

「構造制御と機能」研究領域 領域活動・評価報告書  
 —平成22年度終了研究課題—

研究総括 岡本 佳男

1. 研究領域の概要

本研究領域は、ナノサイズ of 材料や構造を、原子・分子レベルでの制御を基礎に造り上げる科学技術に、これまでにない新しい考え方や手法を導入し、欲しい構造を欲しいタイミングで欲しい場所に積み上げて造ることを目指す挑戦的な研究を対象とする。

例えば、原子・分子レベルでの制御によりナノサイズの物質、組織、空間などを創製し、必要な分子構造、空間構造、テンプレート構造、デバイス構造などを、様々なスケールで起こる現象と結びつけて設計し構築するプロセス、およびその応用を目指した機能探索などの研究が含まれる。

2. 研究課題・研究者名

別紙一覧表参照

3. 選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

- 1) 選考は「構造制御と機能」領域に設けた領域アドバイザー11名の協力を得て、研究総括が行う。
- 2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。
- 3) 選考に当たっては、戦略目標に合致し独創性のある研究課題、特にナノ構造の構築手法により構築した物から発現する機能まで、ナノ構造の構築プロセスの制御が系の特性に本質的な影響を及ぼすものを対象とし、ナノから実用的なスケールまで連続的なプロセスを意識した視野の広い研究や、多様性確保の観点から、リスクの高いチャレンジングな研究を積極的に採択した。

4. 選考の経緯

応募課題 1 件につき領域アドバイザー3名が書類審査し、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	126 名	21 名	12 名

5. 研究実施期間

平成 19 年 10 月～平成 23 年 3 月

6. 領域の活動状況

- 領域会議： 7 回
- 成果報告会： 1 回
- 計画説明会： 2 回(2グループ)

研究開始時に領域事務所内にて計画説明会を開催。新規採択 12 名の研究者が全期間の研究計画を研究総括に説明する機会を設けた。研究者と研究総括との直接的ディスカッションは相互のコミュニケーションを良くしたほか、その後の研究展開に有益であった。

研究総括(および技術参事)の研究拠点訪問:

平成 19 年秋～平成 21 年にかけて平成 19 年度採択者の研究拠点を訪問した。各研究者の所属する機関の研究スペースや研究施設、さらには研究スタッフなど人的・物的両面で研究環境やサポート体制などを把握した。さらに研究費の使途に関してヒアリングを実施し、上司・管理者には「さががけ研究」の趣旨説明と、研究費の扱いに協力を要請した。また、研究者および関係者からさががけ研究への要望を聞いた。一方、研究期間中に機関(研究拠点)を異動した研究者の一部には再度訪問し、新しい研究環境の状況把握と、研究継続のための支援の要否を確認した。これらの訪問(国内)には全て技術参事も同行した。一方、物材機構所属の中西尚志研究者は研究拠点がドイツ(マックスプランク研究所)に有ったため、研究総括のみが訪欧の機会に訪問した。

## 7. 評価の手続き

研究者の作成した終了報告書を基に、年2回の領域会議での進捗報告や討議内容、領域アドバイザーの意見、さらには、成果報告会(公開)での評価を参考にして研究総括が総合評価を行った。

### (評価の流れ)

- 平成 22 年 1 月 第 9 回領域会議(出席者による質疑応答、総括・アドバイザーによる評価)
- 平成 22 年 9 月 第 10 回領域会議(合同領域会議):「ナノシステムと機能創発」研究領域と合同開催  
(2 領域の総括・アドバイザーによるアドバイスと評価)
- 平成 22 年 12 月 成果報告会開催(一般参加者および総括・アドバイザーによる評価)
- 平成 22 年 12 月 終了報告書提出(研究者依頼用)
- 平成 23 年 1 月 研究総括による総合評価
- 平成 23 年 3 月 研究期間終了

なお、今年度の研究終了者には平成 19 年度採用者(3 期生)の 12 名のほか、平成 18 年度採択者(2 期生)のうち昨年度の報告で次年度報告とした鎌田(伊藤)香織研究者とライフイベントのため研究期間を延長した山田真実研究者の 2 名が加わる。(鎌田研究者については平成 22 年 3 月末で研究期間が終了した)

## 8. 評価項目

- (1) 提案時の研究目標の達成状況
- (2) 研究展開の適切性、妥当性
- (3) 今後の発展性や社会的意義
- (4) 科学への貢献(インパクト)
- (5) さきがけ研究としての意義
- (6) その他(論文、特許、受賞など)

## 9. 研究結果

本研究領域は、原子・分子レベルでの制御によりナノサイズの物質、組織、空間などを創製し、必要な分子構造、空間構造、テンプレート構造、デバイス構造などを、様々なスケールで起こる現象と結びつけて設計し構築するプロセス、およびその応用を目指した機能探索などの研究を対象とするものであり、無機化合物・金属、錯体、有機分子、高分子、生体関連物質などの広範囲の材料に関係する分野である。今回終了する 14 名の研究者は、ほぼ全員がかなり異なる分野の研究を行っており、上述のほとんどの材料を扱っていることになるが、研究者やアドバイザーとの活発な議論を通じて、いずれの研究に関しても非常にレベルの高いさきがけに相応しい斬新な成果が得られたものと判断できる。これらの研究を契機に各研究者が一層大きく飛躍することを期待する。

### 〔石田康博研究者〕

複数の重合性基を有するカルボン酸とアミンからなる 2 成分液晶系を用いて規則構造を発現させ、その後、放射線重合により重合性基を架橋させ、生成物から、塩基を除去すると、規則性を有する多孔性の材料が合成できることを見出した。生成した細孔は、キラル認識場として優れた特性を示し、このインプリント法が、新規な認識材料の合成法として十分に機能することを実証した。興味深い研究として、今後の発展が期待できる。

### 〔岩浦里愛研究者〕

スペーサーを介して両端に核酸塩基を有する双頭型の分子を合成し、これに塩基に対応する一重鎖 DNA に加えると、DNA 鎖に沿って二重らせん構造が形成できることを見出した。このことは、機能性のスペーサーを導入すると、それを二重鎖に沿って配列できることを意味しており、新しい分子配列制御の手法として今後の展開が期待できる。

### 〔岡崎俊也研究者〕

単層のカーボンナノチューブにフラーレンを内包させ、その二次元発光の特性を詳細に検討し、内包がもたらす電子構造変化の機構を解明することができた。また、コロネンなどの平面上の分子も層状に内包できることを見出した。これらの成果は、カーボンナノチューブの新しい機能開拓に繋がる成果である。

〔河合英敏研究者〕

巧みな分子設計を通じて優れた特性を有するアロステリック制御分子を開拓し、その自己集合性を利用して超分子ポリマーを合成することに成功している。また、温度により分内の運動制御が可能なロタキサンの合成に成功しており、ナノ分子マシン等の開発に繋がることを期待する。

〔今場司朗研究者〕

ガラス基板上にフォトリソグラフィーの技術を利用して様々な糖鎖のアレイを作ることを目的とした研究である。研究者はそのために光で切断できる独自の保護基を開発し、その特徴を利用して複雑な糖鎖のアレイが基板上で作成できることを示した。これらの成果は、糖鎖合成の基盤技術として評価でき、今後の実用化を期待する。

〔高見澤 聡研究者〕

分子性結晶が有する微小空間に様々な気体分子が吸着し、それに伴って結晶構造が変化することを見出したのを手がかりに、結晶構造解析等による吸着機構の解明を通じて、オリジナリティーの高い分野を開拓してきたことは高く評価できる。今後、この現象がセンシングや物質分離などの新しい機能材料の開発に繋がることを期待する。

〔谷口正輝研究者〕

単分子科学の展開をめざし、数ナノメートルの電極間距離を持つナノギャップ電極を高い再現性と制御性で作製する微細加工できる技術を確認し、この電極を用いて、分子の数と種類が識別できることを実証した。これまでの分子科学とは異なる単分子科学の領域が開発できる可能性を示したことは、高く評価され、今後のさらなる発展を期待する。

〔中西尚志研究者〕

フラーレン(C60)に長鎖アルキル基を導入した誘導体を分子設計し、有機溶媒中にて両親媒性分子として振る舞わせることで、次元・サイズ規制された様々なモルフォロジーを示す超分子集合体を構築出来ることを示し、その特異構造またはC60電子特性由来の機能が発現することを明らかにした。これらの成果は、自己組織化をモチーフとする材料化学への貴重な研究指針を提示するものであり、高く評価できる。

〔羽村季之研究者〕

高反応性のベンザインを効率よく発生できる試剤を見だし、それを利用してトリシクロブタベンゼンをはじめ反応性の多環式芳香族分子をワンポットで合成できることを示した。トリシクロブタベンゼンは、三つの四員環の縮環による高い反応性を示し、多様な $\pi$ 共役系分子群の創製に利用することが出来る興味深い試剤であり、今後の研究の展開を期待する。

〔前田大光研究者〕

ピロール環の特徴を活かしてハロゲンイオンなどのアニオンと特異的に相互作用できる分子システムの設計・合成を成し遂げ、らせん構造などのアニオン駆動型の様々な組織体の構築に成功している。新しい構造体形成法の端緒を開いた研究として高く評価できるので、さらなる展開を期待する。

〔山内美穂研究者〕

新しい水素吸蔵合金の開発を目指した研究であり、Pd と Cu の合金については、水素を吸蔵することにより合金中で両金属が規則的に配列することを初めて明らかにした。また、Rh と Ag は、各金属のみでは水素吸蔵能を示さないが、これらを合金にすると水素吸蔵を行う興味深い成果を得た。これらの成果は、いずれも、今後の発展が十分に期待できる。

〔吉田 亮研究者〕

ゲルの中で化学振動反応(BZ 反応)を行わせることにより、ゲルが周期的リズムで伸縮振動を繰り返すことを見出した。これを手がかりにして、自立歩行や物質輸送能を備えたゲルの調製に成功した。ゲルの機能化に新しい可能性を示す研究成果として高く評価できる。さらなる展開を期待する。

〔鎌田香織研究者〕(2期生)

親水性のポリエチレンオキサイド(PEO)とアゾベンゼンを有する疎水性のポリメタクリレート誘導体からなる両親媒性ブロックコポリマーが、マイクロ相分離により基板上で垂直配向した規則性の PEO ナノシリンダーを形成することを見出した。通常のコポリマーでは実現困難なナノサイズ領域における輸送・拡散ナノチャンネルの作製が実現できる興味深い研究として高く評価できる。

〔山田真実研究者〕(2期生)

集積型の金属錯体であるプルシアンブルー型の結晶体は、異種の金属元素が有機配位子である CN を介して規則的に配列した構造を有しており、これを適切な条件下で加熱処理することにより、一定の組成を有する様々な複合金属ナノ粒子が再現性よく合成できることを見出した。これらのナノ粒子が、構造特有の物性を発現する可能性があることを確認しており、研究のさらなる展開が期待される。

## 10. 評価者

研究総括 岡本 佳男 名古屋大学 特別招聘教授

領域アドバイザー氏名(五十音順)

相田 卓三	:	東京大学大学院工学系研究科 教授
明石 満	:	大阪大学大学院工学研究科 教授
入江 正浩	:	立教大学理学部化学科 教授
岩本 正和	:	東京工業大学 資源化学研究所 教授
長田 義仁	:	独立行政法人理化学研究所基幹研究所 副所長
鯉沼 秀臣	:	東京大学大学院 新領域創成科学研究科 客員教授
小松 紘一 *1	:	福井工業大学工学部 環境・生命未来工学科 教授
澤本 光男	:	京都大学大学院工学研究科 教授
竹田 美和	:	名古屋大学大学院工学研究科 教授
田中 順三	:	東京工業大学大学院理工学研究科 教授
玉尾 皓平 *2	:	(独)理化学研究所 フロンティア研究システムシステム長
横山 直樹 *3	:	(株)富士通研究所 フェロー
吉川 研一	:	京都大学大学院理学研究科 教授

\*1 平成 19 年 10 月～ 玉尾アドバイザーの後任として参画

\*2 平成 17 年 6 月～平成 19 年 8 月

\*3 平成 17 年 6 月～平成 18 年 7 月

(参考)

(1) 外部発表件数

	国内	国際	計
論文	12	163	175
口頭	468	200	668
その他	23	7	30
合計	503	370	873

※平成 23 年 1 月末現在

(2) 招待講演(平成 22 年 1 月末現在)

国際 58 件  
国内 68 件  
合計 126 件

(3) 特許出願件数

国内	国際	計
14	2	16

※平成 23 年 1 月末現在

(4) 受賞等

〔岩浦里愛研究者〕

- ・ Best Poster Award, Singapore International Chemistry Conference 5 (H19.12)
- ・ ベストアイデア賞、テクノロジーショーケース イン ツクバ 2010 (H22.1)

〔河合英敏研究者〕

- ・ 平成 19 年度日本化学会進歩賞(H20.3)
- ・ 平成 19 年度日本化学会北海道支部奨励賞(H20.1)

〔高見澤 聡研究者〕

- ・ 平成 21 年度文部科学大臣表彰 若手科学者賞(H21.4)
- ・ 平成 20 年度錯体化学会研究奨励賞(H20.9)

〔谷口正輝研究者〕

- ・ 大阪大学飛翔研究フェロー(H22)
- ・ Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures Top Cited Article 2005–2010(H22)
- ・ 平成 22 年度文部科学大臣表彰 若手科学者賞(H22.4)
- ・ 日本化学会第 24 回「若い世代の特別講演会」賞(H22)
- ・ 日本化学会第 88 春季年会優秀講演賞(H20)

〔中西尚志研究者〕

- ・ 平成 21 年度日本化学会進歩賞(H22.3)
- ・ 第 5 回物質・材料研究機構理事長賞研究奨励賞(H22.4)
- ・ IUMRS International Conference in Asia 2008; Award for Encouragement of Research in Materials Science (H20.12)
- ・ 平成 20 年度日本化学会コロイドおよび界面化学部会研究奨励賞(H20.9)
- ・ 平成 19 年度高分子研究奨励賞(H20.5)

