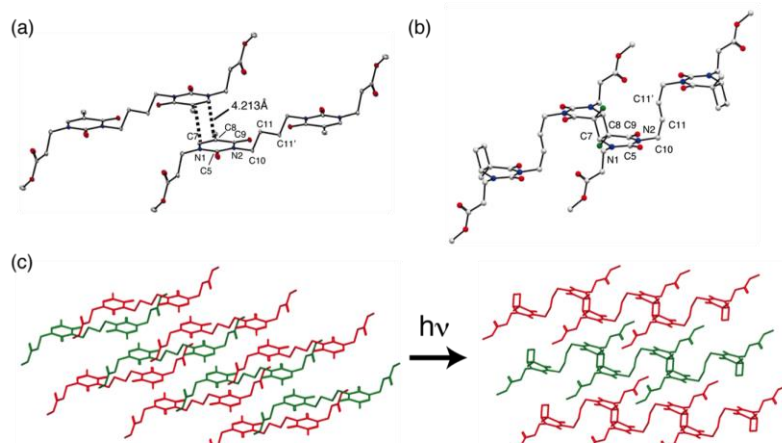


Fig. 3 Molecular structures in the crystals of (a) monomer and (b) polymer. Each colored ellipsoid shows different atom: carbon (white), nitrogen (blue), oxygen (red) and methyl carbon related to stereochemistry (green); (c) Schematic illustration of the topochemical polymerization. Hydrogen atoms were omitted for clarity. RSC Advances, 2017, 6, 107317

研究テーマ 4) トポケミカル重合適応単量体の拡張

$[2\pi + 2\pi]$ 光可逆環化付加反応を用いて、トポケミカル重合可能な単量体を拡張するため、種々、チミン、クマリン誘導体を合成、多種多様な単量体がトポケミカル重合する事を見出した。

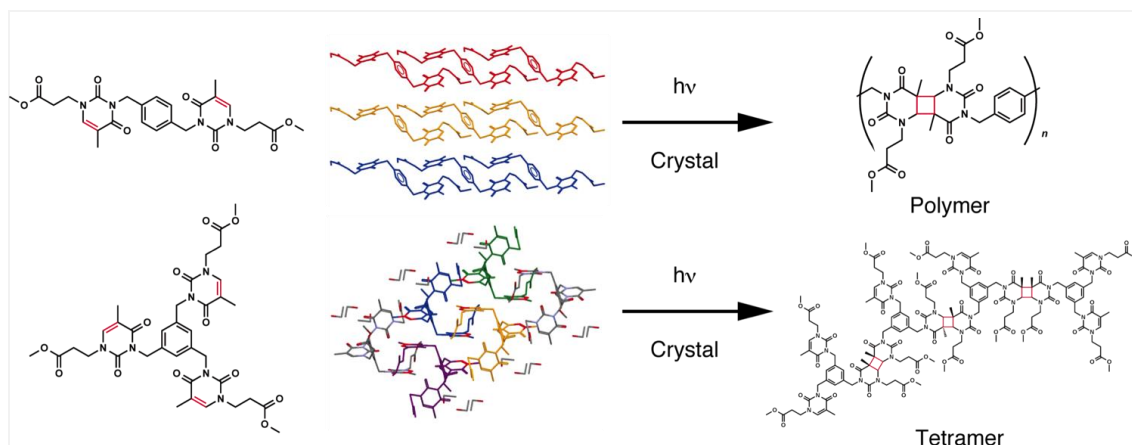


Fig. 4 Solid-state photochemical Reaction of multi-substituted thymine derivatives. ACS Sustainable Chem. Eng, 2016, 4, 6107.

研究テーマ 5) $[2\pi + 2\pi]$ 光可逆環化付加反応を用いた高分子の新機能創出

$[2\pi + 2\pi]$ 光可逆環化付加反応を用いた高分子は、光により分子量、および架橋度を可逆的に変化させることができることから、自己修復性ポリマーへの応用が期待できる。 $[2\pi + 2\pi]$ 光可逆環化付加反応可能なチミン、クマリン、アントラセンの置換したスター型の単量体を多数合成、それらが、傷を修復する自己修復性ポリマーとして利用出来ることを見出した。これまでの単量体と違い、スター型のモノマーは光反応性、速度が格段に向上し、またその高分子のフィルムはナノサイズまで薄くする事ができた事から、自己修復可能なナノ新規材料として利用できる。

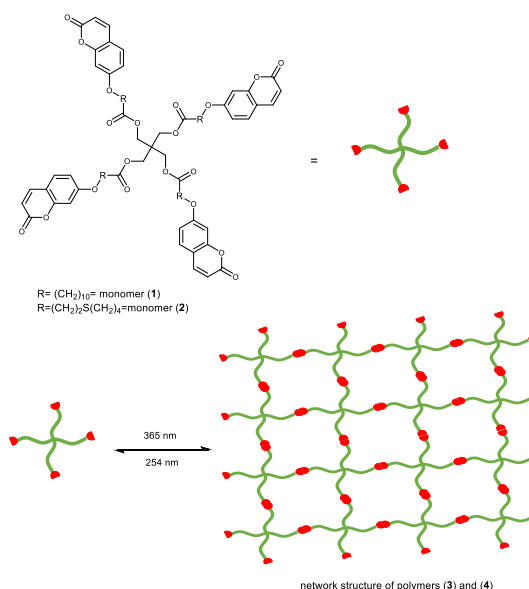


Fig. 5 Photo-crosslinked polymers from 4-arm monomers.

3. 今後の展開

ナノサイズの単分散の結晶を作成しさえすれば、単分散の高分子が得られる事を明らかにしたため、今後は単分散結晶の大量合成法の手法開発を、理学だけに留まらず、工学、企業との共同研究の下国際的に進めていきたい。またトポケミカル重合だけに留まらず、他の重合方法を用いても、単分散高分子への展開を引き続き進めていきたい。 $[2\pi + 2\pi]$ 光可逆環化付加反応を用いた高分子は、自己修復材料、ナノ材料として応用可能との知見を得たため、具体的な材料の開発まで展開していく。

4. 自己評価

$[2\pi + 2\pi]$ 光可逆環化付加反応を用いたトポケミカル重合を、制御された空間内で実施する

ことにより、生成高分子の分子量を制御する事に成功した。また、その空間をマイクロエマルジョンだけに留めず、自己集合体内重合及び結晶自体を空間と捉え、結晶の大きさを変化させることにより、分子量を制御するなど、数々の手法を新たに見出した。

ハイブリッドトポケミカル重合で完全なる単分散高分子、ユニフォームポリマーを創製するという、当初の最終目的は十分に達成できていないが、ナノ空間内でトポケミカル重合を試みるという採択時の研究テーマから、領域会議でのディスカッション、総括、アドバイザーからのアドバイスなどにより、研究内容は多種多様に変化し、より深くトポケミカル重合を基礎から理解し、結晶工学の観点から、理論的にユニフォームポリマーの合成法を提案できるに至ったと考えている。特に有機高分子合成を専門としていた自分としては、空間という定義を根本から見直す良い機会となり、研究の幅が格段に広がったと感じている。海外、豪州を拠点とする自分としては、日本の優秀なさがけ研究者との出会い、共同研究への発展も大きな成果といえる。

また論文として、さがけ研究テーマでは8報を報告(すべて責任著書)、自分の研究室としては26報を報告し、RSCのFRSC(Fellow of Royal Society of Chemistry)に選ばれるなど飛躍の年となった。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

- | |
|---|
| 1. M. Abdallh, M. Hearn, G. P. Simon,* K. Saito* “Light Triggered Self-healing of Polyacrylate Polymers Crosslinked with 7-Methacryloyloxycoumarin Crosslinker”, <i>Polym. Chem.</i> , 2017 , <i>8</i> , 5875–5883. |
| 2. A. Al-Sherei, B. J. Boyd, K. Saito*, “Photo-Switchable Self-Assemblies Based on Thymine-Containing Bolaamphiphiles”, <i>ChePlusChem</i> , 2017 , <i>82</i> , 1135–1144. |
| 3. A. Udagawa, P. Johnston, H. Uekusa, H. Koshima, K. Saito*, T. Asahi*, “Solid-State Photochemical Reaction of Multisubstituted Thymine Derivatives”, <i>ACS Sustainable Chem. Eng.</i> , 2016 , <i>4</i> , 6107–6114 |
| 4. A. Udagawa, P. Johnston, A. Sakon, R. Toyoshima, H. Uekusa, H. Koshima, K. Saito*, T. Asahi*, “Crystal-to-crystal photo-reversible polymerization mechanism of bis-thymine derivative”, <i>RSC Advances</i> , 2016 , <i>6</i> , 107317–107322 |
| 5. Ruchi Pal, Arun K. Sikder, Kei Saito*, Alison M. Funston*, Jayesh R. Bellare*, Electron energy loss spectroscopy for polymers: A review, <i>Polym. Chem.</i> , 2017 , <i>8</i> , 6927–6937. |

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

海外招待講演

- Invited Speaker: International Conference on Advanced and Applied Petroleum,

Petrochemicals and Polymers, Bangkok, Thailand, (2018)

- Invited Speaker: RACI National Congress, Polymer Division, Melbourne, Australia, (2017)
- Invited Speaker: The 6th International Conference on Bio-based Polymers (ICBP2017), Taoyuan, Taiwan, (2017)
- Keynote Speaker: SQU- Chemistry Conference 2017 Green and Sustainable Chemistry, Muscat, Oman, (2017)
- Invited Speaker: Green Chemistry New Zealand 2017, Auckland New Zealand, (2017)
- Invited Speaker: IUPAC International Symposium on Advanced Polymeric Material, Jeju, Korea, (2016)
- Invited Speaker: 2nd Korea-Australia Polymer Symposium (KAPS2), Gumi, Korea, (2016)

受賞

- Elected as a Fellow of the Royal Society of Chemistry (UK) in 2017.

研究報告書

「液液界面・気液界面を利用した機能性低次元空間物質「ナノシート」の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 10 月 ~ 2019 年 3 月

研究者: 坂本 良太

1. 研究のねらい

究極的な厚さが単原子層に達する二次元物質「ナノシート」が新規ナノ材料として注目されている。その主流は結晶性層状化合物を由来とする無機ナノシートである（例: グラフェン・遷移金属ジカルコゲニド）。他の低次元系（例: ゼロ次元量子ドット、一次元ナノワイヤ）に比べ、ナノシートは既存のシリコンエレクトロニクス技術との高い親和性を示す。一方、三次元バルク材料に対しては、外場・外部刺激に対するより鋭敏な応答性とデバイスの軽薄短小化に利点を見出すことができる。これら優位性・特性を背景に、無機ナノシートを活物質とするエレクトロニクス・スピントロニクス・フォトンクスがブレイクスルーをもたらすべく精力的に研究されている。「トップダウン型」的な無機ナノシートとは対照的に、有機分子・金属イオンから二次元構造を直接紡ぎ上げる「ボトムアップ型」分子性ナノシートという物質群が存在する。分子性ナノシートの構想自体は 80 年前に遡るが、その実現はここ 10 年間のものであり、萌芽的な研究分野である。その最大の特徴は構成要素の自由な組み合わせによる組成・構造の多様性である。また、分子性の構成要素を用いることで、必然的にカゴメ格子・基盤格子などを有する低次元空間物質が生成する。潜在的には機能性の自在制御も可能であるが、現状では応用展開はどうか、半導体性・導電性など、有用な物性の実証された分子性ナノシートは存在しない。

筆者は様々な分子低次元系のボトムアップ構築を経て、「気液界面」「液液界面」が金属錯体をベースとする分子性ナノシート合成に有効な反応空間であることを見出した。これを利用し、魅力的な特性・物性を有し、ナノ材料として機能する金属錯体分子性ナノシートの創製に初めて成功するなど、この萌芽的研究分野を主導する研究者の一人であるという自負を持つ。本「さきがけ」研究課題では、これらの成果を更に発展させ、具体的には分子性ナノシートの機能創出に加え、(1) 分子性ナノシートの豊富なバリエーションの実証と機能へのフィードバック; (2) 不可逆な炭素-炭素共有結合生成を伴う π 共役分子性ナノシートの創製に挑戦した。

2. 研究成果

(1) 概要

分子性ナノシートの豊富なバリエーションの実証と機能へのフィードバックとして、ジピリン亜鉛錯体ナノシートとテルピリジン金属錯体ナノシートを取り扱った。前者については 2015 年に筆者が報告した光電変換機能の増強のデモンストレーションを目的に、具体的には、自身優れた色素であるポルフィリンを組み込んだ基盤格子ナノシートの構築を行った。光電変換能を評価したところ、変換量子収率、光応答範囲がそれぞれ 0.86% から 2.02%、450-550 nm から 400-650 nm にそれぞれ既報から改善された。後者に関して、 Fe^{2+} 又は Co^{2+} を有するテルピリジン金属錯体ナノシート積層体が、固体化エレクトロクロミックデバイスの活物質として利用可能であることを 2015 年に実証したが、本研究ではレドックス特性に代わり光特性の獲得を

目指し Zn^{2+} 類縁体を創製した。紫外光照射により青色発光を示す無色透明の大面积ナノシート積層体を構築し、ナノシート骨格のカチオン性を利用し、アニオン交換による発光性色素分子の導入を行った。この複合体に紫外光を照射すると色素分子からの赤色発光がナノシートからの青色発光を凌駕し、ナノシートから色素分子へほぼ定量的に光エネルギーが伝達されることが確かめられた。人工光合成や太陽光発電などに応用可能な、光エネルギーを効率よく捕集・伝達するナノシートとしての利用が見込まれる。不可逆な炭素-炭素共有結合生成を伴う π 共役分子性ナノシートの創製として、ヘキサエチニルベンゼン (HEB) をモノマーとし、その酸化の多量化によって合成可能な分子性ナノシートであるとともに、炭素のみで構成される二次元物質グラフェンの同素体・類縁体・無機物でもある GDY に着目した。筆者は構造的に二次元に制限され、化学環境としても特殊な反応空間「気液界面」を利用することで GDY ナノシートの精密合成を達成した。得られた単結晶 GDY ナノシートは、厚さ (2.97 ± 0.03 nm、7-9 層に相当)、および横サイズ (1.51 ± 0.30 μm) とともに分布が小さく、この 1 枚の GDY ナノシート構築に 2,000,000 個の HEB モノマーを精密に配置・反応させる必要があり、これは有機化学的・高分子化学的には驚異的である。GDY の積層構造は長らく謎であったが各層が互いにずれて重なった ABC 積層構造であることも筆者が初めて突き止めた。境界領域への進出として、この GDY の ABC 積層構造が、近年の物理学でホットなトピックであるトポロジカル相の一つ、線ノード半金属性をもたらすことを理論物理の研究者と共同で明らかとした。モノマーである HEB をカスタマイズし多彩な GDY 誘導体の合成にも取り組んだ。その一つにピラジンをコアとする類縁体 PR-GDY が含まれる。特筆すべきは水素発生反応 (HER) 触媒活性であり、酸および塩基性水溶液中 PR-GDY の HER 活性が既存の炭素材料 (高配向性熱分解グラファイト) および GDY に比べ大きいことを見出した。

(2) 詳細

研究テーマ A 分子性ナノシートの豊富なバリエーションの実証と機能へのフィードバック

A-1 ジピリン亜鉛錯体ナノシート

図 1 に 2015 年に筆者が報告した、ジピリン亜鉛錯体ナノシートを示した (*Nat. Commun.* **2015** 6 6713)。本ナノシートは光電変換特性を有し (光応答波長 400-550 nm; 極大量子収率 0.86%)、本研究ではナノシートの構造見直しによる、光電変換機能の増強のデモンストレーションを目的に設定した。具体的には、自身優れた色素であるポルフィリンを組み込んだ基盤格子ナノシート N2 の構築をジピリン-ポルフィリン複合配位子 L2 の設計・合成から行った (図 2a)。ポルフィリン部位とジピリン部位の光吸収能が相乗することによる光電変換機能の増強を期待してのものである。

N2 は液液界面合成法により創出される (図 2a)。配位子 L2 とピリジン (L2 の溶解性を高めるための添加剤) をジクロロメタンに溶解した溶液を下層として、酢酸亜鉛水溶液を上層として、液液界面を作成する。大気下・室温にて L2 と亜鉛イオンとの錯形成反応が液液界面で進行し、N2 の積層体が成長する。酢酸亜鉛と L2 の濃度がそれぞれ 25 mM、0.1 mM の場合、図 3a のような大面积ドメインが得られる。得られた N2 は XPS、吸収スペクトルなど多方面からの分析を行い、そのうち SEM、TEM、AFM 像を図 3b-d に掲載した。いずれもシート状のモルフォロジーが確認され、特に TEM 像では折れて丸まった構造が観察された。これもナノシートがシ

ート状であることの証拠の一つである。一方、数原子層の **N2** は、液液界面合成にて配位子 **L2** の濃度を小さくすることで実現される。図 3e-f には **L2** 濃度を 0.00004 mM とした場合の **N2** の AFM 像を示した。厚みはそれぞれ 2.4、3.6、4.8 nm となり、倍数の関係から単層 **N2** の厚みは 1.2 nm で、上記サンプルはそれぞれ 2、3、4 層に対応していると帰属される。

N2 の光電変換能を評価した。440 nm の可視光を間欠的に照射したところ、光照射時のみ電流が観測され、光電変換現象が確認された。その変換量子収率は 2.02% であり (図 2b)、図 1 に示した既報のジピリン亜鉛錯体ナノシート (0.86%) から二倍強の増大を達成した。さらには、**N2** の光応答範囲は 400–650 nm に及び (図 2c)、既報のそれ (450–550 nm) から大きく拡張され、可視全領域をカバーできることがわかった。

A-2 テルピリジン亜鉛錯体ナノシート

中心金属として Fe^{2+} 又は Co^{2+} を有するテルピリジン金属錯体ナノシート積層体が、固体化エレクトロクロミックデバイスの活物質として利用可能であることを 2015 年に実証した (J. Am. Chem. Soc. **2015** 139 5359)。これは電子ペーパーへの応用が期待される。本研究では中心金属を Zn^{2+} に変更することで、レドックス特性に代わり光特性の獲得を目指した。液液界面合成法 (cf. 図 4a) を用いることで、紫外光照射により青色発光を示す無色透明の大面积ナノシート積層体が構築できる (図 4b-d)。ビス (テルピリジン) 亜鉛錯体の化学構造を反映し、ナノシート骨格自体はカチオン性であり、カウンターアニオン (BF_4^-) を有する。これを利用し、アニオン性の発光性色素分子の導入を行った (図 4e,f)。色素分子のエタノール溶液にナノシートを浸漬するだけで導入が完了する。図 4e の通り、ナノシートは色素分子により赤く染色され、またここに紫外光を照射すると色素分子からの赤色発光がナノシートからの青色発光を凌駕する (図 6f)。分光測定によりナノシートから色素分子へほぼ定量的に光エネルギーが伝達されることが確かめられた。人工光合成や太陽光発電などに応用可能な、光エネルギーを効率よく捕集・伝達するナノシートとしての利用が見込まれる。

研究テーマ B 不可逆な炭素–炭素共有結合生成を伴う π 共役分子性ナノシートの創製

上記の通り、筆者はこれまでに金属錯体をベースとした分子性ナノシートの研究を展開した。金属錯体の配位結合は可逆的であり、低次元ナノ構造体構築には合理的である。その一方で π 共役・化学的安定性など、特性や応用面で課題を残す。 π 共役炭素–炭素共有結合ナノシートの合成は物性面で魅力的であるとともに、結合生成の不可逆性により挑戦的な研究対象でもある。**GDY** (図 5) は炭素のみで構成される二次元物質グラフェンの同素体・類縁体・無機物であるが、 sp^2 のみならず sp 炭素を含む点に相違がある。また、**GDY** はヘキサエチニルベンゼン (HEB) をモノマーとし、その酸化的多量化によって合成可能な分子性ナノシートでもある。2010 年に中国の Li らにより、1 μm 厚の **GDY** 積層体の合成が報告された。

筆者は構造的に二次元に制限され、化学環境としても特殊な反応空間「界面」を利用することで **GDY** ナノシートの精密合成を達成できると予想した。図 6 にその結果を示す。酢酸銅 (アルキン二量触媒) とピリジン (プロトン捕捉塩基) を添加した水層表面に、HEB のジクロロメタン溶液を極微量散布する気液界面法 (図 6a) を用いると単結晶 **GDY** ナノシートが得られる (図 6a,b)。正六角形ドメインは **GDY** の六回対称格子を反映し、厚さ (2.97 ± 0.03 nm、7–9 層に相当)、および横サイズ (1.51 ± 0.30 μm) ともに分布が小さい。ドメインサイズを考

慮すると、1枚のGDYナノシート構築に2,000,000個のHEBモノマーを精密に配置・反応させる必要があり、これは有機化学的・高分子化学的には驚異的であり、物質移動と分子配向が制限された気液界面がGDYの精密合成を可能とする。GDYの積層構造は長らく謎であったが、良質な単結晶GDYナノシートとX線および電子線回折実験により、各層が互いにずれて重なったABC積層構造であることを筆者が初めて突き止めた(図6c-e)。

GDYについてもバリエーションの拡張として、モノマーであるHEBをカスタマイズし多彩なGDY誘導体の合成にも取り組んだ。その一つとして、トリフェニレンをコアとするGDY類縁体の多層ドメインの合成を報告した(図7)。また、ピラジンをコアとする類縁体PR-GDYの液液界面合成にも成功した(図8a,b)。各種顕微鏡・分光にて同定を行い(図8c-f)、特筆すべきは水素発生反応(HER)触媒活性である(図8g,h)。酸および塩基性水溶液中、いずれも既存の炭素材料HOPG、およびGDYに比べ、PR-GDYの活性が大きいことを見出した。ヘテロ元素である窒素のドーピングによる効果であると言える。

境界領域への進出にも挑戦した。GDYのバンド計算に関して、理論物理の研究者(阪大・越野幹人教授)との共著を発表した。その内容は申請者が初めて実験的に明らかにしたGDYのABC積層構造(図6e)が、近年の物理学でホットなトピックであるトポロジカル相の一つ、線ノード半金属性をもたらすというものである。

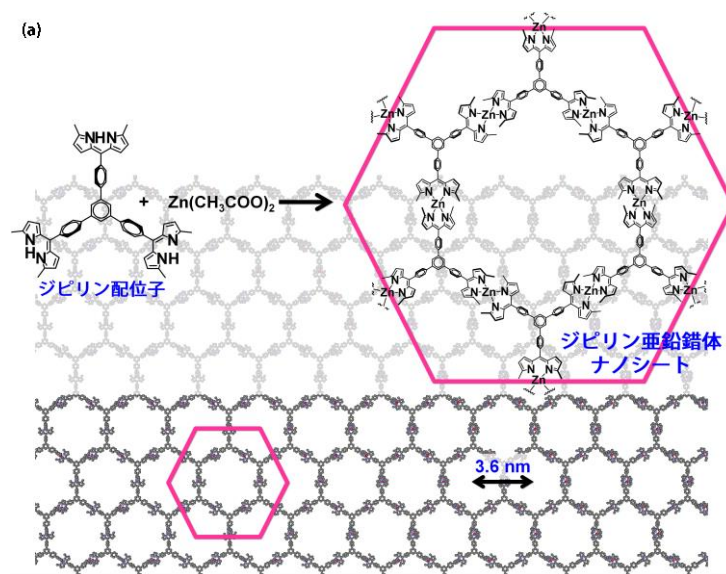


図1 ジピリン金属錯体ナノシートの組成と構造。

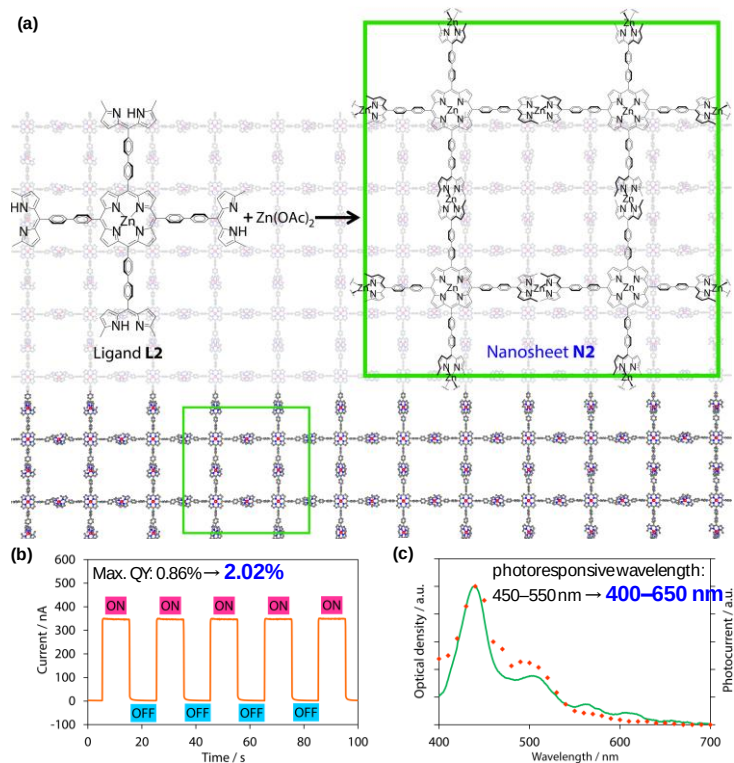


図 2 (a) ポルフィリンジピリンハイブリッド金属錯体ナノシートの組成と構造 (b) 光電変換特性と量子収率 (c) ナノシートの光吸収（実線）と光電変換のアクションスペクトル（破線）

