

「変換と制御」領域 領域活動・評価報告書
平成 16 年度終了研究課題

研究総括 合志 陽一

1. 研究領域の概要

省資源、省エネルギー、さらには環境調和型の物質変換プロセスを目指すため、新規化学反応やエネルギーの創出、それらの利用効率の向上や制御などの研究を行う。

例えば、錯体や反応触媒、反応プロセスや生成分子のデザイン、エネルギー変換、無害化の促進、計測制御技術の開発及びリサイクルの実現を目指した廃棄物の資源化などに関する研究を含む。

2. 研究課題・研究者名

別紙一覧表参照

3. 選考方針

- 1) 選考は「変換と制御」領域に設けた選考委員 10 名と研究総括で行う。
- 2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。
- 3) 選考に当たっての評価基準は、以下のとおりであり、既存の研究分類にとらわれない発想を期待した。

研究者が、独創的な研究構想の発案者であり、活力、統率力を有すること。

研究課題が、革新的、独創的であり、新技術の創製に向けての手掛かりが期待でき、また、今後の科学技術に大きなインパクトを与える可能性を有していること。

4. 選考の経緯

応募課題につき領域アドバイザー 10 名が書類選考し、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、採用候補者を選定した。

選考	書類選考	面接選考	採用者
対象者数	98 名	26 名	10 名

5. 研究実施期間

平成 13 年 12 月～平成 17 年 3 月

6. 領域の活動状況

研究発表、特許出願状況等について常時把握すると共に、領域会議を 7 回開催し、研究進捗状況の報告と討論、研究交流を行った。

また、技術参事が以下のとおり研究実施場所を訪問した。

池田 茂研究者(平成 14 年 9 月、平成 15 年 9 月)、今堀 博研究者(平成 15 年 2 月、平成 15 年 9 月)、小江誠司研究者(平成 14 年 4 月、平成 17 年 2 月)、榎木啓人研究者(平成 14 年 5 月、平成 14 年 12 月、平成 16 年 7 月)、黒田章夫研究者(平成 14 年 11 月、平成 15 年 5 月)、後藤雅宏研究者(平成 15 年 2 月、平成 17 年 1 月)、徐 超男研究者(平成 14 年 11 月、平成 16 年 1 月)、村越 敬研究者(平成 14 年 4 月、平成 16 年 3 月)

7. 評価の手続き

研究総括が、研究者からの報告をもとに、必要に応じて領域アドバイザーの協力を得て行った。また、研究終了時に科学技術振興機構が開催する一般公開の研究報告会の参加者の意見を参考とした。

(評価の流れ)

平成 16 年 12 月	研究報告会を東京国際フォーラムで開催
平成 17 年 3 月	研究期間終了
平成 17 年 2～3 月	研究報告書及び自己評価提出
平成 17 年 3 月	研究総括による評価

8. 評価項目

- (1) 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況
- (2) 得られた研究成果の科学技術への貢献

9. 研究成果

本領域の対象範囲は「変換と制御」という分野横断的設定であるため、物理から生物に至る多分野の研究者が参加している。分野の特色もあって具体的な共通目標を設定することは適切ではないが、異分野間の研究者の交流もみられ、多くの有用な成果と将来方向を示唆する結果が得られている。

「異相界面微粒子触媒による合成反応」は研究着手時のイメージとは異なる展開となった。物質移動の制約から予想した反応速度が得られず研究の方向を転換し、異方性のパターンを持つ界面活性剤粒子を中心に研究を展開した。本研究は着想とは異なる展開となっているが、新しい異方性粒子という見方を得ており、新しい視点での今後の発展を待ちたい。

「ナノ構造体を用いた光合成型エネルギー変換系の構築」は、自然の系を参考にしつつ人工の要素を組み合わせる光電変換システムを構成しようとするものであるが、当初の構想が実際の系では実現困難であることが分かり、新たなブレークスルーが必要となった。しかしポルフィリンとフラレーンの挙動を注意深く観察した結果半導体電極上に高次に組織化できることを見出し、新しい光電変換系を構築することに成功した。ナノレベルでの高次組織化はナノ技術の中心的な課題であり、多面的なアプローチを必要とするが、それによる機能発現は大変有望である。事実提案された系では 50 倍におよぶ効率を実現し画期的な成果である。今後の発展を大いに期待したい。このような技術は化学と生物と物理の学際的な共同研究が必要かつ有効であり、本領域ではその可能性を持つので今後の努力を望む。

「pH制御による水中物質変換反応」は、多種多様な化学反応をpHによる特定の化学結合の活性化という視点で統一的に見ていくユニークなアプローチであり、明解なコンセプトで従来困難とされていた水中炭酸の固定に成功(英国化学会の雑誌 Green Chemistry に Highlight として紹介される。)するなど大きな成果を挙げている。統一的なコンセプト・金属アキア錯体による pH制御・によって多くの反応を実現することは有意義な成果といえる。今後可能な反応を広く探るといふ研究スタイルだけでなく、必要な反応をターゲットにし、どう実現していくかを検討していくことも重要となる。そのときの視点は何とすべきか着想を期待したいところである。

「超臨界二酸化炭素による高効率カルボニル化反応」は、基本的には簡単明瞭なコンセプトである。しかし、実際にどのような状況で反応が進行し生成物が得られていくのかは推測に頼ることが多く、特に超臨界状態では反応状態、中間体、生成物を調べる手段に乏しい。この研究では、独自に開発した超臨界流体核磁気共鳴装置により反応状況を測定しつつ進行させることに成功しており、ウレタン合成、ポリウレタン合成で新しい分野を開拓した。特にスイッチング挙動を示す

機能性ポリウレタンを得ており興味深い成果である。その他様々の反応を試みており、今後の発展を期待したい。

「微生物によるリン酸ポリマー蓄積機構の解明と利用」では、大腸菌によるポリリン酸の蓄積機構を遺伝子レベルで解析すると共にその知見をもとに微生物を改変してリンの回収技術を提案し、さらにその利用技術まで発展させており、画期的な成果といえよう。そのみならずポリリン酸の生化学反応も発見し、新しい微生物検査技術も提案している。貴重かつ有望な成果である。

「非水系でのナノ集合体と生体分子の融合による機能変換と制御」は、一般に自然では水系で機能している酵素の反応系を逆ミセルを利用して非水媒体で作用させるという試みである。新しい反応系・反応場の提供という意味で大変意欲的な研究である。自然では実現しにくい反応系は当然それなりの理由があるが、同時に実現すれば面白い展開となり得る。本研究では各種酵素反応が非水系では通常の水系とは大きく異なることを見出しており、基礎的研究として興味深い。同時にナノ集合体の空間を利用し遺伝子診断技術の高速化、さらに貴重な成果として変性タンパクの再生が可能であることを明らかにしており、今後の発展が期待される。

「無公害な電気・力・光の多元エネルギー変換素子」は、新しい材料で電気・力・光の変換を実現しており、その効率は計測用途としては十分に高く有望な情報用の材料である。機構の解明は固体物理とX線分析に依っているが、合成はセラミック技術である。今後の発展にはエレクトロニクスや機械関係との密接な連携が必要であるが、更に化学や生物関係の研究者、技術者とも応用の可能性について意見交換をする必要がある。大変高い性能を持っており予想外の発展が期待できる。典型的なシーズドリブンの材料開発であり、多分野とのブレインストーミング的交流でよい利用法を見出してもらいたい。学際的アプローチの要求されるものとして本領域は潜在的にはこの材料の実用化により環境にある。

「核酸シャペロン機能を持つ高分子設計と DNA 解析への展開」では人工高分子で核酸シャペロンの機能を実現し、それによって遺伝子診断技術(解析法)を実現している。実際の生体内での反応を十分に考慮した結果、核酸シャペロンの関与が大きいことに注目しての提案であり、それを発展させ共重合体シャペロンによる遺伝子解析法(PASE法)を開発した。さらにそれを発展させた変異識別法で秒あるいはそれ以上の高速化を実現した。これらは実用化までに検討すべき課題を残してはいるものの、大変ユニークで意義のある成果である。

「電子・分子・イオンの流れを制御する金属ナノ構造」は、コンセプトは明解であったが現実の系での実現は難しく、流れの制御よりはナノ構造体に相互作用する場合の一般的な現象の検討へと視点を移しての研究展開となった。新しい分野の研究ではしばしばみられる事態である。幸いメンバーはフレキシブルな方針を採ることに積極的であり、ラマン散乱測定用のナノ構造素子を作ることができた。その他ナノ構造での各種物性の測定にも成功しており、今後の発展が期待される。

上記のごとく多様な課題と分野に渡っている研究であったが物質、エネルギー、情報などの変換という視点から適切な制御により、リンの回収、核酸シャペロンでのDNA解析、ナノ構造体による光合成型エネルギー変換、非水系酵素反応、電気・力・光変換素子などは、特に有望な成果を得ている。pHによる反応制御、超臨界二酸化炭素反応も今後の発展が期待できる。ナノ構造体と異相界面粒子は新しい視点での今後の研究展開を望む。

以上の研究をまとめてみると、研究着手時のプランに沿っての展開は必ずしも多くなく、中途で方針、方法を変更して発展しているものの方が多い。本制度の趣旨から言えば、ある程度基礎的な検討は終了しているものが選ばれているはずであるが、現実異なる。当初の目標、スケジュールに固執するのは適切では無いとも言える。むしろ方向・方針の転換は自在にした方が良いと言えよう。研究の途上での意見交換は定期的な報告会以外は乏しいが、本領域の如く多様な専門分野の研究者で構成されている場合、自然発生的な機会だけでなく、相互の意見交換・情報交換を奨励することも重要と思われる。全般的に大変順調に研究が行われたと評価できよう。ただ

し1名の研究者については本人からの申し出により研究期間途中で研究中止となり、平成 13 年度～平成 16 年度の研究期間を通じて研究を終えたのは 9 名であった。

10. 評価者

研究総括 合志陽一 国立環境研究所 理事長

領域アドバイザー氏名(五十音順)

稲葉道彦*1 株式会社東芝 技術企画室グループ長
河田 聡 大阪大学大学院工学研究科 教授
小泉英明*2 株式会社日立製作所中央研究所 主管研究長
小宮山 宏 東京大学大学院工学系研究科 教授
寺前紀夫 東北大学大学院理学研究科 教授
古屋富明*2 元株式会社東芝研究開発センター グループ長
前田瑞夫 理化学研究所 主任研究員
御園生誠 工学院大学工学部 教授
宮村一夫 東京理科大学理学部 教授
矢木修身 東京大学大学院工学系研究科 教授
安原昭夫 国立環境研究所 廃棄物試験・評価室長

*1 平成 14 年 5 月より参画

*2 平成 12 年 5 月から平成 14 年 4 月まで参画

(参考)

(1) 外部発表件数

	国内	国際	計
論文	34	198	232
口頭	416	129	545
その他	20	9	29
合計	470	336	806

口頭には招待講演を含む

(2) 特許出願件数

国内	国際	計
24	8	32

(3) 受賞等 10件

・今堀 博

SPP (The Society of Porphyrins and Phthalocyanines) -JPP (The Journal of Porphyrins and Phthalocyanines) Young Investigator Award in Porphyrin Chemistry at the Second International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP2) (平成 14 年 7 月)
光化学協会賞(平成 16 年 11 月)

・黒田章夫

日本生物工学会齊藤賞(平成 14 年 10 月)
日本農芸化学会奨励賞(平成 16 年 3 月)
BBB論文賞(平成 17 年 3 月)

・後藤雅宏

日本生物工学会論文賞(平成 16 年 9 月)
化学工学会研究賞(平成 17 年 3 月)

・徐 超男

文部科学大臣賞(平成 16 年 4 月)
日本接着学会第 42 回年次大会 ベストポスター賞(平成 16 年 7 月)

・村越 敬

第 4 回花王研究奨励賞 (平成 14 年 6 月)

(4) 招待講演件数

国際 46 件

国内 93 件

別紙

「変換と制御」領域 研究課題および研究者氏名

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職* (応募時所属)	研究費 (百万円)
池田 茂 (兼任)	異相界面微粒子触媒による合成反応 (大阪大学)	大阪大学太陽エネルギー化学研究センター 助教授 (北海道大学触媒化学研究センター 助手)	82
今堀 博 (兼任)	ナノ構造体を用いた光成型エネルギー変換系の構築 (京都大学)	京都大学大学院工学系研究科教授 (大阪大学大学院工学研究科助教授)	82
小江 誠司 (兼任)	pH制御による水中物質変換反応 (大阪大学)	大阪大学大学院工学研究科助教授 (岡崎国立共同研究機構分子科学研究所 助手)	90
榎木 啓人 (専任)	超臨界二酸化炭素による高効率カルボニル化反応 (東京工業大学)	科学技術振興機構 さきがけ研究者 (科学技術振興機構戦略的基礎研究推進事業 研究員)	95
黒田 章夫 (兼任)	微生物によるリン酸ポリマー蓄積機構の解明と利用 (広島大学)	広島大学大学院先端物質科学研究科 助教授 (同上)	89
後藤 雅宏 (兼任)	非水系でのナノ集合体と生体分子の融合による機能変換と制御 (九州大学)	九州大学大学院工学研究院教授 (九州大学大学院工学研究院助教授)	94
徐 超男 (兼任)	無公害な電気・力・光の多元エネルギー変換素子 (産業技術総合研究所)	産業技術総合研究所九州センター 主任研究員 (同上)	81
丸山 厚 (兼任)	核酸シャペロン機能を持つ高分子設計とDNA解析への展開 (九州大学)	九州大学先端物質化学研究所教授 (東京工業大学大学院生命理工学研究科 助教授)	79
村越 敬 (兼任)	電子・分子・イオンの流れを制御する金属ナノ構造 (北海道大学)	北海道大学大学院理学研究科教授 (大阪大学大学院基礎工学研究科 助教授)	84

* : 平成 17 年 3 月 31 日現在

研究課題別評価

1 研究課題名: 異相界面微粒子触媒による合成反応

2 研究者氏名: 池田 茂

グループメンバー: 池上 啓太(研究期間 平成 14 年 4 月～平成 15 年 10 月)

崔 光敏(研究期間 平成 15 年 4 月～平成 16 年 3 月)

3 研究の狙い:

水あるいは水中の試薬と相溶性ない有機化合物とを反応させる触媒反応系では、均一触媒をつかって親水性と疎水性両方の性質をもつ溶媒を加えて反応させるか、相間移動触媒を利用するかのいずれかが通例である。しかしながら、グリーンケミストリーを指向した触媒設計の観点からは、分離・回収と触媒の再利用が容易な固体触媒を利用して、余分な添加物(溶媒)を用いないことが望まれる。本研究では、表面の親水性-疎水性を制御して水相と有機相の界面に集合する微粒子を合成し、これを固体触媒として用いることで、両相に存在する物質間の反応を進行させる反応方法を提案し、新しい物質変換系を構築することをめざした。また、気相と水相の界面に集合させた固体触媒による気-液異相系触媒反応の設計や、異相界面に集合する特性を利用した新しいタイプの微粒子集合体の調製とその応用についても検討を行った。

4 研究成果:

(1) 親水性と疎水性の両方の表面をもつ微粒子の合成と構造評価

固体微粒子に親水性と疎水性の両方の表面をもたせれば、水相と有機相の界面に集合する粒子となると考え、触媒担体として広く利用されているシリカなどの酸化物粒子を用いて、このような異方的な表面をもつ粒子の合成と構造評価をおこなった。その結果、乾燥粒子に微量の水を添加して凝集二次粒子を形成させた後、疎水性のシリル化剤とトルエンなどの有機溶媒中で反応させることで、長鎖アルキル基によって疎水化された表面と、元の親水的な表面の両方の表面をもつ酸化物粒子が得られること、このような粒子を水/有機2相系に加えると、期待どおり界面に集合することが明らかになった。一つの粒子の表面に異方性を持たせる方法は、これまでも報告されているが、いずれも後述するような触媒や材料合成に利用できるほどの量を得ることができない。本手法は、一度に大量の異方性粒子を簡便に作成できる手法である。

(2) 過酸化水素水/疎水性基質2相系触媒反応

過酸化水素は、反応後に水だけを副生するクリーンな酸化試薬であるが、通常水溶液として供給されるため、水に溶けない物質の酸化反応に用いることが難しい。本研究では、界面に集合する微粒子を固体触媒として利用して、このような酸化反応に利用することを試みた。孤立4配位型のチタン酸化物を活性サイトとして担持させたシリカ粉末の表面を部分的に疎水化した微粒子を、過酸化水素水と疎水性アルケン類の2相系に加えて攪拌すると、対応するエポキシ化物が主生成物として得られた。また、この触媒は、いくつかの疎水性アルコールの酸化反応に対しても活性であり、相当するアルデヒドまたはケトン類へ変換することができた。

(3) 光触媒反応への応用

上記(1)のような方法で光触媒表面に疎水性の有機基を直接導入すると、光触媒作用によって有機基の分解がおこるため、何らかの安定化が必要となる。そこで、表面を多孔性のシリカで被覆された光触媒を利用、および合成して、さらに、シリカ表面を部分的に疎水化させて界面に集合する光触媒とした。白金触媒を担持させたシリカ被覆酸化チタンについて、水/疎水性アルコール2相系での、水の還元/アルコールの酸化反応をおこなったところ、水相に分散する親水性

の粒子や表面全体を疎水化した粒子と比べると、界面に集合する異方性の光触媒粒子が高い活性を示し、かつ導入した有機基の分解が抑制されることが確認された。また、白金触媒を担持させたシリカ被覆チタン酸ストロンチウムをベースとする異方性の光触媒粒子を純水に浮かべて、不活性ガス雰囲気下で紫外光を照射すると、水を完全分解し、水素と酸素が2:1の比で発生した。疎水化処理を行っていない(水に懸濁する)光触媒では、発生する水素と酸素が白金触媒上で反応して水に戻ってしまうのに対して、界面に配置した光触媒では、気体の気相への脱離がすみやかに起こり、なおかつ気体の再吸着がアルキル鎖によって妨げられるため、水素および酸素の生成が可能になったと考えられる。

(4) 異方性粒子の構造・機能評価からみえてきた新しい特性-界面活性剤粒子-

界面活性剤によるミセル形成は、ナノ粒子、メソポーラス材料やナノチューブなどの材料合成やミセル内を反応場とした触媒反応などに利用されている。このようなミセルをつくる材料は分子内に親水基と疎水基をもった有機分子や高分子がつかわれており、無機材料をベースとしたものは報告されていない。われわれは、表面に疎水性と親水性の両方の表面をもつ異方性酸化物微粒子の、水相/有機相2相系での挙動を評価している途上、これらが水中で界面活性剤分子のようなミセル状の構造を形成して、疎水性の有機物を取り込む特性をもつことを見いだした。これは、無機酸化物粒子によるミセル状構造の形成という新しい現象である。また、無定形ポリスチレンを取り込ませて固体化し、これをフッ酸処理してシリカを除去すると、表面に無数の凹面をもつ球状ポリスチレン粒子が得られること、さらに、疎水性のシリカを混合させると、多孔性の球状ポリスチレン粒子が得られることもみいだした。微粒子によるミセル構造体の新しい機能材料合成のツールとしての応用が期待される。

(5) 炭素系担体を利用した固体触媒による液相物質変換反応

上述の異方性粒子とは別の設計方法として、疎水性の担体を元に、この表面に親水性を付与することで、異相界面に集合する材料を得ることを考え、炭素系の担体を利用した。活性サイトとなる金属(パラジウム(Pd))ナノ粒子をサイズ選択的に固定化するため、均一なナノ細孔をもつ炭素担体を用い、合成条件を最適化することでPdが高分散担持された固体粉末を得ることができた。得られたPd担持触媒を用いてベンジルアルコールの分子状酸素をつかった酸化反応を行うと、きわめて高収率、高選択的にベンズアルデヒドを与えた。このような触媒活性は、市販のPd担持活性炭ではほとんどみられない。他のいくつかのアルコール類についても効率よく反応が進行し、対応するアルデヒドが選択的に得られた。担体の親水性-疎水性制御や界面集合型の触媒としての機能評価までは至らなかったが、さまざまな反応への応用も期待できる触媒である。

5 自己評価:

今回、親水性と疎水性の両方の表面をもつ微粒子を2相界面に配置すれば、両相に存在する物質間の反応をすすめる固体触媒として利用し得ることが示された。いくつかの系である程度の収率を得ることができたが、既存の触媒反応系に比較して十分な機能を発現させるには至らなかった。活性サイトや周辺のマイクロ環境の構造を制御することが必要であると考え、研究期間の多くの間利用してきた酸化物の担体および活性サイトを炭素担体および金属ナノ粒子触媒に変えた固体触媒を設計した。その結果、液相系の酸素酸化反応にきわめて高い活性と選択性をもつ触媒が開発することができた。しかし、親水性と疎水性の制御や界面に集合させたあとの触媒機能については限られた時間内に実験を行うことができず、この点は今後の課題として研究を続けていきたい。また、異方的な表面をもつ粒子が、界面活性剤分子のミセルのように、疎水性の有機溶媒や化合物を水中に取り込むユニークな特性をもつことを見いだした。当初の計画にはない結果ではあるが、材料合成や触媒反応などの反応場としての応用など、新しい研究領域のさきがけとなる成果であると考えられる。