〔羽村季之研究者〕

- ・ Thieme Chemistry Journals Award 2008(H20.1)

〔前田大光研究者〕

- ・ 平成 20 年度日本化学会進歩賞(H21.3)
- ・ 第 21 回有機合成化学協会富士フィルム研究企画賞(H20.12)
- ・ HGCS Japan Award of Excellence 2008(H20.7)

〔吉田 亮研究者〕

- ・ 平成 21 年度高分子学会 Wiley 賞 (H21.9)

〔鎌田香織研究者〕(2 期生)

- ・ 平成 19 年度文部科学大臣表彰 科学技術賞(研究部門)(H19.4)
- ・ 2007 年米国化学会 Arthur K. Doolittle 賞 (H19.3)
- ・ 平成 22 年度電気化学会論文賞(H22.3)
- ・ ICNME 2006 Award; The 7th International Conference on Nano-Molecular Electronics(H18.12)

〔山田真実研究者〕(2 期生)

- ・ 平成 18 年度日本化学会進歩賞 (H19.3)

## 「構造制御と機能」領域 研究課題名および研究者氏名

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)
石田康博 (兼任)	酸・塩基液晶の鋳型重合による新規 多孔性材料の創成 (理化学研究所)	理化学研究所基幹研究所 グリーン未来 物質創成研究領域 チームリーダー (東京大学大学院 講師)	40
岩浦里愛 (兼任)	DNA を鋳型としたナノファイバーの構 造制御 (食品総合研究所)	農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所 主任研究員 (同上)	39
岡崎俊也 (兼任)	分子内包によるカーボンナノチューブ 機能材料の創製 (産業技術総合研究所)	産業技術総合研究所 ナノチューブ応用研究センター チーム長 (同上 主任研究員)	40
河合英敏 (兼任)	適材適所の構造構築を実現するアロ ステリック制御分子の協同的自己集 積法の開発 (北海道大学)	北海道大学大学院理学研究院 化学部門 助教 (同上)	36
今場司朗 (兼任)	フォトリソグラフィーを活用した糖鎖ナ ノデバイスの構築 (食品総合研究所)	農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所 主任研究員 (同上)	40
高見澤 聡 (兼任)	分子性固体内微小空間の動的制御と 機能化 (横浜市立大学)	横浜市立大学大学院 生命ナノシステム 科学研究科 教授 (同上 准教授)	40
谷口正輝 (兼任)	自己組織化配線法による超高集積分 子デバイスの創製 (大阪大学)	大阪大学産業科学研究所 バイオナノテ クノロジー分野 准教授 (同上 助教)	41
中西尚志 (兼任)	次元規制型フラーレン超分子を素材と する新規材料創製 (物質・材料研究機構)	物質・材料研究機構 ナノ有機センター 主幹研究員 (同上 主任研究員)	39
羽村季之 (兼任)	反応性分子が拓く $\pi$ 共役系分子の多 様性と機能 (関西学院大学)	関西学院大学理工学部 准教授 (東京工業大学大学院助教)	40
前田大光 (兼任)	アニオン応答性組織構造の創製と機 能探索 (立命館大学)	立命館大学総合理工学院薬学部 准教授 (同上)	40
山内美穂 (兼任)	合金ナノ粒子の構造制御と水素機能 発現 (北海道大学)	北海道大学触媒化学研究センター 准教授 (九州大学大学院助教)	42
吉田 亮 (兼任)	自励振動高分子を用いた機能性表面 の創製 (東京大学)	東京大学大学院工学系研究科 准教授 (同上)	36
鎌田香織 (兼任)	高分子ナノシリンダーによるナノ回路・配 線技術の開発 (東京工業大学)	東京工業大学資源化学研究所 助教 (同上 助手)	41
山田真実 (兼任)	集積型金属錯体ナノ粒子を利用したス ピン依存単電子デバイスの構築 (東京農工大学)	東京農工大学大学院 特任准教授 (北陸先端科学技術大学院大学 助手)	39

# 研究報告書

## 「酸-塩基液晶の鑄型重合による新規多孔性材料の創成」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：石田 康博

### 1. 研究のねらい

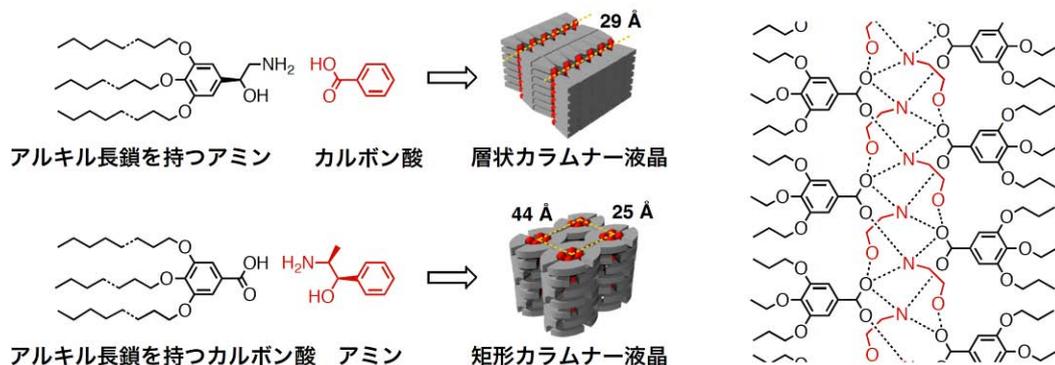
ナノ多孔性材料は、我々人間が目に見えない分子をハンドリングするための最もシンプルかつ有用なツールである。もしも「空孔の形状・キラリティー」「内部官能基の配列」「格子の柔軟性」「材料全体の加工性・配向性」などの因子を望み通りに制御した多孔性材料を創り出すことができるならば、学術・実用の両面で革新的な材料となることは必至である。本研究では、独自に見いだした二成分液晶系を起点に、その規則構造を鑄型とする「系内反応」を最大限に活用することにより、この課題に挑戦した。

### 2. 研究成果

#### (1) 研究の骨子

本さきがけ研究を提案・申請する直前に我々は、カルボン酸とアミノアルコールとの塩のどちらか一方のユニットにアルキル長鎖を導入することにより、カラム状のサーモトロピック液晶が普遍的に得られることを偶然に見いだした。この液晶は、結晶に準ずる分子配列秩序性を持ちながらも、物質の出入りや変換を許容するだけの適度な分子運動自由度を併せ持つ。加えて、カルボン酸・アミンともに極めてありふれた物質であり、多様な構造を持つ分子を容易に入手できる。これらの特性を同時に満たす酸-塩基二成分液晶の系内では、規則構造を鑄型とする反応が効率よく進行すると期待される。

#### (A) カルボン酸-アミノアルコール塩よりなる液晶



#### (B) 鑄型反応の分類と応用

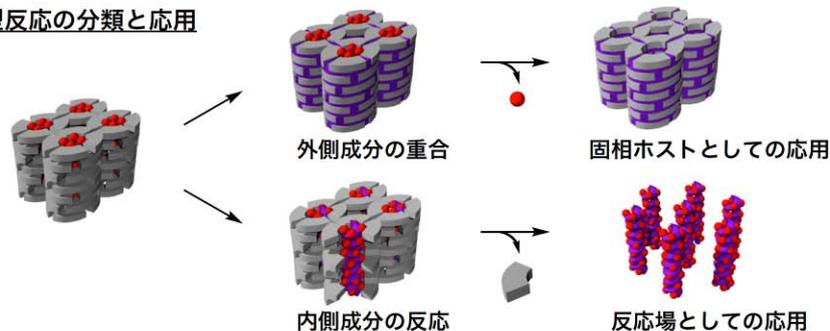


図 1: カルボン酸-アミノアルコール塩よりなる液晶と、これを鑄型とする系内反応

カラム状液晶の外側/内側成分の役割を適宜調節することにより、キラル認識場/反応場としての応用が考えられる。本研究では、外側の成分に重合官能基を導入し、これを系内で架橋することによる固相ホストの開発(下記、課題(2)、(3))、内側の成分に光反応部位を導入し、これを系内で変換することによる反応媒体としての利用(下記、課題(4))を試みた。

## (2) 超簡便操作で光学分割を達成する「キラル分子ふるい」

1分子あたり3つの重合官能基を導入したカルボン酸、光学的に純粋なキラルアミンよりなる塩を用い、液晶状態で架橋重合を行った後、鑄型アミンを抽出除去した。こうして得られた固相ホストは、鑄型除去後も鑄型アミンのキラリティーを「記憶」しており、鑄型アミンに対し特異的に強く吸着する結果、極めて簡便な固液抽出でアミンをキラル分割する「分子ふるい」となることを見いだした。鑄型アミンとその鏡像異性体との等量混合物(1 等量)に対し、バルクポリマーである上記の固相ホストを浸漬し、競争的吸着を行った場合、25% ee の不斉収率(収率 78%、分離係数  $\alpha = 2.4$ )で鑄型アミンを選択吸着する。規則構造を持つ液晶を母体とするため、その選択性は古典的なモレキュラーインプリント高分子(通常分離係数  $\alpha = 1.0-1.2$ )を遥かに凌ぐ。

研究の過程で得られた断片的知見(分子認識部と架橋点との距離が選択性に与える影響・選択性の吸着量に対する依存性 etc.)を統合するうちに「この固相ホストが格子を柔軟に変形しながら構造を最適化し、吸着サイトが埋まったときほど高い選択性を実現する」という仮説に至った。上記の単純なキラル分割は、吸着開始時点のエラーを修復する機構を欠くため、この固相ホストの性能を活かしきれぬプロセスである。そこで、表面積拡大によるゲスト交換反応の促進を意図し、大細孔シリカゲル表面にて一連の操作(液晶形成→架橋重合→鑄型除去)を行った。得られた固相ホストを用い、よりゲスト交換が起こりやすい条件(55 °C、ゲスト 4 等量)にて同様のキラル分離を行ったところ、その選択性は飛躍的に向上し、64% ee の不斉収率(収率 51%、分離係数  $\alpha = 5.0$ )でキラリティーの偏ったアミンが単離された。

### (A) 超簡便操作でキラル分離を達成する「分子ふるい」



### (B) 大細孔シリカゲルの構造と2バッチ処理後の光学純度

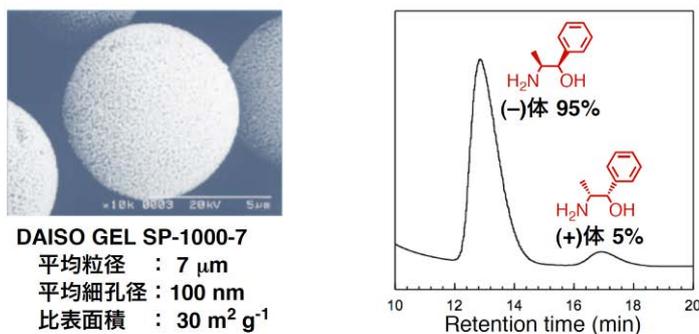


図2: 鑄型重合による「分子ふるい」のテーラーメイドと、超簡便操作によるキラル分割

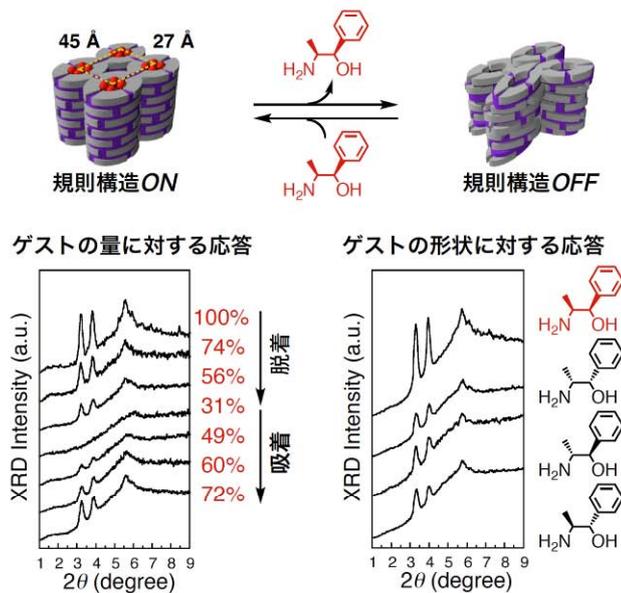
得られたアミンを再度同じ吸着プロセスに用いたところ、最終回収物の不斉収率は実に 90% ee に達した。僅か 2 バッチの超簡便操作により、ほぼ完全なキラル分割が達成されたことになる。このキラル分離法では、鑄型アミンを使い分けることにより、原理的には空孔の形状を任意にテーラーメイドできる。加えて、特殊な技術・条件の最適化・大量の溶媒を一切必要とせず、現時点で最も効率のよい大量キラル分離法の一つに位置づけられる。

### (3) ゲストの量や形状にตอบสนอง変形する「キラル分子スポンジ」

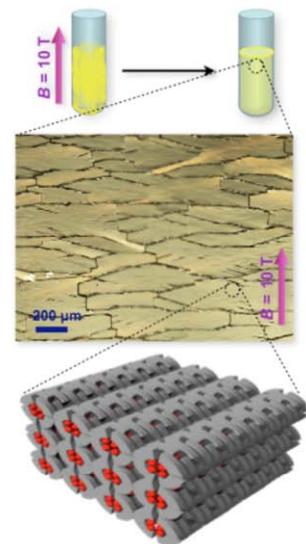
上記の固相ホストについて、計画段階には全く予想外であった動的挙動を見出した。架橋により構造固定した固相ホストから鑄型アミンを除去すると、無秩序なアモルファス状態へと完全に転移する。しかしながら、一旦は規則構造を失ったこの物質に鑄型アミンを再導入すると、初期と同じ規則構造を自発的に修復する。興味深いことに、この修復過程には極めて厳密な形状認識が働く。再導入アミンと鑄型アミンの形状に差がある場合、構造修復の効率が劇的に低下し、メチル基一つの配向のズレさえも修復効率に影響する。さらに、重合官能基の種類や数、カラムの充填様式に応じて、構造転移のパターンを能動的にプログラムすることも可能である。