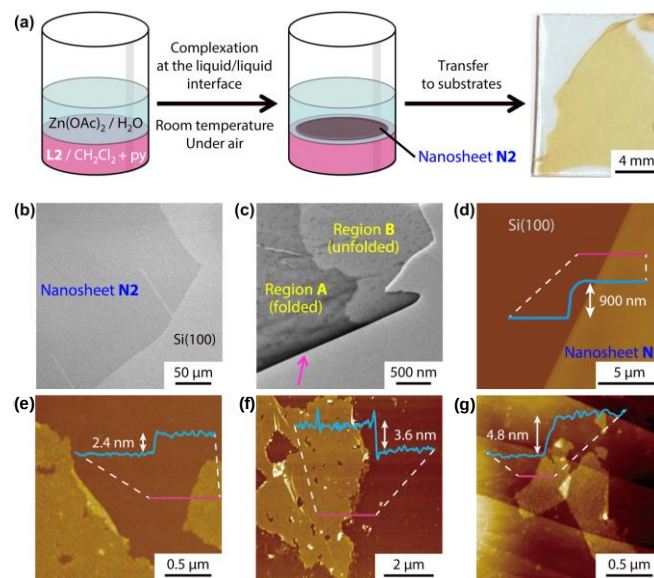


図 3 (a) 液液界面合成法と N2 積層体の写真 (b) N2 積層体の SEM 像 (c) TEM 像 (d) AFM 像 (e-f) 2 層、3 層、4 層 N2 の AFM 像

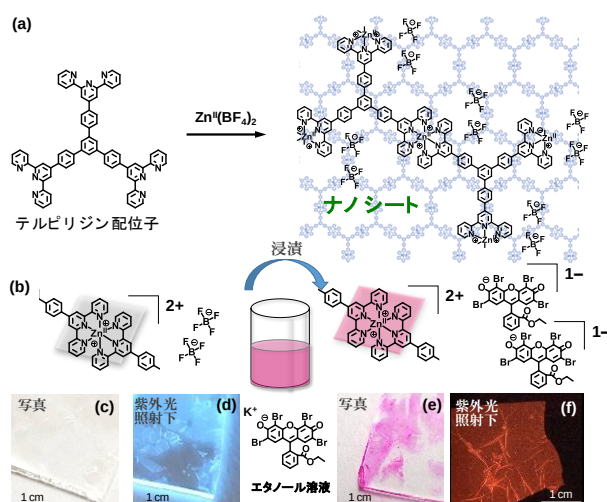


図 4 (a) テルピリジン亜鉛錯体ナノシートの構造 (b) アニオン交換による色素分子の導入 (c) ナノシートの写真 (d) 紫外光照射下におけるナノシートの写真 (e) 色素分子を導入したナノシートの写真 (f) 紫外光照射下における色素導入ナノシートの写真

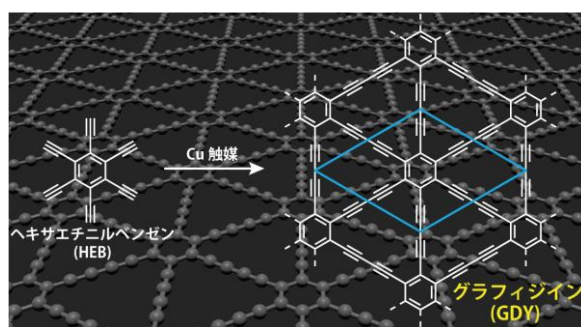


図 5 グラフィジイン (GDY) の合成スキームと二次元格子

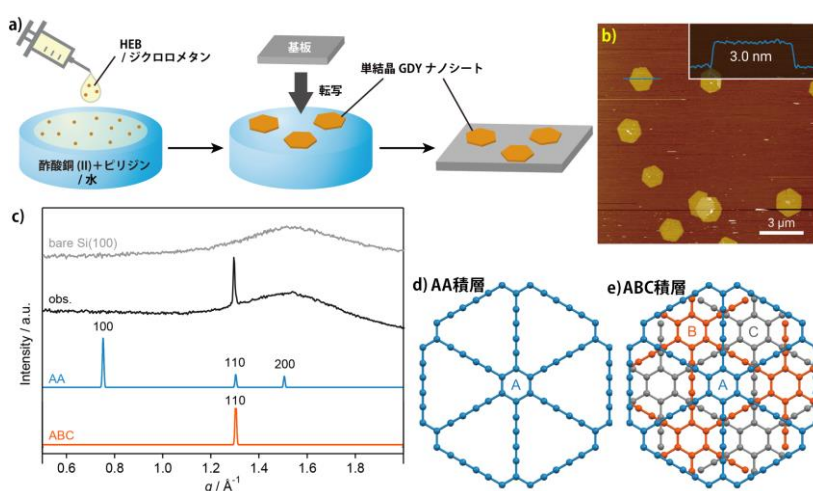


図 6 単結晶 GDY ナノシートの気液界面合成 (b) GDY ナノシートの AFM 像と高さプロファイル (c) GDY ナノシートの X 線回折 (GIXD) パターンの実験および理論値 (d,e) AA および ABC 積層構造

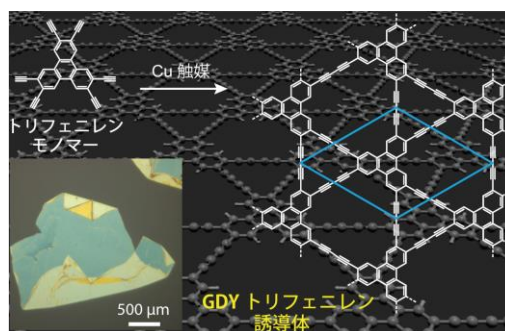


図 7 GDY トリフェニレン類縁体の化学構造と多層ドメインの光学顕微鏡像

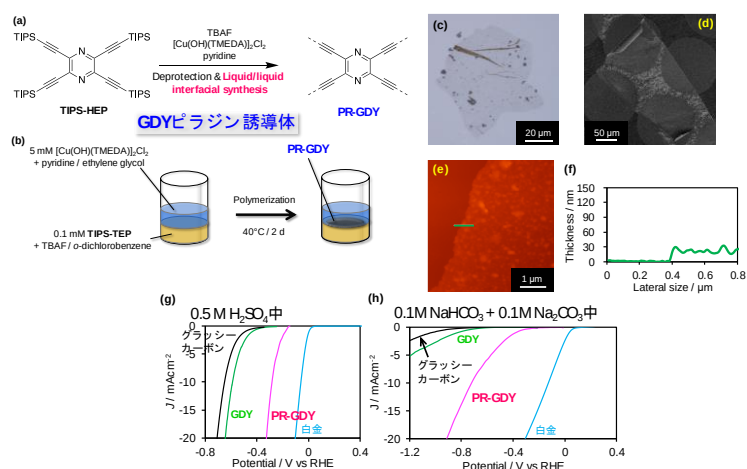


図 8 (a) GDY ピラジン誘導体の組成 (b) 液液界面合成法 (c) 積層体の光学顕微鏡像 (d) SEM 像 (e, f) AFM 像と高さプロファイル (g, h) 酸および塩基性水溶液中における HER 活性評価

3. 今後の展開

新規材料としての「ナノシート」開発の重要性・注目度は近年飛躍的に増大している。グラフェンに代表される無機ナノシートは次世代のエレクトロニクスを担う電子材料として世界各国の電機メーカーも研究に参入しており、基礎研究レベルを超えた熾烈な開発競争が繰り広げられている。魅力的な物性を有し、ナノ材料として機能する「分子性ナノシート」が提案できれば学术界のみならず産業界から注目を集めることは想像に難くない。基礎研究領域としての分子性ナノシートも活性化を見せており、高インパクト論文や様々な研究領域からの参画が、年々増大している。しかしながら、GDYの研究は中国グループの勢いが強く、現状では9割方の論文は中国発のものである。分子性ナノシートの研究領域における日本のプレゼンスを高めること、かつ魅力的なナノ材料としての分子性ナノシートのイニシアチブを日本が握ることが喫緊の課題である。

4. 自己評価

研究のテーマ設定、萌芽性、必要性、アウトプットとしては非常に高いレベルに到達したと自己分析している。また筆者の分子性ナノシート研究領域への貢献が認められ、一流誌から

の総説依頼 (Adv. Mater.; Chem. Sci.; Chem. Commun.) が届くに至った。加えて、これらの成果は高い評価を得て、日本化学会進歩賞、文部科学大臣表彰若手科学者賞など7つの受賞につながった。これらの事実は、分子性ナノシートの研究領域におけるトップランナーの一人として、国内外から認識されていることを示す一端である。

研究実施体制としても技術支援員雇用による研究加速などの工夫を凝らした。研究費執行状況としては大きなウェイトを占めたレーザーラマン顕微鏡は同定法が限定される GDY の強力な手法の一つとなり、すべての投稿論文にデータが含まれるなど妥当性が見出させる。追加支援により導入した多孔性評価装置も、同様に導入以降すべての投稿論文にデータが掲載された。これら2項目についても良好にマネジメントできたと自負している。

研究成果の科学技術への波及効果は上記の通り大きな達成となった一方、社会・経済への波及効果については十分とは言えない。より魅力的な機能・およびより実用的な応用展開を包含する分子性ナノシートの創製を目指すために、研究戦略の見直しが今後の課題の一つである。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Ryota Sakamoto*, Ryo Shiotsuki, Keisuke Wada, Naoya Fukui, Hiroaki Maeda, Joe Komeda, Ryosuke Sekine, Koji Harano, Hiroshi Nishihara
“Pyrazine-incorporated graphdiyne nanofilm as a metal-free electrocatalyst for hydrogen evolution reaction” J. Mater. Chem. A in press
2. Ryota Matsuoka, Ryota Sakamoto*, Ken Hoshiko, Sono Sasaki, Hiroyasu Masunaga, Kosuke Nagashio, Hiroshi Nishihara* “Crystalline Graphdiyne Nanosheets Produced at a Gas/Liquid or Liquid/Liquid Interface” J. Am. Chem. Soc. 2017 139 3145–3152
3. Takamasa Tsukamoto, Kenji Takada, Ryota Sakamoto*, Ryota Matsuoka, Ryojun Toyoda, Hiroaki Maeda, Toshiki Yagi, Michihiro Nishikawa, Naoaki Shinjo, Shuntaro Amano, Tadashi Iokawa, Narutaka Ishibashi, Tsugumi Oi, Koshiro Kanayama, Rina Kinugawa, Yoichiro Koda, Toshiyuki Komura, Shuhei Nakajima, Ryota Fukuyama, Nobuyuki Fuse, Makoto Mizui, Masashi Miyasaki, Yutaro Yamashita, Kuni Yamada, Wenxuan Zhang, Ruocheng Han, Wenyu Liu, Taro Tsubomura, Hiroshi Nishihara* “Coordination Nanosheets Based on Terpyridine–zinc(II) complexes: As Photoactive Host Materials” J. Am. Chem. Soc. 2017 139 5359–5366
4. Ryota Sakamoto*, Toshiki Yagi, Ken Hoshiko, Shinpei Kusaka, Ryota Matsuoka, Hiroaki Maeda, Zheng Liu, Qian Liu, Wai-Yeung Wong*, Hiroshi Nishihara* “Photofunctionality in Porphyrin-Hybridized Bis(dipyrinato)zinc(II) Complex Micro- and Nanosheets” Angew. Chem. Int. Ed. 2017 56 3526–3530
5. Takafumi Nomura, Tetsuro Habe, Ryota Sakamoto, Mikito Koshino* “Three-dimensional graphdiyne as a topological nodal-line semimetal” Phys. Rev. Mater. 2018 2 054204

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 平成 30 年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞(文部科学省、2018 年)
「機能性分子低次元系のボトムアップ創製に関する研究」
2. 第 64 回進歩賞(公益社団法人日本化学会、2016 年)
「金属錯体を基盤とする機能性低次元系のボトムアップ創製」
3. ATI 研究奨励賞 2018(公益財団法人 新世代研究所、2018 年)
「史上初の有機二次元トポロジカル絶縁体『ジチオレンナノシート』への挑戦」
4. 第 4 回研究開発奨励賞(一般財団法人エヌエフ基金、2015 年)
「省エネルギーおよびエネルギー創出を担う「ボトムアップ型」ナノシート」
5. Journal of Materials Chemistry A Emerging Investigators 2018 (J. Mater. Chem. A doi: 10.1039/C8TA07347C)
6. JACS Young Investigators Virtual Issue 2018 (J. Am. Chem. Soc. 2017 139 3145)
7. Chemical Communications Most downloaded articles of 2017: Inorganic and Materials Chemistry (Chem. Commun. 2017 53 5781)

研 究 報 告 書

「超巨大蛋白質会合体の内部空間を利用した結晶化デバイスの創出」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 10 月 ~ 2019 年 3 月

研 究 者: 田中 良和

1. 研究のねらい

X 線結晶構造解析は分子の立体構造を迅速かつ高精度に決定できる優れた手法であり、低分子化合物から蛋白質などの生体高分子にいたる、様々な分子の構造決定に広く用いられている。しかし、X 線結晶構造解析を行うには、目的の分子の良質な結晶を作製する必要があり、これが結晶構造解析の成功率を下げる最も深刻な要因の一つとなっている。このため、結晶化を効率よく行う新手法の開発が切望されている。本研究では、本研究では、現存する最大級のサイズ(分子量約 4 MDa)の蛋白質会合体ヘモシアニンの巨大な内部空隙に任意の生体高分子を包摂したヘモシアニンを丸ごと結晶化させる手法を開発することを目指す。ヘモシアニンは、ほぼすべての生体高分子を包摂できるだけの広大な空隙(直径約 220 Å)をもつ上、結晶化する際には外壁同士の相互作用のみで集積するため、内部に包摂したゲスト分子の種類にかかわらず、画一的な条件で結晶化できると考えられる。内部の特定の位置に目的分子を包摂したヘモシアニンの結晶が得られれば、その X 線回折データからヘモシアニンとともに内部の分子の立体構造も決定できるため、あらゆる分子の X 線結晶構造解析が可能となる。更に、ヘモシアニンは高度な対称性を持つ会合体であるため、対称性を利用して電子密度を平均化することにより、内部に包摂した分子の明瞭な電子密度を得ることが可能となる。本研究では、ヘモシアニンの持つこれらの有用な特性を生かし、既存の金属有機化合物を結晶のフレームワークとして用いた手法では実現できなかった、生体高分子化合物の立体構造決定を目指す。

2. 研究成果

(1)概要

ヘモシアニンの結晶中の中空状の空隙中に、3 種類の方法((1)包摂-結晶化、(2)ソーキング、(3)共結晶)にてゲスト蛋白質を効率よく包摂する手法の開発に取り組んだ。ゲストの自由拡散が駆動力の(2)、(3)の方法では、物理的性質の異なるゲストの包摂効率を比較し、250kDa 程度までのゲストを包摂できること、負に帯電した分子ほど包摂されやすいことを明らかにした。また、一度包摂されたゲストは、ホスト-ゲスト間の非特異的な相互作用により、ヘモシアニン結晶内部では移動することなく一定の位置に止まっていることが示された。(1)のアンカー分子を用いてゲストをヘモシアニン内部に包摂させてから結晶化する試みでは、ビスマレイミドをはじめとした化合物によるクロスリンク反応では効率よくゲストを結合させることができなかったが、Ni-NTA 基やビオチンを介して、ゲスト蛋白質の特異的結合活性を利用することで部位特異的にゲストを結合させることが可能となり、また、この複合体を用いて結晶を得た。

一方で、電子顕微鏡を用いた解析にも取り組んだ。クライオ電顕単粒子解析法により、ホ

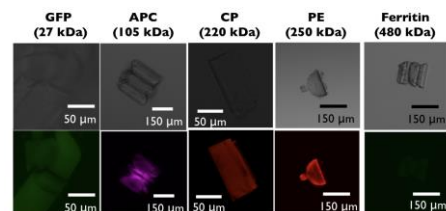
ストのヘモシアニンの内部構造を解析した結果、非対称な構造を形成していることが明らかになった。さらに、ネガティブ染色法により、蛋白質同士をリンカーで結合した場合の、リンカー長がフレキシビリティに及ぼす影響についての知見を得た。ヘモシアニン内にリンカーを介してゲスト蛋白質を結合させて結晶構造解析する場合には、リンカー長を極限まで短くする必要があることが示された。

(2) 詳細

・ヘモシアニン結晶中へのゲスト蛋白質の導入

円筒状のヘモシアニンはストロー状に積層しながら結晶化するため、ヘモシアニンの結晶をゲスト溶液にソーキングすることで、自由拡散により結晶内部にゲストを包摂できると考えられる。サイズの異なる様々な蛍光蛋白質(GFP (27kDa)、APC (105kDa)、CP (220kDa)、PE (250kDa)、フェリチン(480kDa))をソーキングし、分子の包摂を共焦点レーザー顕微鏡にて評価した結果、250kDa までのゲスト蛋白質を包摂できることが明らかになった。また、鎖長の異なる DNA 断片を包摂させたところ、200bp の DNA (分子量は 123kDa) も十分に包摂できることが示された(図 1)。興味深いことに、鎖長の長い DNA 断片ほど包摂されやすい傾向があった。DNA は負に帯電した生体高分子であることから、ゲストの表面電荷が包摂効率に強く影響していることが示唆されたため、電荷特性の異なる 2 種類のゲスト(Q-dot525(+))、Q-dot525(-))の包摂効率を比較したところ、負に帯電したゲストの方が包摂されやすいことが示された。フォトブリーチングの結果からは、一度包摂されたゲスト蛋白質は、結晶中では移動できず、長期にわたり一定の位置に滞在することがわかった(図 2)。これらの結果から、ヘモシアニン内部では、ゲスト蛋白質とヘモシアニンの間に非共有結合が生じて、安定な部位に止まっていることが示唆された(特許 1、論文 1)。

ソーキング法によりゲストを包摂したヘモシアニン結晶は、グルタルアルデヒドによる補強やソーキングによる結晶へのダメージにより、X 線回折能が著しく低下することがわかったため、結晶にダメージを与えることなくゲストを包摂する手法として、共結晶法による包摂手法の開発に取り組んだ。ソーキングの場合と同様に、250kDa のゲストまで包摂することが確認できた(図 3)。共結晶法により GFP を包摂した結晶については、14 個の結晶から得られた X 線回折データを統合して 1 つのフルデータとして処理することにより、6.2 Å 分解能の X 線



250 kDaの蛋白質まで包摂できる

図1. ソーキング法によるヘモシアニン結晶中へのゲスト分子の包摂

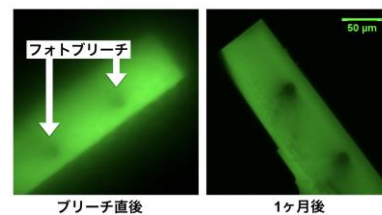
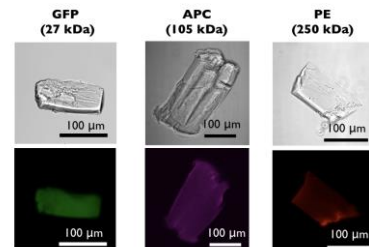


図2. フォトブリーチングにより包摂させたGFPを局所的に退色させた結晶



ソーキングと同様250 kDaの蛋白質まで包摂できる

図3. 共結晶法によるヘモシアニン結晶中へのゲスト分子の包摂

回折データを収集できた。ヘモシアニンをサーチモデルに用いた分子置換法により解を得て、構造精密化を行なった結果、不明瞭ながらも内部に電子密度を確認できた。今後、より高分解能の X 線回折データを収集して構造解析し、内部の電子密度を確認する必要がある。

・部位特異的な結合を介したゲスト蛋白質のヘモシアニン結晶中への導入

ソーキング、共結晶により分子を包摂させた場合、その効率はゲスト蛋白質の濃度と、拡散効率に依存するため制御することが難しい。そこで、ヘモシアニン内部に存在する、反応性の Cys (Cys3246) にクロスリンカーを結合させ、これにゲスト蛋白質を得意的に結合させることで、効率よくゲスト蛋白質を包摂させることに取り組んだ。マレイミド基やサクシイミド基、クリック反応を用いたゲスト蛋白質の結合に取り組んだが、いずれの場合も十分な効率でゲストを結合させることはできなかった。しかし、Cys3246 にリンカーを介して Ni-NTA 基を結合させ、これに His タグ付き GFP を結合させたと、GFP を結合させることができ、さらに、これを用いて GFP を包摂したヘモシアニンの結晶を調製することができた(図 4)。同様に、リンカーを用いてヘモシアニンに結合させたビオチンにストレプトアビジンを結合させ、その結晶を得ることに成功した。これにより、ゲスト蛋白質を高い包摂率で結合させて結晶化することが可能となった。マレイミド-Cysなどの化学反応では実現できなかったゲスト蛋白質の包摂を、 Ni^{2+} -His やビオチン-ストレプトアビジン相互作用のような生体分子の特異的結合活性を生かして達成することができたことから、生体分子のホスト-ゲスト化学には生体分子間相互作用の知見に基づいて設計することの重要性が示された。

・「電子顕微鏡を用いたヘモシアニンのホスト-ゲスト化学の理解に向けた取り組み」

ヘモシアニンをホストに用いた蛋白質分子のホスト-ゲスト化学研究を実施する過程で、ヘモシアニンの内部構造を正確に決定する必要性が生じたため、その解明に取り組んだ。結晶中では、円筒状のヘモシアニンは上下の向きがランダムに配向してパッキングするため、X 線結晶構造解析法では上下の 2 つのコンフォメーションが混在した複雑に重なり合った電子密度が得られるという問題があったため、近年、発展の著しい、クライオ電子顕微鏡による単粒子解析法に

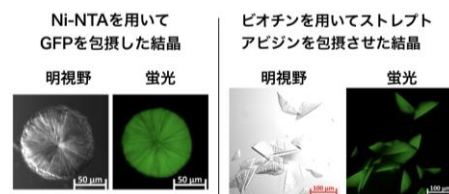
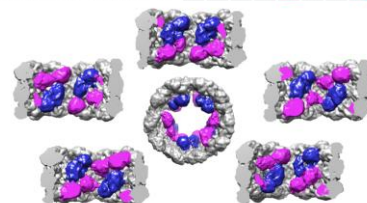


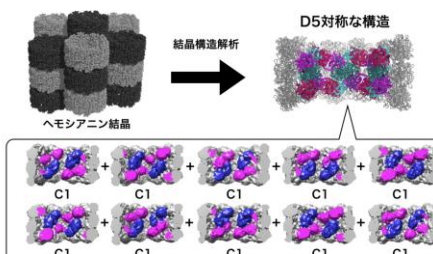
図4. 生体分子の特異的相互作用を利用してゲストを結合したヘモシアニンの結晶

ヘモシアニンのドメイン構成 N-1-2-3-4-5-6-7-8-C



外壁はD5対称だが、内部ドメインは非対称

図5. クライオ電子顕微鏡解析により得られたヘモシアニンの構造

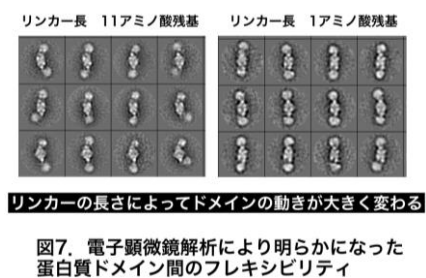


結晶構造解析でのD5対称の構造は、10種類の異なる非対称なヘモシアニンが混在した結果

図6. 結晶構造とクライオ電顕構造の比較

より内部構造の解明に取り組んだ。最新鋭のクライオ電子顕微鏡を用いて約 5000 枚の粒子のクライオ電顕写真を取得し、約 200,000 粒子のヘモシアニンの単粒子投影像から 3 次元の立体構造を再構築した結果、先行研究における X 線結晶構造解析からは C5 の対称性を有すると考えられてきたヘモシアニンの内部構造が、実際は、非対称な構造を形成していることが明らかになった(図 5)。円筒の外部の構造はいずれの解析法でも D5 の対称性を有しており、以上の結果から、結晶中では、D5 対称な外壁同士の相互作用により、上下 2 通りと 5 回軸の方位の異なる 10 種類のコンフォメーションが混在した結果、対称性のない内部ドメインが、D5 対称な電子密度を与えたと結論した(図 6、論文 2)。