表面化学、コロイド化学、光電気化学、触媒化学などさまざまな化学分野を結びつけた本研究テーマを遂行する上で、専門的知識をもったポスドクの存在は、非常に大きなものであった。池上氏は、活性サイトの評価のほか、「界面活性剤粒子」の発見に貢献した。崔氏は、触媒反応化学の専門家として、反応系の開拓に尽力した。本さきがけ研究がポスドク参加型でなければ、今回のような実験は進まなかったと思われる。

6 研究総括の見解:

本研究の着想は面白いものであるが、現実のスケールでは物質移動を考慮したとき、必ずしも大きな展開とはならなかった。しかし親水性・疎水性にかかわらず特性の著しく異なる要素でパターンを形成するというアイデアは、一般化した場合新しい技術のもととなる可能性があり、本研究を一つの経験として改めて新しい視点でのスタートを期待したい。

7 主な論文等:

論文

1. 部分疎水化ゼオライト粉末による液液界面触媒反応, 池田茂, ケミカルエンジニアリング, 47, 335-338 (2002)
2. Effect of titanium active site location on activity of phase boundary catalyst particles for alkene epoxidation with aqueous hydrogen peroxide, S. Ikeda, H. Nur, P. Wu, T. Tatsumi, B. Ohtani, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 145, 251-254 (2003)
3. 界面光触媒反応系の設計と開発, 池田茂, 大谷文章, ケミカルエンジニアリング, 48, 823-827 (2003)
4. Asymmetrically modified titanium(IV) oxide particles having both hydrophobic and hydrophilic parts of their surfaces for liquid-liquid dual-phase photocatalytic reactions, S. Ikeda, Y. Kowata, K. Ikeue, M. Matsumura, B. Ohtani, *Appl. Catal. A*, 265, 69-74 (2004)
5. Elucidation of the local structure of active titanium(IV) sites on silica-based phase-boundary catalysts for alkene epoxidation with aqueous hydrogen peroxide, K. Ikeue, S. Ikeda, A. Watanabe, B. Ohtani, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, 2523-2528 (2004)
6. Oxidation of hydrophobic alcohols using aqueous hydrogen peroxide over amphiphilic silica particles loaded with titanium(IV) oxide as a liquid-liquid phase-boundary catalyst, K.-m. Choi, S. Ikeda, S. Ishino, K. Ikeue, M. Matsumura, B. Ohtani, *Appl. Catal. A*, 278, 267-274 (2005)
7. Overall water splitting on tungsten-based photocatalysts with defect pyrochlore structure, S. Ikeda, T. Itani, K. Nango, M. Matsumura, *Catal. Lett.*, in press
8. Asymmetrically modified silica particle: a simple particulate surfactant for stabilization of oil droplets in water, Y. K. Takahara, S. Ikeda, K. Tachi, S. Ishino, K. Ikeue, T. Sakata, T. Hasegawa, H. Mori, M. Matsumura, B. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.* in press

特許

1. 「球状ポリマー粒子およびその製造方法」, 特願 2003-330181, 池田茂, 池上啓太, 2003年9月22日
2. 「アルコール酸化固体触媒およびその合成方法」, 特願 2004-275945, 池田茂, 原田隆史, 崔光敏, 石野悟, 2004年9月22日
3. 「可視光応答型光触媒およびその合成方法」, 特願 2004-275946, 池田茂, 南郷景悟, 2004年9月22日

招待講演・依頼講演

1. 二相界面に配置した酸化チタンによる界面光触媒反応, 池田茂, 第3回ケミカル光デバイス勉

強会, 2003/9/10

2. 新しい光触媒および光触媒反応の開発, 池田茂, 第2回大阪大学VBL研究プロジェクトフォーラム, 2003/12/3
3. 親水性と疎水性をもつ異方性粒子の合成と機能, 池田茂, 第3回東京工業大学資源化学研究所若手フォーラム, 2005/3/11(予定)
4. 異方性粒子の合成と応用, 池田茂, 北海道大学触媒化学研究センター談話会, 2005/3/15(予定)

国際学会発表(一般)

1. Liquid-Liquid Phase Boundary Catalysis and Photocatalysis: Novel Green Chemistry Processes, B. Ohtani, S. Ikeda, H. Nur, Y. Kowata, The 5th SANKEN (ISIR) International Symposium "Frontier Material Science towards Energy Conversion and EcoDesign", 2002/3/30
2. Phase-Boundary Catalysis: A Novel Reaction System for Water-Oil Two Phase Reaction Using Bimodal Amphiphilic Zeolite Catalysts, S. Ikeda, H. Nur, B. Ohtani, Fourth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, 2002/7/16
3. Alkene Epoxidation with Hydrogen Peroxide Using Bimodal Metal Oxide Particles Loaded with Titanium Oxide, K. Ikeue, S. Ikeda, B. Ohtani, CRC International Symposium on Photochemistry@Interfaces, 2002/8/9
4. Preparation of Bimodal Titanium(IV) Oxide Powders for A Novel Phase-Boundary Photocatalysis System, Y. Kowata, S. Ikeda, B. Ohtani, CRC International Symposium on Photochemistry@Interfaces, 2002/8/9.
5. Phase-boundary catalysis and photocatalysis: novel green chemistry processes for liquid-liquid two phase reactions, S. Ikeda, K. Ikeue, H. Nur, B. Ohtani, the Third International Workshop on Oxide Surfaces(IWOX3), 2003/1/30
6. Phase-Boundary Photocatalysis, S. Ikeda, B. Ohtani, 国際光触媒技術展 2003, 2003/10/15-17
7. A study of phase-boundary catalysts: structural analysis of active titanium(IV) sites for alkene epoxidation, K. Ikeue, S. Ikeda, B. Ohtani, The 13th International Congress on Catalysis, 2004/7/13
8. Synthesis of titanium(IV) oxide particles having both hydrophobic and hydrophilic surfaces for liquid-liquid and gas-liquid dual-phase photocatalytic reactions, S. Ikeda, Y. Kowata, M. Matsumura, B. Ohtani, The 13th International Congress on Catalysis, 2004/7/15
9. Preparation of "Golf Ball"-Like Polystyrene Microspheres *via* A Novel Micelle-Type Assembly Composed of Solid Spherical Particles, S. Ikeda, K. Ikeue, Y. K. Takahara, S. Ishino, M. Matsumura, B. Ohtani, 2004年電気化学合同大会, 2004/10/8

国内学会発表(一般)

1. 異相界面に集合する異方性酸化チタン粒子の調製および光触媒活性, 木幡有佑, 池田茂, ハディ・ヌル, 大谷文章, 日本化学会第81春季年会, 2002/3/27
2. 異相界面光触媒反応系の開発, 木幡有佑, 池田茂, 大谷文章, 2002年光化学討論会, 2002/9/13
3. 表面を部分的に疎水化した酸化チタン粒子の調製と界面光触媒反応, 池田茂, 木幡有佑, 大谷文章, 第90回触媒討論会, 2002/9/20
4. Phase Boundary Catalysis -液液および気液界面触媒反応系の開発-, 大谷文章, 池田茂, 木幡有佑, ハディ・ヌル, 第90回触媒討論会, 2002/9/20
5. オレフィン/過酸化水素2相系エポキシ化反応-界面触媒粒子の構造と活性の相関, 池上啓太, 池田茂, 大谷文章, 第90回触媒討論会, 2002/9/21

6. 界面触媒上の活性サイト構造と液相エポキシ化反応活性との相関, 池上啓太, 池田茂, 大谷文章, 日本化学会第 83 春季年会, 2003/3/18
7. 異方性表面修飾酸化チタンの調製と光触媒活性, 木幡有佑, 池田茂, 大谷文章, 日本化学会第 83 春季年会, 2003/3/18
8. 異相界面触媒微粒子の構造解析と過酸化水素による液相酸化反応, 池上啓太, 池田茂, 崔光敏, 松村道雄, 大谷文章, 第 92 回触媒討論会, 2003/9/20
9. 界面集積型酸化チタン光触媒の合成と光触媒特性, 池田茂, 木幡有佑, ビラクレス-ロベルト, 池上啓太, 松村道雄, 大谷文章, 第 10 回シンポジウム光触媒反応の最近の展開, 2003/12/10
10. 過酸化水素を酸化剤とするアルケンのエポキシ化反応における両親媒性 w/o-Ti/SiO₂ 粒子の界面触媒作用, 崔光敏, 池田茂, 池上啓太, 松村道雄, 大谷文章, 第 2 回ナノ粒子研究会研究発表会, 2004/1/24
11. 親水性と疎水性の両表面を持つ粒子 触媒・材料合成への応用, 池田茂, 第 2 回大阪大学太陽エネルギー化学研究センターシンポジウム, 2004/2/5
12. ゴルフボール形状を示すポリスチレン粒子の合成, 池上啓太, 池田茂, 木谷佳子, 松村道雄, 大谷文章, 日本化学会第 84 春季年会, 2004/3/28
13. 過酸化水素を用いるアルケンやアルコールの酸化反応における両親媒性 w/o-Ti/SiO₂ 粒子の界面触媒作用, 崔光敏, 池田茂, 石野悟, 池上啓太, 松村道雄, 大谷文章, 第 93 回触媒討論会, 2004/3/31
14. 両親媒性シリカ微粒子のミセル形成, 木谷佳子, 池田茂, 池上啓太, 松村道雄, 大谷文章, 第 93 回触媒討論会, 2004/3/31
15. タングステン含有新規光触媒を用いた水の分解反応, 井谷知量, 南郷景悟, 池田茂, 松村道雄, 第 93 回触媒討論会, 2004/3/31
16. 溶液法による複合酸化物の合成と光触媒活性, 南郷啓悟, 木谷佳子, 吹雪みのり, 池田茂, 松村道雄, 第 94 回触媒討論会, 2004/9/29
17. 両親媒性シリカ微粒子の調製とミセル形成, 木谷佳子, 池上啓太, 石野悟, 舘幸次, 池田茂, 松村道雄, 大谷文章, 第 94 回触媒討論会, 2004/9/30
18. メソポーラスカーボン担持 Pd 触媒の調製とその触媒活性, 原田隆史, 崔光敏, 田口武人, 池田茂, 松村道雄, 第 94 回触媒討論会, 2004/9/30
19. 両親媒性シリカ微粒子の調製と表面構造の観察, 石野悟, 池田茂, 木谷佳子, 舘幸次, 松村道雄, 大谷文章, 日本化学会第85春季年会, 2005/3/27
20. メソポーラスカーボン担持パラジウム触媒による液相系反応, 宮崎麻由, 原田隆史, 池田茂, 松村道雄, 日本化学会第85春季年会, 2005/3/27
21. 両親媒性シリカ微粒子を用いた3次元構造を持つポリマー粒子の合成, 木谷佳子, 池田茂, 舘幸次, 石野悟, 松村道雄, 大谷文章, 日本化学会第85春季年会, 2005/3/27
22. メソポーラスカーボン担持パラジウム触媒の調製条件の検討, 原田隆史, 崔光敏, 池田茂, 松村道雄, 日本化学会第85春季年会, 2005/3/29
23. 両親媒性シリカ微粒子を用いた新規材料合成, 木谷佳子, 池田茂, 舘幸次, 石野悟, 松村道雄, 大谷文章, 第 95 回触媒討論会, 2005/3/31
24. Pd / メソポーラスカーボン触媒によるアルコールの酸化反応, 原田隆史, 崔光敏, 池田茂, 田口武人, 松村道雄, 第 95 回触媒討論会, 2005/3/31

研究課題別評価

1 研究課題名: ナノ構造体を用いた光合成型エネルギー変換系の構築

2 研究者氏名: 今堀 博

グループメンバー: 森 幸恵(研究期間 平成 14 年 4 月～平成 15 年 6 月)

堀田弘樹(研究期間 平成 15 年 10 月～平成 17 年 3 月)

3 研究の狙い:

現在の物質文明は有限資源である石油・石炭などの化石燃料を大量消費することで維持されている。一方、その結果として地球温暖化・大気汚染などの環境問題および化石燃料に替わる代替エネルギーの開発が 21 世紀に解決されなければならない課題として顕在化している。以上の 2 つの課題を解決するためには低コストかつクリーンな代替エネルギーの開発が急務である。太陽エネルギーは事実上無尽蔵であり、環境に負担をかけない点でも代替エネルギーとして最も有力な候補である。その観点から、太陽電池の研究は古くから行われてきた。アモルファスシリコンを代表とするシリコン系太陽電池は既に実用化の時代に入っている。しかしながら、高コスト、資源的制約から、その民生用の普及はあまり進んでいないのが現状である。一方、有機太陽電池は、軽量性、彩色性、柔軟性などが特徴であり、低コストで高いエネルギー変換効率を達成できれば、急速に実用化できる可能性を秘めている。現在、実用化が有望視されている有機太陽電池としては、色素増感太陽電池とバルクヘテロ型太陽電池が挙げられる。いずれの系も光捕集、電荷分離、そして生成したホールと電子の電極への輸送の制御が、高いエネルギー変換効率を達成するためには重要である。従って、電極界面におけるドナー・アクセプター分子の配列制御とその光ダイナミクス、および光電気化学特性の相関を解明することが、単に分子集合体における光化学の基礎情報を与えるだけでなく、分子修飾太陽電池を構築する上で重要な知見を与えるものと期待される。本研究では光合成の原理に乗り取り、ポルフィリンをドナー分子、フラレーンをアクセプター分子とし、自己組織化を利用して電極上にドナー・アクセプターのナノ構造を制御しながら集積化することで、優れた光電変換系を構築することを目標とした。

4 研究成果:

電極上での光捕集特性を向上させる材料として、我々はポルフィリンが 3 次元的に金属ナノ微粒子上に自己組織化したポルフィリン金ナノ微粒子を初めて合成した。その結果、3 次元自己組織化単分子膜 (SAM) 系であるポルフィリン金ナノ微粒子が金電極上の 2 次元ポルフィリン SAM 系に比べて金属表面による励起状態の失活を抑制し、しかも光吸収能の増強効果を示すことを見出した。また、大きな表面積を持つことから、電極上に配列させた場合、単分子膜系と比較して、光捕集効率が向上することがわかった。そこで、ポルフィリン修飾金ナノ微粒子とフラレーンを半導体電極上へ逐次組織化することにより、新規な有機太陽電池を構築した。すなわち、まずポルフィリンアルカンチオールを金ナノ微粒子上に集積化する (第 1 次組織化)。ポルフィリン修飾金ナノ微粒子はポルフィリン間に十分な隙間があり、かつポルフィリンはフラレーンと相互作用により、錯体形成を行うことが知られている。そこで、ポルフィリン修飾金ナノ微粒子とフラレーンの混合トルエン溶液を貧溶媒であるアセトニトリルに急速に注入すると、ポルフィリン修飾金ナノ微粒子はポルフィリン間にフラレーンを取り込みながら (第 2 次組織化)、さらに大きなコロイドをトルエン/アセトニトリル混合溶液中で形成する (第 3 次組織化)。さらにこのトルエン/アセトニトリル混合溶液に酸化スズナノ微粒子修飾 ITO 電極と未修飾 ITO 電極を挿入し、一定時間高い電圧 (200-500 V, 数分間) を電極間に印加することで、酸化スズナノ微粒子修飾 ITO 電極上にポルフィリン修飾金ナノ微粒子/フラレーンコロイドは電析される (第 4 次組織化)。この修飾電極を用いて、色素増感型の光電変換系を構築すると、そのエネルギー変換効率は最高で 1.5% (0.5 M NaI, 0.01

M I₂ アセトニトリル溶液, $\lambda > 400 \text{ nm}$, 11.2 mW cm^{-2} , $FF = 0.43$, $V_{OC} = 0.38 \text{ V}$, $I_{SC} = 1.0 \text{ mA cm}^{-2}$) に達することがわかった。この変換効率はポルフィリン参照化合物とフラーレンを同様の手法で組織化した光電変換系の値に比べて、約 50 倍高い。本系はバルクヘテロ型太陽電池と色素増感太陽電池の両者の特性を持ち、酸化スズナノ微粒子表面が多層膜で被覆されているという特徴を持つ。以上の結果から、逐次的にドナー、アクセプター分子を電極上に高次に集積化できれば、高い光電変換特性が得られる可能性があることがわかった。また、ポルフィリン金ナノ微粒子上に交換反応によりアクセプターを取り込む空間を導入することで、光電変換効率を向上させることを試みた。取り込み空間を導入しなかった参照系と比較して、光電変換特性が約 1.5 倍向上したことから、本コンセプトの有用性が確認できた。実用化には IPCE 値、フィルファクター (FF)、短絡電流値、開放電圧のさらなる改善が必要であり、今後電荷分離した電子とホール輸送ナノ経路を巧みに構築することにより、電荷再結合を抑制し、高い変換効率が得られると期待している。そのためには、複雑、高価な装置などを必要としない自己組織化法を巧妙に用いた今回の手法および系は有望である。

5 自己評価:

当初の目標では励起状態の消光が抑制される ITO 電極上に高効率長寿命の電荷分離状態が生成できるポルフィリン・フラーレン連結分子を化学修飾すれば、高い光電流発生効率が達成されると期待していた。しかしながら、高密度・高配向の自己組織化単分子膜が形成できる金電極と異なり、表面の荒い ITO 電極の化学修飾は困難であった。しかも形成された膜はシラン化試剤が重合して、複雑な構造をとるために、期待したほど高い光電流発生効率を得ることができなかった。一方、新規な光捕集系を目指したポルフィリン修飾金ナノ微粒子では、ポルフィリン間の距離が比較的離れており、また配向が平行に近かったために、光合成の光捕集系で見られるようなエネルギーマイグレーションは観測できなかった。以上の二つの理由から、研究が行き止まってしまった。しかしながら、ポルフィリン修飾金ナノ微粒子は逆にゲスト分子を取り込む空間があり、ポルフィリンとフラーレンが選択的に会合することに着目することで、ポルフィリンとフラーレンを半導体電極上に高次に組織化できることを見だし、研究のブレークスルーとすることができた。以上を評価すると、当初の計画は達成できなかったが、発想を逆転することにより、新規な光電変換系を構築することができた。また、本研究に関連した多数の原著論文・総説を発表し、招待講演を行うことができたことを評価し、合格点の 80 点としたい。

6 研究総括の見解:

当初の構想では ITO 電極にポルフィリンフラーレン連結分子を配置し高効率化を目指すも技術的に困難であり、また次に期待したポルフィリン修飾金ナノ粒子も難点があって研究は困難を極めたようであるが、幸いにしてポルフィリンとフラーレンを半導体電極上に高次集積する方法を見出し、従来のアプローチによるものよりも 50 倍の効率を達成したことは大いに評価できる。高次集積化はナノ技術の中心的課題でもあり、今後の発展は大いに期待できる。

7 主な論文等:

主な発表論文(原著論文)

1. Large Photocurrent Generation of Gold Electrodes Modified with [60]Fullerene-linked Oligothiophenes Bearing a Tripodal Rigid Anchor, D. Hirayama, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, T. Hasobe, H. Yamada, H. Imahori, S. Fukuzumi, and Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 532-533 (2002).
2. Linkage Dependent Charge Separation and Charge Recombination in Porphyrin-Pyromellitimide-Fullerene Triads, H. Imahori, K. Tamaki, Y. Araki, T. Hasobe, O. Ito, A. Shimomura, S. Kundu, T. Okada, Y. Sakata, and S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A*, **106**,

- 2803-2814 (2002).
3. Uphill Photooxidation of NADH Analogues by Hexyl Viologen Catalyzed by Zinc Porphyrin-Linked Fullerenes, S. Fukuzumi, H. Imahori, K. Okamoto, H. Yamada, M. Fujitsuka, O. Ito, and D. M. Guldi, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 1903-1908 (2002).
 4. Stepwise Charge Separation and Charge Recombination in Ferrocene-*meso,meso*-Linked Porphyrin Dimer-Fullerene Tetrad, H. Imahori, K. Tamaki, Y. Araki, Y. Sekiguchi, O. Ito, Y. Sakata, and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5165-5174 (2002).
 5. Hydrogen-Bonding Dynamics in Photoinduced Electron Transfer in a Ferrocene-Quinone Linked Dyad with a Rigid Amide Spacer, S. Fukuzumi, Y. Yoshida, H. Imahori, Y. Araki, and O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6794-6995 (2002).
 6. Thermal Intramolecular Electron Transfer in a Ferrocene-Naphthoquinone Linked Dyad Promoted by Metal Ions, S. Fukuzumi, K. Okamoto, and H. Imahori, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 620-622 (2002).
 7. Enhancement of Photocurrent Generation by ITO Electrodes Modified Chemically with Self-Assembled Monolayers of Porphyrin-Fullerene Dyads, H. Yamada, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki, and S. Fukuzumi, *Adv. Mater.*, **14**, 892-895 (2002).
 8. Comparison of Reorganization Energies for Intra- and Inter-molecular Electron Transfer, H. Imahori, H. Yamada, D. M. Guldi, Y. Endo, A. Shimomura, S. Kundu, K. Yamada, T. Okada, Y. Sakata, and S. Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2344-2347 (2002).
 9. Exciplex-Like Intermediate States in Photoinduced Electron Transfer in Porphyrin-Fullerene Dyads, T. J. Kesti, N. V. Tkachenko, V. Vehmanen, H. Yamada, H. Imahori, S. Fukuzumi, and H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8067-8077 (2002).
 10. Significant Enhancement of Electron Transfer Reduction of NAD⁺ Analogs by Complexation with Scandium Ion and the Detection of the Radical Intermediate-Scandium Ion Complex, S. Fukuzumi, O. Inada, N. Satoh, T. Suenobu, and H. Imahori, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9181-9188 (2002).
 11. A Negative Temperature Dependence of the Electron Self-Exchange Rates of Zinc Porphyrin Radical Cations, S. Fukuzumi, Y. Endo, and H. Imahori, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10974-10975 (2002).
 12. Direct Observation of Intramolecular Electron Transfer from Excess Electrons in a -Conjugated Main Chain to a Porphyrin Side Chain in Polysilanes Having a Tetraphenylporphyrin Side Chain by the Pulse Radiolysis Technique, Y. Matsui, K. Nishida, S. Seki, Y. Yoshida, S. Tagawa, K. Yamada, H. Imahori, and Y. Sakata, *Organometallics*, **21**, 5144-5147 (2002).
 13. Small Reorganization Energy of Intramolecular Electron Transfer in Fullerene-Based Dyads with Short Linkage, K. Ohkubo, H. Imahori, J. Shao, Z. Ou, K. M. Kadish, Y. Chen, G. Zheng, R. K. Pandey, M. Fujitsuka, O. Ito, and S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 10991-10998 (2002).
 14. Effects of Hydrogen Bonding on Metal Ion-Promoted Intramolecular Electron Transfer and Photoinduced Electron Transfer in a Ferrocene-Quinone Dyad with a Rigid Amide Spacer, S. Fukuzumi, K. Okamoto, Y. Yoshida, H. Imahori, Y. Araki, and O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1007-1013 (2003).
 15. Formation of a Supramolecular Porphyrin-Spacer-Acceptor Ternary Complex and Intra-Complex Electron Transfer, J. Otsuki, M. Takatsuki, M. Kaneko, H. Miwa, T. Takido, M. Seno, K. Okamoto, H. Imahori, M. Fujitsuka, Y. Araki, O. Ito, and S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 379-385 (2003).