類似の現象は、包摂結晶・配位高分子・層状化合物などの非共有結合に基づく固相ホストでしばしば観察されるものの、共有結合で三次元架橋された高分子が特定物質の吸脱着に

#### (A) ゲストの量や形状にตอบสนอง変形する「分子スポンジ」



#### (C) 液晶の大面积配向



#### (B) 「かたち」と「しなやかさ」の関係

層状：柔軟な格子      矩形：柔軟な格子      六方：剛直な格子

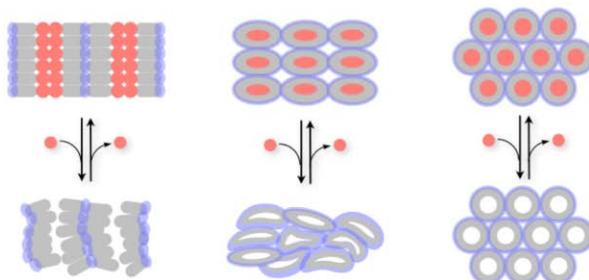


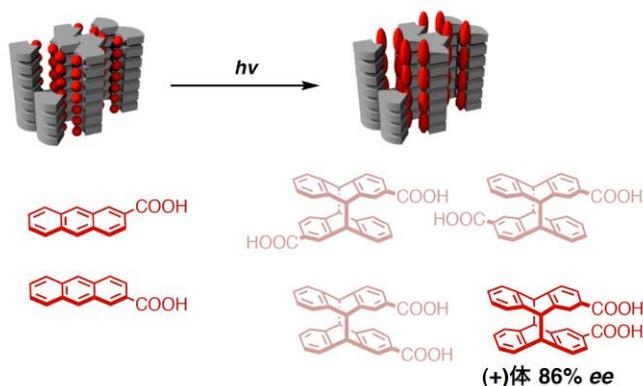
図3: ゲストの量や形状に変形応答し、これをナノ構造に増幅する「分子スポンジ」

応答して可逆的に規則構造を on/off する例は過去に例がない。架橋高分子ゆえの加工性や強度を考えると、センサー・ゲート・アクチュエータ等としての様々な応用が期待される。なお、本さきがけ研究終了の間際、本液晶のジクロロメタン溶液をガラス管壁に塗布し、強磁場下で徐々に風乾することにより、センチメートルスケールで分子を一義的に配向できることを見いだした。この構造を保ったまま架橋重合により構造を固定した後、鋳型アミンを出し入れすることも可能である。液晶由来の組織構造のサイズは、肉眼で容易に感知できるレベルに到達しており、「分子の情報と人間の五感を結ぶデバイス」の開発も、現実味を帯びつつある。

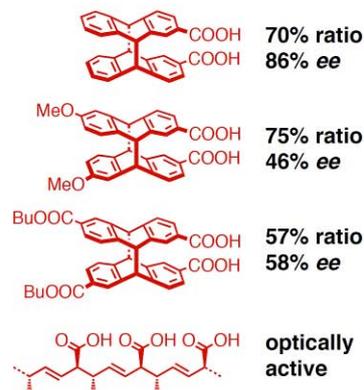
#### (4) 光反応の幾何異性・立体異性を完全に制御する「キラル分子フラスコ」

二成分液晶の反応場としての能力を検証するにあたり、一般に困難とされる「有機光反応のキラリティー制御」を試みた。すなわち、キラルアミンよりなるマトリックス中に光反応性を有するアントラセンカルボン酸を閉じ込め、この特殊環境にて光二量化反応を行った。通常的合成手法を用いる限り、この反応では4種類の異性体(うち2つはキラル化合物)が生成するため、反応物は必ず複雑な異性体混合物となる。しかしながら興味深いことに、本液晶反応場は、数ある候補の中から1種類の生成物を選択的に与え、さらに驚くべきことに、そのキラリティーを完全に制御する(86% ee)ことが分かった。ここで達成された不斉選択性は、分子間光反応における知る限りのチャンピオンデータである。本手法の一般性は極めて高く、他の光反応性カルボン酸を用いた場合にも、やはり高度に立体制御された反応を実現できる。加えて、マトリックスとなるアミンの構造のデザインにより、別の異性体を選択的に生成する場も構築できる。

##### (A) 光反応を完全に制御する「分子フラスコ」



##### (B) 今回達成された不斉反応の例



##### (C) 熱履歴に伴うキラリティーの反転

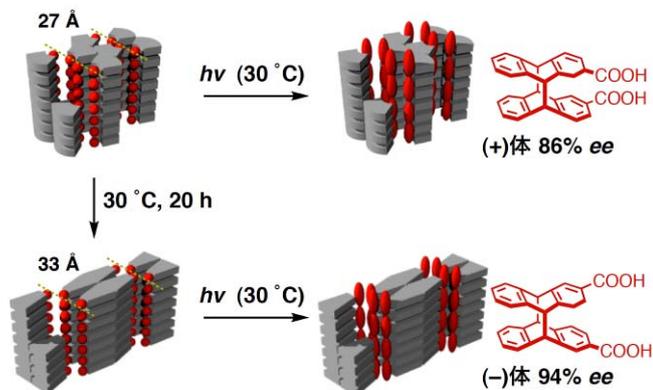


図4: 高難易度の反応を完全に制御する「分子フラスコ」と、動的な選択性の反転

上記反応の詳細を検討する過程において、熱履歴の差のみにより生成物のキラリティーが完全に逆転する、極めて珍しい現象を見出した。等方相から 30 °C に徐冷することで液晶相を発現させた直後に光反応を行った場合、一方の鏡像異性体が高選択的に生成する (+86% ee)。しかしながら驚くべきことに、この液晶を同温で 20 時間静置した後に光照射を行うと、先ほどと逆の符号を持つ鏡像体が極めて高い選択性で得られる (-94% ee)。詳細な構造解析の結果から、30 °C、20 時間の静置の間に元来の液晶相が別の中間相に転移しており、反応場全体の構造変化が選択性反転の起源であることが明らかとなった。この結果は、同一不斉源・反応条件を用いているにも関わらず、熱履歴の差だけでキラリティーが反転する初めての例である。同時に、これまで見過ごされてきた「準安定状態の分子集合体」の新たな可能性を示唆するものである。

### 3. 今後の展開

#### 【学術的側面からの展開】

液晶の系内反応を巧みに利用した分子集合体が、全く新しいタイプの「分離・認識・変換のための場」として機能し、従来の多孔性材料に欠けていた要素を補完することを実証した。基本概念の提唱以来、本質的な技術革新の全くなかった「モレキュラーインプリント」の科学に一石を投じるとともに、「液晶工学」という新たな分野を拓く可能性がある。この方法論は、液晶に限らず全ての準安定分子集合体(ゲル、二分子膜、単分子膜、ミセル)にも適応可能であり、各々の応用範囲を飛躍的に拡張するはずである。

#### 【実用的側面からの展開】

本研究で開発された系はいずれも、試みが新しいだけではなく、他の系では決して実現できないアウトプット(効率・選択性・信号増幅)を示す。本さきがけ研究では、分子ふるい・分子スポンジ・分子フラスコの 3 つの観点から能力を検証してきたが、それぞれに対し、下記の実用は決して夢物語ではないと考えられる。

- ・分子ふるい : 有用なキラル化合物の超効率的・超環境低負荷生産
- ・分子スポンジ : 分子の形状を正確に見分けて動的に応答する材料の開発
- ・分子フラスコ : 多数の不斉炭素を同時に構築する超短絡天然物合成

### 4. 自己評価

単一ユニットを合成する技術が飛躍的に進歩し、ユニット間を連結する手法も出揃った現在、ナノ材料科学は円熟期を迎えつつある。にも関わらず、最新の研究を眺めていて、真の意味でハッとさせられる機会は多くない。今日のナノ材料科学に、一体、何が欠けているのか？ 改めて全体を俯瞰したとき、多くの研究が「希薄溶液中できれいなスペクトルを測る研究」と「固体表面にきれいな集合構造を作る研究」とに二局化していることに気づき、これらの間に横たわる空白地帯を埋めることを志向した研究を行ってきた。

今回開発された系はいずれも、凝ったシステムに見合うだけの、人間にとって意味のあるアウトプットを産出する。「使っているユニットが新しいだけの試み」や「新現象と銘打った一般性を欠く事象の追求」とは一線を画す本研究が、今後のナノ材料科学が目指すべき方向の一つを示す「さきがけ」になっていれば幸いである。

振り返ると、針の穴を通すような研究[課題(2) キラル分子ふるい]、試みそのものが新しい研究[課題(3) キラル分子スポンジ]、予想外の幸運に恵まれた研究[課題(4) キラル分子フラスコ]と、多彩な要素を含む本さきがけ研究であった。中でも自分自身が一番リスクを感じながらトライしたのは、意外に思われるかも知れないが、不斉選択性の数値そのものが問われる 課題(2) キラル分子ふるいの開発である。提案を着実にこなした研究である、という印象を持つ方も多いと思われるが、性能数値そのものが問われる研究ゆえのリスクと挑戦があること、研究開始当初には全く予想していなかったメカニズムが介在していたこと、コストと一般性の問題さえ解決すれば既存の大スケールキラル分離法に取って替わりうる方法論であることを、あわせて強調しておきたい。

## 5. 研究総括の見解

複数の重合性基を有するカルボン酸とアミンからなる2成分液晶系を用いて規則構造を発現させ、その後、放射線重合により重合性基を架橋させ、生成物から、塩基を除去すると、規則性を有する多孔性の材料が合成できることを見出した。生成した細孔は、キラル認識場として優れた特性を示し、このインプリント法が、新規な認識材料の合成法として十分に機能することを実証した。興味深い研究として、今後の発展が期待できる。

## 6. 主要な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. S. Amano, Y. Ishida, K. Saigo, "Solid-State Hosts by the Template Polymerization of Columnar Liquid Crystals: Locked Supramolecular Architectures around Chiral 2-Amino Alcohol", <i>Chem. Eur. J.</i> <b>2007</b> , <i>13</i> , 5186-5196.
2. Y. Ishida, Y. Kai, S. Kato, A. Misawa, S. Amano, Y. Matsuoka, K. Saigo, "Two-Component Liquid Crystals as Chiral Reaction Media: Highly Enantioselective Photo-Dimerization of an Anthracene Derivative Driven by the Ordered Microenvironment", <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> <b>2008</b> , <i>47</i> , 8241-8245.
3. Y. Ishida, A. S. Achalkumar, S. Kato, Y. Kai, A. Misawa, Y. Hayashi, K. Yamada, Y. Matsuoka, M. Shiro, K. Saigo, "Tunable Chiral Reaction Media Based on Two-Component Liquid Crystals: Regio-, Diastereo-, and Enantiocontrolled Photodimerization of Anthracenecarboxylic Acids", <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>2010</b> , <i>132</i> , 17435-17446.

### (2) 【主要な学会発表:国内学会等の招待講演】

1. 石田 康博, "キラル液晶中の鋳型反応に基づく分子フラスコ", 第17回超分子創製化学セミナー(立命館大学, 2010年2月3日).
2. 石田 康博, "分子集積体の鋳型反応に基づく新規ソフトマテリアルの創成", 理研シンポジウム「統合バイオナノシステム研究がもたらすイノベーション基盤の新展開」(理化学研究所, 2010年8月6日).
3. 石田 康博, "キラル液晶反応場を用いる光反応の制御", 日本化学会 第91春季年会「自己組織化超分子を基盤とする高次機能触媒の最前線」(神奈川大学, 2011年3月26-29日).

### (3) 【主要な学会発表:国際学会等の招待講演】

1. Y. Ishida, "Recognition and Transformation of Organic Molecules within Anisotropic Soft Materials", 2010 RIKEN Advanced Science Institute & Yokohama Institute Forum, (Yokohama, February 9, 2010).
2. Y. Ishida, A. S. Achalkumar, K. Saigo, "Two-Component Liquid Crystals as Chiral Reaction Media: Highly Enantioselective Photo-Dimerization of an Anthracene Derivative Driven by the Ordered Micro-Environment", PACIFICHEM 2010 (Honolulu, December 16, 2010).

### (4) 【著作物】

1. 石田 康博, "液晶中での鋳型反応に基づくキラル認識場・反応場", 超分子研究会アニュアルレビュー, <b>2010</b> , <i>30</i> , 印刷中.
2. Y. Ishida, "Organic Zeolite Analogues Based on Multi-Component Liquid Crystals: Recognition and Transformation of Molecules within Constrained Environments", <i>Materials</i> <b>2010</b> , <i>3</i> , in press.