さらに、電子顕微鏡解析により、蛋白質同士をリンカーで結合した場合、リンカー長がフレキシビリティに及ぼす影響についての知見を得た。ドメイン同士を 11 残基のペプチドリンカーで連結させた場合、ドメイン間の相対配置は大きく変化した。リンカー長を 10 残基短くすることによりドメイン間の動きを有意に抑制することができた。以上の結果より、ヘモシアニン内にリンカーを介してゲスト蛋白質を結合させて結晶構造解析する場合には、リンカー長を極限まで短くする必要があることが示された(図 7、論文 3)。



3. 今後の展開

本研究により、様々な方法でヘモシアニン結晶内部に分子を包摂させることができるようになった。いずれの方法においても、フレームワークのヘモシアニン結晶の結晶性に影響が及び、ゲストを包摂した結晶の X 線回折データを十分な分解能で得ることができなかった。今後は、その分解能の改良が重要となる。

一方で、結晶化を必要としないクライオ電顕解析法による構造解析を用いれば、ゲストを包摂した試料をクライオ電顕で観察すれば構造決定できると期待される。クライオ電顕解析に応用する場合は、ゲストの包摂率の高い Ni-NTA を用いて His タグ蛋白質を結合させる方法が適していると考えられる。His タグ蛋白質は、もっとも汎用的に用いられている蛋白質融合タグであるため、His タグ融合蛋白質を融合できることのできる手法により、あらゆる蛋白質の構造解析に応用可能な汎用的な手法が開拓できると期待する。

4. 自己評価

さががけ研究 2 年目にクライオ電顕解析のために海外留学し、その後、独立研究室を立ち上げるなど、大きく環境が変化する中で本さががけ研究に取り組み、1 件の特許出願と、3 報の論文発表(投稿中 1 件、執筆中 1 件を含む)につながる研究成果を得ることができた。本研究を通して、蛋白質を材料の一つとみなし、化学修飾を施しながら新たな機能を付加するという材料化学的な視野や、クライオ電顕解析法を自身の研究の新たな軸として加えることができた。これまでの研究と大きく方向の異なる研究に没頭し、成果発表につなげられたのは、今後の研究生活における大きな糧となると信じる。また、専門分野の離れたさががけ研究者とのインタラクションを通して、ゲスト蛋白質の一つが保持する金属補因子の性質を突き止めることに成功するなど

(文献 4)、さきがけ研究から派生した研究を成果発表につなげられたことも、本さきがけにより得られた成果の一つと考えている。ヘモシアニンの構造に関する総説を執筆し、ヘモシアニンに関する研究者としての存在を示すこともできた(著作物 1)。

研究内容に関しては、ヘモシアニン内部に包摂したゲストの構造決定には至らなかったが、化合物では達成できなかったヘモシアニンとゲスト蛋白質の結合を、 Ni^{2+} -His タグ間の相互作用を利用して実現するなど、生化学的特性も生かした化学反応により、いくつかの課題を解決できた。本研究により得られた知見を生かし、今後は、ヘモシアニンに限らず、様々な生体材料を化学の視点で捉え、生体分子を用いた材料化学研究を開拓していきたいと考えている。本さきがけにより、今後の研究テーマの芽を作り、また、その土台となる研究環境を整備できたと確信している。

生体高分子の結晶スポンジ法の実現に向けた取り組みとしては、ヘモシアニンよりも結晶性の良いフレームワークに本研究の成果を応用することを今後の研究研究展開の一つと考えている。一方で、ゲストを包摂したヘモシアニンをクライオ電顕で観察するという研究の方向性も見いだすことができた。本さきがけ研究で整備した環境を生かして、これらを推進していきたい。ヘモシアニン結晶のストロー状の空隙を微小な化学反応場として用いるという研究展開も見えてきた。本さきがけ領域の村井俊介氏、久保祥一氏との連携のもと、物質・材料研究機構の連携拠点推進制度のサポートを受け、蛋白質中の空間を用いて金属ナノ構造体を作るという連携研究もスタートさせた。これらの研究は、さきがけ研究採択当初は考えもしなかったものであり、本さきがけ研究を通して新たに得られた研究シードである。

以上を総括し、本さきがけ研究を通して、ヘモシアニンを用いたホスト-ゲスト研究の成果のみならず、自身の今後の研究の礎となる基盤環境を築くことができた結論する。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Hashimoto, T., Ye, Y., Ui, M., Ogawa, T., Matsui, T., and **Tanaka, Y.**, Protein encapsulation in the hollow space of hemocyanin crystals containing a covalently conjugated ligand, *under review*.
2. Matsui T., Kamata S., Ishii K., Maruno T., Ghanem N., Uchiyama S., Kato K., Suzuki A., Oda-Ueda N., Ogawa T., **Tanaka Y.**, SDS-induced oligomerization of Lys49-phospholipase A2 from snake venom, *Sci. Rep.*, 9, 2330 (2019)
3. Hashimoto, T., Ye, Y., Matsuno, A., Ohnishi, Y., Kitamura, A., Kinjo, M., Abe, S., Ueno, T., Yao, M., Ogawa, T., Matsui, T., and **Tanaka, Y.**, Encapsulation of biomacromolecules by soaking and co-crystallization into porous protein crystals of hemocyanin, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 509, 577-584 (2019)
4. **Tanaka, Y.**, Kato, S., Stabrin, M., Matsui, T., Raunser, S., and Gatsogiannis, C., CryoEM reveals the asymmetric assembly of squid hemocyanin, *IUCRj*, in press (2019).

5. Chen, M., Kubo, M., Kato, K., **Tanaka, Y.**, Liu, Y., Long, F., Whitman, W., Lill, P., Gatsogiannis, C., Raunser, S., Shimizu, N., Shinoda, A., Nakamura, A., Tanaka, I., and Yao, M., Structural basis for tRNA-dependent cysteine biosynthesis, *Nat Commun.*, 8, 1512 (2017)
6. Chen, M., Asai, S., Narai, S., Nambu, S., Omura, N., Sakaguchi, Y., Suzuki, T., Ikeda-Saito, M., Watanabe, K., Yao, M., Shigi, N., and, **Tanaka, Y.**, Biochemical and structural characterization of oxygen-sensitive 2-thiouridine synthesis catalyzed by the iron-sulfur protein TtuA. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 114, 4954-4959 (2017)

(2)特許出願

研究期間累積件数:1 件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

1.

発 明 者: 田中良和,松野明日香,北村朗,金城政孝,姚閔,上野隆史,安部聡

発明の名称: ヘモシアニン会合体を用いた包摂体の製造方法

出 願 人: 北海道大学,東京工業大学

出 願 日: 2016/6/1

出 願 番 号: 特願 2016-110309

(3)その他の成果(主要な学会発表,受賞,著作物,プレスリリース等)

学会発表

1. **Yoshikazu Tanaka**, 43rd International Conference on Coordination Chemistry, Encapsulation of protein in a hollow protein crystal, Sendai, Japan, 2018 年 8 月 4 日 (Invited lecture)
2. **Yoshikazu Tanaka** 2nd Joint International Symposium of NSRRC and IPR, Investigating a novel tRNA thiolational modification mechanism involving an [4Fe-4S] cluster, Hsinchu, Taiwan, 2017 年 12 月 6-7 日 (Invited lecture)
3. **田中良和**,分子量 4MDa の巨大蛋白質会合体ヘモシアニンの結晶への蛋白質の包摂,JST-ACCEL プロジェクト「革新的分子構造解析」公開シンポジウム 2017 年 10 月 31 日 東京 (招待講演)
4. **Yoshikazu Tanaka**, Hokkaido University/Pusan National University Joint Symposium 2016, Molecular mechanism of staphylococcal pore forming toxin, Busan, Korea, 2016 年 3 月 8-9 日 (Invited lecture)

著作物

1. Minghao Chen and **Yoshikazu Tanaka**, Sulfur transferase TtuA, Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry, in press
2. *Kato, S., Matsui, T., Gatsogiannis, C., and ***Tanaka, Y.**, Molluscan Hemocyanin: Structure, Evolution, and Physiology, Biophysical Reviews, 10, 191-202 (2018)
3. 加藤早苗,松井崇,**田中良和**, 3.8MDa の超巨大酸素運搬蛋白質ヘモシアニン会合体の結晶構造, 生化学 Vol.90,238-243(2018)
4. 松野明日香,田中良和, 超巨大蛋白質会合体ヘモシアニンの X 線結晶構造解析, 日本結晶学会誌 Vol.58,91-95(2016)

研 究 報 告 書

「自己集合が導き出す新規多面体群：物質合成と数学的考察」

研究タイプ：通常型

研究期間：2015 年 10 月 ～ 2019 年 3 月

研 究 者：藤田 大士

1. 研究のねらい

複数の分子が自律的に複合体を形成し、高次構造を構築する現象を「自己集合」と呼ぶ。自然界では、例えばウイルスのカプシド構造に代表されるように、数百成分のサブユニットが関わる高度な自己集合の例が多数存在する。しかし人工系における分子の自己集合は、未だその足元にすら及んでいない。これら多成分系の自己集合は、化学者にとって手の届かない難題であった。自然界における自己集合に迫るほど多成分の精密自己集合を達成すること、そしてその方法論や設計指針を示すことは、基礎科学的な興味にとどまらず、巨大かつ精密に構造制御された界面構造を利用した合成反応への応用、生体高分子との複合利用による産業的応用へと展開する上で重要な基盤となる。

自己集合の化学は、今日まで「いかに自己集合を活用し、いかに設計通りの構造（例えば、正四面体や正八面体など）を作るか？」という視点から研究が進められてきた。そのため、まず目的構造がありきで、それに見合わない実験結果には関心が寄せられていなかった側面が存在する。しかし、「自己集合」という現象は「単なる便利な構造構築法」ではなく、入力条件に基づくあらゆる可能性を総当りで試行し、エネルギー的に最も安定な構造を返す一種の「演算」とであると私は考えている。これまで打ち捨てられてきた結果の中には、科学者の想定を超える洞察を含む結果が眠っているに違いない。ここに数理的なアプローチで挑み、学術的に価値のあるアウトプットを取り出すのが本研究のねらいである。予備的な検討において、仮説通り、これまであまり議論がなされておらず、そして歴史の中で初めて物質として具現化された、多面体構造を得ることに成功している。この知見に数理的な考察も加え、多分野にインパクトを与える分野横断型の新概念として世に提唱する事を目指した。

2. 研究成果

(1) 概要

さきがけ研究前半における最大の成果は、数学、具体的にはグラフ理論を用いた自己集合現象を説明する理論（仮説）を構築、また実際の分子合成を持ってその理論の尤もらしさを示した事である。これにより、これまでは経験論に頼っていた自己集合系のデザインに、一定の設計指針を与えたことになる。この指針にしたがって設計した分子は、合成分子としては世界最大となる合計 144 成分からなる自己集合を達成した。加えてこの設計指針は、合成可能な幾何構造に特定の上限值を持たないことを示しており、自己集合の化学にさらなる可能性をもた

らした。この成果は、2016 年 12 月の Nature 最終号に掲載された。プレスリリースなどメディア対応活動を行った結果、国内での媒体のみに留まらず、アメリカ化学会の協会誌である C&EN ニュースや、イギリス化学会の Chemistry World にも論文成果が紹介された。

さらに発展的な展開として、さきがけ研究後半には、こうして合成可能になった多面体型自己集合生成物の内部空間を活用する研究を展開した。多面体型構造体は、直径が最大で 8 ナノメートル超。分子量の定まった合成分子としては前代未聞の大きさであり、その直径は生体由来の巨大分子であるタンパク質に匹敵する。一般に、分子を極小空間に閉じ込めると、溶液中とは異なる性質を示す現象はよく知られている。そこで、クチナーゼ様酵素(CLE)を内部空間に閉じ込めその挙動を観察した。結果、巨大な錯体内部が、シャペロン蛋白質(例えば Hsp60+Hsp10)に連想されるような「分子シャペロン空間」として振る舞う様が観測された。これら成果は、同様に生命科学分野に波及するインパクトを有する事が期待され、今後も研究を推し進める計画である。

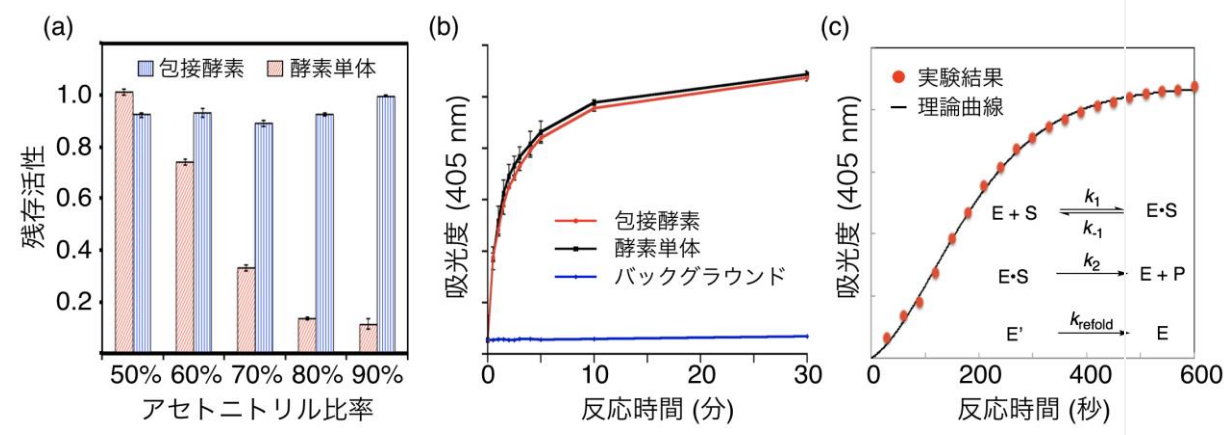
(2) 詳細

研究テーマ A 「数理的考察に基づいた新規多面体型錯体群の合成」

自己集合の根本的メカニズム、入力パラメータ(今回のケースでは、有機配位子の折れ曲がり角度)に対する応答を探るため、従前あまり試行されてこなかった、正多面体・半正多面体の形成を目指す折れ曲がり角度を有する有機配位子を用いた検討を行った。一般に多面体は、頂点数(あるいは面数、辺数)が増加するにつれて、頂点周りの曲率は小さくなっていく。すなわち、有機配位子の折れ曲がり角度が大きくなるほど、構成成分数の大きな自己集合が期待できる。そこで、これまでで最大の折れ曲がり角度を有するセレンフェンを中心骨格とする配位子(152°)を合成し、 $n \geq 30$ のより大きな球状錯体の合成を試みた際に興味深い自己集合結果が得られた。単結晶 X 線回折による分析の結果、このセレンフェン配位子に由来する自己集合生成物は組成こそ $M_{30}L_{60}$ であるものの、典型的な正多面体・半正多面体とはまったく異なる立体構造を有することが確認された。この $M_{30}L_{60}$ 錯体は、ねじれた平面を有するため厳密な意味での「多面体」ではない。またその構造はキラルであり、右手型と左手型が存在する特徴がある。そこで本研究では、このキラル $M_{30}L_{60}$ 錯体の生成を合理的に説明する数学的考察を試みた。化学の要請から以下の三点を仮定した。1) 多面体を構成する面は四角形または三角形を取る。2) 4つの面が一つの頂点で交わる。3) 正六面体の対称性を持つ。そして $F(h, k)$ ($h, k = \text{自然数}$) という指数と、その代表値として Q 値 ($Q = h^2 + k^2$) を定義した。すると、 $F(h, k)$ 指数により新たに定義された多面体系列は、我々が対象としてきた M_nL_{2n} 錯体の自己集合を明確に説明できる事がわかった。 Q 値は、その定義から、 $Q = 1, 2, 4, 5, 8, 9, 10, \dots$ と非連続的な値をとる。そしてこれら Q 値の一つずつが、それぞれ一つの多面体に対応する。我々がこれまでに報告してきた錯体は、 $Q = 1$ (M_6L_{12})、 $Q = 2$ ($M_{12}L_{24}$)、 $Q = 4$ ($M_{24}L_{48}$) であり、今回得た $M_{30}L_{60}$ 錯体が $Q = 5$ ($M_{30}L_{60}$) となる。本研究では上記考察に基づき $Q = 8$ ($M_{48}L_{96}$) の合成を目指したところ、狙い通りの構造を実験的に得ることに成功した。今回示した数学的考察は、単に自己集合生成物の規則性の説明となるだけでなく、合成可能な多面体に特定の成分数条件がないことを示

立体構造のデータを収集し、論文投稿に備える。

図4



3. 今後の展開

研究テーマ A によって得られた成果は、項目2に示した通り、多数成分の自己集合系に対し新しい設計指針を示すことに成功しといえる。これにより、自グループはもちろん、他グループからも、より大きく、より特徴的な自己集合構造が次々と報告されてくることが期待できる。一桁後半ナノメートルのサイズをもつ分子構造体は、その合成の困難さから、これまであまり研究がなされてこなかった領域であるため、ここから新しい科学が展開される可能性は高い。

研究テーマ B は、その一例を自身で示した例となる。言うまでもなく、タンパク質は生体メカニズムを司る重要分子であり、その応用は、産業用酵素から、医薬品開発、ライフサイエンスの研究ツールとしてなど多方面に渡る。本さがけ研究を通じ、酵素を限定空間に閉じ込めることの有用性が確認できたことから、より生体親和性を高めた構造体への改良も含め、ライフサイエンスへの応用を意識した方向に研究を展開していきたい。

4. 自己評価

当初計画を上回る成果が得られたと考えている。幸いなことに研究計画は順調に推移し、計画書に記入した内容は、さがけ研究期間の前半期には達成することができた。後半期には、前半期で合成法を見出した多面体型有機金属構造体の内部空間を活用するテーマ(2. 研究成果参照)に取り組んだが、こちらも期待以上の成果を上げることができた。「超空間」の合成方法および活用方法を共にコンセプトを確立することができた点は強調に値する。「3. 今後の展開」でも言及したとおり、「合成」と「活用」の両成果は、双方とも今後の科学技術の発展への寄与が期待できる。さがけに相応しい挑戦的な課題に取り組めたと、自負する次第である。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|--|
| 1. D. Fujita, Y. Ueda, S. Sato, N. Mizuno, T. Kumasaka, M. Fujita “Extended Goldberg polyhedra embodied by self-assembly” <i>Nature</i> . 2016, 540, 563–566. |
| 2. D. Fujita, Y. Ueda, S. Sato, H. Yokoyama, N. Mizuno, T. Kumasaka, M. Fujita. “Self-Assembly of $M_{30}L_{60}$ Icosidodecahedron” <i>Chem</i> 2016, 1, 91–101. |
| |

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. <受賞> 第 12 回 PCCP Prize (日本化学会-英国王立化学会)
2. <主要な学会発表> 43rd International Conference on Coordination Chemistry
3. <主要な学会発表> 第 23 回京都大学 iCeMS 国際シンポジウム
4. <プレスリリース> 「分子の自己集合現象の解明に迫る物質群の存在を発見～4価のゴールドバーク多面体構造の合成に成功～」2016.12.22
5. <プレスリリース> 「幾何学の定理を活用したものづくり ～30の頂点を持つアルキメデスの多面体(二十・十二面体)の化学分子合成～」

研 究 報 告 書

「補空間次元を介した物質系のトポロジカル制御」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 10 月 ~ 2019 年 3 月

研 究 者: 藤田 伸尚

1. 研究のねらい

物質はそれが自然界に存在するものであれ人工的に合成されたものであれ、それぞれに固有の構造を持っている。新構造・新機能開拓を目指した物質研究においては、多様な物質構造の間にある関係性を系統的に明らかにし、構造制御のための合成指針や、構造由来の物性を理解することが基本的に重要である。本研究の主眼は、物質構造の多様性や構造間相転移、さらには構造由来の物性を、物質が「埋め込まれた空間」に遡って考察することである。特に、3次元の「物理空間」ととどまらず、物理空間と直交する仮想的補助空間次元、すなわち「補空間」を導入し、両者を統合した「超空間」において物質構造を記述する。そのねらいは、「補空間」上にある種の「補助線」を引くことで物質構造間の隠された関係性をあぶり出し、複数の異なる物質構造を「超空間」上に置かれた共通の「上位構造」の異なる断面として記述することで、物質構造、構造相転移、さらには物性を調べるための新たな切り口を得ることである。この枠組みを用いて多様かつ複雑な物質構造群を俯瞰的にとらえ直すことで、合理的な構造制御や構造由来の物性の解明が可能となる。

本研究では、「補空間」の有効性が期待される物質系に着目し、具体的な構造科学上の課題に取り組む中でその有効性に対する理解を深め、応用を模索する、というスタンスをとった。具体的な物質系としては、A. 準結晶とその関連物質群、および B. ソフトマター等で実現する共連続構造群、の2種類に着目した。前者は原子クラスタを基本構造単位にもち、それが高度な規則性を有する複雑な空間配列ネットワークを形成する。また、後者は周期的極小曲面と呼ばれる幾何学的に美しい曲面構造で表された分子膜(または界面)で特徴づけられる。いずれも、共通の局所構造からなる構造多形群とみなすことができ、6次元の「超空間」上で記述された上位の構造を3次元の物理空間に投影したものとして記述することができる。これらの物質系における構造科学上の課題に取り組む中で、構造形成における「補空間」の役割を明らかにすることを目指した。一方、「補空間」の記述法が適用可能な上記の二種類以外の新しい物質系を見出すことを目指し、シリコン同素体、ジントル相化合物、ゼオライト等の原子ネットワークを統一的に理解するための理論的枠組みを模索した。

2. 研究成果

(1) 概要

初年度から第3年度までの期間を通して、物質系 A「準結晶関連物質系」における新物質探索、試料作製条件の最適化、および構造解析に注力した。これらの物質は正20面体クラスタを基本構成ユニットする多様な配列ネットワークを有する。特に、アルミと遷移金属からなる合金で見出されている正20面体準結晶、およびその近似結晶群の構造に関しては、多く

の未解明の問題が残されている。本研究では、2種類の基本クラスタを幾何学タイリング上に配列することで構造を統一的に記述する方法を提唱し、この方法を用いて構造未知相の構造解析に成功した。また、いくつかの近似結晶においてメロヘドラル双晶の形成を見出し、その形成機構を説明するうえでも上記の記述法が重要な役割を果たすことを見出した。また、多様な複雑結晶多型の相形成を「補空間」の観点から整理し、補空間パラメタと相形成(または試料作製)条件の間に何らかの相関性が存在する可能性を見出した。

また、初年度から第4年度にわたる国際共同研究の一環として、物質系 B「共連続構造体」における双晶形成に関する理論解析を行った。モデル設定や解析の方法について試行錯誤が長引き中断した時期もあったが、最終的に、メソスケールの連続曲面として記述される共連続構造においては双晶近傍で生じる曲面のひずみが構造の安定性やモルフォロジーを理解するうえで重要な役割を果たすことを見出した。この点は、周期格子上の原子配列で表される通常の結晶とは対照的である。しかし、共連続構造の双晶境界は構造欠陥であるため数学的に「補空間」の枠組みで記述することが難しく、計算上のテクニカルな面を超えて双晶形成における「補空間」の役割を解明するには至らなかった。

第3年度の後半から第4年度にかけては、「補空間」の視点を新たな物質系に拡張する試みを行った。注目したのは、シリコン同素体やジントル相、ゼオライト、MOF 等における4配位ネットワークである。これらの構造多型を周期的境界条件により折りたたんだ有限グラフを考え、そのホモロジー群を解析することで、様々な4配位ネットワークの間に隠された関係性を明らかにした。また、有限グラフを高次元の周期格子上に展開し、それを3次元へ投影することで多様な4配位ネットワークが得られることを示し、4配位ネットワークの探索アルゴリズムとして実装した。

(2) 詳細

物質系 A に関するテーマ:「準結晶関連物質における複雑結晶多型」

本テーマでは、遷移金属を含むアルミ基合金系 Al-Pd-M および Al-Cu-M (M は遷移金属元素)に着目し、作製条件(組成・温度等)を振ることで新しい複雑結晶多型(F 型正二十面体準結晶に対する近似結晶)を探索した。その結果、(1) Al-Pd-Mo-Fe 系合金における新規の複雑結晶(超周期を有する $3/2$ 近似結晶)を見出し、それが 750°C を境として高温側と低温側で異なるクラスタ配置を実現していることを発見した。(2) Al-Pd-Ru 系複雑結晶($3/2$ 近似結晶)において $50\sim 100\text{nm}$ 程度のドメインサイズを持つメロヘドラル双晶の形成を発見した。(3) Al-Cu-Ru 系複雑結晶($2/1$ 近似結晶)においても 100nm 超のドメインサイズのメロヘドラル双晶を見出した。

これらの複雑結晶の構造を解明するため、良質の単結晶を作製し X 線回折による構造解析を行った。その際、これまでの解析や様々な傍証に基づき、共通の二種類の基本クラスタをある種の幾何学タイリングに従って配列したモデルを初期モデルとして採用し、双晶の存在を仮定した解析を行った。その結果、上記のモデルがこれらの結晶多型を記述する統一的枠組みとして有効であることを確認された。また、最も対称性が高い理想的なタイリングで表される構造に対して、タイルの配列自由度を用いて対称性を低下させたり、ある種の配列欠陥