16. Enhancement of Light-Harvesting and Photocurrent Generation by ITO Electrodes Modified with *meso,meso*-Linked Porphyrin Oligomers, T. Hasobe, H. Imahori, H. Yamada, T. Sato, and S. Fukuzumi, *Nano Lett.*, **3**, 409-412 (2003).
17. Driving Force Dependence of Intermolecular Electron-Transfer Reactions of Fullerenes, S. Fukuzumi, K. Ohkubo, H. Imahori, and D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.*, **9**, 1585-1593 (2003).
18. Long-Lived Charge-Separated State Produced by Photoinduced Electron Transfer in a Zinc Imidazoporphyrin-C₆₀ Dyad, Y. Kashiwagi, K. Ohkubo, J. A. McDonald, I. M. Blake, M. J. Crossley, Y. Araki, O. Ito, H. Imahori, and S. Fukuzumi, *Org. Lett.*, **5**, 2719-2721 (2003).
19. Strong Inhibition of Singlet Oxygen Sensitization in Pyridylferrocene-Perfluorinated Zinc Porphyrin Supramolecular Complexes, Y. Kashiwagi, H. Imahori, Y. Araki, O. Ito, K. Yamada, Y. Sakata, and S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 5515-5522 (2003).
20. Metal Ion-Promoted Intramolecular Electron Transfer in Ferrocene-Naphthoquinone Linked Dyad. Continuous Change in Driving Force and Reorganization Energy with Metal Ion Concentration, K. Okamoto, H. Imahori, and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7014-7021 (2003).
21. Photovoltaic Properties of Self-Assembled Monolayers of Porphyrins and Porphyrin-Fullerene Dyads on ITO and Gold Surfaces, H. Yamada, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki, T. K. Ahn, S. K. Kim, D. Kim, and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9129-9139 (2003).
22. Ultrafast Photodynamics of Exciplex Formation and Photoinduced Electron Transfer in Porphyrin-Fullerene Dyads Linked at Close Proximity, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, J. Sonoda, K. Ohkubo, T. Sato, H. Imahori, and S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 8834-8844 (2003).
23. Novel Photocatalytic Function of Porphyrin-Modified Gold Nanoclusters in Comparison with the Reference Porphyrin Compound, S. Fukuzumi, Y. Endo, Y. Kashiwagi, Y. Araki, O. Ito, and H. Imahori, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 11979-11986 (2003).
24. Light Energy Conversion Using Molecular Nanoclusters. Porphyrin and C₆₀ Cluster Films for Efficient Photocurrent Generation, T. Hasobe, H. Imahori, S. Fukuzumi, and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 12105-12112 (2003).
25. Quaternary Self-Organization of Porphyrin and Fullerene Units by Clusterization with Gold Nanoparticles on SnO₂ Electrodes for Organic Solar Cells, T. Hasobe, H. Imahori, S. Fukuzumi, and P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14962-14963 (2003).
26. Effects of Metal Ions on Photoinduced Electron Transfer in Zinc Porphyrin-Naphthalenediimide Linked Systems, K. Okamoto, Y. Mori, H. Yamada, H. Imahori, and S. Fukuzumi, *Chem. Eur. J.*, **10**, 474-483 (2004).
27. Structure and Photophysical Properties of Porphyrin-Modified Metal Nanoclusters with Different Chain Length, H. Imahori, Y. Kashiwagi, Y. Endo, T. Hanada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Araki, O. Ito, and S. Fukuzumi, *Langmuir*, **20**, 73-81 (2004).
28. Ultra-Long Lived Charge-Separated State in Zinc Chlorin C₆₀ Dyad Produced by One-Step Photoinduced Electron Transfer, K. Ohkubo, J. Shao, Z. Ou, Karl M. Kadish, G. Li, R. K. Pandey, M. Fujitsuka, O. Ito, H. Imahori, and S. Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 853-856 (2004).
29. A Novel Molecular Tetrad that Allows the Highly Efficient Energy Storage (1.1 eV) for 1.6 s, D. M. Guldi, H. Imahori, K. Tamaki, Y. Kashiwagi, H. Yamada, Y. Sakata, and S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 541-548 (2004).
30. Substituent Effects of Porphyrin Monolayers on the Structure and Photoelectrochemical Properties of Self-Assembled Monolayers of Porphyrin on ITO Electrode, H. Imahori, K.

- Hosomizu, Y. Mori, T. Sato, T. K. Ahn, S. K. Kim, D. Kim, Y. Nishimura, I. Yamazaki, H. Ishii, H. Hotta, and Y. Matano. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 5018-5025 (2004).
31. Porphyrin-Fullerene Linked Systems as Artificial Photosynthetic Mimics, H. Imahori, *Org. Biomol. Chem.*, **2**, 1425-1433 (2004).
 32. Giant Multiporphyrin Arrays as Artificial Light-Harvesting Antennas, H. Imahori, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 6130-6143 (2004).
 33. Seconds Lasting Charge-Separated State Generated in Ferrocene-*meso,meso*-Linked Porphyrin Trimer-Fullerene Pentad with an Extremely High Quantum Yield, H. Imahori, Y. Sekiguchi, Y. Kashiwagi, T. Sato, Y. Araki, O. Ito, H. Yamada, and S. Fukuzumi, *Chem. Eur. J.*, **10**, 3184-3196 (2004).
 34. Porphyrin and Fullerene-Based Molecular Photovoltaics, H. Imahori and S. Fukuzumi, *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 525-536 (2004).
 35. Supramolecular Photovoltaic Cells of Porphyrin Dendrimers and Fullerene, T. Hasobe, Y. Kashiwagi, M. Absalom, K. Hosomizu, M. J. Crossley, H. Imahori, P. V. Kamat, and S. Fukuzumi, *Adv. Mater.*, **16**, 975-979 (2004).
 36. Supramolecular Photovoltaic Cells Based on Composite Molecular Nanoclusters: Dendritic Porphyrin and, Porphyrin Dimer and C₆₀, and Porphyrin-C₆₀ Dyad, T. Hasobe, P. V. Kamat, M. A. Absalom, Y. Kashiwagi, J. Sly, M. J. Crossley, K. Hosomizu, H. Imahori, and S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. B*, **118**, 12865-12872 (2004).
 37. Hydrogen Bonding Effect on Photocurrent Generation in Porphyrin-Fullerene Photoelectrochemical Devices, H. Imahori, J.-C. Liu, K. Hosomizu, T. Sato, Y. Mori, H. Hotta, Y. Matano, Y. Araki, O. Ito, N. Maruyama, and S. Fujita, *Chem. Commun.*, **2004**, 2066-2067.
 38. Photoelectrochemical Properties of Supramolecular Composite of Fullerene Nanoclusters and 9-Mesityl-10-carboxymethylacridinium Ion on SnO₂, T. Hasobe, S. Hattori, H. Kotani, K. Ohkubo, K. Hosomizu, H. Imahori, P. V. Kamat, and S. Fukuzumi, *Org. Lett.*, **6**, 3103-3106 (2004).
 39. Vectorial Multistep Electron Transfer in Self-Assembled Monolayers of Ferrocene-Porphyrin-Fullerene Triads and Porphyrin-Fullerene Dyads on ITO Electrode, H. Imahori, M. Kimura, K. Hosomizu, T. Sato, T. K. Ahn, S. K. Kim, D. Kim, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Araki, O. Ito, and S. Fukuzumi, *Chem. Eur. J.*, **10**, 5111-5122 (2004).
 40. Photovoltaic Cells using Composite Nanoclusters of Porphyrins and Fullerenes with Gold Nanoparticles, T. Hasobe, H. Imahori, P. V. Kamat, T. K. Ahn, S. K. Kim, D. Kim, A. Fujimoto, T. Hirakawa, and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1216-1228 (2005).
 41. Effects of Fullerene Substituents on Structure and Photoelectrochemical Properties of Fullerene Nanoclusters Electrophoretically Deposited on Nanostructured SnO₂ Electrodes, H. Hotta, S. Kang, T. Umeyama, Y. Matano, K. Yoshida, S. Isoda, and H. Imahori, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 5700-5706 (2005).

主な学会発表(招待・依頼講演のみ)

1. 3次元ナノ階層構造を目指した人工光合成材料の開発, 今堀 博, 日本化学会第80回春季年会特別企画「光機能界面の学理と技術--思い通りの光機能界面をめざして--」, 東京、2002年3月27日.
2. Photoinduced Stepwise Charge Separation and Charge Recombination in Porphyrin-Fullerene Linked Triads and Tetrads, H. Imahori, T. Hasobe, S. Fukuzumi, Y. Araki, and O. Ito, 201th Annual Meeting of the Electrochemical Society, Philadelphia, May 12-17, 2002.
3. Nanostructured Light-Harvesting and Photocurrent Generation Systems, H. Imahori, H.

- Yamada, Y. Kashiwagi, Y. Endo, S. Fukuzumi, and T. Hanada, 201th Annual Meeting of the Electrochemical Society, Philadelphia, May 12-17, 2002.
4. Photoinduced Energy and Electron Transfer in Artificial Photosynthetic Systems, H. Imahori, 2nd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanine (ICPP2), Kyoto, Japan, June 30-July 5, 2002.
 5. Artificial Photosynthetic Antenna and Reaction Center, H. Imahori, 6th International Porphyrin-Heme Symposium, Tokyo, Japan, July 6-7, 2002.
 6. Second Generation Artificial Photosynthesis, H. Imahori, Gordon Research Conference-Organic Structures and Properties, Japan, July 28-August 2, 2002.
 7. Photoinduced Electron Transfer in Porphyrin-Fullerene Linked Arrays, H. Imahori, 14th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-14), August 4-9, 2002.
 8. 人工光合成をめざした再配列エネルギー制御, 今堀 博, "再配向エネルギーと光エネルギー変換" 多元研ミニシンポジウム, 仙台, 2002年11月6日.
 9. 有機・無機複合系を利用した人工光合成, 今堀 博, 複合系の光化学と光機能セミナー, 筑波, 2003年1月27日.
 10. 人工光合成系構築をめざした有機化学戦略, 今堀 博, 有機合成のニュートレンド2003, 大阪, 2003年2月13日.
 11. Photoinduced Electron Transfer in Ferrocene-Porphyrin Oligomer-Fullerene Systems, H. Imahori, Y. Kashiwagi, H. Yamada, T. Sato, Y. Araki, O. Ito, and S. Fukuzumi, 203rd Meeting of The Electrochemical Society, Paris, France, April 27-May 2, 2003.
 12. Porphyrin and Fullerene-Based Artificial Photosynthetic Materials for Photovoltaics, H. Imahori, European Materials Research Society (E-MRS) 2003 Spring Meeting, Strasbourg, France, June 10-13, 2003.
 13. 人工光合成を目指した光機能性有機材料の創製, 今堀 博, 情報科学用有機材料第142委員会A部会, B部会合同研究会, 東京, 2003年7月18日.
 14. Porphyrin and Fullerene as a Novel Donor-Acceptor Couple in Photoinduced Electron Transfer, H. Imahori, XXIst International Conference on Photochemistry, Nara, July 26-31, 2003.
 15. Porphyrin and Fullerene-Based Photovoltaic Devices, H. Imahori, The 6th AIST International Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials (PCPM2003), October 29-31, 2003.
 16. 人工光合成 光合成モデルから有機太陽電池まで, 今堀 博, 研究最前線講演会(日本化学会近畿支部主催), 京都, 2004年5月6日.
 17. 人工光合成のナノサイエンス・ナノテクノロジー, 今堀 博, 第3回高分子ナノテクノロジー研究会講座, 東京, 2004年6月9日.
 18. 自己組織化を用いた光電変換系の構築, 今堀 博, 日本化学会関東支部講演会「光が活躍する最近の機能材料」, 東京, 2004年6月11日.
 19. Porphyrins and Fullerenes as Nanostructured Artificial Photosynthetic Components, H. Imahori, The 3th International Symposium on Radical Ion Reactivity (ISRIR), June 20-24, 2004.
 20. Self-Assembled Monolayers of Porphyrins on ITO Electrodes and Metal Nanoclusters as Artificial Photosynthetic Systems, H. Imahori, Y. Kashiwagi, T. Hasobe, S. Fukuzumi, Y. Araki, O. Ito, 3rd International Conference on Porphyrins and Phthalocyanine (ICPP3), New Orleans, USA, July 11-July 16, 2004.
 21. 人工光合成系構築への実験的アプローチ, 今堀 博, 分子科学研究所研究会「分子機能の物理化学」, 岡崎, 2004年7月22日.

22. 自己組織化を利用した光電変換デバイス, 今堀 博, 錯体化学討論会シンポジウム「錯体化学と光化学・光生物学との接点」, 熊本, 2004年9月23日.
23. ナノ構造を制御した人工光合成デバイス, 今堀 博, 表面科学講演大会, 東京, 2004年11月8-10日.

出願特許

1. 自己組織化を利用した光電変換系(今堀 博)特願 2004-263705

受賞

1. 2002年7月 SPP (The Society of Porphyrins and Phthalocyanines) -JPP (The Journal of Porphyrins and Phthalocyanines) Young Investigator Award in Porphyrin Chemistry at the Second International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP2)
2. 2004年11月光化学協会賞

研究課題別評価

1 研究課題名: pH制御による水中物質変換反応

2 研究者氏名: 小江誠司

ポスドク研究員: 高良 聡(平成 14 年 4 月～平成 15 年 7 月)

山原 亮(平成 14 年 4 月～平成 15 年 10 月)

油 努(平成 15 年 4 月～平成 15 年 12 月)

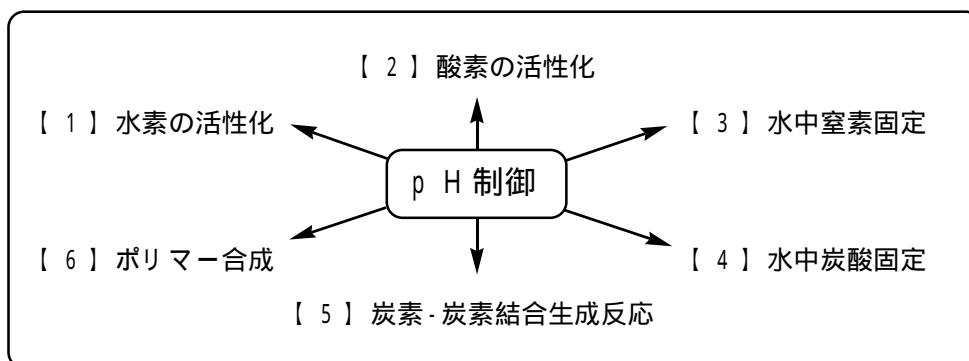
林 秀樹(平成 15 年 4 月～平成 16 年 9 月)

中井英隆(平成 15 年 10 月～平成 16 年 3 月)

3 研究の狙い:

21世紀の化学に要求される研究課題の一つとして、有害かつ枯渇性資源由来の有機溶媒を用いない「環境調和型的水中物質・エネルギー変換反応の開発」が考えられる。本研究の狙いは「pHで反応を制御する新規水中物質・エネルギー変換反応の開発」である。研究テーマとして、pH制御による【1】水素の活性化、【2】酸素の活性化、【3】水中窒素固定、【4】水中炭酸固定、【5】炭素・炭素結合生成反応、【6】ポリマー合成の6つを設定した。これらの研究テーマを達成するために、「特定のpHでのみ反応触媒として機能する水溶性有機金属アクア錯体(pH選択的反応触媒)をデザイン・合成する」という研究戦略をたてた。なぜなら水は遷移金属イオンと結合することにより、その性質(pKa等)が劇的に変化するからである。このような「金属イオンに配位した水」の性質をいろいろな有機金属基で制御し、配位した水を「pH選択的反応触媒の反応点」とした。さらに、「金属イオンに配位した水」の性質を制御するだけでなく、「反応試薬としての水」がプロトンまたは水酸化物イオンのどちらとして機能するかを、pH変化により制御した。

4 研究成果:



【1】水素の活性化: 従来の水素分子のヘテロリティックな活性化は式1に基づいて行われてきた。本研究では式2に示す「水素発生を伴う新しいタイプの水素分子の活性化」に初めて成功した。具体的には、酸性水溶液中でアクア錯体と水素からヒドリド錯体をpH選択的に合成し、系内のpHをより酸性にすることでヒドリド錯体のヒドリド配位子から電子を取り出した。取り出した電子は、硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元することを見いだした(*J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 597-601)。

ヒドリド 中間体



遷移金属ヒドリド錯体の多くは水および酸に不安定である。本研究では、水中酸性条件下で安定に存在する水溶性遷移金属ヒドリド錯体を合成し、それを触媒とする「pH制御による水中酸性条件下での水素移動型還元反応」を開発した(*J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4149-4154, *Organometallics* **2002**, *21*, 2964-2969)。

【2】酸素の活性化: 非ヘム単核鉄酵素であるリポキシゲナーゼとカテコルジオキシゲナーゼは共に酸素分子を活性化し、基質に酸素原子を添加する酵素である。しかし、これらの酵素の触媒サイクルにおける反応中間体の正確な構造と性質は解明されていない。申請者は、これら反応中間体の精密なモデル錯体を合成し、それらの水中および有機溶媒中での反応性について明らかにした(*Chem. Lett.* **2001**, 1062-1063, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5513-5520, *J. Am. Chem. Soc.*, submitted)。高原子価マンガン(IV)触媒を用いる *m*-クロロ過安息香酸(*m*-CPBA)によるスチレンのエポキシ化反応を初めて行った。さらに、低温エレクトロスプレーイオン化質量分析法(ESI-MS)によりマンガン(IV)*m*-CPBA 反応中間体の観測に成功した(*J. Am. Chem. Soc.*, submitted)。

【3】水中窒素固定: 窒素分子と水素分子からアンモニアを高温・高圧で合成するハーバー・ボッシュ法が 1913 年に工業的に開始されてから、アンモニア合成法は様々な開発・改良が行われてきたが、約一世紀を経た現在においても依然として高温・高圧の条件が必要である。一方、自然界におけるアンモニア合成は、ニトロゲナーゼにより、窒素分子をアンモニアに常温・常圧下で変換する。これまでの研究でニトロゲナーゼの触媒活性部位は対称中心を持たないダブルキューバン骨格を有する硫化物クラスター構造であることがわかっているが、その詳細な反応メカニズムは未だ解明されていない。ニトロゲナーゼによる窒素固定反応は、常に水素発生を伴う(下式)。これまでに多くの窒素錯体の還元が試みられてきたが、天然のニトロゲナーゼのように水素発生と共役させた例はない。本研究では水素発生と窒素還元との共役が常温・常圧アンモニア合成の鍵であることを示した(*Appl. Organometal. Chem.* **2004**, *18*, 589-594)。自然界と同様にアンモニアを窒素源、ヒドリド化合物を水素源として用い、 α -イミノ酸を経由する β -ケト酸の還元的アミノ化反応による水中でのアミノ酸合成に成功した。 $^{15}\text{NH}_3$ を窒素源、 DCOONa を水素源として用いると、 ^{15}N と ^2H のダブルラベリングが可能であることも見いだした(*J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *124*, 3020-3021)。

【4】水中炭酸固定: 二酸化炭素からギ酸への触媒的水素還元では、「生成するギ酸に対して化学量論量の塩基が必要である」という問題点が存在した。本研究では、水中酸性条件下で遷移金属アクア錯体を触媒として用いることにより、「塩基を使用しない二酸化炭素の触媒的還元」に初めて成功した(*J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *124*, 597-601, *Chem. Commun.* **2004**, 2714-2715)。