# 研 究 報 告 書

## 「DNA を鋳型としたナノファイバーの構造制御」

研究期間：平成 19 年 10 月～平成 23 年 3 月

研究者：岩浦 里愛

### 1. 研究のねらい

分子を組み上げていくビルドアップ型アプローチは、ナノスケールの構造を構築する手法として非常に有力である。中でも、分子自己集合体は最小のエネルギーで最大の正確性を有し、様々なナノ構造体を構築できることが明らかになりつつある。例えば、両親媒性分子による自己集合体は、ミセルやベシクル、膜、ナノファイバーやナノチューブなど多様な構造を形成する。しかし、これらの分子集合体を数オングストロームから数ナノメートルのスケールで精密に構造制御したり、分子集合体中で分子の空間的位置を制御したりすることは非常に困難である。一方、ビルドアップによる精密な構造制御が数多く見られる生体中では、これらの実現に分子認識が非常に重要な役割を担っている。例えば遺伝を司る DNA が相補的核酸塩基対形成によりアデニンはチミンと、グアニンはシトシンとペアになることは非常に良く知られている。このため、ある一重鎖 DNA (ssDNA) に対応する ssDNA は一意的に核酸塩基配列が規定され、それらは塩基対形成にともない規則的な二重らせん構造を形成する。このような DNA の特徴を自己集合性分子に組み込むことができれば、DNA のもつ緻密な構造と機能を人工的に創り出すことができよう。そこで、本研究では相補的核酸塩基対形成部位を組み込んだ自己集合性双頭型分子を設計し、DNA を鋳型とした双頭型分子の精密な自己集合体構造制御と、自己集合体中で分子配列制御に挑戦した。

### 2. 研究成果

#### (1) DNA 鋳型による双頭型ヌクレオチド脂質のらせん状ナノファイバー形成

長鎖オリゴメチレン鎖の両末端に、アデニル酸、グアニル酸、チミジル酸、シチジル酸を連結した種々の双頭型ヌクレオチド脂質を合成した(図 1a)。これらのヌクレオチド脂質は水中で自己集合し、核酸塩基部位に依存してナノシート、ナノファイバー、ナノベシクルなど多様なナノ構造を形成した。次に、これらの双頭型ヌクレオチド脂質と相補的な鋳型 DNA を二成分系自己集合した結果、G-18-G-dC<sub>20</sub>、A-18-A-dT<sub>20</sub>、T-n-T (n = 18-20)-dA<sub>20</sub> では直径 6 nm のらせん構造をもつナノファイバーとなった。種々の測定結果から、これらのファイバー中では双頭型ヌクレオチド脂質両端の核酸塩基と鋳型 DNA の核酸塩基間で相補的核酸塩基対が形成されていることが明らかとなった。

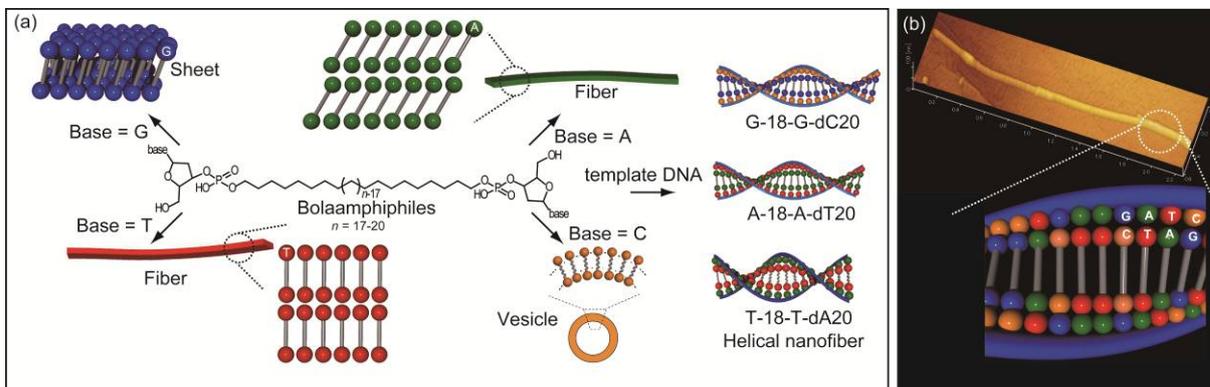


図 1 (a)双頭型ヌクレオチド脂質の自己集合および鋳型 DNA との二成分系自己集合による多様な分子集合体、(b)五成分系自己集合により生成したらせん状ナノファイバー

さらに、G-18-G、A-18-A、T-18-T、C-18-C と ATGC の核酸塩基がランダムに配列した 60mer の鋳型 DNA による五成分系自己集合を行った結果、多成分からのらせん状ナノファイバー形成に成功した(図 1b)。この 5 成分系集合体を分取し、双頭型ヌクレオチド分子の量を UPLC によって分析したところ、鋳型 DNA の核酸塩基の成分比と一致する結果が得られた。以上のように、分子認識駆動型のナノファイバーを構築することに成功し、鋳型 DNA の核酸塩基配列による双頭型分子の分子配列制御が可能であることを示した。

## (2)DNA を鋳型としたアントラセンのらせん状ナノファイバー形成

アントラセンのようなアセン分子を鋳型DNA手法により自己集合させることができれば、分子間距離が一定に保たれたアセン分子の一次元配列が得られるため、 $\pi$ 軌道の重なりや向きの揃った電子励起による新たな機能の発現が期待できる。アントラセンの 2 および 6 位にスペーサーを介してチミジル酸を導入したチミジル酸-アントラセン複合体 1 を新たに合成し、水中での自己集合および鋳型DNAであるdA<sub>20</sub>との二成分系自己集合(1-dA<sub>20</sub>)を行った(図 2a)。その結果、1-dA<sub>20</sub>からは均一な幅(6 nm)をもつらせん状ナノファイバーが得られた。また、1 の自己集合体および 1-dA<sub>20</sub>の二成分系自己集合体を含む水溶液のUV-Visおよび蛍光スペクトルを比較したところ、1-dA<sub>20</sub>のスペクトルでは小さなストークスシフトを示した。以上より、ナノファイバー中のアントラセン部位は短軸方向にhead-to-tail型の配向を取ることで、J会合を形成していることが明らかとなった(図 2b)。次に、1 の自己集合体および 1-dA<sub>20</sub>の二成分系自己集合体について時間分解蛍光スペクトル測定を行ったところ、二成分系自己集合体中のアントラセンは、自己集合体中のアントラセンに比べて蛍光寿命が長寿命化していることを見いだした。これは、アントラセンが水分子から隔離されるとともに相補的核酸塩基対形成によって分子運動が抑制され、無輻射失活がおこりにくくなったためであると考えられる。以上のように、DNA鋳型手法によりアントラセン分子が精密に一次元集積したらせん状ナノファイバーを構築することに成功し、そのナノファイバー中のアントラセンは励起状態が安定化されることを明らかにした。

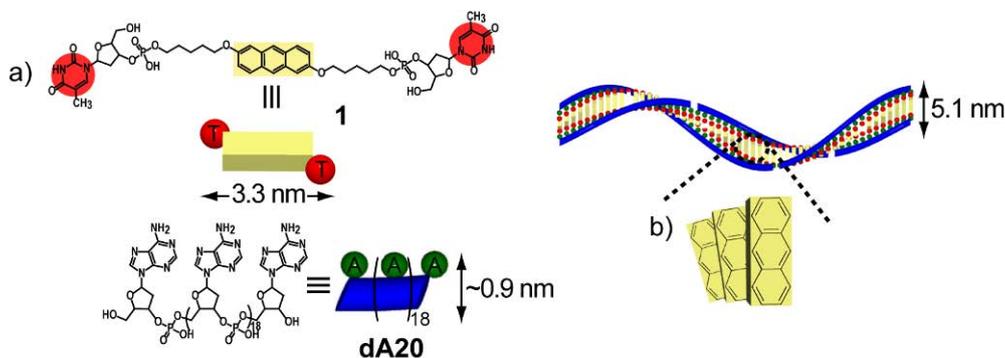


図 2 (a)チミジル酸-アントラセン複合体 1 と鋳型DNA、(b) 1-dA<sub>20</sub>の二成分系自己集合によるJ会合体の模式図

## 3. 今後の展開

本さきがけ研究では DNA と相補的核酸塩基対を形成する自己集合性分子を設計し、これらの分子と鋳型 DNA の多成分自己集合により、精密に構造が制御された分子認識駆動型のらせん状ナノファイバーを構築することに成功した。また、この手法によりアントラセン誘導体の一次元集積化と新しい光機能の発現を明らかにした。今後、本手法を応用して光・電子機能を持つ様々な分子一つ一つの空間的位置を制御し、集積化することができれば、新しい光・電子機能をもつナノデバイスの創成へつながるものと期待できる。

## 4. 自己評価

本さきがけ研究は、DNA と相補的核酸塩基対を形成することが可能な双頭型ヌクレオチド

分子が DNA を鋳型として自己集合し、ヘリカルナノファイバーとなる現象を利用して提案した。提案当初の具体的な到達目標としては、(1)ヘリカルナノファイバーの精密構造制御、(2)ヘリカルナノファイバー中での双頭型分子配列制御、および(3)ヘリカルナノファイバーへの光・電子機能の付与によるデバイスへの応用、を掲げた。(1)については、直径 5–6 nm、らせんのピッチ 7–40 nm、分子間の距離約 0.34 nm に精密に構造制御されたヘリカルナノファイバーを構築することに成功したと考えている。また、(2)に関しては G、A、T、C の 4 種類の核酸塩基を導入した双頭型ヌクレオチド脂質分子と、鋳型 DNA との 5 成分系自己集合にチャレンジし、最終的にはこれら 5 成分からなるヘリカルナノファイバーを構築することに成功した。このナノファイバー中では、鋳型 DNA の核酸塩基配列に対応して 4 種類の双頭型ヌクレオチド脂質分子一つ一つが並んでいると考えられ、分子の配列を精密に制御する技術としてさらに発展させたい。さらに、(3)の成果としては、双頭型ヌクレオチド分子にアントラセン部位を組み込み、鋳型 DNA によってアントラセン部位を一次元集積する手法を開発した。この DNA と複合体化したアントラセン集積体は、アントラセンの蛍光寿命を長寿命化することを見いだした。3 年半のさきがけ研究によって、DNA 科学と自己集合体科学を融合した新しい構造構築・制御技術を提案し、このアイデアを実現するための重要な知見が得られたと考えている。しかし、構造と分子配列が制御されたナノファイバーをうまく利用して光・電子機能を制御し、デバイスなど実用化へつなげる具体的な成果を示すところまでは到達できなかった。今後は本成果を基盤として、精密な構造制御に基づく機能発現を目指して研究に邁進していきたい。

## 5. 研究総括の見解

スペーサーを介して両端に核酸塩基を有する双頭型の分子を合成し、これに塩基に対応する一重鎖 DNA に加えると、DNA 鎖に沿って二重らせん構造が形成できることを見出した。このことは、機能性のスペーサーを導入すると、それを二重鎖に沿って配列できることを意味しており、新しい分子配列制御の手法として今後の展開が期待できる。

## 6. 主要な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1.	R. Iwaura, T. Iizawa, H. Minamikawa, M. Ohnishi-Kameyama, T. Shimizu, "Diverse Morphologies of Self-Assemblies from Homoditopic 1,18-Nucleotide-Appended Bolaamphiphiles: Effects of Nucleobases and Complementary Oligonucleotides" <i>Small</i> , <b>2010</b> , 6, 1131–1139.
2.	R. Iwaura, M. Ohnishi-Kameyama, T. Iizawa, "Construction of Helical J-Aggregates Self-Assembled from a Thymidylic Acid Appended Anthracene Dye and DNA as a Template" <i>Chem. Eur. J.</i> , <b>2009</b> , 15, 3729–3735.
3.	R. Iwaura, M. Ohnishi-Kameyama, T. Shimizu, "Nanofiber Formation from Sequence-Selective DNA-Templated Self-Assembly of a Thymidylic Acid-Appended Bolaamphiphile" <i>Chem. Commun.</i> , <b>2008</b> , 5770–5772.
4.	R. Iwaura, Y. Kikkawa, M. Ohnishi-Kamemaya, T. Shimizu, "Effects of OligoDNA Template Length and Sequence on Binary Self-Assembly of a Nucleotide Bolaamphiphile" <i>Org. Biomol. Chem.</i> , <b>2007</b> , 5, 3450–3455.

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 2 件

発明者: 岩浦 里愛、亀山 真由美、清水 敏美  
 発明の名称: 標的核酸の検出方法  
 出願人: (独)農業・食品産業技術総合研究機構、(独)産業技術総合研究所  
 出願日: 2008/4/10

発 明 者: 岩浦 里愛、亀山 眞由美、飯澤 智彦、南川 博之、清水 敏美  
発明の名称: ベシクル及びその製法  
出 願 人: (独)農業・食品産業技術総合研究機構、(独)産業技術総合研究所  
出 願 日: 2009/5/8

### (3) 学会発表

#### 【国際】

- 1) Rika Iwaura, Yoshihiro Kikkawa, Mayumi Ohnishi-Kameyama, Toshimi Shimizu, "AFM observations of the binary self-assembly from nucleotide bolaamphiphile and oligonucleotide as templates" Singapore International Chemistry Conference 5, Singapore (Singapore), 2007/12/17.
- 2) Rika Iwaura, Mayumi Ohnishi-Kameyama, Toshimi Shimizu, "Sequence-selective quaternary self-assembly of a thymidylc acid-appended bolaamphiphile and DNA as templates" Hybrid Materials 2009, Tours (France), 2009/3/17.
- 3) Rika Iwaura, Yuu Someya, Hiroharu Yui, Tomohiko Iizawa, Mayumi Ohnishi-Kameyama, "Formation of helical J-aggregates self-assembled from a thymidylc acid-appended bolaamphiphile and a template DNA" 11th Pacific Polymer Conference, Cairns (Australia), 2009/12/7
- 4) Rika Iwaura, Tomohiko Iizawa, Hiroyuki Minamikawa, Mayumi Ohnishi-Kameyama, Toshimi Shimizu, "Effects of nucleobase and complementary oligonucleotide on the self-assembly of 1,18-nucleotide-appended bolaamphiphile" Pacificchem 2010, Honolulu (USA), 2010/12/19.