を人為的に導入することで、上記(2)及び(3)に見られたメロヘドラル双晶境界の形成が理解できることを見出し、双晶形成のモンテカルロシミュレーションでそれを確かめた。

一方、関連する幾何学タイリングが周期構造だけでなく準周期構造にも拡張できることを証明し、近似結晶と準結晶を切れ目なくつなぐ幾何学的枠組みとして確立することに成功した。最後に、これらの複雑結晶多型の構造制御因子を明らかにするために、原子サイズや組成比、価電子濃度などにより定義した制御パラメタ空間上に構造タイプを表した「相形成マップ」の作成を行い、「補空間」の分類による構造タイプが制御パラメタ空間上の異なる領域に対応していることを示し、構造制御因子の解明に向けた足掛かりを得た。

物質系 B に関するテーマ:「共連続構造体における双晶境界」

透過型電子顕微鏡を用いた観察により、最近、ダイヤモンド曲面やジャイロイド曲面で特徴づけられる共連続相メソポーラスシリカにおいて双晶の形成が報告された(J. Am. Chem. Soc. **133** (2011) 6106–6109)。しかし、共連続構造における双晶形成機構の理解はほとんど進んでいない。そこで、実験グループとの国際共同研究として、共連続相メソポーラスシリカにおける双晶境界の特徴づけを行い、その形成機構を解明するための数値シミュレーションや理論的解析を行った。

共連続構造における双晶境界は、前者を表す周期的極小曲面を最も直角に近い角度で横切る平面において発生し、境界面で構造が折り返された形状をしている。実験的には、ダイヤモンド曲面では[111]、ジャイロイド曲面では[211]の面方位を持つ双晶境界が観察された。これらの境界面の近傍においては曲面の折り返しに起因する突端は表面緩和により解消されているが、よく調べると単純に滑らかな曲面になめされているだけでなく、境界面に沿って圧縮され垂直に引き延ばされるような特徴的なひずみが発生していることが分かった。ひずみの発生要因についての理論的検討を進めた結果、「曲面上のガウス曲率の非一様性が双晶境界の近傍で局部的に著しく増大し曲面が不安定化するのを回避するために、曲率の一様性を回復する方向にひずみが誘起される」と考えるのが妥当であることが分かった。この知見は、共連続構造における双晶境界の形成機構のみならず、共連続構造自体の構造制御についても示唆を与えている。関連する論文については近く投稿予定である。

物質系 C「シリコン同素体、ジントル相化合物、ゼオライト、MOF 等における4配位ネットワークの新理論」

パリティ誌 2017 年 8 月号に掲載された「シリコンのエキゾチックな形態」という記事において、Si が高圧下で多様な同素体構造を実現することや、仮想的な Si 同素体の理論予想、さらには化学合成法による新規同素体の合成が紹介されている。この記事に触れたことがきっかけで、「補空間」の視点を Si 同素体群に適用できないか考え始めた。まず、Si-I(ダイヤモンド構造)、Si-IV(Lonsdaleite または六方晶ダイヤモンド構造)、Si-III(BC8 構造)等、室温常圧下で結晶構造が保持される例を手始めに検討を開始した。その結果、Si-III(BC8 構造)がI型正二十面体準結晶の 1/1 近似結晶として解釈できることが判明し、Si-III を理論的に拡張した準周期ネットワークの構築を試みた。しかし、この試みは成功せず、また同じ議論を Si-III 以外同素体へと拡張することができない点が課題となった。

そこで、より一般的な四配位ネットワークが持つトポロジーを個別に解析し、相互に比較するための方法を構築した。最初は、与えられた構造における Si 原子間結合を表すベクトルを独立な基底に対応付けることで、高次元格子上で構造を表すことを考えた。その際に、四配位ネットワークに含まれる 5 員環、6 員環などの環状構造を数え上げ、その中で最も基本的な環状基底を結合ベクトルの和=0という数式で表現することで、トポロジカルな拘束条件を表現した。この枠組みで比較的単純な構造の解析を行うなかで小谷アドバイザーの有益な助言をいただき、周期的境界条件の下で得られる4配位有限グラフのホモロジー解析を理論的な枠組みに取り入れることで、多様な4配位ネットワークを統一的に記述するための高次元投影法を考案した。この方法を用いることで、任意の頂点数 n を持つ四配位有限グラフ上に環状基底に対応する b_1-3 個の単純閉路(ただし、 b_1 は有限グラフの Betti 数と呼ばれ、辺の数ー頂点数+連結成分数で定義される)を与えれば、高次元の周期格子から3次元への投影として様々な4配位ネットワークを一意的に構成することができる。実際に、この方法により新しいタイプの4配位ネットワークを発見することに成功した。

3. 今後の展開

物質系 A「準結晶関連物質」に関する今後の展開

アルミと遷移金属からなる合金系に対する平衡状態図の調査が2000年以降にドイツのグループによって集中的に行われ、正二十面体準結晶および関連する複雑結晶多型の形成条件について全体的な傾向がようやく見え始めたところである。これらの物質の個々の結晶構造については研究代表者らによる研究が最も進んでいるが、依然として多くの相の構造が未解明であり、元素混合による新たな結晶多型の形成も大いに期待できることから、新物質探索・構造解析のいずれに関しても大いに開拓の余地が残されている。従って、関連する新物質探索を今後継続して行うとともに、構造解析の精度向上を図り知見をさらに蓄積する。一方、本研究で提唱したクラスタの幾何学的パッキングに基づく描像の妥当性は、本研究によってある程度確認が取れたことから、これを土台として複雑結晶多型の構造制御因子についての考察を本格的に開始する。具体的には、本研究で初歩的な検討を行った相形成マップの精密化を図るため、相形成条件の実験的調査に加えて、複雑結晶の構造理解に基づいた電子構造計算を行い、電子論的な構造制御因子の抽出を行う。アップデートした相形成マップをさらに新物質探索の手掛かりとして用いることで、正のフィードバックにより当該物質系の相形成に対する総合的な学理を構築することを目指す。

物質系 B「共連続構造体」に関する今後の展開

本研究では、ダイヤモンド曲面やジャイロイド曲面といった具体的な共連続構造における双晶境界の観察結果をもとに、その共通の特徴を経験則として抽出した。今後、得られた知見を用いて、別のタイプの共連続構造における双晶境界を理論的に予想し、該当する共連続構造で実際に観察されるかどうか実験的に調べる、という課題が考えられる。また、より広く共連続構造における双晶境界一般を記述できるような数学的枠組みや、あるいは個々の周期極小局面に対する双晶形成可能性の評価アルゴリズムが開発できれば、個々の構造に依拠せず双晶境界の形成

条件を予測できる可能性がある。また、本研究では、共連続構造体における双晶境界の近傍において、曲面上のガウス曲率の変動幅を抑制しようとする作用が特徴的な局所ひずみの発生要因であることを見出した。これを逆の視点で見ると、分子設計を用いて曲率の最適値や許容幅を調整することができれば、双晶境界や構造相変態を意図的に誘起できることを示唆している。それを実験的に確かめるための共同研究を打診することを検討する。

物質系 C「4配位ネットワーク」に関する今後の展開

本研究は、トポロジーの数学を応用することで、幅広い物質構造が「超空間」の枠組みで統一的に理解できることを明らかにした画期的なものであるととらえており、様々な新しい展開が期待できる。まず、同様の理論的枠組みが、4配位ネットワークに限らず幅広い構造への拡張性がある点が挙げられる。従って、例えばマツカイ結晶などの3配位ネットワークや配位数の一致でない原子ネットワーク(例えばリン系化合物等で見出されている原子空孔を含むネットワーク等)へと理論的に拡張することが、より広範な物質系を取り扱うために重要な課題となる。また、この理論的枠組みを現実の物質構造や構造相転移の解釈に応用する試みを進めれば、「補空間」を介した構造制御の指針が明確化することが期待される。さらに、本研究の手法を用いて理論的に構成することに成功した、新しいタイプの4配位ネットワークに関して構造安定性や物性を第一原理計算を用いて定量的に評価し、新機能材料(光電変換素子、トポロジカル量子現象など)としての応用可能性も検討するという方向性も考えられる。

4. 自己評価

当初の研究目的を全て達成したとは言えないが、3年半という短期間の成果としては目的に向けた十分な進展が得られた。具体的に述べると、物質系 A(準結晶関連物質)についてはいくつかの未知構造物質の構造解析に成功し、現実の準結晶と密接に関連した幾何学的タイリングに関する重要論文も出版できた。しかし、「補空間」を介した構造制御因子の解明については、初歩的な検討の段階にとどまった点は若干心残りである。ただ、この点についてはより長期にわたる調査研究が不可欠であり、引き続いて科研費基盤(C)の研究テーマとして推進することになっている。また、物質系 B(共連続構造体)については、当初、周期的極小曲面上を運動する電子の量子論的な特性を「補空間」の枠組みを用いて解析することを目指していたが、いくつかの事情から共連続構造における双晶形成機構の理論的検討を行うように目的を変更した。このテーマは紆余曲折があり、1年以上の中断を余儀なくされたが、最終年度になってようやく共連続構造を特徴づける極小曲面上のガウス曲率が双晶境界近傍に生ずる歪みを理解する重要な手掛かりであることに気が付き、論文の最終稿に向けて大きく前進した。さらに、当初は想定外であった物質系 C(4配位ネットワーク)に「補空間」の枠組みが適用できる可能性を模索した結果、ホモロジー理論の助けを借りて新しい理論的枠組みの構築に至ったことについては、予想外の大きな収穫といえる。当初の目的の一つが、物質系 A,B 以外に「補空間」の視点が有効な物質系を新しく見出すことであったので、本さきがけ研究課題の一つの重要な目的は達成ができた、と考えている。

本研究課題は研究代表者(藤田)が単独で推進することを前提に提案したものである。しかし、物質系 A(準結晶関連)については、個々の物質の試料作製や構造評価を修士論文のテーマと

して提案し、2名の学生の協力を得ながら進めることができた。研究費の執行は、第三年度に一部を第四年度に繰り越した他は、ほぼ予定通りである。

物質系 A、B のそれぞれについて得られた成果は、これらの物質系における構造およびその形成機構に関する重要な知見を与えるものである。一方で、物質系 C について本研究で構築した枠組みは、ゼオライトや MOF などの分野で3次元的に記述されてきた多様な構造群を、まったく新しい視点から理解する方法論を提供し、これらの研究分野に新しい展開をもたらす可能性がある。また、この枠組みはこれらの既存の研究コミュニティを超えて物質科学全般にも応用可能であり、より広範囲に我々の物質構造の理解にインパクトを与える可能性がある。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|---|
| 1. Y. Hatakeyama, N. Fujita and A. P. Tsai, “Atomic structure of the primitive cubic phase P40 in the Al-Pd-Ru system”, Journal of Physics: Conf. Series, 2017 年, 809 巻, 012007. |
| 2. Nobuhisa Fujita, “Quasiperiodic canonical-cell tiling with pseudo icosahedral symmetry”, Annals of Physics, 2017 年, 385 巻 10 号, pp. 225-286. |
| 3. R. Tanaka, S. Ohhashi, N. Fujita, M. Demura, A. Yamamoto, A. Kato, A.P. Tsai, “Application of electron backscatter diffraction (EBSD) to quasicrystal-containing microstructures in the Mg-Cd-Yb system”, Acta Materialia, 2016 年, 119 巻, 193-202. |

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表:

1. 藤田伸尚, “アルミ基合金系近似結晶におけるクラスタ配列の秩序・無秩序転移”, 日本物理学会 第 72 回年次大会, 大阪, 2017.3.20.
2. 藤田伸尚, 畠山勇輔, 西本一恵, “Al-Pd-Ru 系 3/2 立方近似結晶における merohedral twinning”, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢, 2016/9/14.
3. Nobuhisa Fujita, “Canonical-cell icosahedral quasicrystals?”, 13th International Conference on Quasicrystals (ICQ13), Kathmandu (Nepal), 2016/9/21.
4. 藤田伸尚, “Al-Pd-Mo-Fe 系正二十面体相近似結晶における超格子秩序と相転移”, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 盛岡, 2017/9/23.
5. (招待講演) Nobuhisa Fujita, “Canonical-cell approach to icosahedral quasicrystals and their approximants”, the 24th Congress of the International Union of Crystallography (IUCr), Hyderabad (India), 2017/8/27.

研究報告書

「結晶ナノ空間の複合的な空間変換に基づく機能創成」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 10 月 ~ 2019 年 3 月

研究者: 三宅 亮介

1. 研究のねらい

生体は、正確な環境応答性、効率的な機能変換など、人工物では実現が難しい高度な複合機能を実現している。これらの機能の発現に、生体は多くの場合、2種類以上のユニットを連動した構造変換を利用している。従って、人工の材料において、同様の連動可能な複合システムを創出することは、生体に匹敵もしくは凌駕する高度な機能を実現していくために必要不可欠である。しかし、特に構造変換の設計が困難な固体材料では、複数ユニットを制御可能な複合システムの創出は未だ大きな課題であった。そこで、本研究では、これらの複合機能でキーとなる「協同的な構造変換」を実現できるモチーフの創出とその機能展開を行った。生体の協同的な構造変換で重要な役割を果たしているペプチドに着目し、短いペプチドの金属錯体結晶を用いて、合目的な機能設計が期待できる新たなモチーフの確立を目指した。さらに、異種ナノ空間や、異種の金属イオン間相互作用を、複数の因子で区別して制御することを通じて環境応答性機能へ展開することも目的にした。また、短いペプチドに限らず、柔軟な骨格を持つユニットから大きな構造体を形成する場合、その構造や機能について一般性の高い設計指針は得られていない。当該領域で「さきがけ」た研究を行う上で、結晶などの固体において連動した構造変換やそれに基づく機能創出に必要なペプチドの構造特性(水素結合などの相互作用、構造の柔軟性など)をあぶり出し、合目的な設計指針を獲得することも、本研究の重要な目標である。

2. 研究成果

(1) 概要

柔軟な骨格を持つ金属配位型 β -ペプチドの環状金属錯体により、連動可能な結晶ナノ空間の構造変換を用いた環境応答性機能の創出を行った。また、機能の一般化に向けて大きな課題であった、様々な配座をとることが可能な柔軟な骨格による合目的な環状錯体の構築にも取り組んだ。さきがけ期間において、3カ所に金属配位部位を導入したトリペプチドを用いることで、これまで形成が困難であった20 Åの巨大空間を含む種々の環状錯体の合成に成功した。また、構造比較や計算化学による評価から、柔軟な骨格でナノ空間を形成する基礎的な設計指針の獲得に成功した。

① 協同的な空間構造変換を利用した機能創出：環境応答性吸着制御システム

ペプチド環状金属錯体が作り出す複合結晶ナノ空間に着目して、ヘテロな正の協同的結合を人工物からなる結晶で実現することに成功した。水分子を認識して起きる連動した空間開閉を利用することで、二酸化炭素の包接を可逆的に ON/OFF 制御できることを示した。

② 柔軟な骨格による各種巨大結晶ナノ空間の構築とその設計指針の獲得

シンプルなトリペプチド配位子を用いて巨大な内部空間を持つ環状錯体を構築できることを

明らかにした。柔軟な骨格に起因して、同一の配位子から、錯体形成条件に応じて10倍サイズの異なるものを含めて様々な環状錯体の構築が可能であった。また、ペプチド骨格中に配位部位を導入し金属配位結合と水素結合で配座を安定できるように設計すれば、柔軟な骨格を持つ小さい配位子からも巨大な空間を持つ環状錯体が形成できるという新しい設計指針を得ることができた。

(2) 詳細

① 協同的な空間構造変換を利用した機能創出：環境応答性吸着制御システム

生体の正確な環境応答性や効率的な機能変換において、協同的な構造変換は重要な要素である。特に複数のユニットの連動に基づく構造変換は、生体でしか実現できない高度な環境応答性機能の発現に寄与している。一方、結晶ナノ空間の構造変換は、分子包接のスイッチングに有用であることが知られている。そこで、複数の異種空間の連動を利用すれば、生体特有の環境応答性機能を結晶材料において実現することが期待できた。我々は、メチレン基を導入し構造の自由度を高めた人工ペプチド骨格からなる環状錯体を開発しており、この環状錯体の異種結晶ナノ空間(図1下段: cavity 1, cavity 2)の連動した変換を利用して、ガス分子に認識により別のガス分子の包接をスイッチングできることを実証した。さきがけ研究期間内に、ガス分子吸着を観測する方法を確立し、水分子の認識に伴う連動した空間開閉により、CO₂ ガスの包接を可逆的に制御できることを明らかにした。これは、結晶ナノ空間の複合した変換を利用して生体同様のヘテロな正の協同的結合(アロステリック効果)のミミックに利用できることを示しており、結晶ナノ空間の新しい側面を示すことに成功したと考えている。(Chem. Eur. J.に発表)

また、水分子の代わりにメタノール分子を用いると、開閉する空間のサイズに起因して、CO₂ ガスの包接量が半以下になり、認識する分子の種類に応じてゲスト包接能を制御できることも示した。(論文投稿準備中)

以上により、環境因子となる分子に対して、シャープな応答性を示す生体同様の機能開発に成功した。

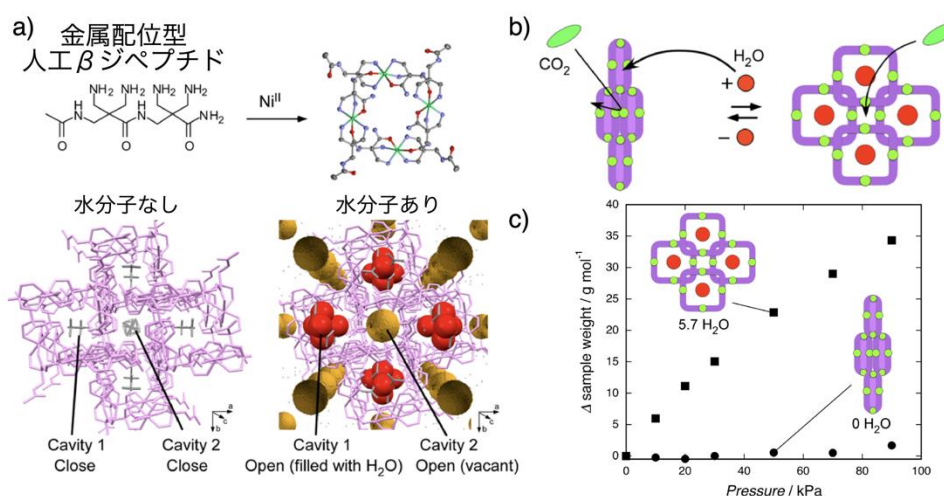


図1: a) 本研究で用いた金属配位型人工 β ジペプチドとその環状Ni(II)錯体(上)と水分子の有無による結晶構造の比較(下)。b)本研究の概念図とc)水分子の有無によるCO₂吸着挙動の比較(297 K)。

② 柔軟な骨格による各種巨大結晶ナノ空間の構築とその設計指針の獲得

ペプチドを骨格に用いた柔軟な結晶ナノ空間により、生体の正確な環境応答性や効率的な機能変換などの複合機能に通じる機能創出に成功した。さらなる機能の創出に向けて設計の一般性を高めることが必須になる。一方、本研究のように構造変換特性を高めた柔軟な骨格では、エンタルピーの寄与が大きくなるため、合目的な構造設計が難しい側面がある。特に、大きな空間を持つ金属錯体の構築は困難であった。我々は、複数の金属配位結合と水素結合により柔軟な骨格をある程度固定することで、大きな空間形成を目指した。さきがけ研究期間に、新たに設計した柔軟な金属配位型トリペプチドにより、直径が 20 Å 以上のものを含めて種々のサイズの内部空間を持つ環状錯体の形成に成功した(図2)。

柔軟な骨格内に3箇所の金属配位部位を導入したトリペプチド配位子 1 を用いて、1 が14個と Ni(II)イオン14個からなる14核環状錯体([1₁₄Ni₁₄]²⁸⁺)を形成することに成功した。トリペプチド同士が3カ所で金属イオンを介して連結した網目状の骨格を構築し環状につながっていた(図3下段参照)。これらの環状錯体中、アミド結合(ペプチド結合)の酸素原子が Ni(II)イオンに配位して、柔軟な骨格の配座がある程度固定されており、さらに、ペプチド骨格間の水素結合により安定化していた。

また、トリペプチド 1 の柔軟性のため、各種の環状骨格を形成できた。結晶中では、結晶パッキングに応じて、楕円から真円に近いものまで様々な環状骨格をとることが明らかになった。また、錯体形成条件(金属イオンの混合比、溶媒の種類)により、12核([1₁₂Ni₁₂]²⁴⁺)や8核([(1-3H⁺)₄Ni₈]⁴⁺)など、サイズがわずかに異なるものから大きく異なるものまで様々な環状錯体の形成も可能であった。特に、8核環状錯体では、過剰の Ni(II)イオンが配位

してトリペプチドの配座を変えることで、空間の直径を14核錯体の10分の1以下に抑えることができていた。つまり、柔軟な骨格を持つため、同一の配位子から大きくサイズが異なる環状錯体の作り分けができることを明らかにした。

結晶中のトリペプチドの配座を取り出し、DFT 計算により構造最適化した場合、同様の水素結合を持つ配座が得られるため、環状錯体結晶中のペプチドは少なくとも準安定構造に近いコンフォメーションをとっていることが示された。

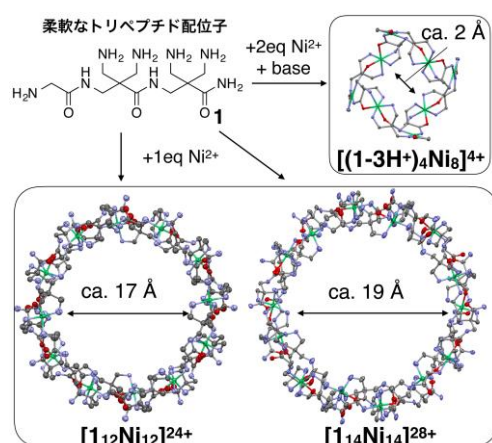


図2：柔軟なトリペプチド配位子 1 とその種々の環状 Ni (II) 錯体

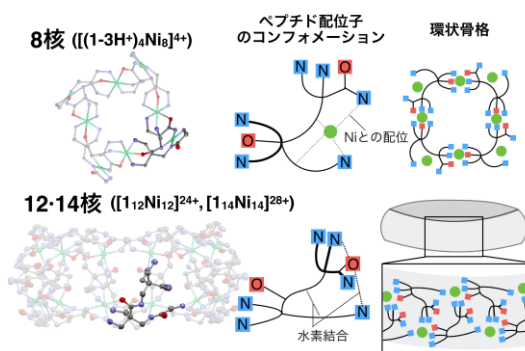


図3：1の8-14核環状錯体の構造とそれぞれの環状錯体中でのペプチド骨格のコンフォメーション(配座)の比較

14 核の環状錯体は、動的光散乱測定から、溶液中でも、0.5 mM 以上の濃度では、直径2 nm 前後の大きな構造体として存在することを明らかにした。また、質量分析から、14核錯体にアサインされるピークが検出され、溶液中でも巨大環状錯体を形成できることがわかった。

これらの結果は、柔軟な骨格であっても、配位結合や水素結合により、構造を固定することで、柔軟性を維持しつつ巨大空間を構築できることを示唆している。この設計指針は、一般に小さい分子から大きな構造体を形成する場合に適用できると考えられるため、本成果の意義は大きい。

また、大きな結晶ナノ空間では、相互貫入により空間利用ができないことが問題になることが多い。14核の環状錯体の場合、水中から結晶化した時は、2つの環状骨格が噛み合ったカテナン構造をとった結晶が得られたが、水と有機溶媒から結晶化した時は、環状錯体が貫入することなくパッキングしており、有機溶媒の利用で結晶ナノ空間における相互貫入を防ぐことができることも明らかにした(図4)。

(現在論文投稿中)

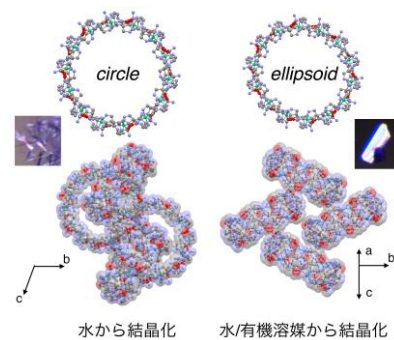


図4：14核環状錯体の結晶化溶媒による結晶パッキング構造の比較

空間特性のデザインについても調べた。①で報告した環状錯体は、ジペプチドの N 末端側に官能基を導入することで結晶ナノ空間の修飾が可能であることも明らかにした。さらに、種々の複合結晶ナノ空間を合成し、設計指針の獲得につながる特異な吸着特性を明らかにした。例えば、N 末端にメチル基を追加すると、結晶ナノ空間の減少は、全体の半分程度であるが、二酸化炭素などのガス包接量は約10分の1に減少するなど、大きな変化が観測された。今後、現在継続している計算化学による機能予測と合わせて、革新的な機能の合目的な設計へ展開していきたい。