特許出願: 国内 2003-324538、国外 PCT/JP2004/013245。

【5】炭素-炭素結合生成反応: 種々のパラジウムアクア錯体を用いた pH 選択的炭素-炭素結合生成反応(鈴木カップリング反応・ヘック反応)を開発した。特に新規 PC パラダサイクルアクア触媒は鈴木カップリング反応において水中で世界最高の触媒活性を示した(*Organometallics* **2002**, *21*, 1674-1678, *J. Am. Chem. Soc.*, submitted)。水溶性イリジウムアクア錯体と末端アルキンを水中で反応させると、pH 選択的に *anti*-Markovnikov 型と Markovnikov 型水和反応が進行することを見いだした。さらに、pH 8 でアルキニル中間体、pH 4 でケトニル中間体、pH 1 でアシル中間体の単離・X線構造解析に成功した(*J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16520-16527)。

【6】ポリマー合成: ヒドリド錯体を触媒とする重合反応は助触媒を用いる必要がないことから注

目されている。しかし、これまでに知られていたヒドリド重合触媒は水との反応性が非常に高く、微量の水分で分解してしまうためその重合操作は完全な禁水条件で行わなければならなかった。本研究では、水中で安定なヒドリド錯体を合成し、それを触媒とするスチレンの重合反応に成功した (*Organometallics* **2004**, *23*, 3047-3052)。

5 自己評価:

本研究の目的は「pHで反応を制御する新規水中物質・エネルギー変換反応の開発」であり、pH制御による【1】水素の活性化、【2】酸素の活性化、【3】水中窒素固定、【4】水中炭酸固定、【5】炭素-炭素結合生成反応、【6】ポリマー合成の6つテーマを設定して、平成13年12月に研究を開始した。最初の1年間は手探りの状態が続いたが、2年目に研究テーマ【1】において、「水中で水素分子のヘテロリティックな活性化」、「水素発生を伴う水素分子の活性化」に成功した。その後は、研究テーマ【1】で得られた成果を応用して、研究テーマ【3】、【4】を集中的に攻めるという戦略で研究を進めた。その結果、研究テーマ【4】において、水中酸性条件下で遷移金属アqua錯体を触媒として用いることで、これまで困難とされていた「塩基を使用しない二酸化炭素の触媒的還元」に初めて成功し、この成果は、英国化学会の *Green Chemistry* 誌 (7巻, 119~120 ページ, 2005年) のハイライトで紹介され、世界的にも注目された。同様に、研究テーマ【3】では、「水素発生と窒素還元の共役が常温・常圧アンモニア合成の鍵である」ことを示すことができた。また、研究テーマ【3】に関連して、自然界と同様にアンモニアを窒素源、ヒドリド化合物を水素源として用い、 α -イミノ酸を経由する α -ケト酸の還元的アミノ化反応による水中でのアミノ酸合成に成功した。以上のように、2年目からは研究テーマ【3】、【4】を中心に研究を進めたが、その他の研究テーマ【2】、【5】、【6】についても、空き時間をうまく利用して研究を行った。その結果、研究テーマ【2】では、「非ヘム単核鉄酵素の反応中間体の精密なモデル錯体の合成」や、高原子価マンガンの(IV)触媒を用いる *m*-クロロ過安息香酸 (*m*-CPBA) によるスチレンのエポキシ化反応に成功した。研究テーマ【5】では、「水中で世界最高の触媒活性を示す水溶性鈴木カップリング反応触媒」を開発することができた。研究テーマ【6】では「水中で安定なヒドリド錯体を合成し、それを触媒とするスチレンの水中での重合反応」に成功した。以上、本研究ではpH制御というコンセプトで、各種の新規水中反応系について大きな成果をあげることができた。

6 研究総括の見解:

本研究のアプローチはpH制御という明確なコンセプトで各種の反応を水中で実現しようとするもので、その際有機金属アqua錯体の平衡を利用する。対象と手段は様々であるがコンセプトは常に明確で、実際新しい反応系をいくつか実現した。この点は大いに評価できる。典型的なシーズベースの研究スタイルである。今後はニーズベースの研究へも経験を拡大することを期待する。

7 主な論文等:

【さきがけの成果を発表した論文】

1. pH-Dependent H₂-Activation Cycle Coupled to Reduction of Nitrate Ion by Cp*Ir Complexes, Seiji Ogo, Hidetaka Nakai, and Yoshihito Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 597-601.
2. pH-Dependent Cross-Coupling Reactions of Water-Soluble Organic Halides with Organoboron Compounds Catalyzed by the Organometallic Aqua Complex [(SCS)Pd^{II}(H₂O)]⁺ (SCS = C₆H₃-2,6-(CH₂SBu^t)₂), Hidetaka Nakai, Seiji Ogo, and Yoshihito Watanabe, *Organometallics* **2002**, *21*, 1674-1678.
3. pH-Dependent Transfer Hydrogenation of Ketones with HCOONa as a Hydrogen Donor

- Promoted by ($\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$)Ru Complexes, Seiji Ogo, Tsutomu Abura, and Yoshihito Watanabe, *Organometallics* **2002**, *21*, 2964-2969.
4. Structural and Spectroscopic Features of a *cis* (Hydroxo)-Fe^{III}-(Carboxylato) Configuration as an Active Site Model for Lipoxygenases, Seiji Ogo, Ryo Yamahara, Mark Roach, Tomoyoshi Suenobu, Michihiko Aki, Takashi Ogura, Teizo Kitagawa, Hideki Masuda, Shunichi Fukuzumi, and Yoshihito Watanabe, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5513-5520.
 5. Isolation and Crystal Structure of a Water-Soluble Iridium Hydride: A Robust and Highly Active Catalyst for Acid-Catalyzed Transfer Hydrogenations of Carbonyl Compounds in Acidic Media, Tsutomu Abura, Seiji Ogo, Yoshihito Watanabe, and Shunichi Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4149-4154.
 6. Accelerating Effect of a Proton on the Reduction of CO₂ Dissolved in Water under Acidic Conditions. Isolation, Crystal Structure, and Reducing Ability of a Water-Soluble Ruthenium Hydride Complex, Hideki Hayashi, Seiji Ogo, Tsutomu Abura, and Shunichi Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14266-14267.
 7. Excited-State Deprotonation and H/D Exchange of an Iridium Hydride Complex, Tomoyoshi Suenobu, Dirk M. Guldi, Seiji Ogo, and Shunichi Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5492-5495.
 8. pH-Dependent Chemoselective Synthesis of α -Amino Acids. Reductive Amination of α -Keto Acids with Ammonia Catalyzed by Acid-Stable Iridium Hydride Complexes in Water, Seiji Ogo, Keiji Uehara, Tsutomu Abura, and Shunichi Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3020-3021.
 9. Aqueous Polymerization of Styrene Promoted by Water-Soluble Robust Ruthenium Hydride Complexes, Seiji Ogo, Keiji Uehara, Tsutomu Abura, Yoshihito Watanabe, and Shunichi Fukuzumi, *Organometallics* **2004**, *23*, 3047-3052.
 10. Synthesis and Crystal Structures of Water-Soluble Rhodium(III) Complexes with 1,4,7-Triazacyclononane and 2,2'-Bipyridine Supporting Ligands, Hideki Hayashi, Hiromi Nishida, Seiji Ogo, and Shunichi Fukuzumi, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2939-2944.
 11. Why Do Nitrogenases Waste Electrons by Evolving Dihydrogen?, Seiji Ogo, Bunsho Kure, Hidetaka Nakai, Yoshihito Watanabe, and Shunichi Fukuzumi, *Appl. Organometal. Chem.* **2004**, *18*, 589-594.
 12. Aqueous Hydrogenation of Carbon Dioxide Catalysed by Water-Soluble Ruthenium Aqua Complexes under Acidic Conditions, Hideki Hayashi, Seiji Ogo, and Shunichi Fukuzumi, *Chem. Commun.* **2004**, 2714-2715.
 13. Crystal Structures of Organometallic Aqua Complexes [Cp*Rh^{III}(bpy)(OH₂)]²⁺ and [Cp*Rh^{III}(6,6'-Me₂bpy)(OH₂)]²⁺ Used as Key Catalysts in Regioselective Reduction of NAD²⁺ Analogues, Seiji Ogo, Hideki Hayashi, Keiji Uehara, and Shunichi Fukuzumi, *Appl. Organometal. Chem.* **2004**, *19*, 639-643.
 14. pH-Selective Synthesis and Structures of Alkynyl, Acyl, and Ketonyl Intermediates in *anti*-Markovnikov and Markovnikov Hydrations of a Terminal Alkyne with a Water-Soluble Iridium Aqua Complex in Water, Seiji Ogo, Keiji Uehara, Tsutomu Abura, Yoshihito Watanabe, and Shunichi Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16520-16527.
 15. Direct ESR Detection of Pentadienyl Radicals and Peroxyl Radicals in Lipid Peroxidation: Mechanistic Insight into Regioselective Oxygenation in Lipoxygenases, Hironori Kitaguchi, Kei Ohkubo, Seiji Ogo, and Shunichi Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, in press.

投稿中 7 件

【国際会議での招待講演】

- (1) 表題: pH-Dependent Activation of Small Molecule
場所: スイス、バーゼル
発表先: スイス化学会
年月日: 平成14年10月16日
- (2) 表題: pH-Dependent Material Conversion Catalyzed by Transition Metal Complexes
場所: スイス、チューリッヒ
発表先: XVth FEICHEM Conference
年月日: 平成15年8月9日～平成15年8月15日
- (3) 表題: pH-Dependent High Pressure Dihydrogen Activation by Water-Soluble Transition Metal Complexes
場所: スイス、ローザンヌ
発表先: 42nd EUROPEAN HIGH PRESSURE RESEARCH GROUP MEETING
年月日: 平成16年9月1日～平成16年9月1日
- (4) 表題: pH-Dependent Activation Cycle of Dihydrogen
場所: 岡崎コンファレンスセンター
発表先: Okazai COE Symposium 2001: Reactions in Aqueous Media
年月日: 平成13年10月2日～平成13年10月3日

【国内での招待講演】

- (1) 表題: 水の中での水素の活性化
場所: 岡崎コンファレンスセンター
発表先: 分子研研究会「分子科学における錯体化学の役割-分子レベルでの構造制御の基づく金属錯体の機能・物性-」
年月日: 平成13年1月24日
- (2) 表題: 水の中での物質変換:水素、酸素の活性化
場所: 東京工業大学資源化学研究所
発表先: 若手研究者による有機金属化学フォーラム
年月日: 平成13年3月2日
- (3) 表題: 水の中でpHを変化させることにより水素の活性化に成功した！
場所: 九州大学箱崎キャンパス
発表先: 立体反応ダイナミクス研究会:化学反応動力学の行方
年月日: 平成13年5月22日
- (4) 表題: pH制御による水中物質変換反応
場所: 京都大学大学院工学研究科
発表先: シンポジウム「生体機能と触媒開発の新しい接点を求めて」
年月日: 平成14年3月2日
- (5) 表題: pHで制御する水中物質変換反応
場所: 愛知県労働者研究センター
発表先: 第35回有機金属若手の会
年月日: 平成14年7月31日
- (6) 表題: 水の中での有機金属化学:水素・酸素の活性化
場所: 東北大学多元物質科学研究所
発表先: 若手交流講演会
年月日: 平成13年12月7日

- (7) 表題: いま研究室で出来る最新のX線結晶解析:低温回折実験
 場所: 大阪大学
 発表先: 日本結晶学会セミナー
 年月日: 平成14年10月31日
- (8) 表題: 環境調和型触媒反応の開発: From Life Science to Catalysis in Water
 場所: 滋賀、東レ株式会社、機能材料研究所
 発表先: 東レ株式会社
 年月日: 平成15年6月20日
- (9) 表題: pH制御による水中物質変換反応の開発
 場所: 山口大学農学部
 発表先: 山口大学
 年月日: 平成15年9月12日
- (10) 表題: 環境調和型触媒反応の開発
 場所: 大阪、住友化学工業株式会社、有機合成研究所
 発表先: 住友化学工業株式会社
 年月日: 平成15年10月30日
- (11) 表題: 水中における有機金属と生物無機化学
 場所: 熊本大学
 発表先: 第54回錯体化学討論会シンポジウム S6 「新しい手法、特異反応場での錯体化学」
 年月日: 平成16年9月23日
- (12) 表題: ヒドリド錯体を用いた水中でのpH選択的触媒反応の開発
 場所: 東北大学
 発表先: 第94回触媒化学討論会有機金属化学セッション
 年月日: 平成16年9月29日
- (13) 表題: 環境調和型水中触媒反応の開発
 場所: 千里阪急ホテル
 発表先: 大阪大学 21世紀 COE「自然共生化学の創成」H16年度 第1回研究会
 年月日: 平成16年12月25日
- (14) 表題: pH制御による水中物質変換反応の開発
 場所: 京都大学化学研究所
 発表先: 21世紀 COE 第2回有機元素化学セミナー
 年月日: 平成17年3月5日

【学会発表】

国内 43件

【その他(海外の大学での依頼講演)】

- (1) 表題: pH-Dependent Cross-Reactions Catalyzed Coupling by Organometallic Aqua Complexes
 場所: スイス、ニューシャテル
 発表先: ニューシャテル大学
 年月日: 平成14年10月14日

【その他】

2件

【特許・国内】

表題:有機金属錯体を用いる二酸化炭素の還元方法

出願日:平成15年9月17日

特許出願番号:2003-324538

発明者:小江誠司、福住俊一

出願者:独立行政法人科学技術振興機構

【特許・国外】

表題:金属錯体を用いる二酸化炭素の還元方法

出願日:平成16年9月10日

特許出願番号:PCT/JP2004/013245

発明者:小江誠司、福住俊一

出願者:独立行政法人科学技術振興機構

研究課題別評価

1 研究課題名: 超臨界二酸化炭素による高効率カルボニル化反応

2 研究者氏名: 榎木啓人

グループメンバー: 井畑 理 (研究期間 平成 14 年 2 月 ~ 平成 16 年 11 月)

3 研究の狙い:

二酸化炭素の有用化学品への化学変換は再生可能な資源の循環利用という観点から大きな意義がある。われわれは 31.1、7.38 MPa をこえる温度・圧力条件で形成される超臨界二酸化炭素に着目し、これを反応媒体と同時に反応物質として利用する二酸化炭素の変換反応の開発を目的として研究を行った。

超臨界流体が示す高拡散性、弱い溶媒和をはじめとする様々な特徴は、反応速度や選択性を決定する重要な因子であり、超臨界流体中の化学反応は既存の溶液反応の生産性を大きく上回ることがある。本研究では、合理的な反応設計を行う上で溶液系と同じように超臨界流体中の化学種に関する情報を得ることが重要と考え、高温、高圧条件に対応した分析手段として独自に開発した超臨界流体核磁気共鳴(NMR)装置を積極的に活用し、超臨界二酸化炭素中における触媒・反応物質の溶解性の評価や反応挙動の観測などの基礎的知見の収集を行った。その上で、ウレタン・ギ酸誘導体・カーボネートなどのカルボニル化合物を超臨界二酸化炭素から効率良く合成することを目的として、次のような課題に取り組んだ。

- (1) アミン類と二酸化炭素から生成するカルバミン酸誘導体を経る各種ウレタン($R_2NC(=O)OR'$)合成法の開発
- (2) 超臨界二酸化炭素の水素化反応によるギ酸誘導体合成に有効な触媒系の開発
- (3) アルコール類と二酸化炭素からのカーボネート($ROC(=O)OR$)合成反応の設計

4 研究成果:

(1) 超臨界二酸化炭素を用いるアミン類からのウレタン合成

式1に示すようにアミン類は二酸化炭素と反応し、カルバミン酸やカルバミン酸塩を生成するが、通常条件下ではその平衡は大きく左に偏っていることが知られている。これに対し、超臨界二酸化炭素中ではカルバミン酸が安定に存在することが超臨界流体NMR装置による観測結果から明らかになっている。そこで、カルバミン酸誘導体を経る二酸化炭素の固定化反応を検討し、以下に示すようなウレタン合成反応を見いだした。



・超臨界二酸化炭素を用いる環状ウレタン合成

プロパルギルアミン類および、アミノメチルアレン類から生成するカルバミン酸の分子内付加反応が超臨界二酸化炭素下で効率良く進行し、いずれも環状ウレタン(2-オキサゾリジノン)を与えることを見いだした。いずれの反応も、ウレタン以外の副生物質がなく、余剰の二酸化炭素は容易に回収再使用できることから、実質的に環境調和型ゼロ・エミッション反応といえる。これらの結果は、様々な経路により、合成中間体として有用な 2-オキサゾリジノン類へと導くことができることを示すと同時に、ウレタン合成における超臨界二酸化炭素の有効性を実証するものである。

・超臨界二酸化炭素を用いるポリウレタン合成

三員環アミン(アジリジン類)と超臨界二酸化炭素との開環共重合による脂肪族ポリウレタン合成

に成功した。ポリウレタン生成反応はアジリジンの単独重合によるポリアミン生成反応との競争であり、高分子鎖内にウレタン部位とアミン部位が混在するが、反応条件(二酸化炭素密度)によりウレタン含有率をコントロールすることが可能であり、最大62%まで向上させることができた。一方、超臨界流体NMR装置による観測の結果、原料モノマーである 2-メチルアジリジンが超臨界二酸化炭素に溶解しているのに対して、重合生成物の二酸化炭素に対する溶解性は低く、反応途中で相分離を引き起こしていることを見いだした。そこで共溶媒として二酸化炭素及び重合生成物に対する親和性の高い *N,N*-ジメチルアセトアミド(DMAc)を加えると相分離を抑制することができ、ウレタン含有量および平均分子量を増加させることに成功した。

さらに、このポリウレタン共重合体は水溶液が温度変化にตอบสนองして白濁する、スイッチング挙動を示すことを見いだした。これは、重合物中にウレタン構造とアミン構造を同時に有することに起因しており、溶液状態における親水性と疎水性のバランスを必要とする温度応答機能を発現したものである。特筆すべきことに、共重合反応に用いる超臨界二酸化炭素の圧力・温度条件に応じて、生成高分子の機能を自在に制御することが可能であった。例えば、より高压条件下での反応生成物はウレタン構造が増加するため疎水性が向上し、先述のスイッチング温度(下限臨界溶液温度; LCST)が低下した。また、高い反応温度条件では、生成高分子鎖上のアミン部位からさらに生長反応が進む結果、多くの分岐を含むネットワーク構造をもつ共重合体の特異的に得られ、LCSTを低下させる要因となることがわかった。本系で合成されるポリウレタン共重合体は、26-85 の広い範囲にわたりLCSTが観測され、いずれも速い温度応答挙動を示した。これらの結果は、超臨界二酸化炭素によって二官能性高分子の一次構造のみならず、発現する機能の制御を実現した初めての例である。

(2) 両親媒性高分子担持金属触媒による超臨界二酸化炭素の水素化反応

ルテニウム触媒を用いる二酸化炭素の水素化反応は超臨界状態で高速に進行し、ギ酸誘導体を与える。その効率は有機溶媒中における結果をはるかに凌ぐが、反応後期に副生する水が反応系内に蓄積すると、疎水性の金属触媒の活性が著しく低下することが既に明らかになっている。本研究では、超臨界二酸化炭素を用いる実用プロセスをめざした基礎研究として、高活性を保持しつつ、回収・再使用可能な高分子担持ルテニウム錯体触媒を開発した。触媒担体として水、有機溶媒双方に高い親和性を示す両親媒性高分子(ポリスチレン・ポリエチレングリコールグラフト共重合体; PS-PEG)を用い、高分子上にルテニウム錯体を固定化した。担持したルテニウム錯体を超臨界二酸化炭素の水素化反応による *N,N*-ジメチルホルムアミド合成に用いると、基質/触媒比 20,000 の条件下、収率は 90%以上に達した。親水性ユニットを持たない同様のポリスチレン(PS)担持錯体に比べて触媒活性が高く、反応後に回収した触媒は同条件下で再使用することが可能であった。これらの結果から、超臨界二酸化炭素の示す高い拡散性は PS-PEG 内においても維持されており、二酸化炭素、水素、アミンなどの極性の異なる反応分子が、高分子相内の触媒種に効率良く供給されていることが裏付けられた。今回合成された高分子錯体は高度に構造制御された分子触媒の機能を保持した「固定化分子触媒」として実用性が高いことを示している。さらにこの PS-PEG 担持触媒を流通系反応に適用するとともに、超臨界流体 NMR 装置に接続し、生成物の連続測定にも成功した。

(3) アルコール類からのカーボネート合成反応の設計

本研究では、アルコールの脱水反応と二酸化炭素固定の二段階プロセスによるカーボネート合成法の開発を計画した。その結果、前者に関し、トリフェニルホスファイト配位子を有するパラジウム錯体が、アリルアルコールの脱水縮合を触媒し、ジアリルエーテルを収率よく与えることを見いだした。アルコールからのエーテル類の合成は通常、酸または塩基性条件下、量論反応により行われることが多く、中性条件下で進行する本触媒系の合成化学的意義は大きい。また、パラジ