#### 【国内】

- 1) 岩浦 里愛、「ヌクレオチド脂質と DNA によるナノファイバーアーキテクニクス」、第 7 回 界面ナノアーキテクニクスワークショップ ナノアーキテクニクスとイノベーション創出、つくば、2007/12/13
- 2) 岩浦 里愛、亀山 眞由美、清水 敏美、「標的オリゴ DNA による超分子ヘリカルナノファイバー形成」、第 57 回高分子討論会、大阪市立大学、2008/9/24
- 3) 岩浦 里愛、染谷 悠、由井 宏治、飯澤 智彦、亀山 眞由美、「DNA を鋳型としたヌクレオチド-アントラセン複合体の J 会合体形成と機能」、第 58 回高分子討論会、熊本大学、2009/9/18
- 4) 岩浦 里愛、飯澤 智彦、南川 博之、亀山 眞由美、清水 敏美、「DNA を鋳型としたヌクレオチド脂質の自己集合によるヘリカルロッド形成とネマチック配向」、第 58 回高分子討論会、熊本大学、2009/9/17
- 5) 岩浦 里愛、「DNA を利用したナノファイバー・ナノベシクルの製造」、テクノロジーショーケース イン ツクバ 2010、筑波大学、2010/1/22

#### (4) 招待講演

- ・ 岩浦 里愛、「DNA を鋳型とした超分子ナノファイバーの創製」、筑波大学学際物質化学研究センター 第 3 回機能性分子ミニシンポジウム、筑波大学、2008/10/25

#### (5) 著書

- ・ 岩浦 里愛、「ヌクレオチドナノファイバー(第 4 章第 2 節、分担執筆)」、超分子サイエンス & テクノロジー(監修:国武 豊喜)、NTS 出版、2009 年

#### (6) 受賞

- 1) Best Poster Award, Singapore International Chemistry Conference 5, 2007/12/17
- 2) ベストアイデア賞、テクノロジーショーケース イン ツクバ 2010、2010/1/22

# 研 究 報 告 書

## 「分子内包によるカーボンナノチューブ機能材料の創製」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：岡崎 俊也

### 1. 研究のねらい

フラーレンなどの分子を内包した単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は次世代分子エレクトロニクスを担う1次元ナノヘテロ構造として注目されているが、その電子構造変化のメカニズムの詳細は必ずしも明らかではなかった。本研究では、まず、発光などの分光分析法を同物質に適用することによって、分子内包によるSWCNT電子構造変化の基本メカニズムを明らかにし、さらに得られた知見を利用してSWCNTの高機能化をおこなうことを目標とした。

### 2. 研究成果

#### 2-1. フラーレン内包によるSWCNTバンドギャップ変化のメカニズム解明

SWCNTはナノメートルサイズの超微細管であり、文字通りナノテクノロジーの基幹物質として広く認識されている。例えば長さはミリメートル以上にも及ぶが、ナノメートルオーダーの直径に基づく量子性も併せ持つことから、分子エレクトロニクスへの応用などが検討されている。分子内包によりSWCNTのバンド構造を制御する試みは、SWCNTの物性を、内包する分子の種類によってきめ細かく、ナノメートルの空間分解能を持ってコントロールできるため、それ自身で機能を持ったシステムとして非常に注目されてきた。しかしながら、バンドギャップ変化を、高いエネルギー分解能をもって、SWCNTの分子構造ごとに捕える手法がなかったことから、そのメカニズムの詳細は明らかではなかった。

一方、2002年に、半導体SWCNTからの発光(PL)現象が発見され、分子構造ごとに、個々の電子物性を簡便に測定できる方法として定着していった。発光分析法の最大の特長は、試料を連続的に光励起し、そのPLスペクトルを2次的にマッピングできる点にある。その結果、一つ一つのPLピークの起源を特定の分子構造をもったSWCNTに同定することができる。そして、発光波長および励起波長のピーク位置は、それぞれ第1、第2van Hove特異点間のバンドギャップと関連付けることができる。そこで、この新しく開発された発光分析法をフラーレン内包SWCNTに適用することによって、分子構造ごとに高分解能でバンドギャップ変化を明らかにし、そのメカニズムに対する指導原理を導くことを試みた。

#### a) C<sub>60</sub>内包SWCNT

まず、代表的な分子内包SWCNTである、C<sub>60</sub>フラーレンを内包した半導体SWCNT(所謂ナノピーポッド)から得られた2次元PLマップを図1に示す<sup>1,2</sup>。10種類以上の異なった試料を測定し、慎重に吟味した結果、図1中の白矢印のようにシフトすることが明らかとなった。これらのスペクトルシフトは一律に長波長シフトあるいは短波長シフトするといった単純なものではなく、SWCNTの分子構造によって変化の仕方が様々に異なっていることがわかる。チューブ直径やカイラル角依存性を詳細に調べた結果、内包C<sub>60</sub>とSWCNTsとの相互作用は、チューブ直径に大きく依存することがわかった。つまり、比較的直径の小さい場合(1.25 nm < d<sub>t</sub> < 1.32 nm)には、C<sub>60</sub>とSWCNTs間の隙間がせまい(l < 0.3 nm)のために斥力相互作用が支配的となる。斥力相互作用はSWCNTの直径を押し広げ、その歪みによる効果でSWCNTのバンドギャップが変化する。一方、比較的チューブ直径が大きい場合(d<sub>t</sub> > 1.32 nm)には、SWCNTとC<sub>60</sub>のπ軌道が効率よく混合し、結果的に引力的相互作用が働く。この引力的相互作用がSWCNTの直径を小さくすることと同等の効果をもたらす、その結果、SWCNTのバンドギャップが変化していることがわかった。興味深いことに、その相互作用はl ~ 0.34 nm(d<sub>t</sub>

~ 1.39 nm) の場合に、もっとも強く、この距離はグラファイトにおける層間距離とほぼ一致していた (= 0.335 nm)。そしてラマン分光法による分析結果もこれを支持した<sup>3-5</sup>。

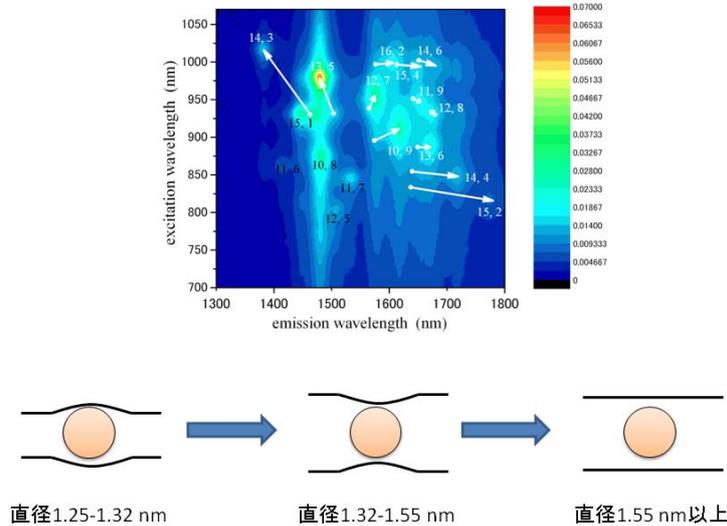


図 1.  $C_{60}$ 内包SWCNTから得られた 2 次元PLマップ(上)と、フラーレン内包によるバンドギャップ変化メカニズムの模式図(下)。<sup>1,2</sup>

b)  $C_{70}$ 内包SWCNT

$C_{60}$ がほぼ球形の「サッカーボール」分子であるのに対し、 $C_{70}$ は楕円形の「ラグビーボール」形状を有している。そのような構造異方性をもつ分子はSWCNT内部で様々な配向をとることができる予想され、SWCNT電子構造に対しユニークな変化をもたらすと期待できる。そこで同様のPL測定を $C_{70}$ 内包SWCNTに対しておこなったところ、チューブ直径が約 1.4 nmにおいて、 $C_{70}$ は「横型」配列から「縦型」配列へその内包構造を変化させていることがわかった(図 2)<sup>6</sup>。それと同時にSWCNTは内包分子配向を敏感に感じ取り、その電子構造が変化することも明らかとなった。つまり、SWCNTの電子構造は内包分子の種類を変えることのみならず分子配向によっても制御できることが示唆された。内包分子の配向を変えること

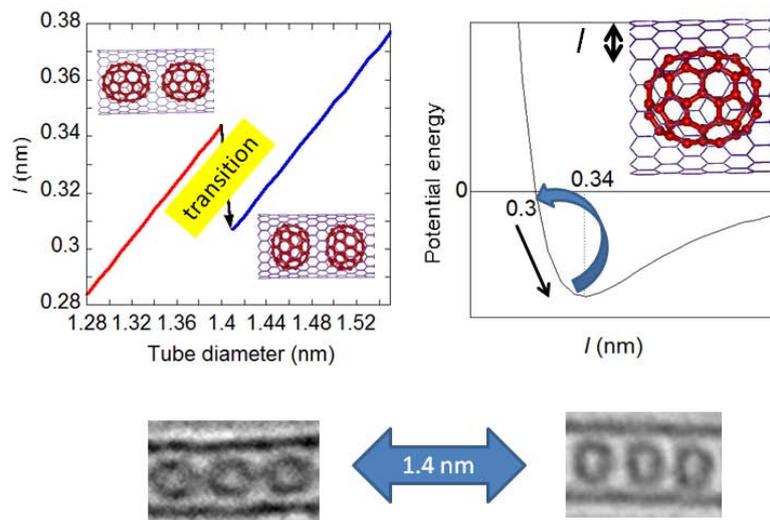


図 2. SWCNTと内包された $C_{70}$ との相互作用のチューブ直径依存性. 直径約 1.4 nmにおいて「横型」配列から「縦型」配列への転移が起こる。<sup>6</sup>

によるSWCNT電子構造の制御には色々な利点がある。例えば、配向変化によりチューブ壁を傷つけることはないので、SWCNTの優れた特性は失われない。また、チューブ壁が酸素などの活性分子から内包分子を守るため耐久性に優れている。さらに、1本のSWCNTの異なった部分に異なったバンドギャップをもたせることが、分子配向を制御することによって容易に可能となることなどが挙げられる。

### c) C<sub>59</sub>N内包SWCNT

SWCNTは、一般に空気酸化されやすく、安定なn型半導体SWCNTを合成することは容易ではないが、ヘテロフラレンの一種であるアザフラレン(C<sub>59</sub>N)を内包させることでSWCNTの輸送特性がp型からn型に変化すると報告がある。しかしながら、そのメカニズムは未だよくわかっていない。そこで我々は、C<sub>59</sub>Nを内包したSWCNTにおいて、C<sub>59</sub>NがSWCNTの電子物性にどのような影響を及ぼすかをPL、光吸収などの分光法を用いて詳細に調べた(図3)<sup>7</sup>。その結果、内包されたC<sub>59</sub>NはSWCNT中においてモノマー、ダイマー、オリゴマーを形成しており、その大部分(80%以上)はダイマーとして存在していることがわかった。そしてSWCNTと内包アザフラレンの相互作用についても、その主な原因は弱い分子間相互作用であることがわかった。さらに、理論計算などとの比較からn型特性はモノマー状態で内包されたC<sub>59</sub>NIに由来することが示唆された。

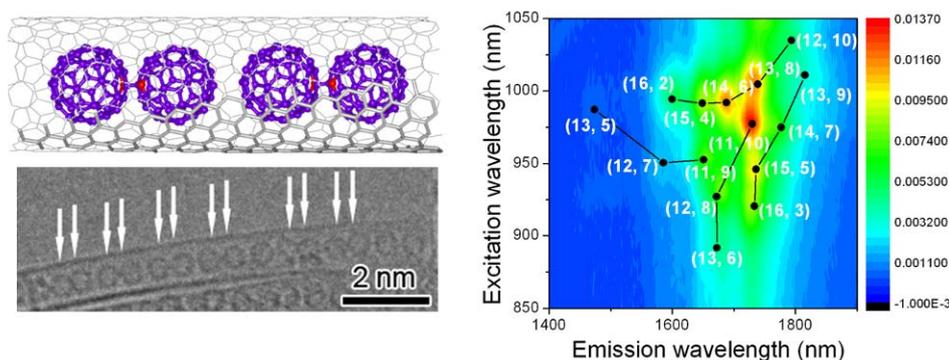


図3. アザフラレン(C<sub>59</sub>N)を内包したSWCNTの分子模型(左上)および透過型電子顕微鏡像(左下)と同物質から得られた2次元PLマップ(右)<sup>7</sup>。

## 2-2. SWCNTをテンプレートとしたコロネン1次元分子集合体の合成

超分子システムにおいては、2つかそれ以上の分子が、非共有結合性の弱い分子間相互作用によって、自己集合的に組織化する。ホスト分子は、水素結合やπ-π相互作用などの分子間力によってゲスト分子を認識し、機能を持った超分子構造を形成する。2-1の結果より、フラレンを内包したSWCNTも、そのような超分子システムのひとつとみなすことができることがわかった。つまり、SWCNT-フラレン間、あるいはフラレン-フラレン間の相互作用は弱い分子間力であり、非常に敏感な分子認識能によって、そのような構造形成が自己集合的になされている。これは、SWCNTは低次元分子性結晶合成に対して、理想的なナノπ空間を提供するということを意味している。そこで、SWCNTをテンプレートとして用いることで、コロネンなどのπ共役平面をもつ芳香族分子からなる1次元ナノ構造を構築することを試みた。

様々な合成条件を検討した結果、内包収率良く、コロネンをSWCNTに内包させることに成功した(図4)<sup>8</sup>。コロネンはSWCNT中でカラム状に自己集合し、均一な分子配列をとっていた。合成された1次元分子配列構造は3次元結晶のそれとは異なっていることがわかった。通常、内包分子の発光はSWCNTとの相互作用により消光するが、内包されたコロネンから

は蛍光が観測された。これは弱い分子間相互作用によって同構造が形成されていることを反映している。興味深いことに、観測された蛍光スペクトルの形状は、これまでに報告されているコロネン固体のそれとは全く異なっていた。このことは、SWCNT中に形成された 1 次元コロネン結晶は、分子(0 次元)とも結晶(3 次元)とも異なる、1 次元配列構造特有の電子構造を有していることを示している。また、同物質が蛍光プローブとして有用であることを、貪食細胞をもちいた細胞実験により示した。