3. 今後の展開

メチレン基を導入した柔軟なペプチド骨格をベースにして、様々なサイズや特性の結晶ナノ空間をデザインすることができるようになった。現在継続して取り組んでいる計算化学を利用した機能予測と合わせて、ペプチド金属錯体により合目的な設計による機能材料開発へと展開していきたい。また、これら機能発現に重要なペプチドの因子を明らかにし、結晶などの固體材料における複合機能デザインの指導的デザイン指針の獲得につなげていきたい。また、生体と比較することで、生体でなぜペプチドが使われているのか、ペプチドの構造変換特性の観点から議論を深めていきたい。

4. 自己評価

研究実施・加速のため研究補助員を雇用して実施体制を整えた。研究開始当初、適材適所の人員配置で苦労したが、後半はスムーズに研究を遂行できる体制を構築することができた。

研究費の執行では、研究補助員の雇用や装置の導入などによる研究のスピードアップに加え、新たな展開に必要な計算機の導入や共同研究の推進など、研究の新たなフェーズへの展開に有用に活用した。また、研究の発展・深化に必要な別分野のさきがけ研究者との共同研究もスタートし、研究を飛躍的に進展することができた。

本研究において、安定な配座を持たない柔軟な骨格であっても金属配位により固定しつつ、水素結合でサポートすることで、巨大空間を持つ環状錯体を形成できることを明らかにした。安定な配座を持たない柔軟な骨格で、多数のユニットが集まって巨大空間を構築することは、従前の空間構築の概念として例がない。今回、金属配位部位さえ予測できれば、安定配座が DFT 計算によりある程度予測できる可能性が示唆され、金属配位部位と水素結合ネットワークの設計で、構造をある程度推測できることが明らかになりつつある。すなわち、本研究課題により、柔軟かつ小さな骨格によるサイズの大きな空間形成について、ほとんど設計指針がなかった状態から、ある程度デザインして合成できるフェーズへと昇華できた。柔軟な空間は、複合機能の創出や同一ユニットからの多様な空間構築といった様々な可能性がある。しかし、空間への柔軟性の導入例は、金属中心の配位構造の柔軟性や、配位子の安定配座の異性化やわずかなコンフォメーション変化を利用したものに限られるなど、骨格(特に配位子)の設計に制限が大きかった。このことが柔軟な空間を利用した機能展開を制限していたことを考えると本結果が及ぼす波及効果は大きいと考える。

ペプチド環状錯体の複合空間の運動により、生体同様のヘテロな正のアロステリック効果を実現することに成功したことと合わせ、本研究の結果は、結晶材料や固体材料において、生体に匹敵する複合機能を設計していく上で、重要なブレークスルーになり得る。また、これらの設計指針を分子レベルで明らかにすることは、複合機能につながる構造特性がペプチドのどの部分に由来するかを明らかに通じて、生命現象の分子レベルでの理解にも貢献しうると期待している。

さらに、これらの研究を通じて、研究者としての成長と合わせて、今後の研究のさらなる発展・深化に必要な研究者ネットワークを構築できた。従って、本さきがけ研究は、大いに意義があったと考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|--|
| 1. R. Miyake, C. Kuwata, M. Ueno, T. Yamada, <i>Chem. Eur. J.</i> 2018 , <i>24</i> , 793–797. |
| 2. R. Miyake, Y. Nitandai, Y. Nakagawa, J. Xing, K. Harano, E. Nakamura, J. Okabayashi, T. Minamikawa, K. Uruma, K. Kanaizuka, M. Kurihara, <i>ChemPlusChem</i> 2019 , in press (DOI: 10.1002/cplu.201800666) |
| |
| |
| |

(2)特許出願

研究期間累積件数:1 件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

著作物:

1. “Mimicking Integrated Functions of “Molecular Space” in Biological Systems by Using Crystalline Cavities Consisting of Short Peptides”
Ryosuke Miyake, Designed Molecular Space in Material Science and Catalysis (Seiji Shirakawa Ed.) Springer, p247-262.
2. 「生体の複合機能のミミックを志向したペプチド金属錯体結晶材料の創出」
三宅亮介、ケミカルエンジニアリング、2018, 63, 751-757.

主要な学会発表 (招待講演)

1.
学会名 : Komaba international workshop on supramolecular chemistry and molecular integrated system
演題 : “Functionalization of crystal with structural changes of peptide metal complexes”
開催地 : Tokyo University, Tokyo, Japan
発表日 : 2016 年 1 月 7 日
2.
学会名 : International congress on pure & applied chemistry (ICPAC), 2018
演題 : “Humidity-responsive Switching of Gas Inclusion by using Cooperative Opening and Closing of Heterogeneous Nano-cavities in a Crystalline Peptide Ni(II)-macrocycle”
開催地 : SiemReap Cambodia
発表日 : 2018 年 3 月 7 日

研 究 報 告 書

「がん転移メカニズム解明にむけた人工超空間の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 10 月 ～ 2019 年 3 月

研 究 者: 安井 隆雄

1. 研究のねらい

本研究では、微細流路中の「狙った空間位置」に「狙った材料・表面」で「狙った大きさ・空間空隙」を持つ人工超空間の創製技術を駆使し、がん細胞から正常細胞への輸送されるエクソソーム解析を達成する。エクソソームは、細胞が分泌する直径 40-200 nm の脂質二重膜で覆われたエンドソーム由来の小胞顆粒であり、生命の微調整役として機能する microRNA が内包されていることより、がん細胞由来のエクソソームのがん化因子としての役割が注目されている。エクソソームを解析するには、血液・尿・唾液などの体液中に含まれるエクソソームを効率良く解析する必要があるが、体液中エクソソームの濃度は 0.01～1vol%と極めて低濃度であるために、超遠心分離・市販試薬を用いた既存の回収手法では、効率的なエクソソーム回収は未だ達成されていない。本研究の基盤となる技術は、微細加工技術とボトムアップ技術を組み合わせ、解析対象に応じたナノ構造体の位置・表面・サイズ・空隙を制御可能な任意空間(人工超空間)作製法であるが、この手法を用いて数百 nm のナノ粒子を捕捉する空間作製は未開拓の領域であった。それは、溶液中のナノ粒子への重力影響の少なさによる粒子回収の困難さに起因している。そのため、上述のような遠心力や凝集による重力影響増加を基盤とした回収方法が中心に考えられており、回収効率・解析効率の低さが本質的な課題であった。この課題を克服し、より実用的で一般性のある回収・解析法を確立するために、人工超空間ライブラリから候補となる組み合わせ探索や新たな表面の創出など人工超空間の多様化を図る。また、エクソソームの表面状態を解析することで、回収に有効となりそうな静電相互作用や抗原抗体反応など相互作用力を生み出す空間の作製も実現する。新奇に創製する人工超空間を用いて、がん細胞から正常細胞への輸送されるがん化因子であるエクソソームを解析し、エクソソームによるがん転移メカニズム解明を実現する。がん転移を促すエクソソームを体液中より回収・解析することで、新奇がん診断法の確立も目指す。さらに、スクリーニングした人工超空間を用いた血中がん化因子エクソソームの透析によるがん転移阻害へと展開する。エクソソーム解析技術開発にとどまることなく、人工超空間が切り拓く新たな生体分子の分析化学を学術的にも確立させることも重視する。

2. 研究成果

(1)概要

エクソソームの回収・解析に適した人工超空間を創出し、がん化因子エクソソームの解析に成功した。エクソソームを空間に捕捉するための戦略として、酸化亜鉛ナノワイヤを枠組みとしたナノワイヤ空間を設計し、溶液中における酸化亜鉛とエクソソームの表面電荷を利用したエクソソームの高効率捕捉を達成した(論文 1)。尿中に 0.01vol%で存在するエクソソームを静電相互作用により 99%以上回収できるようになった。また、尿中のエクソソームを捕捉したナノワイヤ

空間にエクソソーム破碎液を導入し、in-situ で内包 microRNA 抽出を行なったところ、1000 種類を超える microRNA 種が尿中に存在することを世界で初めて明らかとした(人間の microRNA は 2000 種類以上の存在が確認されているのに対し、従来技術では 300 種類程度しか検出できなかった)。さらに、非がんドナーの尿と 5 種のがん(肺がん・膵がん・肝がん・膀胱がん・前立腺がん)ドナーの尿に含まれる microRNA を比較解析することで、非がん/がんドナーで特異的に発現している microRNA を特定した。本成果に基づいたベンチャー企業 Icaria 株式会社を共同創立し、尿中 microRNA を用いた早期がん診断技術の普及を進めている。

尿中のエクソソームの表面状態解析手法として、ブリッジ回路によるイオン電流計測法を開発し、夾雑物が多い尿サンプルに対応した幅広いサイズ検出を達成した(論文 2)。開発した電流計測系では、平衡状態を作った電気回路(ブリッジ回路)の中でマイクロアンペア(μA)のバックグラウンド電流をピコアンペア(pA)に抑えこみ、シグナル電流のみを信号として得ることに成功した。検出部体積に対して $1/10^4$ 以下の体積持つ直径 200 nm の微小粒子(エクソソームのモデルサンプル)の検出に成功した。また、本検出系に顕微鏡観察機能を付与し(論文 3)、細胞片やエクソソームが含まれる尿サンプルより、エクソソームを効率良く識別可能であることの概念実証を行なった。

人工超空間が切り拓く新たな生体分子の分析手法として、ナノワイヤ空間への自己組織化膜による機能化と生体分子認識や(論文 4)、人工超空間による新奇無標識検出系の構築を確立した(論文 5)。

(2) 詳細

研究テーマ A「エクソソーム解析に適した人工超空間の創出とがん化因子エクソソームの解析」(論文 1)

1 mL の尿サンプルからエクソソーム回収と内包される microRNA の in-situ 抽出(図 1a)を目標とし、溶液の流れに対するナノワイヤ空間の機械的強度を上昇させるため、シリコーンゴム(PDMS)に酸化亜鉛ナノワイヤを打ち込みしたアンカードナノワイヤデバイスの作製を行なった(図 1b)。酸化亜鉛ナノワイヤは、シリコン基板に成膜された酸化クロム層を成長核として水熱合成により自己組織化成長させた。その後、未硬化の PDMS を導入し、硬化、剥離することで、ナノワイヤを PDMS に埋め込んだ。埋め込まれたナノワイヤを成長核として、再び、ナノワイヤの水熱合成成長を行なって、アンカードナノワイヤとした。最後に、混合流を引き起こす herringbone 構造(への字型の構造)をもった PDMS 流路を貼り合わせ、PEEK チューブを接合し、ナノワイヤ空間を有するデバイスを作製した。デバイスに尿を導入すると、酸化亜鉛で形成されるナノワイヤ空間は、尿中($\text{pH}=6-8$)で表面が正に帯電しており、尿中で表面が負に帯電しているエクソソームを高効率に捕捉することが可能であった(図 1c)。続いて、界面活性剤を主成分とするエクソソーム破碎液を導入することで、捕捉したエクソソームから in-situ で内包 microRNA を抽出することに成功した。ナノワイヤ空間によって尿 1 mL より回収した microRNA と、超遠心法(ゴールドスタンダード法)によって尿 20 mL より回収した microRNA の回収種類を比較したところ、すでに発見されている 2000 種類以上のヒト由来 microRNA に対して、超遠心法では 200~300 種類程度の、ナノワイヤ空間は 1000 種類以上の microRNA を検出することが可能であった(図 1d)。また、microRNA の回収時間を比べたところ、超遠心法は 5-6 時間を要するのに対し、ナノワイヤ空間はわずか 40 分であった。さらに、がん患者(肺、膵臓、肝臓、膀胱、

前立腺)より採取した尿 1 mL と非がん患者より採取した尿 1 mL をナノワイヤ空間に導入し、それぞれの尿より microRNA を抽出・回収し、microRNA 発現量の比較解析したところ、がん患者で特異的に発現している microRNA のパターンを見出した(図 1e)。

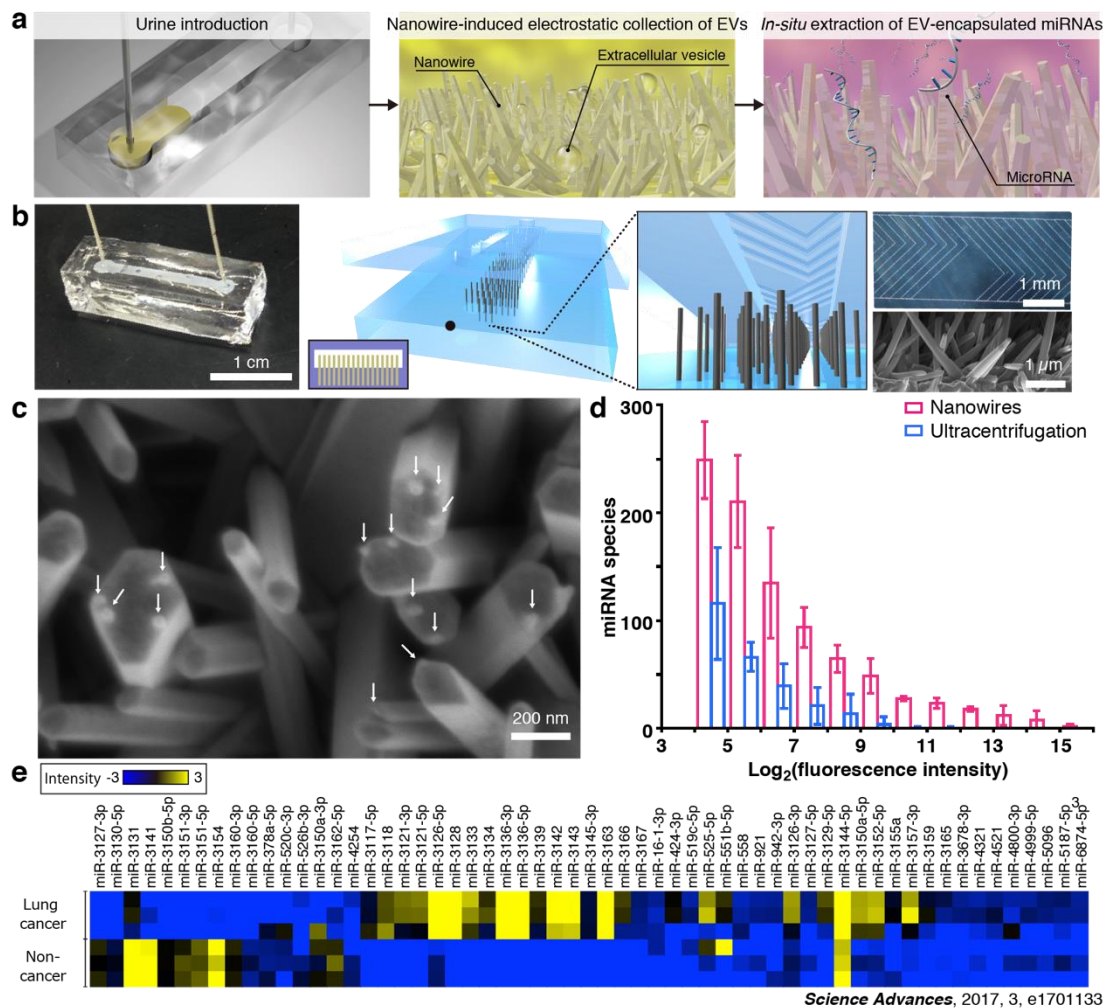


図 1 (a) ナノワイヤ空間を用いた尿中エクソソーム捕捉と microRNA 回収 (b) ナノワイヤ空間を有するデバイス (c) ナノワイヤ空間に捕捉されたエクソソームの SEM 画像(矢印がエクソソームを示す) (d) microRNA 回収種類比較(超遠心 vs. ナノワイヤ空間) (e) 肺がん vs.非がんの発現 microRNA 比較

研究テーマ B「尿中エクソソーム検出に向けたブリッジ回路によるイオン電流計測法の創出」(論文 2, 3)

イオン電流計測法は、導電性溶液で満たされた空間を物体が通過する際に発生する抵抗値変化を信号電流として感知することで、電流値に基づいたサンプルの大きさを識別することが可能である。しかしながら、従来の直列回路計測では、検出範囲が狭く、ポアに対して $1/10^2$ 以上の体積を持つサンプルしか検出できないという問題があったために、尿中に含まれる細胞片などの夾雑物(数 10 μm)から尿中エクソソーム(40–200 nm)のような約 10^3 のサイズ差を持つ環境下での計測では、検出対象となる夾雑物除去の前処理を行う必要があった。本研究では、ブリッジ回路を作ることによって信号電流のみを増幅し、夾雑物が多い尿サンプルに対応した幅広いサイ

ズ検出範囲を達成した(図 2a)。ブリッジ回路は、可変抵抗操作によって計測空間の平衡状態(ポテンシャル差がない状態)を生み出し、 μA スケールのバックグラウンド電流を 0 A に抑え、サンプル導入による平衡崩れに基づいた信号電流の取得を実現する(図 2b)。その結果、同一の計測空間を用いて $1/10^4$ 以下の体積持つ直径 200 nm の微小粒子(エクソソームのモデルサンプル)の検出に成功し、細胞片やエクソソームが含まれる尿サンプルより、エクソソームを効率良く識別可能であることの概念実証を達成した(図 2c)。

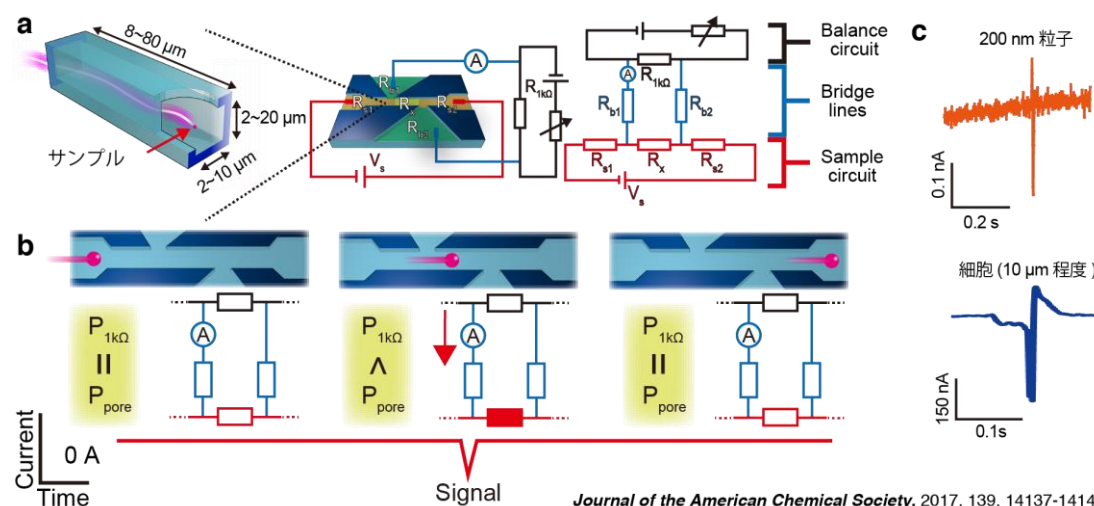


図 2 (a) ブリッジ回路によるイオン電流計測法 (b) ポテンシャル差を利用した信号検出 (c) 同一計測空間によるエクソソームモデルサンプル計測と細胞計測

研究テーマ C「人工超空間が切り拓く新たな生体分子の分析手法の創出」(論文 4, 5)

人工超空間が切り拓く新たな生体分子の分析手法として、ナノワイヤ空間への自己組織化膜による機能化と生体分子の認識能付与を達成した。ナノワイヤ表面に堆積させた金原子層を経て形成した自己組織化膜は、それ自体がタンパク質の吸着を抑制する分子にて構成されており、カルシウムイオン存在下で C 反応性タンパク質を選択的に認識することが可能であった。また、人工超空間を検出場として利用する方法となる新奇無標識検出系の構築も達成した。空間を形成するナノ構造体を規則正しく周期的に配置することで、回折光が生じる空間内の溶媒の屈折率変化に基づいた無標識検出を行なった。サンプルの濃度や、分子の長さ・大きさによって屈折率が変化し、サンプル変化量のリアルタイム無標識検出を実現した。

3. 今後の展開

本研究の今後の展望は、平均寿命及び健康寿命と平均寿命との差を生んでいる「がん」に焦点をあて、「がん」の革新的予防・診断・治療法の開発を推進することに集約される。本研究では、尿 1 mL でその個人の 1000 種類以上の microRNA の発現パターンを解析することが可能である。従来の健康診断では、採取される尿の体積が 7-8 mL に対し、診断に用いられる体積が 5-6 mL であるため、1-2 mL は廃棄されていた。今回の技術を用いることで、廃棄する 1-2 mL の尿よりその個人の microRNA 発現パターンデータを得ることができる。本技術が普及することによって、個人の尿中 microRNA 発現パターンを誕生の瞬間から収集でき、尿中 microRNA の発現パターンが体内異常(がん等)の発生する瞬間を示唆することが可能となる。また、「がん」に関して、未解明で

あった病体・病因の発生・進行機構や転移メカニズムの解明より、発症前診断を実現し、次世代医療の発展にも貢献すると考えられる。今後は、本技術をベースとして共同創立したベンチャー企業(Icaria 株式会社)や、複数の企業と協働し、革新的な尿解析システムの早期社会実装を実現する。

4. 自己評価

本研究では、(1)多様な人工超空間によるがん化因子エクソソームの解析とがん予防・診断・治療への展開、(2)エクソソームの表面状態解析と人工超空間を用いたがん化因子エクソソームの透析によるがん転移阻害、(3)人工超空間が切り拓く新たな生体分子の分析化学手法の創出、の3点を主要な目的に掲げていた。(1)に関しては、酸化亜鉛ナノワイヤ空間による99%以上の尿中エクソソームの静電相互作用捕捉を見出し、複数の受賞や論文成果に繋がるなど学術的価値が高く評価された他、JST フェアなどを経由して企業からも共同研究の提案を受けるなど大きな反響を得た。また、プレスリリースや多数の新聞報道を経て、多数のベンチャーキャピタルから問い合わせがあり、最終的にはベンチャー企業の共同創立にまで繋がった。(2)に関しては、革新的なイオン電流計測法を提案すると共に、当該の電流計測システムを基盤とした計測システムを企業と共同開発するまでに至った。(3)に関しては、従来の生体分子分析手法では実現不可能な分析法をいくつも創出し、非常に多くの企業から引き合いを受け、実用化に向けた検討も開始している。以上のように、本研究の目標は当初の想定を超えて達成することができ、名古屋大学出前授業 in 豊橋 2017「尿を使ったがん診断」といったアウトリーチ活動も行うなど、科学技術及び社会・経済への波及効果も極めて高いものとなった。

さらに、当さがけ領域において多くの先鋭の若手研究者と交流する中で、従来の方針である「位置・表面・サイズ・空隙を制御可能な任意空間(人工超空間)創製法」をさらに一歩進め、「機能制御した人工超空間創製法」の上位概念の着想に至り、これが革新的な生体分子分析法の創出に繋がった。分析対象物質から想定される空間の機能を意識することで、必要とされる空間位置・表面形状・サイズや空隙の骨格を分析化学的にデザインする道を拓くものであり、学術的価値は極めて高い。このような空間機能の創製法は、今後の革新的な分析手法開発に繋がるものとして期待している。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. T. Yasui, T. Yanagida, S. Ito, Y. Konakade, D. Takeshita, T. Naganawa, K. Nagashima, T. Shimada, N. Kaji, Y. Nakamura, I. A. Thiodorus, Y. He, S. Rahong, M. Kanai, H. Yukawa, T. Ochiya, T. Kawai and Y. Baba, Unveiling massive numbers of cancer-related urinary-microRNA candidates via nanowires, *Science Advances*, 2017, 3, e1701133.
2. H. Yasaki, T. Yasui, T. Yanagida, N. Kaji, M. Kanai, K. Nagashima, T. Kawai and Y. Baba, Substantial expansion of detectable size range in ionic current sensing through pores by using a microfluidic bridge circuit, *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139, 14137-14142.
3. H. Yasaki, T. Yasui, T. Yanagida, N. Kaji, M. Kanai, K. Nagashima, T. Kawai and Y. Baba, A

real-time simultaneous measurement on a microfluidic device for individual bacteria discrimination, *Sensors and Actuators B*, 2018, 260, 746–752.

4. T. Shimada, T. Yasui, A. Yokoyama, T. Goda, M. Hara, T. Yanagida, N. Kaji, M. Kanai, K. Nagashima, Y. Miyahara, T. Kawai and Y. Baba, Biomolecular recognition on nanowire surfaces modified by the self-assembled monolayer, *Lab on a Chip*, 2018, in press.

5. T. Yasui, K. Ogawa, N. Kaji, M. Nilsson, T. Ajiri, M. Tokeshi, Y. Horiike and Y. Baba, Label-free detection of real-time DNA amplification using a nanofluidic diffraction grating, *Scientific Reports*, 2016, 6, 31642–31649.