ウム・ホスファイト触媒はアリルアルコールと有機ホウ素試薬とのクロスカップリング反応による炭素-炭素結合生成にも有効であり、アリルベンゼンや 1,5-ヘキサジエン誘導体が効率良く得られることを見いだした。本反応も中性条件下で高い触媒活性が得られる。

一方、プロパルギルアルコール類と二酸化炭素の反応による環状カーボネート(ϵ -アルキリデン-1,3-ジオキサラン-2-オン)合成がホスフィン触媒存在下、超臨界二酸化炭素中で効率良く進行した。さらに非ホスフィン系有機分子触媒として含窒素環状カルベンを用いると温和な条件においても同様のカーボネートが得られることを見いだした。

5 自己評価:

本研究では、超臨界二酸化炭素の高効率変換法を系統的に研究し、各種カルボニル化合物の合成に成功した。当初の研究目標は概ね達成したが、唯一、アルコールからの二段階プロセスによるカーボネート合成については、中間化合物のアリルエーテルの変換に有効な触媒の開発には至らなかった。一方、アジリジンから合成されるポリウレタン共重合体が機能性高分子であることを見だし、二酸化炭素固定による機能性材料の創製という研究計画以上の成果をあげることができた。これは、本研究に参加したポスドク研究員(グループメンバー)の功績によるものが大きく、本研究者の専門分野との融合が円滑に進んだ結果と考えている。超臨界二酸化炭素を利用した合成技術が生産効率や環境問題への対応といった側面だけでなく、機能性付与による高付加価値材料の開発につながるよう、今後さらに研究を進めたい。

超臨界流体中の反応は、温度や圧力だけでなく、相挙動の変化等、様々な支配因子によりその様相が大きく変化することから、超臨界状態のメリットを活かした反応設計を行うのは容易ではない。本研究ではNMR分光分析による超臨界二酸化炭素中の化学種の観察が強力な武器となり、適切な触媒系の選択や反応の相挙動を巧みに制御することができた。また、研究成果には収録しきれなかったが、超臨界二酸化炭素に親和性を示す化学種の分子論的解釈に二酸化炭素のNMR化学シフトの利用を提案し、反応の共溶媒選択の際の指標として活用した。このように単に合成化学分野にとどまらず、超臨界流体の化学を多角的に研究することができたと考えている。残念ながら、多くの重要な研究結果を残したにもかかわらず、研究期間内に成果発表に至らない現状を反省し、できるだけ早急に論文執筆を完了させたい。

6 研究総括の見解:

本研究は超臨界二酸化炭素によるカルボニル化反応を目標としているが、反応状態・反応機構を観測する手段として高圧 NMR 装置を開発し使用している点が大きな特色である。反応自体の応用的展開は、時間と資源を投入すればそれなりに増すが、適切な測定手段をもたなければ大きなブレークスルーは難しい。本研究ではポリウレタン共重合体の機能性発現は、大きな成果である。それ以外は大きなブレークスルーにいたる局面は出ていないが、測定手段を重視しながらのユニークな系へのアプローチであり、今後に大いに期待できる。

7 主な論文等:

原著論文

- (1) Amphiphilic Resin-Supported Ruthenium(II) Complexes as Recyclable Catalysts for the Hydrogenation of Supercritical Carbon Dioxide, Y. Kayaki, Y. Shimokawatoko, and T. Ikariya, *Adv. Synth. Catal.* **345**, 175-179 (2003).
- (2) Synthesis of Thermoresponsive Polyurethane from 2-Methylaziridine and Supercritical Carbon Dioxide, O. Ihata, Y. Kayaki, and T. Ikariya, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 717-719 (2004).
- (3) Halide-Free Dehydrative Allylation Using Allylic Alcohols Promoted by a Palladium-Triphenyl Phosphite Catalyst, Y. Kayaki, T. Koda, and T. Ikariya, *J. Org. Chem.*, **69**, 2595-2597 (2004).
- (4) ^{13}C -NMR Spectroscopic Evaluation of the Affinity of Carbonyl Compounds for Carbon Dioxide

under Supercritical Conditions, T. Tsukahara, Y. Kayaki, T. Ikariya, and Y. Ikeda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 3719-3722 (2004).

- (5) A Highly Effective Palladium-Triphenyl Phosphite Catalyst for a Cross Coupling Reaction of Allylic Alcohols with Organoboronic Acids, Y. Kayaki, T. Koda, and T. Ikariya, *Eur. J. Org. Chem.*, 4989-4993 (2004).

他 印刷中2件、投稿中1件

総説・著書・解説記事

- (1) グリーンケミストリーを指向した超臨界流体有機合成法, 榎木啓人、碓屋隆雄、有機合成化学協会誌 **61**、472-483 (2003).
- (2) 1,1-Insertion into Metal-Carbon Bond, Y. Kayaki and A. Yamamoto, "Fundamentals of Molecular Catalysis" eds. by A. Yamamoto and H. Kurosawa, Elsevier, pp. 373-409 (2003). (分担著)
- (3) 超臨界 CO₂ を活用した有機合成反応の新展開, 榎木啓人、碓屋隆雄, 「超臨界流体の最新応用技術 環境保全・高分子加工・各種合成反応」 第1編第1講, エヌ・ティー・エス, pp. 21-43 (2004). (分担著)
- (4) 40 で溶解する機能性高分子 - 超臨界二酸化炭素で合成、カプセル材料に適用も -, 井畑理、榎木啓人、碓屋隆雄、工業材料, **52**[8], 76-79 (2004).
- (5) 超臨界二酸化炭素を活用する二相系触媒反応, 碓屋隆雄、榎木啓人、化学, **59**[8], 68-69 (2004).
- (6) 超臨界流体中における触媒反応, 榎木啓人、碓屋隆雄, 「第5版 実験化学講座 25 触媒化学電気化学」, 丸善, 出版準備中

特許

- (1) 「アリル化合物の製造方法」榎木啓人・碓屋隆雄、特願 2002-255773
- (2) 「ポリウレタン共重合体の製造方法」榎木啓人・井畑理・碓屋隆雄、特願 2003-054457
- (3) 「2-オキサゾリジノン類の製造方法」榎木啓人・碓屋隆雄、特願 2003-054458
- (4) 「5-アルキリデン-2-オキサゾリジノン類の製造方法」榎木啓人・碓屋隆雄、特願 2003-054723
- (5) 「超臨界流体測定用フロー型NMRセルシステム」榎木啓人・碓屋隆雄・櫻井智司・今成司、特願 2003-397666
- (6) 「 -アルキリデン-1,3-ジオキサラン-2-オン類の製造方法」榎木啓人・碓屋隆雄、特願 2004-331083

依頼講演

- (1) 「高温高圧条件下のNMR測定 - 超臨界二酸化炭素中の化学種観測と合成化学への応用」、日本電子ユーザーズミーティング、2001年12月
- (2) 「超臨界二酸化炭素を活用した有機合成反応の新展開」、NTSセミナー・新段階に入った超臨界流体の最新技術、2003年7月
- (3) 「パラジウム・ホスファイト触媒によるアリルアルコールの直接的変換反応」有機合成化学協会関東支部シンポジウム 若手研究者のためのセミナー 2004年10月

学会発表(国際)

- (1) "Synthesis and function of polyurethanes from aziridines with supercritical carbon dioxide", O. Ihata, Y. Kayaki, T. Ikariya, 8th Pacific Polymer Conference (PPC-8), 2003. 11 (Bangkok, Thailand)

学会発表(国内)

- (1) 「Direct Transformations of Allylic Alcohols Catalyzed by Palladium-Phosphite Complexes」
香田啓志、榎木啓人、碓屋隆雄、第 49 回有機金属討論会、神戸大学、2002 年 9 月
- (2) 「Hydrogenation of Supercritical Carbon Dioxide Catalyzed by Ruthenium Complexes
Supported by an Amphiphilic Polymer」下川床祥城、鈴木智之、榎木啓人、碓屋隆雄、第 49
回有機金属討論会、神戸大学、2002 年 9 月
- (3) 「NMR による超臨界 CO₂ 中における UO₂(η^5 -diketonato)₂dmsO 錯体の溶解性と構造に関する
研究」塚原剛彦、榎木啓人、水岡康一郎、碓屋隆雄、池田泰久、第 52 回錯体化学討論会、
東京大学、2002 年 9 月
- (4) 「超臨界二酸化炭素とアジリジンからのポリウレタン合成とその性質」井畑理、榎木啓人、碓
屋隆雄、第 51 回高分子討論会、九州工業大学、2002 年 10 月
- (5) 「超臨界二酸化炭素とアジリジン類との共重合によるポリウレタン合成」井畑理、榎木啓人、
碓屋隆雄、日本化学会第 83 春季年会、早稲田大学、2003 年 3 月
- (6) 「超臨界二酸化炭素とアジリジンの共重合体ポリウレタンの構造、物性」井畑理、榎木啓人、
碓屋隆雄、日本化学会第 83 春季年会、早稲田大学、2003 年 3 月
- (7) 「ルテニウム担持触媒を用いる超臨界二酸化炭素の水素化反応における高分子担体の効
果」下川床祥城、榎木啓人、碓屋隆雄、日本化学会第 83 春季年会、早稲田大学、2003 年 3
月
- (8) 「ヒドロキシメチル基を有するホスフィンが配位したルテニウム錯体の合成とその性質」下川
床祥城、榎木啓人、碓屋隆雄、日本化学会第 83 春季年会、早稲田大学、2003 年 3 月
- (9) 「超臨界二酸化炭素中におけるプロパルギルアミン類からの 2 - オキサゾリジノン合成」山本
真史、榎木啓人、碓屋隆雄、日本化学会第 83 春季年会、早稲田大学、2003 年 3 月
- (10) 「パラジウム触媒によるアミノメチルアレンと二酸化炭素からの 2 - オキサゾリドン合成」森尚
子、榎木啓人、碓屋隆雄、日本化学会第 83 春季年会、早稲田大学、2003 年 3 月
- (11) 「アリルホスファイト類の酸化的付加反応による η^5 -アリルパラジウム錯体の合成とその性
質」香田啓志、榎木啓人、碓屋隆雄、日本化学会第 83 春季年会、早稲田大学、2003 年 3 月
- (12) 「超臨界二酸化炭素とアジリジンからのポリウレタン共重合体の物性と機能」井畑理、榎木啓
人、碓屋隆雄、第 52 回高分子学会年次年会、名古屋国際会議場、2003 年 5 月
- (13) 「両親媒性高分子担持ルテニウム触媒による超臨界二酸化炭素の水素化反応」碓屋隆雄、
榎木啓人、日本学術振興会創造機能化学第 116 委員会、学士会館、2003 年 6 月
- (14) 「ヒドロキシメチルホスフィン - ルテニウム錯体の合成とその性質」下川床祥城、榎木啓人、碓
屋隆雄、第 53 回錯体化学討論会、山形大学、2003 年 9 月

- (15) 「超臨界二酸化炭素を用いる小員環アミンとの共重合によるポリウレタン合成とその物性」井畑理、榎木啓人、碓屋隆雄、第 52 回高分子討論会、山口大学、2003 年 9 月
- (16) 「超臨界二酸化炭素を用いる小員環アミンからのポリウレタン合成とその物性」碓屋隆雄、井畑理、榎木啓人、日本学術振興会創造機能化学第 116 委員会、学士会館、2004 年 1 月
- (17) 「超臨界二酸化炭素を用いる小員環アミンとの共重合による機能性ポリウレタン合成」井畑理、榎木啓人、碓屋隆雄、第 4 回グリーンサステイナブルケミストリー (GSC) シンポジウム、学術総合センター—橋記念講堂、2004 年 3 月
- (18) 「超臨界二酸化炭素とアジリジンの共重合体ポリウレタンの物性、構造」井畑理、榎木啓人、碓屋隆雄、日本化学会第 84 春季年会、関西学院大学、2004 年 3 月
- (19) 「高密度二酸化炭素中におけるプロパルギルアルコール類からの環状カーボネート合成」山本真史、榎木啓人、碓屋隆雄、日本化学会第 84 春季年会、関西学院大学、2004 年 3 月
- (20) 「超臨界二酸化炭素から得られる脂肪族ポリウレタン共重合体の二重刺激応答挙動」井畑理、榎木啓人、碓屋隆雄、第 53 回高分子学会年次年会、神戸国際会議場、2004 年 5 月
- (21) 「超臨界二酸化炭素と置換アジリジン類との共重合によるポリウレタン合成」井畑理、榎木啓人、碓屋隆雄、第 53 回高分子学会年次年会、神戸国際会議場、2004 年 5 月
- (22) 「両親媒性高分子担持ルテニウム触媒による超臨界二酸化炭素の水素化反応」榎木啓人、下川床祥城、碓屋隆雄、第 53 回高分子討論会、北海道大学、2004 年 9 月
- (23) 「超臨界二酸化炭素を用いるプロパルギルアルコール類からの環状カーボネート合成」山本真史、榎木啓人、碓屋隆雄、第 86 回有機合成シンポジウム、早稲田大学、2004 年 11 月
- (24) 「超臨界二酸化炭素中の β -ジケトナート錯体の配位子交換反応および分子間相互作用に関する研究」加知良浩、塚原剛彦、榎木啓人、碓屋隆雄、池田泰久、第 86 回溶液化学シンポジウム、東京電機大学、2004 年 11 月
- (25) 「含窒素ヘテロ環状カルベンを触媒に用いる二酸化炭素とプロパルギルアルコール類からの環状カーボネート合成」山本真史、榎木啓人、碓屋隆雄、日本化学会第 85 春季年会、神奈川大学、2005 年 3 月
- (26) 「Raman 分光法を用いた超臨界二酸化炭素と溶質との分子間相互作用に関する研究」加知良浩、塚原剛彦、榎木啓人、碓屋隆雄、池田泰久、日本化学会第 85 春季年会、神奈川大学、2005 年 3 月

研究課題別評価

1 研究課題名: 微生物によるリン酸ポリマー蓄積機構の解明と利用

2 研究者氏名: 黒田章夫

グループメンバー: 李 宣沃(研究期間 平成 14 年 4 月 ~ 平成 16 年 11 月)

3 研究の狙い:

リンは食料生産に必須な資源であるが、数十年で枯渇すると言われている。持続的社會形成のため、世界的規模でリンをリサイクルしたり、効率よく使う技術の開発が重要である。微生物はリン酸のポリマーであるポリリン酸を蓄積する能力がある。微生物に如何に多くのポリリン酸を蓄積させるかが、排水からリンを除去して回収するポイントである。本さきがけ研究では貴重リン資源の有効利用のために、微生物のポリリン酸蓄積機構を分子レベルで解明する、変異によりポリリン酸蓄積微生物を育種する技術を開発する、ポリリン酸を生化学的に利用する技術を開発する。

4 研究成果:

微生物のポリリン酸蓄積機構の解明

本研究者は、大腸菌のポリリン酸蓄積機構を解明し、微生物のポリリン酸蓄積能力の向上を行った。幸運にも大腸菌のポリリン酸の含量が 1,000 倍も上昇した変異株(遺伝子が変化した大腸菌)を取得することに成功した。その遺伝子を解析した結果、phoU 遺伝子の 86 番目の G が A に変化しているだけであることがわかった。驚くべきことに一つの遺伝子が変化するだけで、野生株の 1,000 倍ものポリリン酸が蓄積するのである。どのリン酸制御遺伝子がポリリン酸を常に蓄積させるために重要であるかを調べた結果、phoU 遺伝子の一塩基の変異によって発現するリン酸輸送タンパク質 PstSCAB が重要であることがわかった。また同じリン酸輸送タンパク質でも PitA に関してはポリリン酸を減少させる方向に働くことがわかった。これは PitA が細胞内へのリン酸の輸送だけでなく、細胞内のリン酸濃度が高くなりすぎた際には細胞の外へリン酸を排出することが原因であった。

ポリリン酸蓄積微生物の育種 変異によってポリリン酸を蓄積させる画期的技術

phoU 遺伝子の中の一つの塩基が変化するだけで、細胞内のポリリン酸含量が 1,000 倍も上昇することを利用してポリリン酸蓄積微生物の開発を行った。phoU 遺伝子はほとんどの微生物で保存されていることから、種々の微生物において極めて簡単にポリリン酸蓄積変異株を作り出すことができた。その中で、活性汚泥微生物から増殖の早い *Pseudomonas putida* を選びだし、ポリリン酸を蓄積するように改良した。ポリリン酸を蓄積する改良型 *P. putida* は排水からリン酸を効率よく除去した。また、驚くべきことに菌体内のポリリン酸含量が全菌体成分の約 30% に及ぶことがわかった。このポリリン酸蓄積 *P. putida* を肥料として使った場合、黒ボク土などのリン酸を固定しやすい土壌においてもリン肥料として有効であることがわかった。

ポリリン酸を生化学的に利用する技術

微生物の一部には、ポリリン酸を ATP の代わりにリン酸化の基質にする酵素を持つ。本研究者は *Microlunatus phosphovorus* という細菌からポリリン酸のみをリン酸供与体として利用するグルコキナーゼを発見した。ポリリン酸グルコキナーゼはグルコースをリン酸化するために利用できる。このポリリン酸グルコキナーゼの一次構造を決定し、ATP グルコキナーゼと比べてみると、活性中心付近に位置すると考えられる領域はよく保存されていた。ATP グルコキナーゼはポリリン酸グルコキナーゼから進化したのではないかと考えられた。

ATP は、全ての動物、植物、微生物などの生命体に存在する物質である。ポリリン酸のエネルギーを使って ATP を作り出すことも可能である。本研究者はそのことを利用し、超微量の ATP を増幅させる反応を考案していた。さきがけ研究では ATP を増幅させる酵素を人工的に開発し、この技術をほぼ完成させるに至った。これにより生物発光による ATP の検出感度を約 10,000 倍上昇させ、一匹の大腸菌でも検出することに成功した。

5 自己評価:

来る資源枯渇時代において、希薄な資源を濃縮する微生物を開発して利用する技術は世界的に益々重要になる。本研究は微生物がどのようにしてポリリン酸を蓄積するかについて調べ、その制御機構を改変することによってポリリン酸蓄積能力を飛躍的に向上させた。微生物はポリリン酸を常に作るわけではなく、phoU という遺伝子でポリリン酸の作りすぎが抑制されていることが分かった。これらのメカニズムは他の環境で生育する微生物でも共通であり、phoU を変異させることによって多くの微生物にポリリン酸を蓄積させることができた。微生物を変異によって改良してポリリン酸を蓄積させる技術は、我々のオリジナルな技術で、世界で類を見ない。日本発の貴重リン資源リサイクル技術の開発に前進したと考えている。今後さらに改良してリン回収用のスーパー微生物の開発に繋げていきたいと考えている。また、3 年間では及ばなかったが、改良した微生物の安全性試験という問題に今後着手していく必要があると考えている。またポリリン酸の利用について検討した結果、ポリリン酸を蓄積した微生物が直接リン肥料として利用できることを明らかにできた他、ポリリン酸自体が生化学反応に使えることが分かった。特に超微量 ATP 検出技術は医療環境分野で微生物検査に応用することが期待されており、自身ではこの開発に対しても満足している。

6 研究総括の見解:

大腸菌のポリリン酸蓄積機構を解明し、通常の 1000 倍の能力を持つものを見出し、遺伝子解析により本質を明らかにした。その成果は非常に大きい。得られた情報をもとに微生物によるポリリン酸蓄積および制御技術を発展させており、有望な展開となっている。リン資源の循環の点で資源保護、汚染防止に極めて有効であろう。

また予期せざる方向としてポリリン酸の生化学反応を見出し、微量 ATP 検出法を実現している点は応用の広さから見て重要な成果である。大腸菌一匹の検出も可能にするなど有望な技術である。

今後現実の社会で実用化するために安全面を含めて大胆かつ慎重に研究を展開していくことを期待したい。

7 主な論文等:

1. K. Nomura, J. Kato, N. Takiguchi, H. Ohtake, A. Kuroda, Effects of inorganic polyphosphate on the proteolytic and DNA-binding activities of Lon in *Escherichia coli*, *J. Biol. Chem.*, 279, 34406-34410 (2004).
2. T. Satoh, J. Kato, N. Takiguchi, H. Ohtake, A. Kuroda, ATP amplification for ultrasensitive bioluminescence assay: detection of a single bacterial cell, *Biosci. Biotech. Biochem.*, 68, 1216-1220 (2004).
3. 黒田章夫: 微生物のポリリン酸研究の新展開、*日本農芸化学会誌*, 78, 738-743 (2004).
4. 野村和孝、大竹久夫、黒田章夫: Lon によるリボソーム蛋白質のリサイクリングシステム、*蛋白質核酸酵素*, 49, 1069-1070 (2004).
5. A. Kuroda, H. Ohtake, Applications of polyphosphate and other biopolymers in wastewater treatment, *Biopolymers (Wiley-VCH)*, A. Steinbuechel [ed.], 10, 139-157 (2003).
6. S. Tanaka, S.-O. Lee, K. Hamaoka, J. Kato, N. Takiguchi, K. Nakamura, H. Ohtake, A. Kuroda,

- Strictly polyphosphate-dependent glucokinase in a polyphosphate-accumulating bacterium *Microlunatus phosphovorus*, *J. Bacteriol.* 185, 5654-5656 (2003).
7. T. Morohoshi, T. Yamashita, J. Kato, T. Ikeda, N. Takiguchi, H. Ohtake, A. Kuroda, A method for screening polyphosphate-accumulating mutants which remove phosphate efficiently from synthetic wastewater, *J. Biosci. Bioeng.* 95, 637-640 (2003).
 8. 黒田章夫: 微生物におけるポリリン酸代謝制御機構の解明と利用、*生物工学会誌*、81, 104-111 (2003).
 9. T. Morohoshi, T. Maruo, Y. Shirai, J. Kato, T. Ikeda, N. Takiguchi, H. Ohtake, A. Kuroda, Accumulation of inorganic polyphosphate in *phoU* mutants of *Escherichia coli* and *Synechocystis sp.*, *Appl. Environ. Microbiol.*, 68, 4107-4110 (2002).
 10. 黒田章夫、加藤純一、池田宰、滝口昇、大竹久夫: 微生物が作る長鎖リン酸ポリマーの特性と利用、*日本農芸化学会誌*、76, 727-729 (2002).
 11. A. Kuroda, N. Takiguchi, T. Gotanda, K. Nomura, J. Kato, T. Ikeda, H. Ohtake, A simple method to release polyphosphate from activated sludge for phosphorus reuse and recycling, *Biotech. Bioeng.*, 78, 333-338 (2002).
 12. 黒田章夫、大竹久夫: 微生物によるリン酸ポリマー蓄積機構の解明と利用、*ケミカルエンジニアリング*、47, 517-522 (2002).