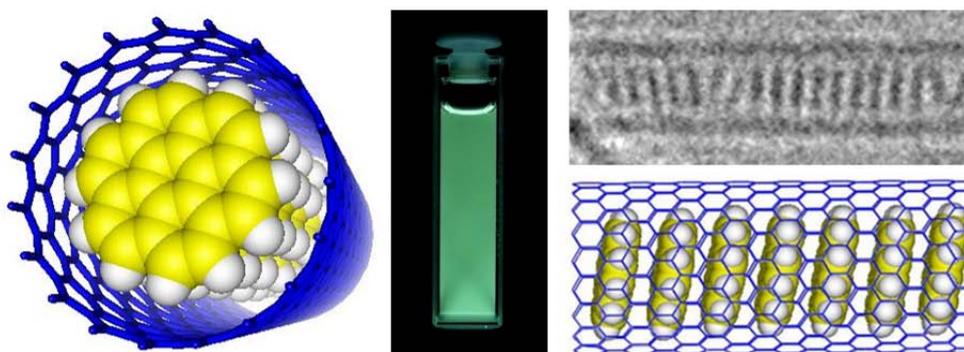


図 4. SWCNT内部空間に作られたコロネン 1 次元結晶の分子模型および透過型電子顕微鏡像図と蛍光写真<sup>8</sup>

#### 参考文献

- 1) T. Okazaki, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 4122-4128 (2008). 2) S. Okubo, et al., *J. Phys. Chem. C*, 113, 571-575 (2009). 3) S.-K. Joung, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 103, 027403 (2009). 4) S.-K. Joung, T. Okazaki, S. Okada and S. Iijima, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 8118-8122 (2010). 5) S.-K. Joung, T. Okazaki, S. Okada and S. Iijima, *phys. stat. sol. (b)*, 247, 2700-2702 (2010). 6) S. Okubo, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 15252-15258 (2010). 7) Y. Iizumi, et al., *Chem. Commun*, 46, 1293-1295 (2010). 8) T. Okazaki, et al., submitted.

### 3. 今後の展開

本研究により SWCNT 内部空間は低次元ナノ構造を構築するためのユニークな場を提供することがわかった。今後は、光学活性など様々な特性を持つ分子を SWCNT 内に精密配列させ、その 1 次元構造と物性との相関を明らかにし、ユニークな機能を持つ新たな低次元物質群創製へと展開していきたい。また、有機分子のみならず、金属錯体や無機物質などを内包することによる機能性 SWCNT 創出についても、その可能性を探っていきたいと考えている。

### 4. 自己評価

これまで全く不明であったフラーレン内包による SWCNT 電子状態変化について、その基本メカニズムを明らかにできたことは、非常に価値があると考えている。これは将来的な CNT バンドギャップエンジニアリングにつながる知見であり、本研究によって初めて得られたものである。一方で、金属内包フラーレンを内包した場合の電子状態変化など未解決の問題もあり、今後の課題として残っている。また、本研究遂行途中から、SWCNT 内部空間が低次元分子結晶を形成するための鋳型として非常に有用かつユニークであることが判明し、より美しいナノ構造体を SWCNT 中で合成・評価する研究へと軸足が移行した。これに関しては、まだ途中段階であり、もう少し迅速に研究展開をおこなえたのではないかと反省している。しかしながら、本研究で開発された内包 SWCNT 合成技術や評価技術は世界最高レベルであり、今後の研究展開をおこなう上で必須の基盤技術を形成できたと考えている。

## 5. 研究総括の見解

単層のカーボンナノチューブにフラレーンを内包させ、その二次元発光の特性を詳細に検討し、内包がもたらす電子構造変化の機構を解明することができた。また、コロネンなどの平面上の分子も層状に内包できることを見出した。これらの成果は、カーボンナノチューブの新しい機能開拓に繋がる成果である。

## 6. 主要な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. T. Okazaki, S. Okubo, T. Nakanishi, S.-K. Joung, T. Saito, M. Otani, S. Okada, S. Bandow and S. Iijima, "Optical Band Gap Modification of Single-Walled Carbon Nanotubes by Encapsulated Fullerenes", <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 130(12), 4122-4128 (2008).
2. S. Okubo, T. Okazaki, N. Kishi, S.-K. Joung, T. Nakanishi, S. Okada and S. Iijima, "Diameter-Selective Interaction between Single-Walled Carbon Nanotubes and Encapsulated Fullerenes", <i>J. Phys. Chem. C</i> , 113, 571-575 (2009).
3. S.-K. Joung, T. Okazaki, N. Kishi, S. Okada, S. Bandow, and S. Iijima, "Fullerene Encapsulation Effects on Radial Breathing Mode Frequencies of Single-Walled Carbon Nanotubes", <i>Phys. Rev. Lett.</i> , 103, 027403 (2009).
4. Y. Iizumi, T. Okazaki, Z. Liu, K. Suenaga, T. Nakanishi, S. Iijima, G. Rotas and N. Tagmatarchis, "Host-Guest Interactions in Azafullerene (C <sub>59</sub> N)-Single-Wall Carbon Nanotube (SWCNT) Peapod Hybrid Structures", <i>Chem. Commun</i> , 46, 1293-1295 (2010).
5. S. Okubo, T. Okazaki, K. Hirose-Takai, K. Suenaga, S. Okada, S. Bandow and S. Iijima, "Electronic Structures of Single-Wall Carbon Nanotubes Encapsulating Ellipsoidal C <sub>70</sub> ", <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 132, 15252-15258 (2010).

### (2) 招待講演

#### 【国際】

1. Toshiya Okazaki, "Band gap modification of single-walled carbon nanotubes by encapsulated fullerenes" International Carbon Nanotube Conference in Nagoya University, February 14-15, 2008.
2. Toshiya Okazaki, "Band gap modification of single-walled carbon nanotubes by encapsulated molecules", NIMS Week 2008. July 15-16, 2008, Tsukuba, Japan.
3. Toshiya Okazaki, "Ultrafine recognition of encapsulated molecule size by single-wall carbon nanotubes", The 215<sup>th</sup> Electrochemical Society Meeting. May 28, 2009, San Francisco, USA.
4. Toshiya Okazaki, "Self-Assembled Nanostructures in Single-Wall Carbon Nanotubes", Fullerene Silver Anniversary Symposium – FSAS 2010, October 9, 2010, Crete, Greece.
5. Toshiya Okazaki, "Self-Assembled Nanostructures in Single-Wall Carbon Nanotubes", Pacificchem2010, December 16, 2010, Hawaii, USA.

#### 【国内】

1. 岡崎俊也, 「フラレーン内包によるカーボンナノチューブの光学的バンドギャップ変調」, 仙台「プラズマフォーラム」平成 19 年度 東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究会「プラズマナノ理工学基盤研究」, 東北大, 2008 年 2 月 21-22 日.
2. 岡崎俊也, 「ナノピーポッド研究の現状とこれから」, (財) 科学技術交流財団「カーボンナノチューブ応用研究会」名城大学, 2008 年 6 月 11 日.
3. 岡崎俊也, 「カーボンナノチューブを基盤とした超分子系の構造と物性」筑波大学 先端学際領域研究センター(TARA センター)公開セミナー 2009 年 6 月 5 日.
4. 岡崎俊也, 「カーボンナノチューブ内部空間を利用した機能性一次元分子集合体の創製」日本化学会第 4 回関東支部会, 筑波大学, 2010 年 8 月 31 日.
5. 岡崎俊也, 「カーボンナノチューブ内部空間を利用した 1 次元分子ナノ構造の創製」第 91 春季年会, 神奈川大学, 2011 年 3 月 26 日.

(3) 総説・解説

1. 岡崎俊也, カーボンナノチューブのバンド間発光, 表面科学, 29, 127-132 (2008).
2. 岡崎俊也, 近赤外分光と近赤外共鳴ラマン散乱をもちいた分子内包カーボンナノチューブの電子状態の解明, 分光研究, 58, 251-258 (2009).
3. 岡崎俊也, フラーレン内包による CNT 電子構造変化, New Diamond, 26, 18-22 (2010).

# 研究報告書

## 「適材適所の構造構築を実現するアロステリック制御分子の協同的自己集積法の開発」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：河合 英敏

### 1. 研究のねらい

適材適所の構造構築を実現する手法として、細胞骨格繊維の形成に働く核形成－伸長プロセスは大変魅力的な機構である。本研究では、はじめの会合に伴う構造変化により、続く会合強度を増すアロステリック制御分子を開発し、その協同的な自己集合による「核形成－伸長プロセスに基づく超分子ポリマーの構築」を目指す。さらに動的共有結合を用いた可逆的な架橋形成により超分子集合体の構造や運動性を制御するシステムの開発を目指す。

### 2. 研究成果

超分子ポリマーは、構成要素間が非共有結合性相互作用で連結された高分子として定義され、連結部の可逆性により一度切断されても再形成が可能であるなど、新たな機能性を示す材料として注目が集まっている。また、生体内においてもアクチンフィラメントや微小管のような細胞骨格繊維はタンパクの自己集合によって形成されており、一種の超分子ポリマーとして機能している。この場合、初期の会合に比べ伸長段階の会合定数が増幅する“核形成－伸長プロセス”という会合機構も併せて働くことで外部刺激に応じた迅速な構造組み換えが可能になっている。さらにこれら細胞骨格繊維は他のタンパクなどによる架橋制御を受け、その形や運動性、安定性が制御されている。本研究ではこのような優れた生体機能を人工超分子システムに組み込むことで、集合状態の非線形的な On/Off 制御が可能になると考え、超分子ポリマーの形成段階にアロステリック会合様式を組み込んだ「協同的超分子ポリマーの構築」および可逆なイミン架橋制御によって構造や運動性を大きく変化させる「イミン架橋型インターロック分子」の開発を行った。

#### 2-1. 大きな増幅能をもつアロステリックレセプターの開発

先の研究において、ヒドリンダセンジアミドレセプター(1a)は、芳香族ジオール類に対しホストゲスト比1:2となる会合能を有し、1分子目のゲスト会合( $K_1 = \sim 150\text{M}^{-1}$ )に伴い、2分子目の会合能( $K_2 = \sim 5000\text{M}^{-1}$ )が増幅する正のホモトロピックなアロステリック会合能をもつことを明らかにしてきた。しかしながら、本研究

2-2で実施するアロステリック機構を組み込んだ核形成－伸長プロセスに基づく協同的超分子ポリマーの構築においては、より強い会合強度とアロステリック増幅能をもつ新規アロステリックレセプターが望まれる。そこで新たなアロステリックレセプターの開発を検討したところ、ヘキサアミド型レセプター1bが先と同様のアロステリック会合様式を保ちながら(図1)、より大きな会合定数( $K_1 \cdot K_2 = \sim 5 \times 10^7\text{M}^{-2}$ )をもち、アロステリック増幅能も著しく向上することを明らかにした。

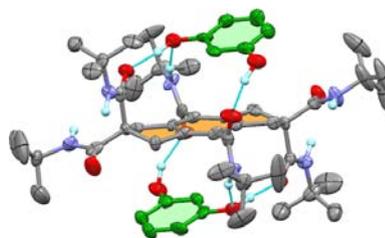
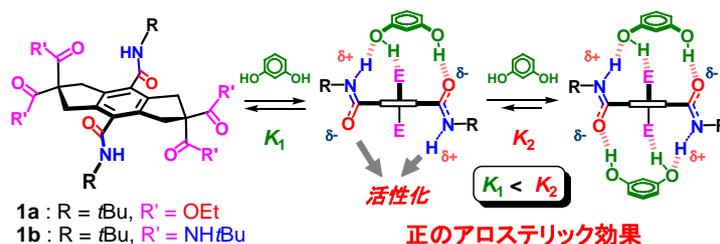
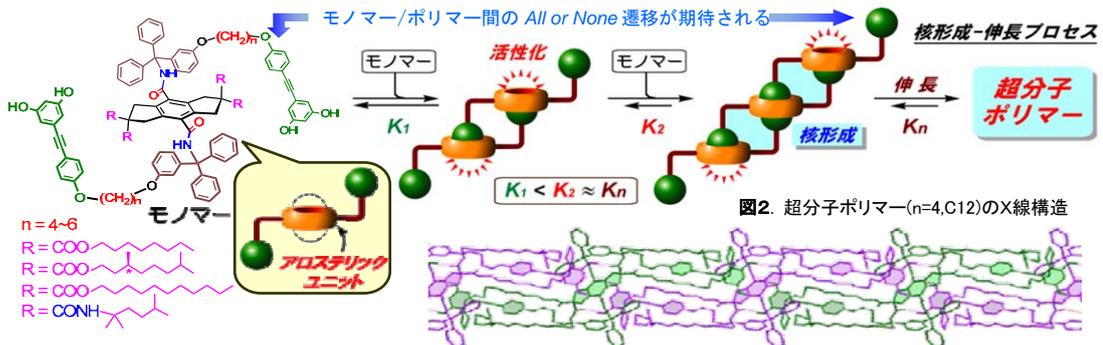


図1. ヘキサアミドレセプター1b・  
(レゾルシノール)<sub>2</sub>のX線構造

## 2-2. アロステリック会合に基づく協同的超分子ポリマー構築

超分子ポリマーの形成段階にアロステリック会合機構を組み込むことで、細胞骨格組織がもつ“核形成-伸長プロセス”や“モノマー/ポリマー間の all or none 遷移”などの効率的な構造集積化が可能になると考え、検討を行った。アロステリックレセプターに2つのゲスト部位を連結したモノマー分子においては、2分子の自己会合に伴うレセプター部のアロステリック活性化により、続く伸長が促進され“核形成-伸長プロセス”に基づく超分子ポリマー化が進行するだろうと考えた。鎖長や側鎖の異なるモノマー分子を合成し超分子ポリマー形成能を調査したところ、スペーサー長  $n=4$  のエステル型モノマーは芳香族溶媒をゲル化すること