(2)特許出願

研究期間累積件数:4件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表(Invited)

1. T. Yasui, “Nanowires for early disease diagnosis”, Pittcon Conference & Expo 2017, Chicago, IL, 2017/3/8
2. T. Yasui, “Oxide nanowires for bio-applications from molecular to cellular levels”, ICAPMA2017, Thailand, 2017/6/1
3. T. Yasui, “Nanowire devices for bio- and medical-applications”, Special guest lecture at KMITL, King Mongkut’s Institute of Technology Ladkrabang, (KMITL), 2018/2/14
4. T. Yasui, “Nanowire spaces for urinary extracellular vesicle analysis”, ICSS2018, Rome, Italy, 2018/7/3
5. T. Yasui, “Oxide nanowires for urinary extracellular vesicle analysis”, STEM2018, Thailand, 2018/7/19

受賞

1. 2018 年 第 35 回永井学術賞
2. 2018 年 第 31 回安藤博記念学術奨励賞
3. 2017 年 日本分析化学会 奨励賞
4. 2016 年 化学とマイクロ・ナノシステム学会第 34 回研究会 優秀研究賞
5. 2016 年 平成 27 年度赤崎賞

著作物

1. 安井隆雄, 馬場嘉信, “尿中マイクロ RNA から「がん」を特定”, ライフライン 21 がんの先進医療, 株式会社路書房, 2018, pp. 30–34
2. 安井隆雄, “尿 1mL 中のマイクロ RNA から、がんの有無特定”, コンバーテック, 加工技術研究会, 2018, 543, pp. 6–10
3. 安井隆雄, 加地範匡, 馬場嘉信, “尿を使った疾病診断を目指したナノワイヤ空間の創製”, 化学工業, 化学工業社, 2017, 68, pp. 768–772
4. 安井隆雄, 湯川博, 馬場嘉信, “miRNA 検出測定用ツールの最新の成果”, miRNA の最新

知識, 医薬ジャーナル社, 2017, 139-144

5. 安井隆雄, 小野島大介, 湯川博, 馬場嘉信, “ナノバイオデバイスによる体液中エクソソーム解析”, リキッドバイオプシー-体液中腫瘍マーカーの検出・解析技術-, シーエムシー出版, 2017, pp. 220-225

プレスリリース・新聞記事など

1. 2017 年 12 月 16 日, “尿中マイクロ RNA から「癌」を特定”, 名古屋大学/九州大学/国立がん研究センター/JST/AMED プレスリリース
2. 2017 年 8 月 31 日～9 月 1 日, JST フェア出展
3. 2017 年 10 月 1 日, “名古屋大学出前授業 in 豊橋 2017「尿を使ったがん診断」”, アウトリーチ活動
4. 2017 年, Science Advances, Facebook & twitter
5. 2017 年, YAHOO!ニュース 「尿からがんを診断 名大が発表」, CBC ニュース, 共同通信および他 25 紙, 朝日新聞, 日経デジタルヘルス, 日本経済新聞, 日経バイオテク, yomiDr., 読売新聞, Science Portal(JST), 日刊工業新聞
6. 2018 年, Nano Insight Japan, “ナノテクと医学の合体により「がん」簡易早期診断に革新～尿中マイクロ RNA から『がん』を特定～”

研究報告書

「トンネル空間制御による革新的金属間化合物系熱電材料の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 10 月 ~ 2019 年 3 月

研究者: 山田 高広

1. 研究のねらい

結晶構造内に『トンネル空間』を有し、その中に原子が内包された金属間化合物を熱電材料の新しい候補物質群と捉え、骨格構造や内包原子を含むトンネル空間を制御することで革新的な熱電材料を創製することを目指した。

熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換できる熱電材料を用いた排熱発電は、将来の重要なエネルギーの有効活用技術として期待され、特に、膨大な未利用熱が存在する室温から150°Cの低温度域で高い性能を示す熱電材料の開拓が求められている。熱電材料には大きな熱起電力と高い電気伝導性、低い熱伝導を併せ持つことが必要であり、現在、 Bi_2Te_3 系化合物が室温近傍で動作する唯一の実用材料とされている。

本研究では、共有結合性とイオン性を併せもつ金属間化合物(ジントル化合物)で、主に Sn によって構成される骨格構造内のトンネル空間に、アルカリ金属元素の Na が大きな乱れ(ディスオーダー)を伴って内包された結晶構造を有する化合物群に着目した。これらジントル化合物の電子構造に起因する高い熱起電力とトンネル骨格構造が担う高い電気伝導性、さらにトンネル内の Na の乱れ(ディスオーダー)による熱伝導率の著しい低減が期待された。トンネル骨格およびその構成原子や、トンネル空間に内包された原子の乱れ(ディスオーダー)が熱電特性(熱起電力、電気伝導率、熱伝導率)に及ぼす寄与を調べるとともに、それらのメカニズムを解明する。これらの知見を活用することで熱電特性の飛躍的な向上を図り、実用材料である Bi_2Te_3 系化合物の性能を凌駕する熱電材料の創製に挑んだ。

2. 研究成果

(1)概要

Na を内包した螺旋トンネル骨格構造を有する $\text{Na}-Tr\text{-Sn}$ 系ジントル化合物 ($Tr = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Zn}$) の緻密な試料(焼結体、インゴット、単結晶)を作製し、各化合物の格子の熱伝導率を含む熱電特性を評価することで、 $Tr = \text{Ga}$ の $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$ が実用材料である Bi_2Te_3 系化合物の熱電特性に匹敵する高い n 型の熱電特性を示すこと、さらに、各化合物の格子の熱伝導率は、一般的なガラスの熱伝導率よりも低いことが明らかになった。低い格子の熱伝導率は熱電特性の向上に直結する物性値であるため、Na を内包した螺旋トンネル構造を有するジントル化合物は、高性能な熱電材料の新しい候補物質群であることが示された。

Na を内包するトンネル化合物の高い熱電特性や低い格子の熱伝導率の原因を、第一原理計算や X 線回折、中性子非弾性散乱、比熱、NMR などの測定と解析により明らかにすることを試みた。電子状態計算より、各トンネル化合物はフェルミ準位近傍に急峻な傾きを持った電子状態密度を有した擬ギャップもしくは狭ギャップ化合物であることが示され、トンネル構造化合物の大きなゼーベック係数や比較的高い電気伝導性を定性的に説明すること

ができた。また、各種測定結果を解析することで、すべての化合物のトンネル骨格内に位置している Na 原子が異常に大きな動的ディスオーダー(巨大熱振動=ラットリング)や静的ディスオーダー(原子配置位置の乱れ)を有していることが明らかになった。トンネル内の Na 原子のラットリングが各化合物の格子の熱伝導率の低減に大きく寄与していることが考えられた。さらに、これらトンネル構造を有する化合物の Na 原子がトンネル伸長方向へ一次元的な局所振動をしていることや、局所構造におけるトンネル内の Na 原子間距離が各化合物の格子の熱伝導率と強い正の相関があることなど、トンネル化合物特有の現象や結晶構造と物性の相関が見出された。

トンネル構造を有する新しい化合物を探索し、大気中で安定な化合物を含むアルカリ金属原子を内包する新規および既知の複数のトンネル化合物 ($\text{Na}_2\text{Pt}_3\text{Ge}$ 、 $\text{Na}_2\text{Pt}_3\cdot_{23}\text{Sn}_{0.77}$ 、 $\text{Na}_3\text{Pt}_{10}\text{Si}_5$ 、 $\text{K}_4\text{Pt}_{13}\text{Ge}_7$ 、 NaPt_3Ge_2) を合成・評価した。これらのうち、 $\text{Na}_3\text{Pt}_{10}\text{Si}_5$ は反転対称性を持たないトンネル構造を有した 2.9 K の相転移温度を有する第2種の新規超伝導体で、 NaPt_3Ge_2 は 150 K で構造相転移を示すことを見出し、熱電特性以外にも注目すべき物性を有するトンネル化合物の存在を明らかにした。

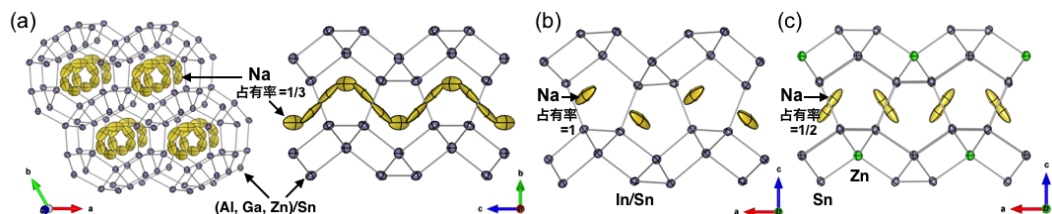


図1。本研究で対象とした Na を内包した螺旋トンネル骨格構造を有する Na- Tr -Sn 系ジントル化合物 ($Tr = \text{Al}$ 、 Ga 、 In 、 Zn) の結晶構造 (a) $\text{Na}_{2+x}\text{Tr}_{2-x}\text{Sn}_{4-x}$ ($Tr = \text{Al}$ 、 Ga) と hP- Na_2ZnSn_5 (b) $\text{Na}_2\text{In}_2\text{Sn}_4$ 、(c) tP - Na_2ZnSn_5 。各原子を表した楕円体の存在確率は 75%。トンネル空間内の Na 原子はトンネル伸長方向に著しく大きなディスオーダー(大振幅振動)を有する

(2) 詳細

研究テーマ A 「Na を内包したトンネル化合物の合成と熱電特性評価」

Na を内包した螺旋トンネル構造を有する Na- Tr -Sn 系ジントル化合物 ($Tr = \text{Al}$ 、 Ga 、 In 、 Zn) の緻密な焼結体とインゴット(相対密度: 95-100%) を固相反応法と加圧焼結法、または冷却速度を制御した熔融法により作製し、それらの熱電特性を明らかにした(図1~3)。全ての化合物は n 型の特性を示し、 $Tr = \text{Ga}$ の $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2-x}\text{Sn}_{4-x}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) が高い熱電特性を示すことが明らかになった。 $Tr = \text{Ga}$ で最も高い熱電特性を示した試料の無次元性能指数 ZT は 295 K において 0.8-0.9 を示し、それらの値は 380-400 K において 1.0-1.2 に達した。これらの値は、実用材料である Bi_2Te_3 系化合物の熱電特性($ZT \sim 1$) に匹敵する。また、 $Tr = \text{Ga}$ の試料では、Na と Ga の原料組成比をわずかに Ga に富ませることで、p 型の熱電特性 ($ZT = 0.18$ 、295 K) が発現した。 $Tr = \text{Ga}$ の試料の特性には電気伝導率が高いほど、ゼーベック係数の絶対値が小さい相関があり、試料によってキャリアー濃度が異なることが原因であると考えられた。

Wiedemann-Franz 則より算出された各化合物の 295 K における格子の熱伝導率は $0.42\text{--}1.1\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ で、 $Tl = Al$ のトンネル化合物が最も低い値を示した。これらの値は SiO_2 ガラスの熱伝導率 ($1.4\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) よりも低く、代表的な低熱伝導性の熱電材料として研究されている Sn と Ga のカゴ状骨格構造の中に Ba を内包したクラストレート化合物の格子の熱伝導率 ($0.4\text{--}1.1\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) とほぼ同等であった。低い格子の熱伝導率は高い熱電特性に直結する物性であるため、本課題で対象とした Na を内包した螺旋トンネル構造を有するジントル化合物は、熱電材料の新しい候補物質群として挙げることができる。

自己フラックス法、引き上げ炉を用いた種結晶法やブリッジマン法により、 $\text{Na}_2\text{Ga}_2\text{Sn}_4$ の単結晶の育成を試みた。フラックス法では最大長さ 20 mm 幅 2.5 mm の柱状結晶を得ることができ、結晶の長手方向 (= c 軸: トンネル伸長方向) の電気伝導率やゼーベック係数を計測した。引き上げ法では種結晶の周囲に 1 cm 辺程度の結晶塊が生成し、それらの特性評価も行えたが、こうした結晶塊の生成の再現性は低かった。現在、熱電特性の異方性の有無を明らかにするために必要な大型単結晶の育成をブリッジマン法によって試みている。

研究テーマ B 「Na を内包したトンネル化合物の高い熱電特性の発現メカニズムの解明」

各トンネル構造化合物の電子状態を第一原理計算により算出し、それらがフェルミ準位近傍に $0\text{--}0.3\text{ eV}$ の擬ギャップもしくは狭ギャップを有すること、また、フェルミ準位近傍の電子状態密度は急峻な傾きを有することが明らかになった。これらのことから、各トンネル構造化合物の大きなゼーベック係数や比較的高い電気伝導性、低温度領域で大きな熱電特性を示すことが定性的に説明された。

単結晶 X 線構造解析から求められた各温度における Na 原子の異方性の原子変位パラメータおよび比熱や中性子非弾性散乱、NMR スペクトルを解析することで、すべてのトンネル構造化合物で、螺旋トンネル骨格内に位置している Na 原子が大きな動的ディスオーダーを有しており、トンネル伸長方向にのみ局所振動(ラットリング)していることが強く示唆された。このトンネル内の Na のラットリングが各化合物の格子の熱伝導率の低減に大きく寄与していることが考えられた。さらに、トンネル構造を有するジントル化合物の結晶学的な原子配置環境を調べることで、局所構造におけるトンネル内の Na 原子間距離が各化合物の格子の熱伝導率と強い正の相関があることが見出された(図4)。

トンネルや層状の Sn ネットワーク構造を有する Na-Sn 系の2元系化合物 ($\text{Na}_7\text{Sn}_{12}$ 、

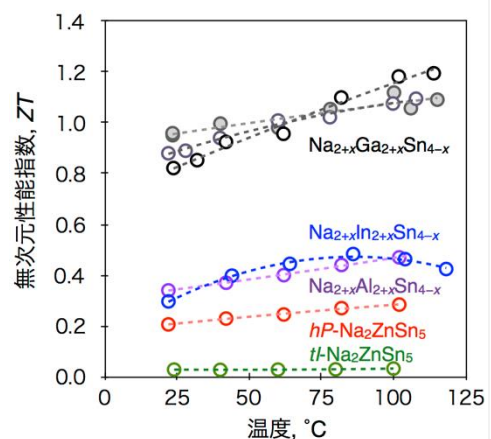


図2.各トンネル化合物の多結晶緻密焼結体の無次元性能指数(各化合物で最も高い特性を示した試料の値を示した)

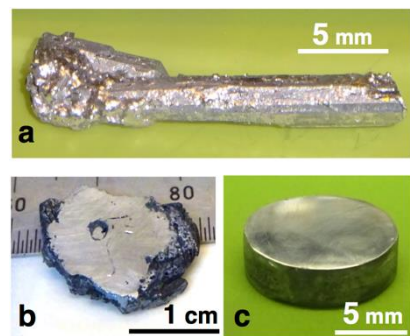


図3. 本研究で合成された $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$ の柱状単結晶(フラックス法)(a), 結晶塊(引き上げ法)(b), 多結晶緻密焼結体(加圧焼結法)(c).

NaSn₂、Na₅Sn₁₃に着目し、緻密焼結体を作製して格子の熱伝導率を見積もった。Na を内包するトンネル構造を有する Na₇Sn₁₂ (0.6 Wm⁻¹K⁻¹) や Na₅Sn₁₃ (0.7 Wm⁻¹K⁻¹) が、層状構造の NaSn₂ (1.1 Wm⁻¹K⁻¹) よりも有意に低い格子の熱伝導率を示したことから、Na を内包するトンネル構造は、著しく熱伝導率が低減する特異な結晶構造であることが実験的にも強く示唆された。

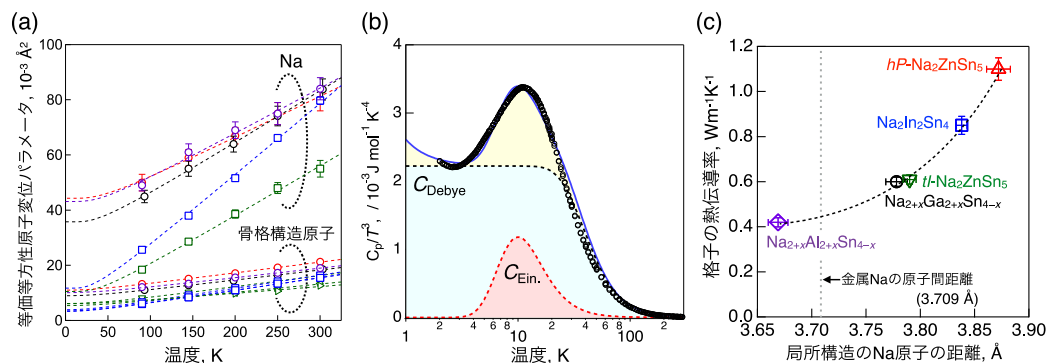


図4. トンネル化合物の Na と骨格構造原子の原子変位パラメータの温度変化(a)、Na_{2+x}Ga_{2-x}Sn_{4-x}の比熱(b)、各トンネル化合物の格子の熱伝導率と Na 原子間距離の関係(c)。すべてのトンネル化合物では骨格構造原子と比較して Na 原子が異常に大きな熱振動を有する。また、比熱は骨格構造をデバイ固体(C_{Debye})、Na をアインシュタイン振動子(C_{Ein})としたモデルでよく説明された。各化合物の格子の熱伝導率は、トンネル空間に配置している Na 原子間距離と正の強い相関があった

研究テーマ C 「新しいトンネル化合物の探索と機能性の開拓」

取り扱いや物性測定が容易な『大気中で安定な』トンネル構造を有する新規の化合物を探索することで、トンネル構造を有した化合物群の拡充を図り、トンネル化合物の新しい機能性を模索した。その結果、アルカリ金属原子を内包するトンネル構造を有する4つの新規化合物 (Na₂Pt₃Ge、Na₂Pt_{3.23}Sn_{0.77}、Na₃Pt₁₀Si₅、K₄Pt₁₃Ge₇)が見出され、K₄Pt₁₃Ge₇以外の化合物は大気中で比較的安定であった(図5)。これらのうち、Na₃Pt₁₀Si₅ (*R*32、*a* = 10.1485 Å、*c* = 10.1579(3) Å)は反転対称性を持たないトンネル構造を有し、2.9 K の相転移温度を有する第2種の超伝導体であることが明らかになった。低温単結晶 XRD 測定より、Pt-Si ネットワークで構成されるトンネル骨格内に位置する Na が比較的大きな熱振動を有していることが明らかになった。

また、既知のトンネル構造を有した化合物 NaPd₃Ge₂ の比較的大きな柱状結晶(長手方向: 約 1 mm)の合成にも成功した。トンネル伸長(*a* 軸)方向の電気抵抗率は、これまでの焼結体試料で報告されているように金属的な振る舞いを示したが、焼結体では観測されていないキックが約 150 K に観測された。単結晶の低温 XRD 測定を行った結果、そのキックの温度前後で、空間群が *Fmm*2 から *Fmma* への構造相転移が起きていることが明らかになった。

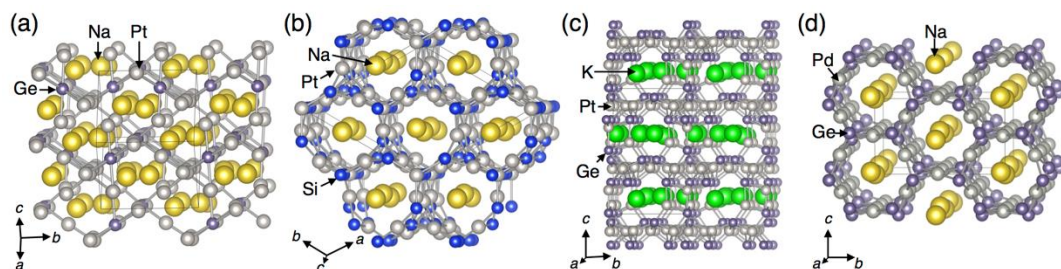


図5. トンネル構造を有する Na₂Pt₃Ge (a)、Na₃Pt₁₀Si₅ (b)、K₄Pt₁₃Ge₇ (c)、NaPd₃Ge₂ (d)の結晶構造

いずれも(Pt, Pd)-(Si, Ge)の骨格構造内のトンネル空間にアルカリ金属元素である Na または K が配置している。

3. 今後の展開

本研究によって、トンネル構造にゲスト原子が内包されたジントル化合物が熱電材料の新しい候補物質群として示された。今後、より多くのトンネル化合物を対象として熱電特性の評価を行うことで、高性能の熱電材料が数多く見出されることが期待される。また、トンネル空間に内包された Na が大振幅振動(ラットリング)し、それが強い異方性を有していることも明らかになった。このような異方的なラットリング現象は、トンネル空間だけでなく、様々な低次元(1次元または2次元様)空間に内包された原子でも起こることが予想される。そのような空間とゲスト原子を含んだジントル化合物に対象を広げ、熱電特性をはじめとした様々な物性を、それらの異方性も含めて調べることで、新しい現象や機能性の発見につながるものと考ええる。

本研究で見出された高い熱電特性を示すトンネル化合物は大気中で不安定である。今後の学術および応用に関する研究のさらなる発展には、大気中での安定性と高い熱電特性を兼ね備えたトンネル化合物を見出すことが重要となる。そのような化合物の探索や、既存のトンネル化合物へのコーティング等による大気反応性の抑制などの研究が必要である。ただし、大気中で不安定な化合物であっても、作動温度領域を廃熱発電として大きな需要がある低温領域(例えば 150°C以下)に限るならば、現在の Li イオン二次電池に実装されているような封止技術等を適応させ、実用材料として使用することは十分に可能と考えられる。こうしたパッケージング技術を駆使したモジュール実装や、精緻なキャリア濃度制御による安定した高特性試料の作製を目指す研究は、共同研究や、特に企業との連携が必要である。

4. 自己評価

本研究で着目した『トンネル構造にゲスト原子が内包されたジントル化合物(トンネル化合物)』の熱電特性を明らかにし、熱電材料の新しい候補物質群として、特に熱電特性の向上に直結する『格子の熱伝導率』が極めて低い化合物であることを示せたことで、本研究の大きな目的のひとつを達成できたと考えている。また、期間内に全てを解明できたわけではないが、なぜトンネル化合物の熱伝導率が低いのか?他の化合物と比較して何が違うのか?といった点に踏み込み、異方的なラットリング状態の観測や、クラレート化合物との比較から格子の熱伝導率とラットリング原子間の距離に大きな相関があることを見出せたことも、重要な成果である。特に後者の成果は、研究総括やアドバイザーの助言と、同領域のさきがけ研究者の研究姿勢に強く刺激されて得ることができたものである。つまり、自分の周りの環境内のみで研究を完結させるのではなく、積極的に外の環境で他分野の専門家と研究を行うことで、新しい知見や研究の進展につながることも実感でき、自身も研究者として成長させていただいた。具体的には、大型中性子線施設での実験を自ら申請し、施設担当者らの助言を得ながら測定用容器の開発、測定、および解析を行ったことであり、比熱や NMR 測定等も含めて、それらによって『なぜ』や『何が違う』に迫る研究に展開することができた。

研究開始時より予想していたことではあったが、本研究では大気中で不安定な原料や化合物を取り扱うため、緻密な試料や単結晶の作製とそれらの特性評価はすべて不活性雰囲気下で行う必要があり、実験的には多くの困難が伴った。その中において、本研究課題で導入した

特殊な加圧焼結装置と熱伝導率測定装置は、本研究の要となる試料の作製や特性値の計測に必須な装置として活用することができ、適切な研究費の執行ができたと考えている。こうした特殊な環境下での合成や評価の技術は、今後の自身の研究の大きな強みとしていきたい。

本研究で見出したトンネル化合物の大きな特徴のひとつは、結晶構造と内包原子のラットリングが大きな異方性を有することである。両者の効果が相合わさることで、特定の結晶方位の熱電特性が飛躍的に向上することが期待され、既存材料を凌駕する高性能な熱電材料の創生につながるものと考えられる。今後、これらトンネル化合物の熱電特性の異方性制御を視点に入れ、より新規性・進歩性のある熱電材料の開拓を目指す。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Ikeda, T. Yamada, H. Yamane. Unusual Helical Disorder of Na Atoms in the Tunnel Structure of Thermoelectric Compound $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$ at High Temperature. *Physical Chemistry C*, (2017) **121**, 20141–20149.
2. M. Kanno, T. Yamada, T. Ikeda, H. Nagai, H. Yamane. Thermoelectric Properties of Na_2ZnSn_5 Dimorphs with Na Atoms Disordered in Tunnels. *Chemistry of Materials*, (2017) **29**, 859–866

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

(2) その他の成果

(招待講演)

1. 山田高広, “トンネル骨格構造を有するジントル化合物の熱電特性”, 第3回 固体化学フォーラム研究会 (宇治市) 2018. 6.12.
2. T. Yamada, M. Kanno, H. Yamane, “Thermoelectric Zintl phases with Na atoms disordered in tunnel frameworks”, IUMRS-ICAM 2017, The 15 International Conference on Advanced Materials, Kyoto, Japan, 2017. 9.1.
3. T. Yamada, “Thermoelectric Zintl Phases with Disordered Na atoms in Tunnel Frameworks”, The 18th International Symposium on Eco-Materials Processing and Design (ISEPD 2017), Okinawa, Japan, 2017.2.18.
4. 山田高広, 山根久典, “トンネル空隙に Na を含む金属間化合物の熱電特性”, 粉体粉末冶金協会 平成28年度秋季大会(仙台市), 2016.11.10.
5. 山田高広, 菅野雅博, 山根久典, “Na をトンネル空間に含む金属間化合物の熱電特性”, 第13回 日本熱電学会学術講演会(東京) 2016. 9. 7.