学会発表

国際会議招待講演

1. Inorganic polyphosphate in bacteria: some basic and applied aspects, Annual meeting of Korea Society for Biotechnology and Bioengineering, Oct. 11, 2002, Cheongju (Korea).

招待を受けて行った外国でのセミナー

2. Science and technology of inorganic polyphosphate, Aug. 20, 2003, Stanford University (USA).
3. Inorganic polyphosphate in bacteria: some basic and applied aspects, Aug. 19, 2002, Genencour international (USA).
4. Interaction of inorganic polyphosphate with Lon protease to stimulate essential ribosomal protein degradation, Aug. 15, 2002, Stanford University (USA).

その他の国際会議での口頭発表

5. Interaction of inorganic polyphosphate with Lon protease to stimulate essential ribosomal protein degradation, Xth international congress of bacteriology and applied microbiology, Jul. 29, 2002, Paris (France).

国内の招待講演

6. 「微生物ポリリン酸研究の新展開」、日本農芸化学会、平成 16 年 3 月
7. 「環境バイオテクノロジー」、第 3 回中国技術振興センター・ニューバイオ技術交流会、平成 15 年 11 月
8. 「リン酸バイオポリマーの生化学と応用」、高分子学会 バイオ・高分子研究会、平成 15 年 9 月
9. 「環境とバイオ」、バイオ講習会(山口大学、バイオインダストリー協会、中国技術振興センター)、平成 15 年 8 月
10. 「ポリリン酸の基礎と応用」、酒類総合研究所、平成 14 年 12 月
11. 「無機ポリリン酸による Lon プロテアーゼの活性調節」、日本分子生物学会、平成 14 年 12 月
12. 「超微量の生命体の検出を目的とした連鎖的 ATP 増幅反応」、日本応用酵素協会、平成 14 年 11 月
13. 「微生物におけるポリリン酸代謝制御機構の解明と利用」、日本生物工学会、平成 14 年 10 月

14. 「微生物が作る長鎖リン酸ポリマーの特性と利用」、日本農芸化学会、平成 14 年 4 月
その他の国内会議での口頭発表 10 件

出願特許

(国内)

1. ポリリン酸高蓄積細菌の改良およびその利用、出願人：広島大学、発明者：黒田章夫、大竹久夫、特願 2004-216463.
2. 改良された ATP の増幅方法およびその利用、出願人：科学技術振興事業団、発明者：黒田章夫、特願 2003-202992
3. ポリリン酸を蓄積する変異種の取得方法、及び取得した変異種の利用、出願人：科学技術振興事業団、発明者：黒田章夫、大竹久夫、特願 2002-111281.
4. ATP 依存性酵素をポリリン酸依存性酵素に変換する変換方法、出願人：科学技術振興事業団、発明者：黒田章夫、大竹久夫、特願 2002-56634.

(外国)

5. 改良された ATP の増幅方法およびその利用、出願人：科学技術振興機構、発明者：黒田章夫、PCT/JP2004/011186

受賞

1. 2005 年 3 月、「ATP amplification for ultrasensitive bioluminescence assay: detection of a single bacterial cell, Biosci. Biotech. Biochem」B B B 論文賞
2. 2004 年 3 月、「微生物のポリリン酸研究の新展開」日本農芸化学会奨励賞
3. 2002 年 10 月、「微生物におけるポリリン酸代謝制御機構の解明」日本生物工学会斉藤賞

研究課題別評価

1 研究課題名:非水系でのナノ集合体と生体分子の融合による機能変換と制御

2 研究者氏名:後藤雅宏

グループメンバー:一瀬博文 (研究期間 平成 14 年 4 月~平成 16 年 3 月)

河嶋優美 (研究期間 平成 15 年 4 月~平成 16 年 3 月)

3 研究の狙い:

生体分子のほとんどは、水中で効率よく機能するように作られている。本研究では、このような生体分子に、非水媒体という新たな機能発現の場を与えることがねらいである。非水媒体中でナノ集合体を作り出す特異環境は、バルク水のそれと大きく異なるため、取り込まれた酵素やタンパク質、DNA といった生体分子が、制限されたナノ空間で特異な挙動を示すことを期待し研究を遂行した。

4 研究成果:

(1)ナノ集合体を利用した酵素の新機能発現

本研究では、種々の酵素をナノ分子集合体逆ミセル中に包括し、有機媒体中における生体触媒の利用へ向けた一連の研究を展開した。

ペルオキシダーゼやラッカーゼなどの酸化酵素は、種々の芳香族性環境汚染物質を酸化的に分解し、バイオレメディエーションへの利用が期待される。本研究では、ペルオキシダーゼが逆ミセル中で機能発現しうること、また、界面活性剤により被覆されたペルオキシダーゼが有機溶媒中で活性を示すことを明らかとした。

一方、ラッカーゼはペルオキシダーゼと同様に種々の化学物質の一電子酸化反応を触媒する。過酸化水素に依存的なペルオキシダーゼ反応とは異なり、ラッカーゼは分子状酸素を利用して酸化反応を触媒する点で特徴的である。また、耐熱性に優れたラッカーゼも自然界に見いだされており、酵素の安定性やコストの面からペルオキシダーゼよりも工業的利用価値が高い酵素である。本研究では、耐熱性に優れた担子菌ラッカーゼに着目して詳細な検討を行い、有機媒体中のビスフェノール分解システムの構築に成功した。

(2)ナノ集合体による変性タンパク質の再生技術

バイオテクノロジー技術の発展により、外来の遺伝子を別種の発現媒体(宿主)へ組換えることにより、目的タンパク質の発現を簡便に行うことが可能となったが、この異種タンパク質発現系においてしばしば問題とされるのが、不溶でかつ不活性なタンパク質凝集体、インクルージョンボディ(封入体)の蓄積である。

本研究では、ナノ集合体の逆ミセルが、この不活性な変性タンパク質の再生に有効であることを見いだした。逆ミセルはその大きさより、内水相にタンパク質を1分子しか可溶化することができない。つまり逆ミセルは、逆ミセル内部に変性タンパク質を個々隔離することができる。このことによって、活性回復時におけるタンパク質同士の相互作用を大幅に軽減させることに成功した。つまり、逆ミセルの閉ざされたナノ空間がタンパク質の自己再生能力を有効に引き出し、変性タンパク質の効率の良いリフォールディング場として機能することを見いだした。

(3)逆ミセルのナノ空間を利用した遺伝子診断法の開発

逆ミセルのナノ空間に取り込まれたDNAは、水中とは大きく異なるハイブリダイゼーション挙動をとることが明らかとなった。アニオン性の界面活性剤 AOT を用いて形成した逆ミセル中に、種々の遺伝子サンプル(20mer 程度)を取り込ませ、ハイブリダイゼーションを行った。その結果、変異(ミスマッチ部位)を有する遺伝子サンプルのハイブリダイゼーションが、逆ミセル中で大きく抑制さ

れることが示された。この性質を利用すると遺伝子サンプルのハイブリダイゼーション速度を測定することによって、遺伝子の変異の有無を検出することができる。

変異が、最末端にカ所見られる場合でも、ハイブリダイゼーションの速度は大きく抑制され(68%)、中心付近に変異がある場合、そのハイブリダイゼーション速度は、正常遺伝子のそれに比べて10分の1以下に低下した。これより、遺伝子の配列に変異がある場合、逆ミセルのナノ空間で起こる二重らせんの形成が著しく抑制されることが明らかとなった。

塩基の配列にも依るが、水相中で極めて低濃度(1 μ M以下)のDNAに対しては、二重らせんの形成が起こりにくい。しかしながら、逆ミセル中では、通常、水相の割合が1・2%であるため、DNAは、50・100倍程度に内殻水相に濃縮される。また、逆ミセルのナノ空間に遺伝子を取り込みそれぞれを隔離することによって、その二重らせん形成の速度を制御することが可能となる。実際に、ハイブリダイゼーションの速度は、温度、界面活性剤濃度、塩の種類とその濃度に大きく依存し、遺伝子変異の存在をナノ集合体中でのハイブリダイゼーション挙動を通して検出することに成功した。

5 自己評価:

酵素は高選択的・高効率な物質変換を常温・常圧条件下において可能とする生体触媒である。近時、遺伝子工学技術の発展により機能改変酵素の創出も可能となり、多岐にわたる分野で生体触媒の高度利用を目指した研究が展開されている。しかしながら、難水溶性物質の変換反応には非水溶媒(特に有機溶媒)を用いる必要がある。酵素反応を非水系に展開し、生体触媒を脂溶性・難水溶性物質の変換反応に利用する技術の開発は、今日の化学工業分野において最も重要な課題の一つである。本研究では、非水溶媒中に種々の酵素を可溶化し機能発現する手法を確立することができた。これによってこれまで非水溶媒中で使用できなかった様々な酵素の非水系での利用が可能となった。今後は、工業的に有用な反応あるいは環境汚染物質の分解への応用を目指したケーススタディが望まれる。

界面活性剤で形成させたナノ集合体を利用し、酵素やタンパク質、DNAといった生体分子を非水系の溶媒に可溶化すると、水中と大きく異なる様々な興味深い現象が観察された。本研究では、ナノ集合体を用いることによって、非水溶媒における複合酵素系の電荷リレー反応を世界ではじめて達成できた(J. Biosci. Bioeng 誌の表紙を飾る予定 2005年4月)。本研究を始める前は、単一の酵素反応のみが取り上げられていた。しかしながら本研究の大きな成果として、複数の酵素のリレー反応が非水溶媒中で起きることを明らかにした。今後の課題は、酵素の長期間における安定性であると考えられる。

また、ナノ集合体の閉ざされた空間がタンパク質の自己再生を促進することを明らかにした。現在は、本手法の一般性を検討中である。つまり、いかなるタンパク質の再生に有効であるかを明らかにする必要がある。

さらに、ナノ集合体中におけるDNAの特異現象を利用した遺伝子診断法を開発することに成功した。本手法は、遺伝子解析に必要な安価に短時間という特徴を有しており、現在、九大医学部(検査部)においてB型肝炎に関する検査を目的とした実用化が検討されている。

本研究では、全く専門の異なる農学出身のポスドクを雇用した。工学部の研究者では持ち得ない遺伝子操作に卓越した技術を有していたため非常に大きな研究の発展が見られた。まさに、異分野の研究者との交流の大切さを実感したプロジェクトでもあった。

6 研究総括の見解:

本研究は、ナノ集合体を用いて非水媒体中における生体分子の新しい機能変換・制御法が望めるということで採択された。これまで通常水の中で機能すると考えられてきた酵素やタンパク質といった生体分子に非水媒体という新たな機能発現の場を提供できたという意味で大きく評価できる。

研究開始時は、研究テーマの絞り込みが必要と感じられたが、研究の進展とともに研究の方向性が明確になり(1)非水系の酵素反応の確立、(2)変性タンパク質の再生技術(3)遺伝子診断への展開と集約された。程度の差こそあれ、それぞれそれなりの成果が得られている。今後の課題は、生体分子の機能をいかに人為的に制御できるかにあると思われる。これまで、生体分子は水相中で機能するものと考えられてきたが、ナノ集合体の孤立ナノ空間を利用することによって、非水媒体中における生体分子の新たな応用展開が期待される。なお、応用展開では研究の方向を集中し、手法・手段には必ずしもとらわれずに進める必要があり、その面での経験を得ることを望む。

7 主な論文等：

論文

1. Catalytic oxidation of o-phenylenediamine by cytochrome c encapsulated in reversed micelles *J. Mol. Catal. B: Enzymatic*, 11, 955-959 (2001), T. Ono, K. Kawakami, M. Goto, S. Furusaki
2. Preparation and Catalytic Performance of Surfactant-Manganese Peroxidase-MnII Ternary Complex in Organic Media, *Enzyme and Microbial Technology*, 28, 329-332 (2001) S. Okazaki, M. Goto, S. Furusaki, H. Wariishi, H. Tanaka
3. Catalytic Performance of Lignine Peroxidase Alip-P3 in reversed Micelles *Biochemical Engineering J.*, Vol.8, No. 2, 129-134 (2001) J. Michizoe, S. Okazaki, M. Goto, S. Furusaki
4. Catalytic Activity of Laccase Hosted in Reversed Micelles *J. Bioscience and Bioeng.*, Vol.92, No.1, 67-71 (2001), J. Michizoe, M. Goto, S. Furusaki
5. Complex Formation of Cytochrome c with a Calixarene Carboxylic Acid Derivative: A Novel Solubilization Method for Biomolecules in Organic Media *Biomacromolecules*, Vol. 3, No. 3, 438-444 (2002), T. Oshima, M. Goto, S. Furusaki
6. Remarkably Enhanced Inhibitory Effects of Three-Component Hybrid Liposomes Including Sugar Surfactants on the Growth of Lung Carcinoma Cells *Chem. Pharm. Bull.*, 50(4), 563-565 (2002) R. Ueoka, Y. Matsumoto, S. Hirose, K. Goto, M. Goto, S. Furusaki
7. Enantioselective Polymer Prepared by Surface Imprinting Techniques *Anal. Chimica Acta*, Vol. 469, No.2, 173-181 (2002), K. Araki, M. Goto, S. Furusaki
8. Polyethylene Glycol-Lipase Complex That is Catalytically Active for Alcoholysis Reactions in Ionic Liquids *Biotechnology Letters*, 24, 1341-1345 (2002), T. Maruyama, S. Nagasawa, M. Goto
9. A Molecularly Imprinted Polymer that shows Enzymatic Activity *Biochem. Eng. J.* 14, 85-91 (2003), T. Eiichi, K. Uezu, M. Goto, S. Furusaki
10. Oxidation of Bisphenol A Catalysed by Laccase in Reversed Micelles in Organic Media *Enzy. Microb. Technol.*, 31, 227-232(2002) S. Okazaki, J. Michizoe, M. Goto, S. Furusaki, H. Wariishi, H. Tanaka
11. Enzymatic Synthesis of Sugar Amino Acid Esters in Organic Solvents *J. Biosci. Bioeng.*, Vol. 94, No. 4, 357-361(2002), T. Maruyama, S. Nagasawa, M. Goto
12. DNA Hybridization in Reverse Micelles and its Application to Mutation Detection *Analyst* 128(2), 161 - 165(2003), Lian-Chun Park, T. Maruyama, M. Goto
13. Hypotlycemic effect of surfactant-coated insulin solubilized in a novel (S/O/W) emulsion *Int. Pharm. Chem.* Vol. 252, 271-274 (2003), E. Toorisaka, N. Kamiya, H. Ono, M. Goto
14. Control of water content by reverse micellar solutions for peroxidase catalysis in a water-immiscible organic solvent *J. Biosci. Bioeng.*, Vol. 95, No. 4, 425-427(2003), J. Michizoe, T. Maruyama, M. Goto

15. Use of ionic liquids in a lipase-facilitated supported liquid membrane. *Biotechnol. Lett.* 25, 805-808, (2003), E. Miyako, T. Maruyama, N. Kamiya, M. Goto
16. Discriminate surface molecular recognition sites on a microporous substrate: A new approach *Macromolecules*, 36 (12): 4472-4477 (2003), Han MN, Kane R, Goto M, Belfort G
17. Protein Refolding in Nanostructured Reversed Micelles Including a Molecular Chaperone *J. Biosci. Bioeng.*, Vol. 96, No. 3, 275-278(2003), M. Sakono, H. Ichinose, M. Goto
18. Liquid membrane transport of amino acids by a calyx[6]arene carboxylic acid derivative *J. Membrane Sci.*, Vol. 217, 87-97(2003), T. Oshima, K. Inoue, S. Furusaki, M. Goto
19. Simple detection of point mutations in DNA oligonucleotides using SYBR GreenI *Biotechnol. Lett.* 25, 1637-1641 (2003), T. Maruyama, T. Takata, N. Kamiya, M. Goto
20. Can lipases hydrolyze peptide bond ? *Enz. Microb. Technol.*, Vol. 32, 655-657(2003), T. Maruyama, M. Nakajima, M. Seki, M. Goto
21. Transport of Organic Acids through a Supported Liquid Membrane Driven by Lipase-Catalyzed Reactions *J. Biosci. Bioeng.*, 96(4), 370-374 (2003), E. Miyako, T. Mayuyama, N. Kamiya, M. Goto
22. Enzymatic degradation of p-chlorophenol in a two-phase flow microchannel system. *Lab. on a Chip*, 3, 315-319 (2003), T. Maruyama, J. Uchida, T. Ohkawa, M. Goto
23. Enantioselective transport of (S)-ibuprofen through a lipase-facilitated supported liquid membrane based on ionic liquids. *Chem. Commun.*, 2926-2927(2003) E. Miyako, T. Maruyama, N. Kamiya, M. Goto
24. Activation of manganese peroxidase in an organic medium using a mediator. *Biochem Eng J*, Vol. 19 (1), 43-46(2004), J. Michizoe, T. Maruyama, N. Kamiya, M. Goto,
25. DNA hybridization in nanostructural molecular assemblies enables detection of gene mutations without a fluorescent probe. *Biomacromolecules*, 5, 49-53 (2004). T. Maruyama, L.C. Park, T. Shinohara, M. Goto,
26. Poly(ethylene glycol)-lipase complexes catalytically-active in fluoruous solvents. *Org. Biomol. Chem.* 2, 524-527 (2004). T. Maruyama, T. Kotani, N. Kamiya, M. Goto,
27. First application of calixarenes as extractants in room-temperature ionic liquids. *Chemistry Lett.* Vol.33, No. 3, 320-321(2004), K. Shimojo, M. Goto,
28. Dominant factors affecting extraction behavior of amino compounds by a calyx[6]arene carboxylic acid derivative , *Anal. Chim. Act.*, 509, 137-144(2004) T. Oshima, K. Inoue, K. Uezu, M. Goto
29. Refolding of denatured carbonic anhydrase B by reversed micelles formulated with nonionic surfactant. *Biochem. Eng. J.*, 19, 217-220 (2004), M. Sakono, N. Kamiya, M. Goto
30. Poly(ethylene glycol)-lipase complex highly active and enantioselective in ionic liquids. *Org. Biomol. Chem.*, 2(8), 1239-1244 (2004). T. Maruyama, T. Kotani, N. Kamiya, M. Goto
31. Electron-transfer reactions and function of Cytochrome P450cam monooxygenase system in reverse micelles. *Langmuir* 20, 5564-5568 (2004) H. Ichinose, J. Michizoe, T. Maruyama, N. Kamiya and M. Goto
32. Factors affecting the oxidative activity of laccase towards biphenyl derivatives in homogeneous aqueous-nonaqueous systems. *J. Biosci. Bioeng.*, Vol. 98, No. 1., 14-19 (2004) J. Tominaga, J. Michizoe, N. Kamiya, H. Ichinose, T. Maruyama, M. Goto
33. Liquid membrane operations in a microfluidic device for selective separation of metal ions. *Anal. Chem.* 76, 4495-4500 (2004). T. Maruyama, H. Matsushita, J. Uchida, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto
34. Solvent extraction and stripping of silver ions in room-temperature ionic liquids. *Anal. Chem.*