がわかり、X線構造解析やAFMから繊維状組織の形成が確かめられた(図2, 3)。また、エステル型モノマーは加熱条件下ではほぼ解離した状態となるが、ヘキサアミド型モノマーはPhBr溶液中100°Cにおいても会合状態が保たれる強い会合能をもつことが明らかとなった。その希釈実験においては“核形成-伸長プロセス”を示す協同的な会合

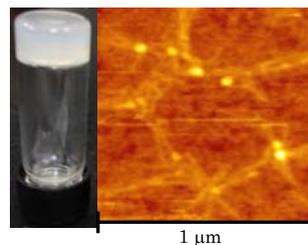


図3. 超分子ポリマー( $n=4, C12$ )から形成されるゲル(PhBr)およびAFM像

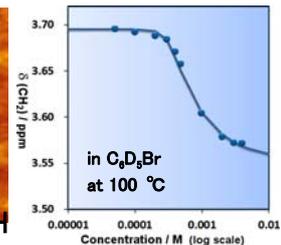


図4. ヘキサアミド型超分子ポリマーのNMR希釈曲線

曲線を示すことがわかり(図4)、アロステリック会合を組み込むことで核形成-伸長プロセスを合理的に達成可能であることを証明できたと考えている。この機構では、モノマーは希薄条件下ではほとんど会合しないものの臨界濃度を境に会合が急激に進行する。そのためモノマーを粘性の低い非会合状態として輸送し、その蓄積により高次構造を形成する応用が可能になると期待される。

## 2-3. 軸・環間でのイミン架橋により運動制御が可能なインターロック分子の開発

外部刺激による構成要素間の架橋制御は、構造や運動性、柔軟性など様々な物性のコントロールを可能にする。本研究では穏和な条件下で結合形成/切断が可能なイミン結合を軸・環間の架橋に用い、さらに水素結合ステーションと組み合わせることで、構造および運動性が大きく変化するロタキサン型分子シャトル、環状デジーチェーンを開発した。

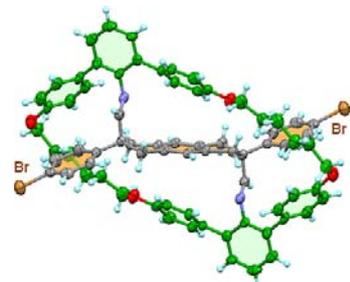
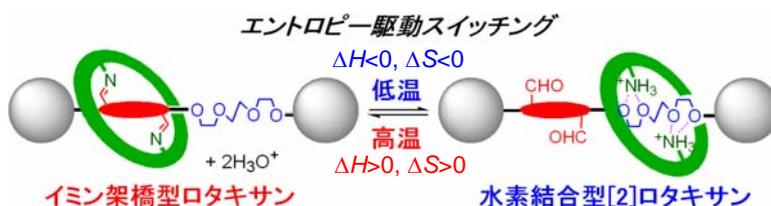
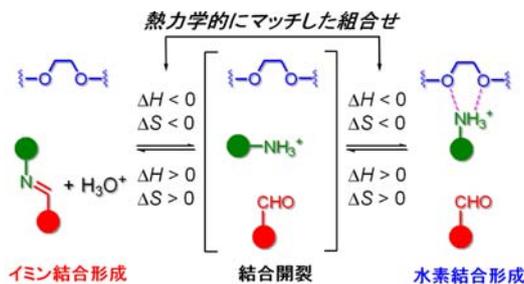


図5. イミン架橋体のX線構造



この際、酸性条件下での“イミン結合の加水分解”は、“水素結合形成”と熱力学的な協同性（どちらも $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$ ）をもつことを見出し、これにより中間（開裂）状態の存在確率を無視できる all or none スwitching が可能になった（図6）。実際、このイミン架橋型ロタキサンは加水分解／脱水制御に加えて、温度制御によっても環の位置がほぼ完全にスitchingするエントロピー駆動分子シャトルとして機能することがわかった。さらにこのイミン架橋と水素結合の協同的スitchingを利用することで環状ダイジーチェーンにおける伸縮構造制御が可能であることを見出した。

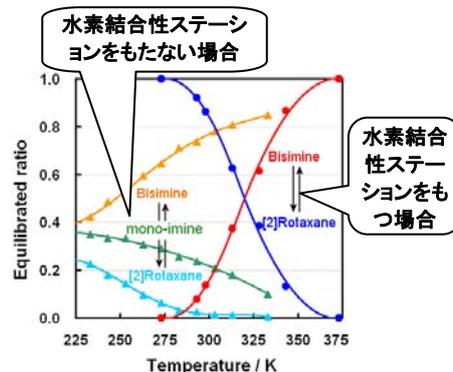
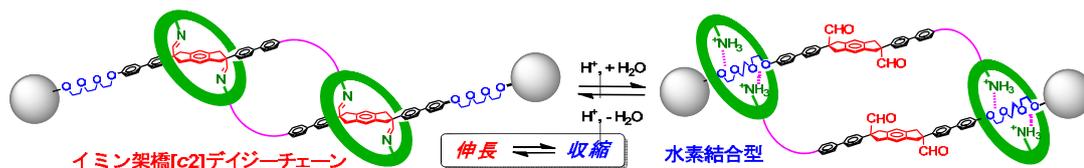


図6. 酸性加水分解条件下でのイミン架橋体(Bisimine)と[2]ロタキサン間の平衡における温度依存性



#### 2-4. インダンジカルボキサミドを協同的水素結合モチーフとする2次元・3次元構造の構築

アミド基への水素結合は、そのアミド基自身に極性誘起を引き起こし、続く水素結合能を増加させることでアロステリック会合能をもたらすことを明らかにしてきた（研究2-1）。また、この機構を利用することで協同的に伸長する1次元超分子ポリマーが形成されることを明らかにしてきた（研究2-2）。本研究では、このアミド基が持つ協同的水素結合能を利用し、より次元性の高い2次元・3次元方向への協同的な構造組織化が可能な新奇超分子モチーフの開発を行った。インダンジカルボキサミド類は一つの炭素に1級アミドが2つついた単純な構造を持つが、アミド基のよく定義された幾何配置により XY 方向に1分子あたり8本の水素結合が形成されることで安定な2次元シート構造が形成される（図7）。さらにそのシート上には規則正しく分子骨格が配列されることを見出した。また、このユニットを両端にもつヒドリンダセンテラカルボキサミドでは1分子あたり12本の水素結合が形成され、水中や DMSO 中でも安定な3次

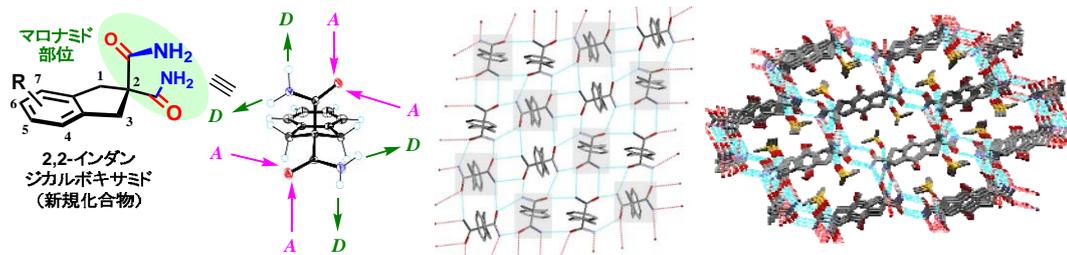
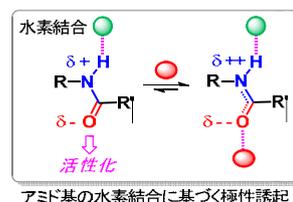


図7.インダンジカルボキサミド(左)およびヒドリンダセンテラカルボキサミド誘導体(右)の水素結合様式とX線構造

元格子構造が形成されることを見出した。これらの基本ユニットは2段階で合成可能であり、構造修飾も可能であることから、機能性分子の配列や触媒性ホスト分子などへの応用が可能と期待される。

### 3. 今後の展開

本研究で開発してきた手法は、アミド水素結合の協同性やアロステリック効果を構造組織化過程に組み込むことで非線形的な現象を戦略的に発現させることを可能にする。また、超分子構造体におけるイミン結合形成過程は、水素結合と熱力学的な協同性を持っており、効果的なスイッチング特性を生み出す。本手法は、来るべきナノ分子マシン、ナノロボット構築の礎となり、今後の発展に寄与していただろうと考えている。今後これらの成果を非線形的な自己複製システムなどと組み合わせることで自己複製成長システムともいうべき新たな非線形システムを構築していきたい。また、同様の核形成—伸長プロセスを示すと期待されるインダンジカルボキサミド類を利用することで望む場所へ機能性分子を配列させる構造組織化などを検討していきたい。

### 4. 自己評価

本研究の目的の一つは、これまで明確な設計指針が示されてこなかった「核形成—伸長プロセス」を戦略的に発現させる手法を開発することであり、アミド基の水素結合に基づくアロステリック効果の発現を利用することで「核形成—伸長プロセス」を実現するという当初の研究計画を、時間はかかったが最終的に達成できたと考えている。一方、超分子ポリマーに期待されてきた物性や応用性の面から考えると、本研究では超分子ポリマーとしての物性を十分に明らかにするには至らず、応用研究にまで踏み出せなかったことが心残りである。また超分子集合体の架橋制御に関して、イミン結合と水素結合の熱力学的協同性という興味深い特性を見出すことができたが、ロタキサンを超えたシステムへ展開して初めてその価値が出ると考えており、この点ではまだ研究途上の段階といえる。今後、さきがけ研究で経験した様々な研究対象における多様な研究アプローチを取り入れつつ広い視野を持って研究を展開していきたい。

### 5. 研究総括の見解

巧みな分子設計を通じて優れた特性を有するアロステリック制御分子を開拓し、その自己集合性を利用して超分子ポリマーを合成することに成功している。また、温度により分内の運動制御が可能なロタキサンの合成に成功しており、ナノ分子マシン等の開発に繋がることを期待する。

### 6. 主要な研究成果リスト

#### (1) 論文(原著論文)発表

1.	T. Umehara, H. Kawai, K. Fujiwara, T. Suzuki, “Entropy- and hydrolytic-driven positional switching of macrocycle between imine- and hydrogen-bonding stations in rotaxane-based molecular shuttles”, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 130, 13981-13988 (2008)
2.	R. Katoono, H. Kawai, K. Fujiwara, T. Suzuki, “Designed molecular propellers based on tetraarylterephthalamide and their chiroptical properties induced by biased helicity through transmission of point chirality”, <i>Chem. Commun.</i> , 4906-4908 (2008)
3.	R. Katoono, H. Kawai, K. Fujiwara, T. Suzuki, “Dynamic molecular propeller: Supramolecular chirality sensing by enhanced

chiroptical response through the transmission of point chirality to mobile helicity”,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 131, 16896-16904 (2009)

(2) 受賞

2008年 平成19年度日本化学会北海道支部奨励賞

2008年 第57回日本化学会進歩賞

(3) 総説・解説等

1. 河合英敏,  
“破壊と淘汰によって自己増殖する分子”,  
*月刊「化学」*, 63, 7月号, 61-62 (2008)
2. 河合英敏, 梅原健志,  
“動的共有結合”で分子の動きを制御する”,  
*現代化学*, 2月号, 30-35 (2009)

(4) 招待講演

【国際】

1. “Allosteric Binding-Driven Cooperative Supramolecular Polymerizations”  
China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures,  
Sapporo, Japan, Aug. 4. 2009.
2. “Thermo-Responsive Switching in Imine-Bridged Rotaxanes”  
2010 China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture,  
Changchun, China, Jul. 26. 2010.
3. “Construction of Thermo-Responsive Molecular Shuttles and Daisy-Chains  
based on Imine-Bridged Rotaxanes”  
The 5th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia  
(ICCEOCA-5), Hsinchu, Taiwan, Nov. 8. 2010.

【国内】

1. 「結合性や相互作用性の制御によって駆動する運動制御分子の構築」  
化学を基盤とする物質科学イノベーション, 札幌, 2008.3.3.
2. 「特異な結合性や集合特性を有する新奇芳香族化合物に関する研究」  
日本化学会第88春季年会(日本化学会進歩賞 受賞講演), 東京, 2008.3.28.
3. 「イミン結合ステーションと水素結合ステーション間でマクロサイクルの位置がエントロピー的に制御されるロタキサン分子シャトル」  
第2回福岡万有若手合宿セミナー, 上天草, 2008.11.15.
4. 「アロステリック会合を駆動力とする超分子ポリマー形成」  
第3回有機π電子系シンポジウム, 別府, 2009.12.5.
5. 「分子間相互作用の協同化による集合体形成と運動制御分子の構築」  
関東高分子若手研究会 ミニシンポジウム, 千歳, 2010.9.18.