(著作物)

1. 山田高広, 山根久典, “トンネル空間に Na を含む金属間化合物の熱電特性”, セラミックデータブック 2016/17, 44 号, p63-66., 工業製品技術協会 (2016)

研究報告書

「外場応答性トポロジカル欠陥ネットワークの構築と多安定性デバイスへの応用」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 10 月 ~ 2019 年 3 月

研究者: 吉田 浩之

1. 研究のねらい

液晶材料とは、異方的な形状の分子が集团的に配向した物質の状態である。液晶は光学異方性をもち、電界によって屈折率を変えられることからディスプレイデバイスに実用化されており、近年は焦点可変レンズや散乱型スマートウィンドウなどの新しい応用も積極的に開発されている。一方、既存の液晶素子はそのほとんどが不揮発性(メモリー性)をもたず、変調状態を保持するために電圧を印加し続ける必要があった。世界のエネルギー需要が拡大し、地球温暖化問題や自然災害などへの対応も求められるなか、デバイスの低消費電力化は安定した高度情報化社会を支える重要な課題である。特に、切り替えの少ないスマートウィンドウなどのデバイスにおいては、状態の切り替え時のみ電力を必要とする不揮発性スイッチングが実現できれば、その波及効果は極めて大きい。

本さがけ研究プロジェクトでは、液晶物質における「欠陥」の高度な制御に基づく新たな不揮発性スイッチングの原理構築に取り組んだ。液晶の配向はベクトル的な性質を持つため、その配向方向が一意に定義できない特異点はトポロジカルな欠陥となる。従来、液晶の欠陥は準安定であり、時間経過に伴い自発的に消失することが多かったが、研究者は、その振舞いがトポロジーの制約をうけることから、液晶素子の界面配向条件を適切に設計すれば、欠陥を積極的に制御することができると考えた。このとき、液晶は外部電界によってその配向を変化させることから、欠陥も柔軟な応答性示すことが期待され、また、欠陥はその長さに比例したエネルギーをもつことから、複数の多安定な状態を構築することが期待される。さらに、欠陥は一樣配向した液晶とは異なる光学的・粘弾性的性質を示すことから、欠陥の適切配置によって光学特性を大きく制御できる可能性がある。本研究では、これらの欠陥の性質を革新的機能として活用すべく、液晶素子中の界面配向制御による欠陥ネットワークの構築とデバイス応用を目指した。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究の目的達成に向け、①液晶中の配向欠陥のスイッチング機構の探索と解明②大面積の欠陥ネットワークの生成技術の確立、③トポロジカル欠陥ネットワークの光学特性の評価にテーマを分け、研究を推進した。また、液晶の配向パターンニング技術は黎明期にあることから④学術的に重要な派生テーマとして、配向パターンニングを積極的に活用した液晶素子の機能探索に取り組んだ。

さがけ研究当初は、液晶素子中に欠陥形状を制御して導入する手法は極めて限られていた。研究者は、液晶素子を構成する基板上の分子の配向制御技術を工夫することで二つの新しい方法によって欠陥を安定化する手法を開発し、その物理的機構を理論的に解明した。また、安定化した欠陥を外場によって制御し、その発生と消失を不揮発的にスイッチング

できることも見出した。さらに、配向欠陥の多数存在するアレイ構造を液晶素子中に形成することで、状態によって光透過率が不揮発的に変化する光スイッチング素子としての応用可能性を見出した。これらのことから研究当初のねらいは概ね達成できた。

上の研究成果は、棒状分子が一方向に集団として配向したネマティック液晶を用いて得られたものである。配向パターンニング技術を活用した液晶素子の機能発現を探索する中で、分子配向方向が螺旋秩序を有するコレステリック液晶を用いて検討を進めた結果、反射光の波面変調効果を見出した。コレステリック液晶は自発的に周期構造を形成するため、従来、光に対するブラッグ反射ミラーとして機能することが知られていたが、このような波面変調効果は知られていなかった。この波面変調効果を用いることで入射光に対し偏向・集光・像再生などができるホログラフィック光学素子を実現できることを示した。

以上の成果を総括すると、液晶素子の基板界面の配向容易軸を高度に制御することで、光学材料の単純な微細加工のみでは達成できないような誘電率分布の「超」制御が可能となり、革新的光学機能を創出できることが示された。

(2) 詳細

研究テーマ①：液晶中の配向欠陥のスイッチング機構の探索と解明

本研究により、一様配向基板とパターン配向基板からなる液晶素子を用いることで、素子内部に浮遊するループ状の線欠陥を形成できることを明らかにした[1]。図 1(a)に本研究で提案した液晶素子基板上の配向容易軸分布および液晶素子の模式図を示す。図に示した 2 枚の基板を数ミクロンの空隙を設けて対向させた素子にネマティック液晶材料を封入すると、上下基板の配向容易軸分布に応じた分子配向捻じれが素子内部に誘起される。液晶はその捻じれ角を小さくする方向に捻じれるため、設定した配向容易軸分布の中のある円周上の位置で液晶分子の右 $\pi/2$ 捩れと左 $\pi/2$ 捩れの領域が反転する。そして、捻じれが反転する位置に配向の特異点である線欠陥が誘起される。図 1(b)は図 1(a)に示した配向分布によって生成された円環状の線欠陥の偏光顕微鏡像および透過光学顕微鏡像である。顕微鏡下では欠陥線は透明な液晶に浮かぶ黒い線状組織として観察される。

欠陥線は本来高いエネルギーをもち、収縮する。しかし、欠陥線は右捩れと左捩れ領域の境界において発現するため、欠陥の移動は右捩れ領域と左捩れ領域の面積変化を伴う。さらに、液晶の弾性自由エネルギーは分子配向の捩れ率の二乗に比例して増大するため、右・左捩れ領域の面積変化は自由エネルギーを増大させる。その結果、欠陥線は材料および素子パラメータ(液晶の弾性率、素子厚さおよび配向容易軸のパターン)によって決まる一定の収縮率を示した後、消失することなく安定に存在する。

この原理を応用すると、任意の形状を持つ欠陥線のループを液晶素子中に安定化することができる。図 1(c)には研究者の研究機関である大阪大学のロゴを欠陥の形状によって表した例を示す。本来、欠陥は準安定であり、その生成、安定化、および形状制御などは容易ではなかったが、本研究によって液晶中に浮遊するループ状欠陥を高い自由度で形状制御し、シンボル形状をも表現できるようになった。

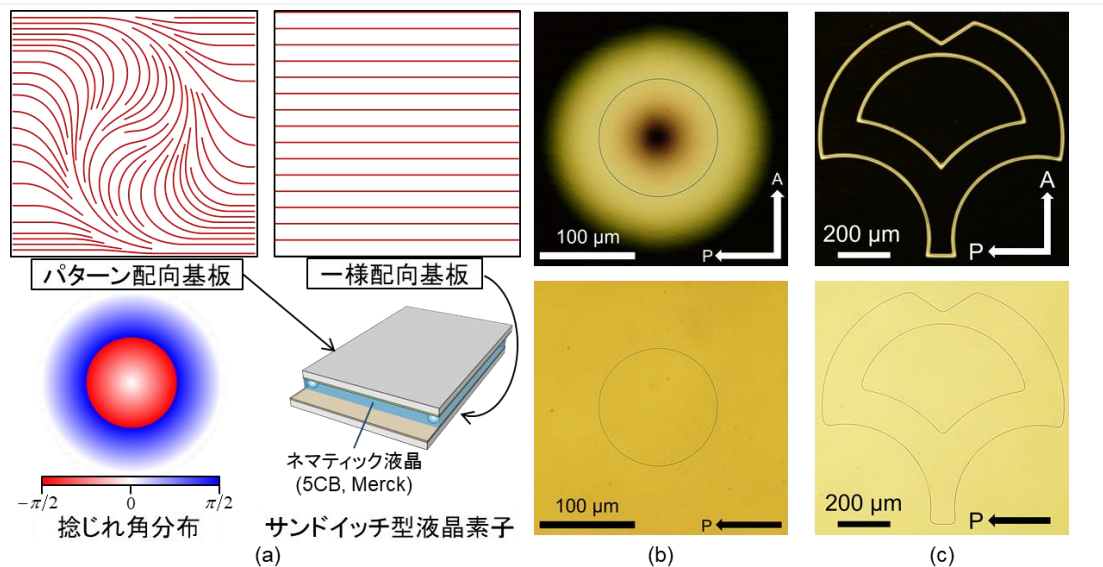


図1 (a) 本研究で提案した、線欠陥を生成するための素子の基本構造。(b)生成した円環状の線欠陥ループの偏光顕微鏡像(上)と光学顕微鏡像(下)。(c)線欠陥ループによって表した生成した銀杏のロゴマークの偏光顕微鏡像(上)と光学顕微鏡像(下)。

配向容易軸分布を更に工夫することで、面状の欠陥ループの安定化に成功した。面欠陥は線欠陥とは異なり、分子の配向方向が右 π から左 π 捻じれに変化する位置において分子が局所的に立ち上がった構造をもつが、これまで人為的に生成・安定化された例はなかった。

本研究で提案した配向容易軸分布を図2(a)に示す。図1の配向分布と異なり、外周から中央に向かうにつれ、上下基板間の捻じれ角が0から $3\pi/2$ ラジアンまで変化する。この素子に液晶を封入すると、まず、外周側から見て、捻じれ角が右 $\pi/2$ から左 $\pi/2$ ラジアンへ反転する位置に線欠陥が誘起される(図2(b)、左)。ここから基板間に電圧を印加すると、分子配向が電界方向に再配向することで、線欠陥を安定化していた弾性エネルギーが解消され、欠陥の収縮が生じる。欠陥の収縮が十分進むと欠陥は消滅するが、その後に電界を除去すると、線欠陥は再生成されず、線欠陥が当初存在していたおよそ半分の位置に面欠陥が生成される(図2(c))。面欠陥も線欠陥の場合と同様、配向容易軸分布の設計によってその形状を自在に制御できる。図2(d)は研究者の所属機関である大阪大学のロゴを面欠陥によって表した図である。面欠陥は顕微鏡下では線欠陥よりも太い線状の組織として観察される。

電界の除去時に線欠陥が再生成しない理由は、線欠陥が収縮した後の領域が右 $\pi/2$ 捩れと同じトポロジーを持たなければならないことによる。線欠陥の生成が抑制される結果、液晶分子の捻じれ角はパターン中央部で最大 $3\pi/2$ ラジアンまで達する。しかし、液晶の自由エネルギーを低減させるため、捻じれ角が π ラジアンとなる領域で、左 π ラジアンへと捻じれ方向が反転し、面欠陥が生成される。

エネルギー解析を行うと、面欠陥をもつ配向場のほうが線欠陥をもつ配向場よりも高エネルギーであることが明らかとなった。しかし、トポロジーの制約によって線欠陥が面欠陥に変換される。図2で提案した配向容易軸分布の図1との違いはわずかであるが、生成される欠陥には大きな影響を及ぼす。このように、欠陥のトポロジカルな性質を活用することで、面欠

陥を安定化を達成したことが、本研究の画期的な点である。

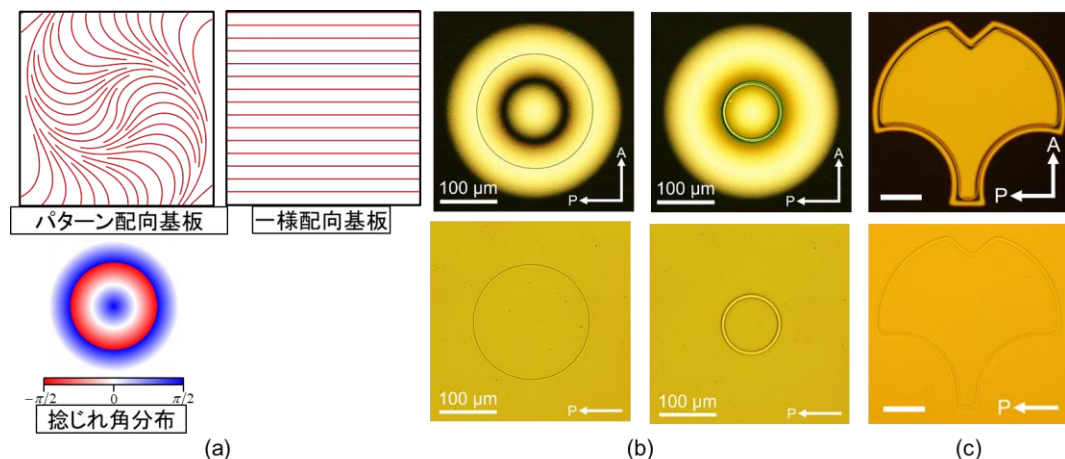


図 2 (a) 本研究で考案した、面欠陥を生成するための素子の基本構造。(b)円環状の線欠陥ループの偏光顕微鏡像と光学顕微鏡像(左上・下)および同じ素子に電圧印加することで安定化された面欠陥の偏光顕微鏡像および光学顕微鏡像(右上・下)。(c)面欠陥ループによって表した生成した銀杏のロゴマーク

研究テーマ⑧および⑨

研究テーマ⑧によって得られた知見に基づき、液晶素子中に欠陥のアレイを形成する素子構造を考案した。さらに、電圧の印加方法を適正化することにより、欠陥が存在する状態と存在しない状態を電圧印加によって不揮発的にスイッチングすることを達成した。このとき必要な最大の電圧は 25 V であり、また、欠陥の有無による透過率の変化量は約 30%であった。このことから、液晶素子中の欠陥の存在を不揮発的にスイッチングすることによる、光散乱制御素子の新規原理を確認した。

研究テーマ⑩

液晶を構成する棒状分子の配向が自発的に螺旋秩序を形成するコレステリック液晶を用いて、配向パターンニング技術による機能化を開拓した。コレステリック液晶では棒状分子の配向方向が螺旋構造を形成しており、周期的な屈折率分布をもつことから、ブラッグ反射ミラーとして機能することが従来知られていた。ここで、図 3 (a) に示すように液晶素子の上下基板上の配向方向は平行であるとし、図中の z 軸まわりに基板上の配向容易軸方向を $\pi/4$ ラジアン回転させることを考える(図 3 (a) の左右の図の關係に相当)。回転後の構造は、回転前の構造を $-z$ 方向に $1/8$ 周期だけ移動させたものと等価であることが分かる。すなわち、コレステリック液晶において素子基板上的配向容易軸を変化させることは、螺旋構造の位相を変化させることに対応する。このように、螺旋の回転によって構造の位相が変化する例は理容室のサインポールなど身近にも存在するが、コレステリック液晶の光学特性においてその影響はこれまで考慮されてこなかった。

螺旋構造の位相変調は、ブラッグ反射される光の位相を変調する。このことを利用すると、コレステリック液晶を配向パターンニングすることで回折によって動作するホログラフィック光学素子を作製ができる(図 3 (b))。本研究では素子に入射した光を反射し偏向する素子、拡散反射する素子、およびホログラム像へと変換する素子を実現した。[2-4] このホログラフィック

光学素子は、一般的なホログラフィック光学素子と異なり、円偏光選択性を有し、塗布製膜可能性を持つ特徴がある。従って、将来的にはロールツーロール法などによる大面積素子の実現可能性があり、小型のものに限定される回折素子の破壊的技術となる可能性がある。

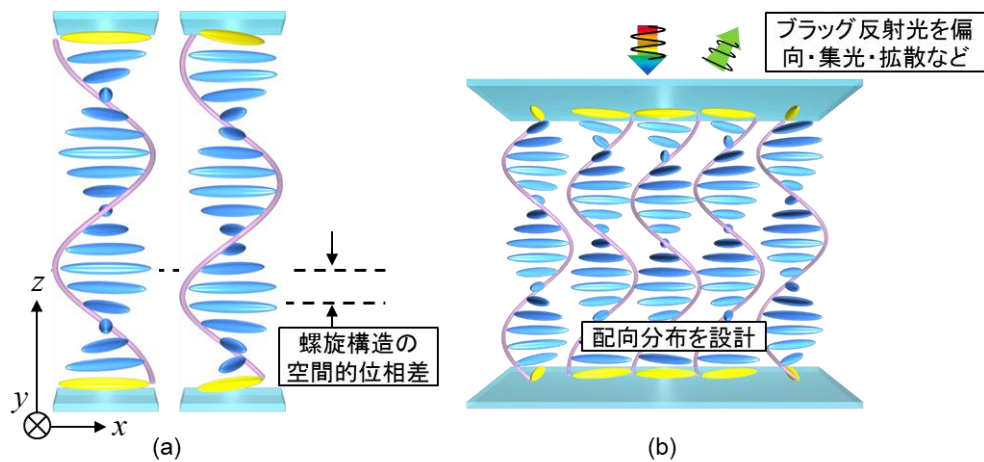


図 3 (a) 螺旋構造を自発的に形成するコレステリック液晶の模式図と界面配向制御の効果。
(b) 配向パターンニングをしたコレステリック液晶からなるホログラフィック光学素子の模式図。

3. 今後の展開

本研究で得られた成果は今後の液晶デバイス研究および物質科学研究に波及効果を及ぼすものとする。

①液晶デバイス分野における展開:これまでの液晶デバイス研究では、欠陥は不要なものとしてその存在が極力排除されていた。しかし、本研究によって液晶における欠陥を高度に制御する手法が示され、欠陥に由来する性質を光学的機能として活用する道筋が示された。本研究で示したコンセプトに基づき、今後は欠陥の存在を積極的に応用したデバイスが提案されるものと期待される。一方、素子設計のトポロジーを考えることは欠陥の生成、安定化にとどまらず、欠陥数を抑制する上でも有効である。例えば、液晶ディスプレイでは電極配置が特定のトポロジーをもつ場合に、トポロジカル欠陥が必ず生じてしまうことがある。ディスプレイなどの均一性が求められるデバイスでは、画素が小さいほど、欠陥の悪影響は大きい。そのような状況で欠陥の数や占有面積を最小化する上でも、本研究で得られた知見は有用となる。

②物質科学分野における展開:新しいデバイス創出の一方で、液晶は実空間トポロジー、欠陥の物理、そして欠陥と物質の相互作用を探索するには適した媒質である。例えば、欠陥を極めて高密度に液晶中に生成した場合、バルクの液晶と配向欠陥のどちらがその物性を支配するのか、といった本質的な問題がある。欠陥はほとんどの物質系にみられる普遍的な存在であるが、液晶は欠陥の本質的な性質を理解するモデル物質となる可能性がある。また、液晶は流動性をもつため、様々な材料をゲストドーパントとして混合することが可能である。それらドーパントが欠陥という配向場の特異点においてどのように振る舞うのかを理解することは重要である。例えば、アメリカでは液晶に添加した両親媒性分子の自己集合が欠陥においてのみ特異的に促進されることが報告されており、日本からも、欠陥ではドーパントの濃度が局所的に増大することが報告されている。本研究で示したように、欠陥にはさまざまな種類が存在するため、それらの異

なる欠陥において物質がどのように振る舞うのかを調査することは重要である。物質の分布や凝集挙動が欠陥によって局所的に変わると言う事はすなわち、液晶が構成物質の空間的分布を制御可能な構造液体として作用することを意味する。この現象の理解が深まれば、例えば特定物質の結晶化や化学反応を空間選択的に生じさせるなど、新たな学術および応用上の展開が現れると予想される。

4. 自己評価

本研究は液晶素子における配向容易軸を設計することで、従来準安定であった液晶配向欠陥を安定化し、更に、電圧印加によって不揮発的に状態を切り替える基本原理を確立した。欠陥線を安定化する原理を確立する上では、液晶素子中に生成された一本の欠陥線についてその挙動を観察し、更に理論モデルを構築するなど、基礎物理学研究の要素が高い内容に取り組んだ。基礎原理を確立した後、欠陥を多数生成する取り組みでは、応用物理的な観点から素子を設計し、更に、特性評価に際しては、液晶物理だけを考慮するのではなく、光学効果を考えて実験に取り組んだ。このように、本研究テーマは基礎物理現象の理解からデバイスの提案までが一貫した挑戦的なテーマであったが、欠陥の生成と消去を不揮発的にスイッチングし、それに伴って光学特性も変調できることが示せたことから、当初の目標は概ね達成できた。

これまで液晶の欠陥に関する研究は、ほとんどが純粋学術の立場から素子内にランダムに発生した欠陥について報告したものであり、そのスケールアップや応用を目指した研究は存在していなかった。そのような中、本研究は欠陥の積極的な制御によって有益な機能が生じることを示した点で、基礎物理研究を応用研究へ昇華させる重要な成果だと考える。本研究で示したコンセプトが液晶デバイス設計に新たな観点を与え、新しい応用や産業を創出する可能性に期待する。

ここで記した研究内容以外に、本さがけ研究領域では国際強化支援プログラムにより外国を訪問する貴重な機会があった。報告者は2週間でヨーロッパの5機関を訪問し、研究発表と議論を交わしたが、この訪問は研究推進と国際ネットワーク構築の両観点から非常に有益であった。また、複数の機関と共同研究を進めることとなり、国際共著論文も投稿するに至るなど、具体的な成果を挙げることができた。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. K. Sunami, K. Imamura, T. Ouchi, H. Yoshida, and M. Ozaki, "Shape control of surface-stabilized disclination loops in nematic liquid crystals", Phys. Rev. E, 2018, 97, 020701(R)
2. J. Kobashi, H. Yoshida, and M. Ozaki, "Circularly-polarized, semitransparent and double-sided holograms based on helical photonic structures", Sci. Rep., 2017, 7, 16470
3. J. Kobashi, Y. Mohri, H. Yoshida, and M. Ozaki, "Circularly-polarized, large-angle reflective deflectors based on periodically patterned cholesteric liquid crystals", Opt. Data Process. Storage 2017, 3, 61-66.
4. Y. Mohri, J. Kobashi, H. Yoshida, and M. Ozaki, "Morpho-butterfly-inspired patterning of

helical photonic structures for circular-polarization-sensitive, wide-angle diffuse reflection”, Adv. Opt. Mater. 2017, 5, 1601071.