- 76, 5039-5044 (2004), K. Shimojo, M. Goto
35. Calix[6]arene acetic acid extraction behavior and specificity with respect to nucleobases. *Anal. Chim. Acta.*, 521, 163-171 (2004), K. Shimojo, T. Oshima, M. Goto
 36. Highly enantioselective separation using a supported liquid membrane encapsulating surfactant-enzyme complex. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 8622-8623 (2004) E. Miyako, T. Maruyama, N. Kamiya, M. Goto
 37. Intermittent partition walls promote solvent extraction of metal ions in a microfluidic device. *Analyst* 129, 1008-1013 (2004) T. Maruyama, T. Kaji, H. Matsushita, N. Kamiya, K. Kusakabe, M. Goto
 38. Activation of lignin peroxidase in organic media by reversed micelles. *Biotechnol. Bioeng.*, 88, 495-501 (2004), M. Kimura, J. Michizoe, S. Okazaki, M. Goto
 39. Direct refolding of inclusion bodies using reversed micelles. *Biotechnol. Prog.*, 20, (2004), M. Sakono, T. Maruyama, N. Kamiya, M. Goto
 40. Lanthanoid element recognition on surface-imprinted polymers containing dioleoylphosphoric acid as a functional host. *Anal. Sci.*, 20, 1593-1597 (2004) K. Uezu, T. Kuwabara, M. Yoshida, M. Goto
 41. Mutation detection in the drug-resistant hepatitis B virus polymerase gene using nanostructured reverse micelles. *Anal. Sci.*, 20, 1609-1611(2004) L.C. Park, T. Maruyama, N. Kamiya, M. Goto
 42. A supported liquid membrane encapsulating a surfactant-lipase complex for selective separation of organic acids. *Chem Eur J* 11, 1163-1170 (2005) E. Miyako, T. Maruyama, N. Kamiya, M. Goto,
 43. Functionalization of the cytochrome P450cam monooxygenase system in the cell-like aqueous compartments of water-in-oil Emulsions. *J Biosci Bioeng* 99, 12-17 (2005) J. Michizoe, H. Ichinose, N. Kamiya, T. Maruyama, M. Goto
 44. Transglutaminase-mediated protein immobilization to casein nanolayers created on a plastic surface. *Biomacromolecules* 6, 35-38 (2005) N. Kamiya, S. Doi, J. Tominaga, H. Ichinose, M. Goto
 45. Metal ion-selective membrane prepared by surface molecular imprinting. *J Chromatogr B* 818, 141-145 (2005) K. Araki, T. Maruyama, N. Kamiya, M. Goto
 46. Detection of point mutations in the HBV polymerase gene using a fluorescence intercalator in reverse micelles, *Biotechnol Prog* in press. T. Maruyama, T. Takata, H. Ichinose, N. Kamiya, N. Hamasaki, M. Goto
- その他 29件(内国内9件)

学会発表

国際学会36件(内招待講演7件)、国内学会104件(内招待講演12件)

受賞

2004年 9月 日本生物工学会 論文賞

「Protein Refolding in Nanostructured Reversed Micelles Including a Molecular Chaperone」

2005年 3月 化学工学会 研究賞「界面活性剤よりなる分子集合体の生物工学的応用展開」

研究課題別評価

1 研究課題名:無公害な電気・力 光変換素子の開発

2 研究者氏名:徐 超男

グループメンバー : 山田浩志 (研究期間 平成 14 年 1 月 ~ 平成 16 年 9 月)
草場 一 (研究期間 平成 14 年 4 月 ~ 平成 15 年 3 月)
王 旭升 (研究期間 平成 15 年 3 月 ~ 平成 17 年 3 月)

3 研究の狙い:

本研究の狙いは、無公害の元素のみからなる酸化物セラミックスを用いて、高効率の電気・力・光の多元変換素子を開発することである。これまでのセンサーやアクチュエーター類には鉛系物質が多用されてきたが、代替する無公害高性能変換素子の開発は、環境保全の観点からはもちろんのこと、情報、バイオ、エネルギーなど幅広い分野において欠かせない基盤技術である。我々は、結晶構造制御されたアルミン酸塩が斬新な力 光への変換機能(応力発光)をはじめ、電気・力・光間の多元変換機能を有することを発見し、その機構解明と更なる高効率化を目指している。本研究は、(1)新規なエネルギー変換機構の解明、(2)高効率応力発光微粒子の製造プロセスの開発、(3)斬新で高効率な電気・力・光変換素子の開発の 3 点を追求したものである。

4 研究成果:

1) 新規な変換機構の解明

これまで精力的な材料探索が行なわれてきたにもかかわらず、微小力学的なエネルギーにより強い応力発光を示す材料の数は非常に限られている。実用化に向けてさらなる高効率化や多色化を実現するためには、これまで開発した材料の構造的特長を明らかにし材料設計にフィードバックすることが重要である。まず発見した新規な応力発光材料、アルミン酸ストロンチウム結晶構造について、世界一の性能を誇る放射光施設 SPring-8 を使って詳細に調べて検討した結果、新たな材料開発への設計指針を得ることができた。

結晶構造が制御された $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ はこれまで開発された応力発光材料の中で最も輝度が高い。その結晶構造の特徴として、 AlO_4 四面体が頂点酸素をお互いに共有し 3 次元的に連結することで大きな空間を有するフレームワーク構造をとり、 Sr^{2+} や Eu^{2+} はこの隙間に電荷補償のため挿入されている。このフレームワーク構造はフレキシブルな構造特性をもつため、挿入されるカチオンのイオン半径の違いによりその構造を歪ませて自由に結晶構造を変えることが可能である。例えば同じ 2 価のカチオンでもそのイオン半径を $\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ と大きくしていくと、結晶構造は $P2_1/c$ $P2_1$ $P6_3$ と変化していく。この 3 つの構造は非常に似ているにもかかわらず、応力発光を示すのは $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ のみである。この原因は放射光 XRD による精密構造解析から明らかにすることができた。

格子定数の温度依存性から、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ のみが特異の挙動を示した。結晶系の単斜相は格子定数パラメータ a , b , c , の 4 つで表すが、 c を除く 3 つのパラメータが同じような温度依存性を示すのに対し、 c はほとんど温度依存を示さない。このような特異な温度依存性は、他のアルミン酸塩 ($\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$) ではみられなかった。この $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ に特有な格子定数の振る舞いは、歪み解析により自発的なせん断歪みに起因していることを明らかにし、応力発光体は強弾性体であることがわかった。これから、大きな自発歪みを持つ強弾性体は高効率な応力発光体になりうるという重要な材料設計の指針が得られた。

2) 応力発光体微粒子の合成と高効率化

サブミクロンサイズ以下の高輝度発光微粒子の創製は、ハイブリッド化変換素子の開発を始め、変換素子の応力応答性や空間分解能を向上させる上においては重要な要素技術である。

本研究では、マイクロ噴霧法の開発に成功した。SrAl₂O₄:Eu²⁺発光微粒子の合成条件を制御することにより、結晶構造を精密に制御することができた。SrAl₂O₄は2つの結晶相があり、高温の920Kになると相から相へ構造相転移するが、室温で安定な相の合成は困難であった。本研究は今までに不可能であった単一相をはじめ、相と相を任意な比率で混層させることが可能となった。しかも、相がほとんど発光しないことを明らかにした。これは今までの相がより強く発光するとの報告と相反しており、なぜ相が発光しないか、その機構を解明すると共に、高輝度化への指針を明らかにした。つまり応力発光に大きく寄与しうる強弾性特性が相では消失しており、応力発光体微粒子の高効率化のためには相を少なくする工夫が必要であることがわかった。

また、通常では粒子サイズは小さくなると、発光強度は低下することが知られている。従来の固相反応法で作成したサブミクロンの粒子が応力発光はほとんどしなかった。しかし、新方法で作成した発光微粒子がサブミクロン以下のサイズを有しながら、強い応力発光強度を示した。このことは微粒子の発光が粗大粒子より弱いという今までの常識を覆した。その理由としては新方法で作成した発光粒子は従来不可能であった純相かつ高結晶性の特徴を有することに帰属すると考えている。以上の本研究の成果から、高効率発光微粒子の合成プロセスを確立することができた。

3) 斬新で高効率な電気・力・光の変換素子の展開

構造制御されたアルミン酸ストロンチウム微粒子を用いて、強い緑色に発光するハイブリッド多元変換素子を作成できた。この素子は、力・光変換する応力発光機能が非常に高い上に、電気・力変換する電歪機能、さらに電気・光変換する電場発光機能も高いことを実証した。

また、新規の多元変換原理を基に、斬新な電気・力・光の変換素子の開発にも成功した。この素子は、斬新な材料系として無公害なチタン酸塩を利用しており、非常に強い赤色の発光を実現した。本素子には、発光相と圧電相という二つの結晶相を有することが特徴である。微量のPr³⁺を添加した(Ba, Ca)(Ti, Al)O₃は、高効率な圧電相とその粒界に分散する微粒子の高効率な発光相を同時に形成するで、圧電相から発生した圧電(電歪)効果は発光層の電場発光効果を発現させ、新規な電気・力・光の多元変換機能を達成した。このような新規な応力発光も圧電(電歪)効果、電場発光効果の相乗効果であることを実証した。

アルミン酸塩の緑色の応力発光、およびチタン酸塩の赤色の応力発光は、いずれも肉眼で明確に認識できる画像を示し、スペクトル解析や発光強度解析にも成功している。また、この応力発光により、今まで不可能であった応力分布の直接可視化を実現できるだけでなく、センサー、アクチュエーター、アミューズメント、ディスプレイなど幅広い応用が期待されている。

5 自己評価:

さきかけ研究期間中で得られた成果は、当初の研究目標を十分に達成したと自己評価する。本研究では、環境にやさしい酸化物を用いて、結晶構造を制御することにより、同時に応力発光機能と電歪機能、電場発光機能を発現させることに成功し、今までにない斬新な電気・力・光の変換素子を作製することができた。また当初の目標に明確にできなかった高効率変換材料の設計指針が得られたことをはじめ、複相材料にも新規な変換機能を発現可能であることや高効率な電場発光機能を示すことを実証した。さらに本研究で得られた新規の変換原理を利用し、斬新な材料系を開拓できた上に、新たな電気・力・光の変換素子を実現できた。これらの成果を基に、現在は各分野の産業界や研究機関との連携を強め、幅広い領域での利用を図っている。今後はさらに材料および素子の両方から高効率化を図ると共に、様々の応用分野に適した変換素子を提案したいと考えている。

6 研究総括の見解:

新しい電気・力・光変換素子材料を見出し、そのメカニズムを解明した。更にそれを材料として実用化するための製法の基本的プロセスを完成させている点で大きな成果を上げていると判断される。今後、更に性能向上を目指して研究を進めると共に、用途の探索を各分野の研究者・技術者と共同して進めることを期待する。単なる性能向上ではなく新しい機能を持つ材料の場合、この過程が重要で時間が掛かり、かつ困難なので、ねばり強い努力を望みたい。

7 主な論文等:

論文

1. Y.Liu, C.N. Xu "Influence of calcining temperature on photoluminescence and triboluminescence of europium doped strontium aluminates particles from Sol-Gel process" *Journal of Physical Chemistry B* Vol.107 No.17 P3391-P3395 2003.
2. S. Matsushima, C.N. Xu, H. Nakamura, M. Arai "First-Principles Energy Band Calculation for SrAl_2O_4 with Monoclinic Structure" *Chemistry Letters*, No.7 P700-P701 2002.
3. H.Yamada, C.N. Xu, X. S. Weng, K. Nishikubo "Determination of crystal structure of spherical particle $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ prepared by spray method" *Journal of the Electrochemical Society* Vol.150, No.4 P251-P254 2003.
4. 徐 超男 "新規な応力発光体の開発" *科学と工業* 4月号 Vol.77 P191-P195 2003.
5. Agyeman, C.N. Xu, M.Suzuki, X.G.Zheng "Triboluminescence of $\text{ZnS}:\text{Mn}$ films deposited on quartz substrates with ZnO buffer layers" *Japanese Journal of Applied Physics* Vol.41 P5259 - P5261 2002.
6. Y. Liu, C.N. Xu, H. Chen, K. Nonaka "Investigation of temperature dependence of photoluminescence in $\text{Re}_x\text{Y}_{2-x}\text{SiO}_5$ " *Optical Materials* Vol.25, Issue3 P243-P250 2004.
7. Y. Liu, C.N. Xu "Electroluminescent ceramics excited by low electrical field" *Applied Physics Letters* Vol.84 No.24 P5016-P5018 2004.
8. H. Yamada, H. Kusaba, W. S. Shi, C.N. Xu "Structural characterization of - and - $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ phosphor with spherical particle" *SPring-8 User Experiment Report* No.11P40 2003.
9. W. S. Shi, H. Yamada, K. Nishikubo, H. Kusaba, C.N. Xu "Stabilization of beta- SrAl_2O_4 with Eu Prepared by Spray Pyrolysis" *Solid-State Chemistry of Inorganic Materials IV (Materials Research Society)* Vol.755 P401-P406 2003.
10. W. S. Shi, H. Yamada, K. Nishikubo, H. Kusaba, C.N. Xu "Novel structural behavior of the strontium aluminate doped with europium" *Journal of the Electrochemical Society* Vol.151 No.5 H97-H100 2004.
11. X.G. Zheng, H.Yamada, Daniel J. Scanderbeg, M. B. Maple, C.N. Xu "Effect of hole-doping in $\text{Li}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}$ " *Physical Review B* Vol.67, P214516(1)-P214516(4) 2003.
12. 徐 超男 "ハイブリッド化応力発光材料" *セラミックス* Vol.39 (No.20) P130-P133 2004.
13. H.Yamada, C.N. Xu, H.Kusaba, W.S.Shi, K.Nishikubo "Lattice Deformation and Lattice Strain of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ Induced by Thermal Treatment" *The Journal of the Ceramic Society of Japan* Vol.112 No.5 S1451-S1454 2004.
14. C.N. Xu, H. Yamada, X.S.Wang, X.G.Zheng "Strong elasticoluminescence from monoclinic-structure SrAl_2O_4 " *Applied Physics Letters* Vol.84 No.16 P3040-P3042 2004.

15. H. Yamada, W. S. Shi, C.N. Xu "Observation of Orientational Disorder in Hexagonal Stuffed Tridymite, $\text{Sr}_{0.864}\text{Eu}_{0.136}\text{Al}_2\text{O}_4$, by Maximum Entropy Method" Journal of Applied Crystallography Vol.37 P698-P702 2004.
16. H. Matsui, C.N. Xu, Y.Liu and H. Tateyama "Origin of mechanoluminescence from Mn-activated ZnAl_2O_4 : Triboelectricity induced electroluminescence" Physical Review B Vol.69 P235109(1)-P235109(7) 2004.
17. X.G.Zheng, C.N. Xu, Y. Sakurai, Y. Okayama, T.Q. Yang, L.Y. Zhang, X. Yao, K. Nonaka "Dielectric measurement to probe electron ordering and electron-spin interaction." Journal of Applied Physics Vol.92 No.5 P2703 – P2708 2002.
18. X.G.Zheng, C.N. Xu, M. B. Maple "Fast suppression of antiferromagnetism in $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ " Physical Review B Vol.69 P094510(1)-P094510(5) 2004.
19. 徐 超男 "押すと光る発光粒子とその応用" 月刊ディスプレイ 3月号 Vol.9, No.3 P83-P86 2003.
20. H. Yamada, H. Kubozono, X. S. Wang, D. R. Reddy C.N. Xu "Anisotropic elasticity in Eu doped strontium aluminate phosphor" SPring-8 User Experiment Report No.12 P34 2004.
21. H. Yamada, W. S. Shi, C.N. Xu, "Lattice deformation in thermally-degraded Barium Magnesium Aluminate Phosphor", Journal of the Electrochemical Society, Vol.151 E349-E351 2004.
22. H. Yamada, H. Kubozono, T.Uruga, C.N. Xu, "XANES study on valence state in spherical particle $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ phosphor" SPReing-8 User Experiment Report No.13 P7 2004.
23. X.S.Wang, H.Yamada, C.N.Xu "Large Electrostriction Near the Solubility Limit in $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ Ceramics" Applied Physics Letters, Vol.86 No.2 022905(1)-022905(3) 2005.
24. X.S.Wang, H.Yamada, K.Nishikubo, C.N.Xu "Synthesis and Electric Property of CeAlO_3 Ceramics" Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 144, 961-973 2005.
25. X. S. Wang, C. N. Xu, H. Yamada, K.Nishikubo and X. G. Zheng, Electro-Mechano-Optical Conversions in Pr^{3+} -Doped $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ Ceramics, Advanced Materials, in Press (2005).

ほか 10 件

招待講演

1. 徐 超男 "無公害な電気・力・光の多元エネルギー変換素子" 第3回制御部門大会 2003.5.29.
2. 徐超男 "新規な応力発光材料とその応用" ニューセラミックス懇話会 第158回研究会 2003.9.19.
3. 徐超男 "高輝度応力発光材料とその応用" 第4回生活系フォーラム「生活環境における照明・光源技術」 2003.12.9.
4. 徐超男 "ハイブリッド化応力発光材料" 日本セラミックス協会第3回ハイブリッド材料研究会 2004.3.22.
5. 徐 超男, "高輝度応力発光体 -H16 年度文部科学大臣賞(研究功績)受賞" 日本機械学会 九州支部 第8回フォーラム 2004.7.16
6. C.N.Xu, "Strong Mechanoluminescence ultrafine Materials and Applications" Italy-Japan Joint Symposium Nano-structured Materials Structural Applications and Nano-devices 2002.1.261

7. C.N.Xu, H.Yamada, X. S. Wang , K. Nishikubo, "Mechanical sensors using smart coating with mechanoluminescence" The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, 2003.10.01
8. C.N.Xu, "Development of Strong Elasticoluminescence from Ferroelectric Phase" 2004 IEEE International Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control 50th Anniversary Joint Conference, 2004.8.23
9. C.N.Xu, New Approach to the "Acho" Smart Coating, China Symposium on Materials Science and Technology, 2004.11.3

ほか招待講演 11 件

学会発表

30 件

特許

(国内)

1. 徐 超男、立山博 「発光素子、表示装置、および応力センサ」
特願 2002-074978 (2002.3.18)
2. 徐 超男、師文生、西久保桂子 「高輝度発光材料とその製造方法」
特願 2002-094795 (2002.3.29) 特開 2003-292949 (2003.10.15)
3. 徐 超男、師文生 「高輝度メカノルミネッセンス材料及びその製造方法」
特願 2002-203781 (2002.7.12) 特開 2004-43656 (2004.2.12)
4. 徐超男、草場一、山田浩志 「発光体およびその製造方法」
特願 2003-011286 (2003.01.20) 特開 2004-224830 (2004.8.12)
5. 徐、王、山田、西久保、「発光材料、圧電体、電歪体、強誘電体、電場発光体、応力発光体、及びこれらの製造方法」 特願 2004-343000 (2004.11.26)

(外国)

6. 徐超男、立山博 「発光素子、表示装置、および応力センサ」
PCT/JP03/03230 (2003.9.25) WO03/078889
7. 徐 超男、秋山守人、師文生 「高輝度メカノルミネッセンス材料及びその製造方法」
PCT/JP03/08853 (2003.7.11) WO 2004/007637 A1(2004.1.22)

受賞

1. 「文部科学大臣賞」 平成 16 年 4 月 15 日
新規な高輝度応力発光体・デバイスに関する研究
2. 「日本接着学会第 42 回年次大会 ベストポスター賞」 平成 16 年 7 月 27 日
応力発光粉分散接着剤を用いた接着剤層内応力分布の可視化

研究課題別評価

1 研究課題名: 核酸シャペロン機能を持つ高分子設計と核酸解析への展開

2 研究者氏名: 丸山 厚

グループメンバー: 狩野有宏 (研究期間 平成 14 年 3 月 ~ 平成 16 年 11 月)

佐藤雄一 (研究期間 平成 14 年 4 月 ~ 平成 16 年 3 月)

3 研究の狙い:

テーラーメイド医療を実現し広く普及するためには、簡便、迅速かつ安価で一塩基の違いを認識できる遺伝子診断法が不可欠となる。一方、既存の遺伝子診断技術とりわけ一塩基変異検出法は、特殊な装置や酵素など利用する点で、欠点がある。核酸間のハイブリッド(2重らせん)形成を利用する方法は、簡便・安価であるがハイブリッド形成の厳密性は一塩基の違いを認識するには充分でない。生体内では、核酸の正確なハイブリッド形成は、タンパク質である核酸シャペロンにより介助されている。したがって、ハイブリッド形成を原理とする遺伝子診断も核酸シャペロンの助けを借りることで、その正確性が格段に高められると考えられた。しかし、遺伝子解析などの工学的応用には、天然のタンパク質は安定性やコストの面で不利となる。そこで安価で取り扱いの容易な合成高分子材料でその機能を再現し、遺伝子解析に応用することに着想し研究を推進した。

4 研究成果:

4-1 人工核酸シャペロンの構築

カチオン性くし型共重合体が2重らせん核酸や3重らせん核酸を安定化する機能に加え、それらの形成を早めることから、共重合体が核酸の構造転移触媒つまり核酸シャペロン活性を発現すると考えた。共重合体の核酸シャペロン活性を、核酸2重鎖と相補的核酸との鎖交換反応に対する加速効果で評価した。共重合体は、鎖交換反応を数万倍加速することが明らかになり、天然の核酸シャペロンであるレトロウィルスヌクレオカプシドタンパク質、NCp7、に比べても、高い活性を発現することが見いだされた。人工材料により核酸シャペロン活性を再現した初めての例である。

4-2 共重合体のシャペロン機能発現機構の解析

共重合体は、2重鎖核酸を熱的に安定化しつつ核酸シャペロン活性を持つ点で、天然シャペロンと機構が異なっていることが予測された。共重合体のシャペロン機能発現機構を検討した結果、シャペロン活性が媒体のイオン強度に依存することからイオンの相互作用が重要で有ることがわかった。共重合体は鎖交換反応の遷移状態と言われている3本の核酸鎖から構成される核形成複合体を安定化し、交換速度を高めていると示唆された。