(2)特許出願

研究期間累積件数:2件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. Hiroyuki Yoshida (Invited Presentation C3-I01-008, September 1, 2017) “Functionalizing liquid crystals through patterned alignment” International Union of Materials Research Society – The 15th International Conference on Advanced Materials, Kyoto University, Kyoto, Japan, August 27 – September 1, 2017
2. Hiroyuki Yoshida, Masaru Ono, Seongyong Cho, and Masanori Ozaki (Invited Presentation D36-2, August 30, 2018)“Transparent Holographic Optical Element with Visible Playback Using Cholesteric Liquid Crystals”18th International Meeting on Information Display (IMID 2018), Exhibition Convention Center I, BEXCO., Busan, Korea, August 28 – 31, 2018
3. 吉田浩之(招待講演 2, 2018 年 9 月 3 日)「配向制御技術で欠陥を操る、配向制御技術で光を操る」、2018 日本液晶学会討論会・液晶交流会, 岐阜大学, 2018 年 9 月 3 日
4. 2018 年日本液晶学会 論文賞 A 部門 受賞

研 究 報 告 書

「分子インプラントーションによる超分子エレクトロニクスの創成」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 10 月 ~ 2019 年 3 月

研 究 者: 渡邊 峻一郎

1. 研究のねらい

現在のエレクトロニクスの根幹をなす「硬い」半導体の多くは最密充填構造を形成する。そのエレクトロニクスとしての機能性は、規則正しく配列した原子の周期ポテンシャルをベースに説明されてきた。したがって、「硬い」半導体において空間・空隙は周期ポテンシャル乱す“void”であり、材料科学の観点からは排除すべき要因であった。一方、分子性固体などの「柔らかい」半導体では、本質的に空間・空隙が存在するものの、この原子充填率の低い領域は注目されることがなく、必然的にその役割も非自明であった。

本研究は分子性有機半導体材料にデザインされた空間に選択的に機能性分子を格納し、結晶構造と電子状態の混成化から得られる革新的電子機能性を模索し、そのデバイス実装も視野に含めた包括的な研究を展開する。空間・空隙を“void”として扱うのではなく、機能性を創発するための超空間“hyper nanospace”と再認識することを発端とし、電子・原子のサイズと比べ圧倒的に大きな空間を用いて、「分子で電子を制御する」および、「空間・空隙を使って分子を配列する」学理の構築を目指す。

本研究では、 π 共役高分子半導体の規則構造中に存在する原子充填率の低い空間・空隙を研究対象の「超空間」と定める。この数ナノメートルサイズの超空間に機能性低分子を格納・制御することで、単一分子のみでは決して得られない革新的な電子機能性の創出を目指す。超空間へ高選択的に機能性分子を組み込む手法として、「分子インプラントーション」を用いる。分子インプラントーション法は高分子半導体の固体膜を成膜後に、真空蒸着法や溶液法を用いてゲストドーパント分子を注入する手法であり、高選択的かつ高効率でドーピング分子をホスト分子に格納することが可能である。本ホスト・ゲストシステムは高分子と低分子のハイブリッド型超分子であり、その形成のメカニズム理解および電子状態の制御を系統的に行う。研究の最終段階では、分子インプラントーション技術を超分子エレクトロニクスの State-of-the-Art 技術へと昇華させる。本研究では特に、p 型・n 型の空間制御・微細加工技術と組み合わせることで熱電変換素子の実装も行う。分子性材料特有の低温・溶液・低環境負荷プロセスをベースに、電子機能性を付与した革新的デバイスを実証し、化学・物理・工学を相補的に組み合わせた「超分子エレクトロニクス」学術領域の創生を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

分子インプラントーションを基盤技術(論文1)としたホスト高分子・ゲスト低分子ハイブリッド超分子を作製し、その機能性を最大限引き出したエレクトロニクス素子の開発を行った。「A 超分子形成メカニズムの理解」と「B 超分子形成による電子状態の制御」を系統的に行い、革新的電子機能性の創出を目指す。さらに、「C 超分子の集積化とデバイス応用」の可能

性として、熱電変換素子の実装に向けた応用研究に発展させた。

「A 分子運動論及び熱力学をベースとした超分子形成メカニズムの理解と制御」

初期の分子インプランテーション法は真空蒸着法を用いており、ゲストドーパントに制限があったが、溶液法を用いてゲストドーパント分子をホスト高分子に格納する手法の開発に成功し(論文 2)、本研究で対象とする材料群を大幅に拡張することに成功した。X 線構造解析・様々な分光計測手法を用いて、超分子形成における駆動力がホスト・ゲスト分子間の電荷移動相互であることを解明した。

「B 超分子形成による電子状態の理解と制御」

分子インプランテーション法に得られる高いドーピングレベルを簡便なポストアニーリングによって精密に制御することを見出し、ドーピング量によって変化する電子状態の変調を実現することに成功した(論文 3)。また、超空間におけるゲスト分子の相互作用に着目し、イオン相互作用を導入することで、従来法では実現できなかった高いドーピングレベルを達成した(特願 1)。

「C 超分子の集積化とデバイス応用」

研究計画 A と B を連動させ、様々な有機半導体分子のドーピングを高効率かつ精密に行うことが可能となった。本手法で得られた高ドーピングレベルを有する超分子は、有機電界効果トランジスタなどへの応用が進み、高速で動作する有機トランジスタの開発(論文 4)や、スピントロニクス機能性の開拓(論文 5)など応用の幅を広げている。また、高伝導度を有する超分子薄膜において、ドーピングレベルの空間分布制御にも成功し、熱電変換素子の基盤技術を確立した。

本研究では、高分子・低分子ハイブリッド型超分子材料を対象とし、その超空間における相互作用を理解することで、「分子で電子を制御する」および、「空間・空隙を使って分子を配列する」ことに成功した。分子性固体における空間とその相互作用の理解は、ホスト・ゲストシステムの材料科学や有機デバイスのプロセス工学に新展開をもたらすと期待される。

(2) 詳細

「A 分子運動論及び熱力学をベースとした超分子形成メカニズムの理解と制御」

① ゲストドーパント分子群の拡張

分子インプランテーション(MI)は、ホスト高分子にゲスト低分子が高選択的に格納された超分子構造の形成を実現し、高効率の電荷移動相互作用により、ホスト骨格のドーピングを可能とする。これまで MI は二種類の手法で実現することに成功した(図 1)。ホスト高分子薄膜に a. 真空蒸着を用いてドーパント分子を打ち込む手法(論文 1)と、b. ドーパントが分散・溶解した溶媒・溶液中

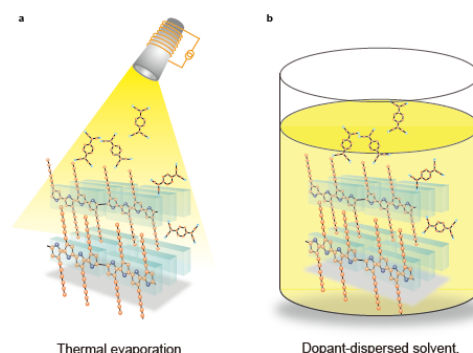


図1. a 真空蒸着型分子インプランテーション, b. ドーパント分散溶液手法

に浸漬する手法(論文 2)である。分散溶液法を用いることで、真空蒸着法が適用できない材料群にも MI を拡張することが可能となり、ゲスト分子のサイズや電荷移動相互作用の強さを系統的に変化させることが可能となった。ゲスト分子格納におけるホスト高分子の構造解析は、X 線構造解析の専門家であるドイツ Tubingen 大学の Frank Schreiber 教授と共同研究で

行った。分子インプランテーション中の結晶構造変化のダイナミクスを in-situ で観測する装置の立ち上げを行ない、継続して共同研究を行なっている。

②超分子形成の駆動力の解明

ホスト高分子とゲスト低分子を様々に変化させ、X 線反射率測定を行った。特に、ゲスト分子拡散の駆動力を調査するために、図 2 に示す TCNQ と F4-TCNQ 分子の比較を行った。これらの分子はパイ共役骨格・サイズが全く同じであるが、水素

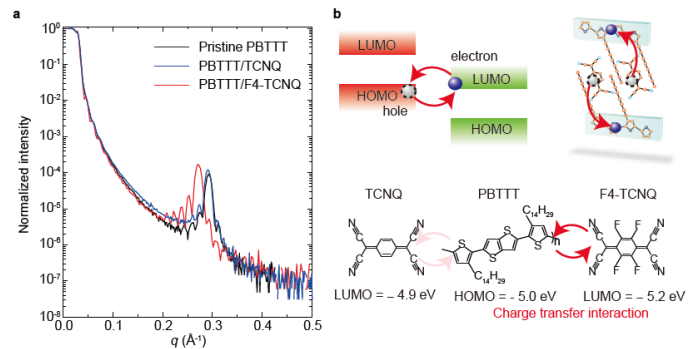


図2. a in-situ X線反射率測定の結果 b 電荷移動相互作用の模式図

をフッ素に置換した効果で電子親和力に大きな違いがある。これらの分子を用いてホスト高分子 PBTTT に分子インプランテーションを行なった結果、F4-TCNQ では分子の格納に伴う回折ピークのシフトが観察された一方で、TCNQ では回折ピークのシフトは観測されなかった。さらにホスト分子とゲスト分子を様々に変化させ、ホスト分子へのゲスト分子格の有無を調査した結果、ホスト高分子とゲスト低分子の電荷移動がエネルギー的に安定になる場合、つまり電荷移動相互作用が働く場合に限り、MI に伴う 分子の格納が観測された。したがって、MI の駆動力は、蒸着に伴う熱拡散や毛細管効果ではなく、電荷移動相互作用であることが明らかとなった。

「B 超分子形成による電子状態の理解と制御」

①電子状態制御

本研究の最大の目標である超分子を用いた電子デバイスの実装には、分子インプランテーションによるドーピング量の変調及び、その電子状態の精密評価は必要不可欠である。特に薄膜における熱物性を精密に行うために、on-chip サーモメータを開発した(図 3)。本デバ

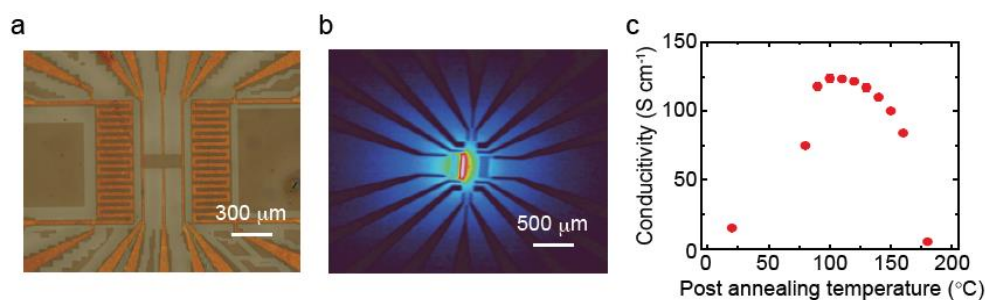


図3. a on-chipサーモメータの顕微鏡像 b ポストアニールによる伝導度の精密制御

イス構造はチップ内にヒーターと温度計を有し、ゼーベック効果・電気伝導度及びホール効果測定を単一デバイスで実施できるよう設計されている。本デバイス構造を用いて、ドーピングレベルに依存する電気伝導度を評価し、単純なポストアニール処理をすることでドーピング量変調に成功した(論文 3)。

②熱電特性評価

分子インプラントーションの度合いを制御し、電気伝導メカニズムの異なる3種類のサンプルについて、電気伝導度及びゼーベック係数の温度依存性を測定した(図4)。電気伝導度の温度依存性は、ドーピングの進行度合いやドーパント分子種によって劇的に変化する一方で、ゼーベック係数の温度依存性は全てのサンプルにおいて温度に比例することがわかった。温度に比例するゼーベック係数

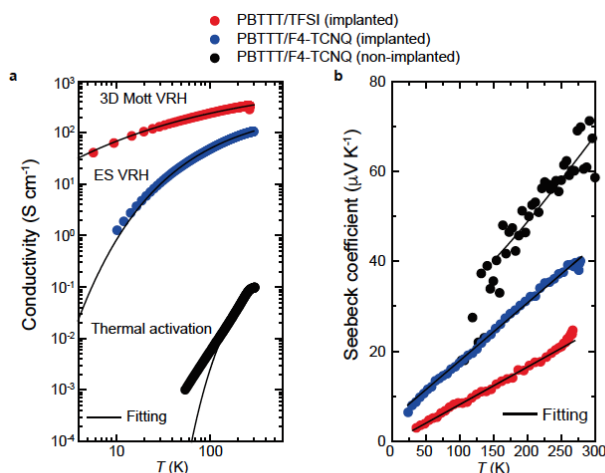


図4 a 電気伝導度の温度依存性 bゼーベック係数の温度依存性
分子インプラントーションの度合いを制御した三つのサンプルの比較

は、金属や縮退半導体の系で観測されているため、分子インプラントーションで作製した超分子において、熱起電力が金属的ドメインから生じることを世界で初めて明らかにした。この金属的なドメイン構造は、本超分子材料に特有であり、金属ドメインの増大がさらに高性能の熱電変換素子を実現する上で重要となることが分かった。

「C 超分子の集積化とデバイス応用」

①分子インプラントーションの最適化とデバイス実装

ドーパント分子の拡張と超空間における電荷移動相互作用の理解が進んだ結果、様々な有機半導体分子を高ドーピングすることが可能となった。一例として、有機半導体単結晶と金属電極の界面に分子インプラントーションを行うことで、接合界面の接触抵抗を大幅に低減させることが可能となった。その結果、動作周波数が 30MHz となる有機電界効果トランジスタの作製に成功した(論文 4)。これは、これまでに報告されている有機デバイスの中でもっとも早い動作周波数である。

②熱電変換素子実装

本研究では、IoT センサー素子を駆動するのに必要な5Vの電圧と100μWの電力を2K程度の温度差から供給できる有機熱電変換シートの実装を目指した(図5)。達成

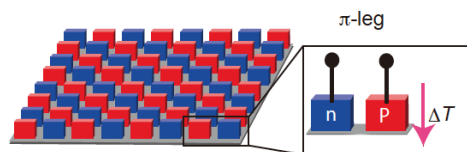


図5 大面積有機熱電変換シートの概略図

に必要な材料設計・デバイス性能・デバイス作製フローが確立した。特に、レーザーアブレーション法を用いた局所的な熱アニーリングを用いて、ドーピングレベルの空間制御に成功し、熱電変換デバイスの性能向上に必要なpn接合素子の高集積化に成功した。

3. 今後の展開

本研究では分子性固体の原子充填率の低い空間・空隙を超空間と位置付け、ゲスト分子を超空間に選択的に格納する分子インプラントーション法を基盤技術として、超分子形成のメカニズムの解明と電子機能性の開拓を行なった。超分子形成の駆動力が解明されたことで、高いドー

ピングレベルを実現しうるホスト・ゲストシステムを予測することが可能となり、分子性固体における材料科学が加速している。また、電荷移動相互作用やイオン相互作用とドーピングレベルの相関を定量的に理解できたことで、従来型のドーピングでは到達できなかった高い伝導度を有する導電性高分子が実現されつつある。特に、本研究で得られた高い結晶性を有する導電性高分子では、金属や縮退半導体の電気伝導性を説明するバンド伝導を適用することが可能であり、固体物理学に立脚した様々な電子状態の実現も期待される。

実用の観点では、オールウェットプロセスで製造することが可能な高伝導度を有する超分子は、熱電変換素子だけでなく、金属電極代替やセンサー素子などへと応用が可能である。分子インプランテーション法は、現行の半導体プロセスで用いられているリソグラフィー等の微細加工技術と適用性があるため、素子の高集積化・高密度化・多層化にも適しているため、産業応用への障壁も低いと期待できる。

本さがけ研究では、空間・空隙を”void”として扱うのではなく、機能性を創発するための超空間”hyper nanospace”と認識し、超空間を介して分子で電子を制御する技術の確立が最大のコンセプトであった。モデルケースとして高分子半導体と低分子ドーパントを取り上げたが、本研究で提案したコンセプトは空間・空隙を有する様々な機能性材料に拡張できる。ナノスケールの空間・空隙を有する材料群が一堂に集まった本さがけ領域内での知識・材料のダイナミクスを継続して活かすことで、新しい電子機能性材料の開拓を検討していく。

4. 自己評価

独自に開発した分子インプランテーション法を基盤技術として、高い電気伝導性を有する分子性固体の基礎研究と機能性の開拓を目指した研究を行ってきた。

研究の達成状況として、申請時に提案した課題を概ね達成することができた。超分子形成のメカニズムに関して、国際共同研究者のサポートの下コアとなる論文を2報執筆できた。電子機能性の開拓に関しては、当初の期待以上の結果が得られた。一方で、熱電変換デバイス実装まで視野に入れた当初の研究計画は未だ道半ばであり、今後も検討すべき課題が残されている。

さがけ専任研究員としてスタートした当初は人的なリソースの確保に苦心したが、その後卓越研究員制度を持って大学に雇用され、東京大学の学生の多大な助けを借りて、さがけ研究に専念することができた。研究を進めるにあたり、研究費も適切に執行できたと考える。研究のごく初期に購入したクライオスタットや電極成膜装置によって、本さがけ研究を独立した環境下で実施できた。さがけ研究期間での多くの学術論文は、筆頭著者または連絡著者として執筆でき、当該研究分野でプレゼンスを十分に発揮できるようになった。

研究当初から「単なるドーピングプロセスの研究」に留まりたくないという強い意志のもと、スケールの大きな学理に発展できるよう専門外の知識・技術の獲得に邁進できた。特に領域会議でのさがけ研究者との交流やアドバイザーとのディスカッションは有意義であり、研究代表者の専門外分野を強力にバックアップしていただいた。その結果、分子性固体の超空間を介して「分子で電子を制御する」スキームを確立することができたと自負している。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Keehoon Kang*, Shun Watanabe*, Katharina Broch, Alessandro Sepe, Adam Brown, Iyad Nasrallah, Mark Nikolka, Zhuping Fei, Martin Heeney, Daisuke Matsumoto, Kazuhiro Marumoto, Hisaaki Tanaka, Shin-ichi Kuroda, and Henning Sirringhaus (*equal contribution)
"2D coherent charge transport in highly ordered conducting polymers doped by solid state diffusion"
Nature Materials, 15, 896 (2016).
2. Ryo Fujimoto, Yu Yamashita, Shohei Kumagai, Junto Tsurumi, Alexander Hinderhofer, Katharina Broch, Frank Schreiber, Shun Watanabe*, and Jun Takeya* (*corresponding author)
"Molecular doping in organic semiconductors: fully solution-processed, vacuum-free doping with metal-organic complexes in an orthogonal solvent"
Journal of Materials Chemistry C, 5, 12023 (2017).
3. Ryo Fujimoto, Shun Watanabe*, Yu Yamashita, Junto Tsurumi, Hiroyuki Matsui, Tomokatsu Kushida, Chikahiko Mitsui, Hee Taek Yi, Vitaly Podzorov, and Jun Takeya* (*corresponding author)
"Control of molecular doping in conjugated polymers by thermal annealing"
Organic Electronics, 47, 139 (2017).
4. Akifumi Yamamura, Shun Watanabe, Mayumi Uno, Masato Mitani, Chikahiko Mitsui, Junto Tsurumi, Nobuaki Isahaya, Yusuke Kanaoka, Toshihiro Okamoto, and Jun Takeya
"Wafer-scale, layer-controlled organic single crystals for high-speed circuit operation"
Science Advances, 4, eaao5758 (2018).
5. Junto Tsurumi, Hiroyuki Matsui, Takayoshi Kubo, Roger Hausermann, Chikahiko Mitsui, Toshihiro Okamoto, Shun Watanabe*, and Jun Takeya* (*corresponding author)
"Coexistence of ultra-long spin relaxation time and coherent charge transport in organic single-crystal semiconductors"
Nature Physics, 13, 994 (2017).
6. Kan Ueji, Masahiro Ohno, Jun Takeya, and Shun Watanabe* (*corresponding author)
"Correlation between coherent charge transport and crystallinity in doped p-conjugated polymers" Applied Physics Express 12, 011004 (2018).

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 2 件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演

1. 渡邊峻一郎、"有機半導体を用いたプリントドエレクトロニクス・スピントロニクス"

電子情報通信学会、大阪 2018/10/19

2. Shun Watanabe, "Self-assembled molecular electronics"

KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, Gifu Japan,



2018/9/7

3. 渡邊峻一郎、“有機半導体における電荷輸送と熱電特性”

日本物理学会、分子性固体領域シンポジウム、東京理科大、2018/3/22

4. Shun Watanabe, “Spin current injection, transport, relaxation and conversion in organic semiconductors”

Graphene Consortium, Tokyo Japan, 2016/7/20

5. Shun Watanabe, “Spin current in organic semiconductors”

Pacificchem 2015, Hawaii USA, 2015/12/16

受賞

1. 渡邊峻一郎、野口遵研究助成金 2016 年

2. 渡邊峻一郎、文部科学省 卓越研究員事業制度 2016 年

3. 渡邊峻一郎、日本物理学会 若手奨励賞 2018 年

著作物

1. 渡邊峻一郎、竹谷純一、“有機半導体単結晶の電荷・スピン・フォノンダイナミクスの研究と電子デバイスへの応用”、固体物理 vol 7 2018 年（表紙にも採用）

2. 山村祥史、渡邊峻一郎、竹谷純一、“印刷プロセスで大面積完全二次元有機単結晶なシートを実現！- 高速有機集積回路への応用展開に期待”、月刊化学 7 月号 2018 年

3. 渡邊峻一郎、“印刷プロセスで実現可能な有機半導体集積回路と電子ノイズ” 月刊 EMC 11 月号（予定）2018 年

プレスリリース

1. 2019/1/30 “「タダ同然」の高性能有機半導体から RFID 用集積回路を開発-IoT 社会に必須の超安価なフィルム電子デバイスを大量供給可能に-” 東大/Pi-Crystal

1. 2018/7/19 “世界で最も低ノイズの有機トランジスタの作製に成功-IoT 社会に必須の安価で高感度なセンサーデバイスの実現に向け、大いなる一歩-” 東京大学/産総研

2. 2018/2/3 “厚さわずか数分子、2 次元有機単結晶ナノシートの大面積成膜に成功-印刷できる高速有機集積回路基板” 東京大学/産総研

3. 2017/8/1 “世界初、有機半導体の電荷とスピンの緩和機構を解明-室温有機スピントロニクスとシリコンに迫る高速有機エレクトロニクスに道-” 東京大学/産総研

4. 2016/5/10 “導電性ポリマーの電気が流れる仕組みを解明し、「金属化」するプラスチック実現”東京大学 ニューレター

ナノワイヤ空間による 1mL の尿でのがん診断を実現

安井 隆雄（名古屋大学 大学院工学研究科・准教授）

研究課題名：「がん転移メカニズム解明にむけた人工超空間の創製」 研究期間：2015.10～2019.3

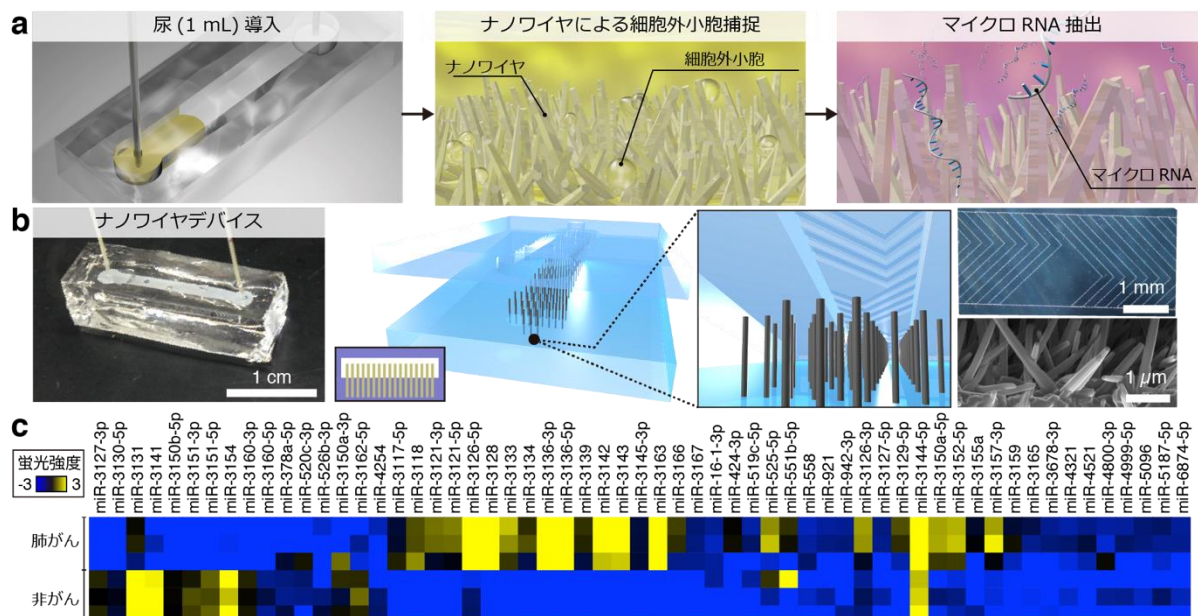


図 ナノワイヤ空間によるマイクロ RNA 抽出と尿中肺がんマイクロ RNA マーカー検出

(a)尿からナノワイヤ空間を用いたマイクロ RNA 抽出の模式図。尿を 1 mL 導入し、静電相互作用によりナノワイヤによる細胞外小胞を捕捉、破砕液によるマイクロ RNA の抽出。(b)ナノワイヤ空間を持つデバイス(ナノワイヤデバイス)の写真とデバイスの模式図。デバイスの底面はナノワイヤ、上面は攪拌構造を持つ。(c)肺がん/非がんで発現量が異なる尿中マイクロ RNA の種類

尿に含まれる細胞外小胞体(大きさ 40～1000 nm)は、生体機能を制御するマイクロ RNA を内包していることが知られています。このマイクロ RNA は、がん患者/非がん患者で発現しているものが異なっていると考えられてきました。しかし、効率的に尿中細胞外小胞体を捕捉する技術がないために、尿中マイクロ RNA によるがん診断は困難であるという問題が生じていました。

本研究では、ナノワイヤ空間を用いて、尿中の細胞外小胞体を捕捉する新しい技術を構築し、そのナノワイヤ空間が尿中細胞外小胞体を 99%以上捕捉する新しい素材であることを発見しました(図 1a, 1b)。また、このナノワイヤで捕捉した尿中細胞外小胞体の内部のマイクロ RNA を解析すると、1000 種類以上のマイクロ RNA が尿中に存在していることも世界で初めて発見しました(人間のマイクロ RNA は 2000 種類以上見つかるのに対し、従来技術では 200～300 種類し

か見つかっていなかった)。さらに、がん患者/非がん患者の尿を用いた解析を行うことで、がん患者/非がん患者で特異的に発現しているマイクロ RNA が存在することを明らかにしました(図 1c)。本技術の活用により、尿を使った非侵襲がん診断・特定が期待されます。

>>参考情報

論文

1. Yasui T., et al., *Science Advances*. 2017, 3, e1701133.

受賞

1. 「日本化学会進歩賞」(2019)
2. 「石田賞」(2018)
3. 「日本分析化学会奨励賞」(2017)

プレスリリース

1. 「尿中マイクロRNAから「癌」を特定」(2017年12月)
<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20171216/index.html>