4-3 共重合体を利用した遺伝子解析法(PASE法)の開発

相補的単鎖間の2重鎖形成は、もっとも普遍的に遺伝子解析法に利用されている。しかしながら、2重鎖形成の塩基配列選択性は、一塩基変異を識別するには充分でない。そこで、共重合体を利用した鎖交換反応(PASE)により一塩基変異を識別できないか検討した。その結果、PASEでは20量体中の一塩基変異も迅速、高分解能で検出できることが見いだされた。さらに、これまでの遺伝子解析法では、温度やイオン強度、プローブ配列等を厳密に最適化する必要があったが、PASE法では最適化過程を軽減できることがわかった。

4-4 部分2重鎖プローブ法の開発

PASE法では、変異の位置がプローブの中央のみならず末端に存在しても高い識別能を維持することが見いだされた。この識別メカニズムを検討していく過程で、核酸ハイブリダイゼーションの律速段階である核形成過程を利用した変異識別法に着想し、そのためのプローブとして部分2重鎖プローブを設計した。このプローブは、PASE法と同等の特徴を持ちながらも、カチオン性共

重合体を利用することなく、より高い識別能を発現することが見いだされた。さらに、カチオン性共重合体を併用することで、秒単位あるいはサブ秒単位で変異識別しうる高速性を備えさせることもできた。

5 自己評価:

タンパク質の機能を合成高分子で代用させ“核酸を操る”という大胆な発想で人工核酸シャペロンの設計に取り組んだ。DNA 間認識を強化することを作業仮説にカチオン性共重合体を高分子化学的アプローチから設計した。その安定化機構を詳しく解析する過程で、DNA ハイブリッドの動的側面、つまり塩基対の解離・再結合にも共重合体が特異な機能を発現することが見いだされた。共重合体の核酸シャペロン活性は、天然の核酸シャペロンとして知られている NCp7 タンパク質より数百倍高いことが見いだされたことは注目に値する。これは天然のタンパク質を模倣するだけでなく、高分子化学、分子認識化学に基づき、共重合体を合理設計する方法論を採用した結果と考えられよう。核酸ハイブリッドはその化学構造など静的性状などでは理解が進んでいるが、動的な特性はまだ不明な点が多い。共重合体で得られた知見が、核酸ハイブリッドやそれを制御するタンパク質の動的機能を理解する上で、役立つ成果であると期待している。

本研究課題で開発した PASE 法は遺伝子解析法として従来の方法に比べ、迅速・簡便で高い分解能が期待されることがわかった。しかし、当初の計画では医療現場への利用を念頭に置いた遺伝子診断法として、より完成したシステムを提供するための応用研究も推進する予定であった。しかし、その一部が時間的制約から不十分な検討になったことは反省すべき点である。PASE 法の識別メカニズム解析に時間を奪われたことがその一因である。しかし、このメカニズムを詳細に解析する過程で、新しいプローブデザイン法を着想することができた。基礎的課題を軽視することなく追求することで得られた予想外の成果である。近年、産学連携の推進、競争的資金の獲得等に対する対応に追われ、一般的に基礎的研究に費やす時間や労力が減りつつあると感じる。さきがけ研究の機会を与えられ、落ち着いて基礎的研究にも時間が割けたことで、基礎的研究の重要性を再認識することができたことは極めて幸運である。常に広い視野から研究を見守って頂いた研究総括および領域アドバイザーの方々のご支援の賜と考えている。

この研究課題は、高分子化学、超分子化学、分析化学、分子生物学などの境界領域に位置する。この研究を進める上で、合成化学および分子生物学のそれぞれの領域にバックグラウンドを持つ二人の博士研究員の支援は、力強い推進力となった。専門の異なる研究者間の交流は、思いもよらない新しい考えを生み出す。一方で、博士研究員にとっても異分野交流の重要性を認識する良い機会となり、今後の彼らの研究生活にこの経験が生かされることを期待したい。

6 研究総括の見解:

これまで様々な酵素が人工的な触媒の手本として位置づけられてきた。それらのほとんどは、化学反応を対象としたものである。本研究で研究者が着目した生体触媒は、DNA や RNA などの核酸の高次構造の変化を促す、いわゆる構造転移触媒であり、分子生物学分野で最近多大な注目を集めている生体機能である。当然ながら、これまでその人工物による再現は全く実現されていない課題であるが、その難題に果敢に挑戦し予想以上の成果を得ている。とりわけ、これまで多くの研究者が生体触媒の構造や機構を模倣し人工的な触媒を設計してきたのに対し、本研究課題では核酸の高分子電解質としての特性に着目し、生体触媒とは異なる機構に基づく人工触媒をデノボ設計している点で、きわめて独自性が高い。結果として予定の方向ではない手探りの展開となったが、見いだされた現象の基礎的解析にも注力し、意外性のある新しい発想へと誘導している。今後、研究成果のさらなる波及と産学連携等を通じて社会への還元が期待される。

7 主な論文等:

論文

1. H. Torigoe, A. Maruyama, Synergistic Stabilization of nucleic acid assembly by oligo-N3' P5' phosphoramidate modification and comb-type cationic copolymer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 127, 1705-1710 (2005).
2. S. W. Choi, Y. Sato, W. J. Kim, T. Akaike, A. Maruyama, Preparation of polycation comb-type copolymers having guanidyl moieties and its interaction with DNAs, *J. Biomater. Sci., Polym. Edn*, 15, 1099-1110 (2004).
3. Y. Sato, Y. Kobayashi, T. Kamiya, H. Watanabe, T. Akaike, K. Yoshikawa, A. Maruyama, The effect of backbone structure on polycation comb-type copolymer/DNA interactions and the molecular assembly, *Biomaterials*, 26, 703-711 (2005) .
4. Y. Takei, A. Maruyama, S. Kawano, S. Okumura, S. Asayama, M. Nogawa, M. Oshita, M. Hashimoto, Y. Makino, H. Nagai, M. Tsujii, S. Tsuji, K. Nagano, M. Kinoshita, T. Akaike, M. Hori, Targeted gene delivery to sinusoidal endothelial cells: DNA nanoassociate bearing hyaluronan-glycocalyx, *FASEB J.*, 18, 699-701 (2004).
5. W. J. Kim, Y. Sato, T. Akaike, A. Maruyama, Cationic comb-type copolymers for DNA analysis, *Nat. Mater.*, 2, 815-820 (2003).
6. K. Tajima, W. J. Kim, Y. Sato, T. Akaike, A. Maruyama, Simple basic peptides activate DNA strand exchange, *Chem. Lett.* 32, 470-471 (2003) .
7. W. J. Kim, T. Akaike, A. Maruyama, DNA strand exchange stimulated by spontaneous complex formation with cationic comb-type copolymer, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 12676-12677 (2002).
8. H. Akashi, H. Kawasaki, W. J. Kim, T. Akaike, K. Taira, A. Maruyama, Enhancement in the cleavage activity of a hammerhead ribozyme by cationic comb-type polymers and an RNA helicase in vitro, *J. Biochem.*, 131, 687-692 (2002)
9. W. J. Kim, T. Ishihara, T. Akaike, A. Maruyama, Comb-type cationic copolymer expedites DNA strand exchange while stabilizing DNA duplex, *Chem. Eur. J.*, 7, 176-180 (2001).

(ほか 13 件)

学会発表

国際 28 件
国内 63 件

その他の発表

国際 4 件
国内 13 件

特許

(国内)

1. 特許出願 2004-58336、ヌクレオチド鎖交換反応促進物
2. 特許出願 2003-282311、部分二重鎖型核酸分子
3. 特許出願 2002-130351、核酸塩基配列の解析方法

(外国)

4. PCT/JP2004/10824、ヌクレオチド鎖交換反応促進物
5. PCT/JP2004/010916、部分二重鎖核酸分子
6. PCT/JP02/08448、単鎖核酸分子間のミスマッチ判定法

招待講演

1. 4th Asian International Symposium on Biomaterials and 2nd International Symposium Fusion of Nano & Bio Technology, DNA nanotechnology boosted by artificial nucleic acid chaperones, Tsukuba, Nov. 17-18 (2004)
2. Minisymposium on nucleic acid chemistry, Artificial nucleic acid chaperones for DNA nanotechnology, Pohang Science and Technology, Korea, Dec. 15, 2003.
3. Polymer-accelerated strand exchange(PASE) for DNA analysis with high stringency, 10th KAIST-TIT joint symposium on macromolecular science and technology, KAIST, Daejeon, Korea, Sep. 10, 2002.
4. Japan-France DDS symposium, Bioconjugate design for DNA medicines and genotyping, Sapporo, July 28-Aug 31, 2002
5. Third Asian Biomaterials and DDS Symposium, Polymer-accelerated strand exchange (PASE) for DNA analysis with high stringency, April 14-15, 2002, Taipei, ROC.

(ほか 20 件)

研究課題別評価

1 研究課題名: 電子・分子・イオンの流れを制御する金属ナノ構造

2 研究者氏名: 村越 敬

グループメンバー: 何 声太 (研究期間 平成 14 年 6 月 ~ 平成 16 年 6 月)

3 研究の狙い:

金属のサブミクロンからサブナノメートルスケールの微小単位構造、ならびに規則配列構造を形成し、電子や分子の流れを効率的に制御する系の創出を試みた。ナノメートルからマイクロメートルオーダーで構造の制御された非対称な金属微小接合や2次元の周期的超構造を電気化学的な手法によって調製し、機能発現の場とした。電子については、そのエネルギーとスピンを、分子についてはそのサイズと電荷などを認識しつつ、効率的な整流・分別を行う場を構築することを試みた。これらの知見に基づきエネルギー変換系や複数の要因が相関をもって機能を発現する系の理解を深めることを最終目的とした。

4 研究成果:

1. 電気伝導度の量子化が発現する金属微小接合形成

導電体構造が原子数個のサイズまで微小化すると、伝導に關与する電子準位が限定され、伝導度が物質に依存しない量子化した値($G_0=2e^2/h=12.9 \text{ k}^{-1}$)を有する現象、いわゆるコンダクタンスの量子化が発現する。一般的に、金属構造においてそのナノサイズレベルの構造を安定に制御してコンダクタンスの量子化を発現させることは困難である。これは、原子サイズレベルの構造を制御することが本質的に困難であることに加えて、金属の化学的反応性によりごく一部の貴金属を除いては、たとえ超高真空中などにおいても金属の清浄度が保たれないことに起因する。本研究では、溶液内にて電気化学的な手法に基づき金属の化学的な反応性を制御することにより、非常に安定にコンダクタンスの量子化が発現することが明らかとした。

窒素飽和した Pd イオンを含む電解質溶液中、印加バイアス 20 mV に保持し、接合の絶対電位を変化させて測定を行った。接合電位を正電位に保持した際には、Pd は析出せず探針、基板ともに Au が露出している。探針を降ろすと探針と基板が接触して金属の微小な接合が形成する。探針を引き上げると電流値は減少し、接合が破断される直前では電流値の量子化が観測され、接合が完全に破断すると電流は流れなくなる。接合破断直前においてコンダクタンスは不連続に減少し、量子化単位値 G_0 の整数倍付近に一定となる挙動が観測される。1000 回程度のこのような接合破断過程のコンダクタンス値からヒストグラムを描くと、量子化単位値の整数倍付近に Au の単原子接合形成にともなうコンダクタンスの量子化に起因する明瞭なピークが観測される。一方、負の電位領域にて Pd を電析した接合においてはコンダクタンスヒストグラムに明瞭なピークは観測されなかった。これは、延性が低いという Pd 接合の機械的性質を反映している。しかし、さらに析出した Pd 上への水素吸着電位領域にて測定を行うと、量子化単位値付近にピークが再び観測されようになった。これは、吸着水素により Pd 単原子接合が安定化されたことを示唆している。コンダクタンス変化の時間依存性の検証により、この様な領域においては Pd の単原子ワイアが形成されていることが示唆された。さらにこの Pd 接合の安定性は、高バイアスにおいても失われなかった。0.95 V という比較的高いバイアス下においても量子化単位値が明瞭に観測された。これは、単原子サイズの接合において 10^{10} A/cm^2 もの高い電流密度が許容されることを示しており、通常バルクサイズの金属線の許容電流密度が 10^2 A/cm^2 、超伝導材料でも 10^5 A/cm^2 程度であることを考えると非常に興味深い。この水素の吸着した Pd 単原子ワイアが非常に高い電流密度を特異的

に許容する事実は、物質の反応性を制御して微小化することにより新しい機能が発現する一例である。この他、Ag, Cu, Ni, Co, Fe, PbO₂ などについても検討を行い、それぞれ量子化の発現する条件を明らかとした。これらは、金属を変化させることで電子のエネルギーを高度に規定して系に注する接合形成に成功したことを意味する。将来は、エネルギー制御に加えて、スピン選択などへの展開が期待される。

2. 構造敏感な単層カーボンナノチューブ中の電子のエネルギー

電子のポテンシャルエネルギーを規定するには、量子化された電子準位を有し、かつそれぞれのエネルギーレベルの絶対電位が厳密に制御された分子あるいは微小構造体が必要である。上記の金属単原子ワイアはその一つであるが、同様に波動関数の閉じ込め効果により電子準位が高度に規定されている材料としては、単層カーボンナノチューブ(SWNT)が挙げられる。SWNT は、理想的な1次元系の電子構造を有し、直径とカイラリティなど構造を変化させることによりそれらの準位を任意制御することが可能である。これまでSWNTの構造に依存した電子構造、特に状態密や光学特性の詳細については多くの研究によりその特徴が明らかとなっているものの、系を構成するそれらのエネルギーレベルの絶対電位についての情報は限られており、単一個々のいわば単分子 SWNT については構造が変化しても“フェルミ準位の絶対電位は同じぐらい”との認識が大勢を占めている。よって単分子 SWNT についてその電子準位のポテンシャルエネルギーに関する情報を得ることは重要である。SWNT については、共鳴ラマン効果により単一分子の振動分光測定が可能となることが知られている。本研究では、この手法を利用して、金属電極上にて電気化学的に電位を制御した孤立単一SWNT のラマン散乱強度測定を行い、フェルミ準位の絶対電位の構造依存性を検討した。その結果、構造に非常に敏感な大きな特性変化があることが明らかとなった。上記の仕事関数の値は、ある特定の直径のSWNTは金属でいえば貴金属(Au, Ptなど)に匹敵する化学安定性を示し、また一方、より直径の太いSWNTは、励起状態においてMgやAlと同等の電子の出しやすさ示す可能性があることを示している。以上の結果は、単分子SWNTを機能単位として電子のポテンシャルエネルギーを制御する際の指針を与える。

3. 異方性を有する金属ナノドット配列構造形成と表面増強ラマン散乱活性制御

固体表面において数百 nm 以下程度のサイズ領域にある金属構造を多数同時に形成・制御し、その構造を分光測定に応用することを試みた。固体表面で形成されるポリスチレンビーズの最密充填構造をテンプレートとして調製される異方性を有する金属微粒子の2次元規則配列構造を対象として検討を行った。構造制御については、これらのサイズ領域にある金属構造に特有の光吸収を利用して光照射によって励起状態を形成すると同時に系に溶液内静電場を印加し、金属微粒子の光溶解、析出反応を制御する手法を適用することを試みた。これまでの検討によりこの手法により金属微粒子の間隙を数 nm 以下の精度をもって制御することが可能であり、特定の構造ではラマン散乱強度が 10^5 程度も増強されることがわかっている。今回、直径 350 nm - 1 μ m のビーズを用いてガラス基板上に最密充填構造を形成した。この配列構造の間隙に金属を蒸着することにより異方性を有する金属微粒子の2次元規則配列構造を形成した。この基板からは、単分子の検出が可能な増強がみられ、またその増強率は光電場変形法で制御することが可能であった。以上の検討により、多点同時に高感度な単分子レベルの振動分光を可能とする金属微粒子配列構造の任意構築が可能であることが示された。

4. 金属ナノゲートによる分子分別機能の発現

サブミクロンスケールの大きさを持つ微小構造体が規則的に配列した固体表面の上では、分子あるいは分子集合体の特異な運動特性を示す事が知られている。そこで、上記の規則配列金属構造を有する固体表面を用いて、数十から数百 nm のサイズ領域にある微小空間での分子集合体の展開挙動についての検討を行った。その結果、この固体基板上へ金属微小構造体の規則配列を形成させる事で脂質二分子膜の自発展開速度は遅くなり、また、形

成させた金属微小構造体の大きさに応じて展開速度を制御する事が可能である事が示された。このとき脂質膜の表面自由エネルギー変化と金属構造のサイズには、線形な相関があった。さらに膜のエネルギー変化と蛍光分子の脂質膜内での分布にも相関があった。この事実は、金属規則配列構造において、そのサブミクロンスケールの間隙を制御することにより脂質膜中分子の分別能を自在に制御することが可能となることを示している。

5 自己評価:

金属の微小構造を積極的に制御することにより、その単一構造もしくはそれらの高次配列構造が電子や分子の流れを制御する機能発現の場として利用可能となることが示された。特にこのサイズ領域では、ウエットな化学的手法による構造制御が効果的であり、単原子レベルの精度にて構造を制御することが重要であることが明らかとなった。これらの構造制御により系の電子のエネルギーが規定され、単一分子レベルの情報を得ることが可能となった。また、分子集合膜の機械的な密度変調により分子分別能を発現させることに成功した。研究当初の計画においては、これらの機能をさらに外部からの摂動によって制御し、電子のアップヒル輸送や分子の能動輸送を行うことを標榜していたが、残念ながらそこまでは至らなかった。しかし、今回見出した系では、金属微小構造とそれを取り巻く分子系において種々の特異的な相互作用が働くことがわかった。今後、系に光、磁場、電気化学ポテンシャルなどの摂動を与え、機能発現を通じて上記研究の価値を証明する必要がある。

6 研究総括の見解

上記4点の研究の内、1以外はすべてこのさきがけ研究によって新たに開始された研究である。当初概念の提案に留まり、その研究の進展方向が危惧されたが、挑戦的に新しい材料・手法・理論に取り組んだ結果、それぞれにおいて、まったく新しい、そしてオリジナルな研究成果を達成することに成功している。探索的研究の流れとなったのはやむを得ないが有効な成果である。なお、研究の最終目標である、ゆらぎを利用した粒子の整流・分別にはいずれも至っていないことは残念だが、上記成果に基づく今後の発展が大いに期待できる。

7 主な論文等:

研究成果リスト

発表論文

論文・解説など

- 1) K.-i. Okazaki, Y. Nakato, K. Murakoshi, "Absolute Potential of the Fermi Level of Isolated Single-Walled Carbon Nanotubes", *Phys. Rev. B*, **68**, 035434, (2003).
- 2) K.-i. Okazaki, Y. Nakato, K. Murakoshi, "Characteristics of Raman Features of Isolated Single-Walled Carbon Nanotubes under Electrochemical Potential Control", *Surf. Sci.*, **566-568**, 436-442 (2004).
- 3) K. Murakoshi, K.-i. Okazaki, "Electrochemical / Photochemical Potential Control of Isolated Single-Walled Carbon Nanotube in Solution", *Electrochem. Acta*, in press.
- 4) "Control Metal Nanostructure for Intense Surface-Enhanced Raman Scattering in Near-Infrared Region", K. Murakoshi, Y. Sawai, K. Ajito In *Charge Transfer Processes in Semiconductor and Metal Nanostructures*, G. Rumbles, K. Murakoshi and T. Lian, Eds.; Electrochemical Society: New Jersey; (in press).
- 5) 村越 敬, 李 晶沢, 中戸義禮, "溶液内での金属微小接合形成とその構造制御", *表面科学*, **25**, 91-97 (2004).

- 6) 岡崎健一, 村越 敬, "電子密度の制御された単一単層カーボンナノチューブの光応答", *光化学*, **35**, 110-117 (2004).

他 14報.

学会発表

国際会議招待講演

- 1) K. Murakoshi, Y. Sawal, M. Suzuki, and Y. Nakato, Structural Control of Metal Nano-dot via Photo-induced Highly Localized Reduction of Metal Ions on Surface, 203rd Meeting of The Electrochemical Society, Paris, 2003.
- 2) K. Murakoshi, and Y. Sawai, Control of Near Infrared Surface-Enhanced Raman Scattering Activity of Metal Nanostructured Film on Glass Substrate, 205th Meeting of The Electrochemical Society, San Antonio, 2004.

他 5件.

国内会議招待講演

- 1) 村越 敬, 光による金属ナノ構造形成, 電気化学会第69回大会, 仙台, 2002.
- 2) 村越敬, 太さで変わる単層ナノチューブの電子の出しやすさ, 第64回応用物理学会学術講演会, 福岡, 2003.
- 3) 村越敬, 光による金属微小構造制御と超高感度分子分光への適用, 分光学会シンポジウム「分光学の新たな展開－物質科学・生命科学への挑戦－」, 札幌, 2003.
- 4) 村越敬, 光による金属の局所析出反応制御, レーザー学会学術講演会第24回年次大会, 仙台, 2004.

他 3件.

その他の学会発表

国際 7件

国内 43件

特許

(国内)

特願2004-39100 (平成16年2月16日出願)

カーボンナノチューブの構造選択分離と表面固定

(外国)

PCT/JP2005/2085

カーボンナノチューブの構造選択分離と表面固定

受賞

第4回花王研究奨励賞 (平成14(2002)年6月6日)

「電子の流れを制御する電気化学界面ナノ構造形成」