(5) 主要な学会発表

【国際】

1. H. Kawai, M. Handa, K. Fujiwara, T. Suzuki,  
“Orientational Control of the Dipole Rotor Unit in the Hydrindacene-based  
Macrocycles”,  
The 1st GCOE International Symposium “Catalysis on the Basis for the

- Innovation in Material Science”, Sapporo, Japan, 2008.1.16.
2. H. Kawai, H. Sugino, T. Umehara, K. Fujiwara, T. Suzuki,  
“Applicability of imine-directed threading method to rotaxane synthesis”  
Seoul National University-Hokkaido University Joint Symposium, Seoul, Korea,  
2008.1.26.
  3. H. Kawai, T. Umehara, K. Fujiwara, T. Suzuki,  
“Entropy- and Hydrolytic-Driven Positional Switching of Macrocyclic between  
Imine- and Hydrogen-Bonding Stations in Rotaxane-Based Molecular Shuttles”,  
LXII Yamada Conference 2008, "Topological Molecules", Awaji, Japan,  
2008.9.3.
  4. H. Kawai, F. Oba, T. Sato, R. Katoono, K. Fujiwara, T. Suzuki,  
“Cooperative Supramolecular Polymers Using Positive Allosteric Receptors”,  
4th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry  
(ISMSC2009), Maastricht, the Netherlands, 2009.6.23.
  5. H. Kawai, H. Sugino, T. Umehara, K. Fujiwara, T. Suzuki,  
“Imine-Bridged Rotaxanes: Hydrolytic and Thermo-Responsive Molecular  
Shuttles”,  
Joint Symposium of Post 5th International Symposium on Macrocyclic and  
Supramolecular Chemistry (POST-ISMSC5) and The 6th Symposium on  
Host-Guest Chemistry (HGCS2010), Osaka, Japan, 2010.6.12.

【国内】

1. 河合英敏,  
「ヒドリンダセンを基本骨格とする超分子モチーフの開発」  
北海道支部 2008 年冬季研究発表会(日本化学会北海道支部奨励賞 受賞講演),  
札幌, 2008.1.29.
2. 河合英敏, 谷佳典, 小出太郎, 梅原健志, 藤原憲秀, 鈴木孝紀  
「イミン架橋された螺旋構造の構築とその加水分解に伴う螺旋反転」  
第 3 回ホスト・ゲストシンポジウム, 東京, 2008.5.31.
3. 河合英敏, 半田雅樹, 藤原憲秀, 鈴木孝紀  
「ヒドリンダセン-2,6-ジカルボニトリル誘導体を双極回転子として有するマクロサイクル  
の構築とその回転配向制御」  
第 19 回基礎有機化学討論会, 大阪, 2008.10.3.
4. 河合英敏, 杉野寛佳, 梅原健志, 藤原憲秀, 鈴木孝紀  
「種々の軸分子を用いたイミン架橋型ロタキサン構築とその加水分解挙動」  
化学系学協会北海道支部 2009 年冬季研究発表会, 札幌, 2009.2.3.
5. 河合英敏, 大場芙美, 佐藤貴子, 上遠野亮, 藤原憲秀, 鈴木孝紀  
「アロステリックレセプター誘導体の自己集合に基づく協同的超分子ポリマーの構築  
と連結鎖の影響」  
日本化学会第 90 春季年会, 東大阪, 2010.3.27.

(6) 掲載記事

1. *NPG Asia Materials*, 2, 47 (2010)

# 研 究 報 告 書

## 「フォトリソグラフィーを活用した糖鎖ナノデバイスの構築」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：今場 司朗

### 1. 研究のねらい

第三の生命鎖として重要な機能を有する糖鎖であるが、その複雑な構造故現在においても、その機能を網羅的に解析可能となる満足いく糖鎖アレイは存在しない。そこで、申請者が独自に開発しその有効性を明らかにした「だるま落とし保護法」による糖鎖合成手法と、DNAアレイ作製技術であるフォトリソグラフィー技術を融合し、ガラス基板上での選択的糖鎖合成手法を確立する事を目指した。糖鎖は複雑に分岐した構造をとっているが、上記2つの技術の融合により、光を照射した部位にある糖鎖の、特定の水酸基を選択的に活性化させることが可能になり、基板上に、プログラムされた特定の糖鎖を、選択的にかつ高密度で構築する事により、高度に集積化された糖鎖アレイの作製が可能になる。これにより各種病気の診断、毒素の検出、生命現象の解析等、生命科学の分野で応用が期待される糖鎖ナノデバイスとしての、糖鎖アレイを作製する為の基盤技術を確立する。

### 2. 研究成果

#### 1) 基板の選定

糖鎖アレイを構築する上での土台である基板をまずは選定した。基板として考えられるのはガラスかプラスチックであるが表面修飾のしやすさから、様々なガラスを検討した結果、反応追跡の必要性から loading 量の多い多孔質ガラスを選定した。ガラス表面にアミノ基を共有結合させた後、アミノ基の検知テストであるクロラニルテストを行うと、様々なガラスの中で唯一多孔質ガラスが陽性を示し、今後の使用に耐えうる十分量のアミノ基がある事がわかった。

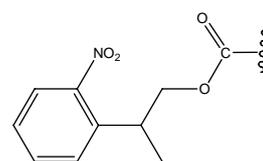


#### 2) 反応追跡法の確立

未知の素材であるガラス上での糖鎖合成を行うに当たり、反応追跡が重要になる。クロラニルテストのような呈色試験でもある程度の予測がつかうが、表面構造をしっかりと知るためにはやはり切り出して調べるのが一番良いと考え、ガラス上の化合物を切り出す新規な手法を開発した。直接ガラスを玉尾酸化の反応条件にさらすと炭素-珪素結合が切断され、リンカーの末端が水酸基になって切り出される事を発見した。この切り出し反応はほぼ中性条件で進行するため、様々な保護基に影響を与えずにありのままの構造を切り出す事が可能であり、切り出された物のMSを測定する事により、ガラス上での有機合成反応を追跡する事が可能になった。

#### 3) 光切断保護基の選定

水酸基の保護基として光切断保護基を用いる必要がある。そこで光を当てると選択的に脱保護可能な水酸基の保護基を種々比較検討し



NPPOC



た。その結果NPPOC基を用いると360nm の光で30分照射すると定量的に脱保護できる事を見いだした。

#### 4) 光酸発生剤の選定

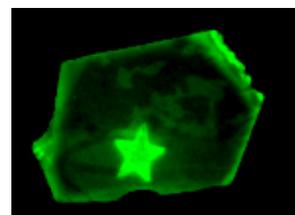
光を当てただけで切れる光切断保護基と違い、光を当てる事により酸を発生させ、その部分にある酸で切れる保護基(Boc 基)を選択的に切断する検討を行った。10種類にも及ぶ光酸発生剤を比較検討した結果、triarylsulfonium hexafluoroantimonate を用い、312nm の光でガラスの表・裏それぞれ2時間ずつ照射するとほぼ定量的に Boc 基を脱保護可能であった。

#### 5) 今後の多種類合成を見据えた新規合成手法の開発

当初、光切断保護基、光酸発生剤およびだるま落とし保護基を組み合わせる事で、基板上でのビルドアップ合成を達成しようと考えたが、今後、数百・数千の多種類糖鎖を合成する上でこれでは、反応段階が長すぎて非現実的であると気がついた。そこで、だるま落とし保護基を脱保護し選択的に目的の水酸基を遊離させた後に、光切断保護基を選択的に導入する。そして目的の部位に光を当て光切断保護基を脱保護する事により目的の水酸基を選択的に遊離させる。そこに次の糖またはキャッピングを行う。その後また別の所に選択的に光を当て水酸基を選択的に脱保護させる。という操作を繰り返した方が、反応段階を飛躍的に減少可能であると気がついた。この手法を用い、実際に一枚のガラス基板上で、3種類の構造の異なる2糖を合成し、基板上での糖鎖合成手法を確立した。

#### 6) ガラス上でのレクチンアッセイの検討

糖鎖アレイは基板上の糖鎖がレクチンなどの生体物質に認識されなくてはならない。そこで、ビルドアップ的に合成した糖鎖がレクチンにより認識されるか検討を行った。基板上の水酸基に光切断保護基を導入し、目的の所に光(星形)を当て選択的に水酸基を遊離させた後、ガラクトースを導入した。このガラス基板に蛍光標識レクチンを作用させた所、星形に蛍光を観察し、ビルドアップ的に合成した糖鎖もタンパク質により認識される事を確認した。



さらに、Gal $\beta$ 1-4GlcNAc、GlcNAc $\beta$ 1-4GlcNAc、GlcNAc の2種類の2糖と1種類の1糖をガラス基板上で作り分ける事に成功したと共に、レクチンにより識別する事にも成功した。

#### 3. 今後の展開

基板上での糖鎖の作り分けに成功し、各ステップの反応条件を確立した。今後はその反応条件を用いてより複雑な糖鎖構造を有する糖鎖アレイを作製する。本手法を用いて合成した糖鎖アレイ・糖鎖チップが近い将来、医療現場・研究現場で実際に使われるべく、製品化を目指した研究を今後も続けていく。

#### 4. 自己評価

当初の目標は、「だるま落とし保護法」による糖鎖合成手法と、DNAアレイ作製技術であるフォトリソグラフィ技術を融合し、ガラス基板上での選択的糖鎖合成手法を確立する事であった。結果、見事、一枚のガラス基板上で糖鎖を作り分ける事に成功した。糖鎖の作り分けはマススペクトル

による確認と、HPLCの保持時間による確認で証明された。さらに、作り分けた糖鎖をレクチンにより選択的に認識させる事にも成功し、今後の糖鎖アレイ開発の大きな基礎を築く事ができた。

## 5. 研究総括の見解

ガラス基板上にフォトリソグラフィーの技術を利用して様々な糖鎖のアレイを作ることを目的とした研究である。研究者はそのために光で切断できる独自の保護基を開発し、その特徴を利用して複雑な糖鎖のアレイが基板上で作成できることを示した。これらの成果は、糖鎖合成の基盤技術として評価でき、今後の実用化を期待する。

## 6. 主要な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. Komba S., Sasaki S., and Machida S. A new colorimetric test for detection of hydroxyl groups in solid-phase synthesis: <i>Tetrahedron Lett.</i> , <b>48</b> (12), 2075–2078, (2007).
2. Komba S., Terauchi T., and Machida S. Automated synthesis of a tri-branched pentasaccharide: the application of the uni-chemo hydroxyl protection method to the automated synthesis of oligosaccharide: <i>J. Appl. Glycosci.</i> , <b>56</b> (3), 193–206, (2009).
3. Komba S., and Machida S. UCHP Method for Oligosaccharide Combinatorial Library Synthesis: <i>J. Carbohydr. Chem.</i> <b>28</b> (6), 369–393, (2009).
4. Terauchi T., Machida S., Komba S. A new method for cleavage of silicon-carbon linkers on glass plate supports with applications to solid-phase syntheses on silica resins: <i>Tetrahedron Lett.</i> , <b>51</b> (12), 1497–1499, (2010).
5. Komba S., Terauchi T., Machida S. A Regio- and Stereo-selective Parallel Synthesis of Five Types of Trigalactoses on a Solid Support as a Model of a Combinatorial Oligosaccharide Library: <i>J. Appl. Glycosci.</i> Accepted.

### (2) 特許出願

研究期間累積件数:2件

発明者: 今場 司朗

発明の名称: 固相合成装置用反応槽モジュールおよびそれを用いた固相合成装置

出願人: 独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構

出願日: 2008/10/7

発明者: 今場 司朗、寺内毅、渡辺悟

発明の名称: 基板上でビルドアップ型コンビナトリアルライブラリーを合成する方法

出願人: 独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構

出願日: 2010/12/2

### (3) 学会発表

#### 【国際】

- 1) Komba S. “General strategy for synthesis of oligosaccharide combinatorial library to develop for oligosaccharide array“, 1st International conference on drug design & discovery, 2008 (UAE).
- 2) Komba S. “General Strategy for Both of Combinatorial Solid-Phase Oligosaccharide Library Synthesis and Automated Solid-Phase Oligosaccharide Synthesis.” ,24th International Carbohydrate Symposium A-P110, 2008 (Norway).
- 3) Komba S. “General synthesis strategy of oligosaccharide combinatorial library to develop oligosaccharide array.” Microarray world congress 14MWC, 2009 (USA).

- 4) Komba S. "Purification study of commercial ganglioside GM1." Plant polysaccharide and applied glycoscience workshop 2010 P-48, 2010(Japan).
- 5) Komba S. and Terauchi T. "A new method for cleavage of silicon-carbon linkers for clarifying the surface structure on glass plate of microarray." The 25th International Carbohydrate Symposium E-P2-010, 2010 (Japan).

**【国内】**

- 1) 今場司朗: 機能性糖鎖材料創製の為の網羅的糖鎖合成法. 繊維学会予稿集 2009 2F08, 2009 (東京).
- 2) 今場司朗: 網羅的糖鎖合成法. 日本応用糖質科学会平成 21 年度大会講演要旨集 Cp-12, 2009 (弘前).
- 3) 寺内毅、今場司朗. マイクロアレイ構築及び固相合成への応用を目的としたガラス基板及びシリカビーズ上リンカーの新規切断法の開発. 日本化学会第 90 春季年会 1PB-026, 2010(大阪).
- 4) 今場司朗: 糖脂質の新規精製法. 日本応用糖質科学会平成 22 年度大会 Bp2-23, 2010(静岡).

# 研究報告書

## 「分子性固体内微小空間の動的制御と機能化」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：高見澤 聡

### 1. 研究のねらい

分子性固体に潜在している動的な構造自由度に着目し、新しいガス分離プロセスを実現可能とする新規固体機能の開拓を目指している。本研究では、分子サイズの動的な微小空間を有する単結晶材料を用い、ガス吸着現象と固体構造柔軟性が強くカップルして発現する現象を探索した。本研究の目的は、分子レベルおよびバルクレベルの協同現象として統一的な理解を進め、同時にガス包接結晶の動的構造・状態遷移の制御手法の探索を進めることにより、ガス捕捉・拡散・放出特性の一連のプロセスを一元的に制御しうる新しいガス分離機構原理の開拓にある。

### 2. 研究成果

#### 単結晶ホストの拡張と吸着特性の解明

本研究では単結晶X線構造解析の適用によるマイクロ構造の厳密解析が不可欠なため、一見相反する特性である構造柔軟性と高い秩序性を同時に持つ単結晶ホストを研究対象としている。このような特性をもつ結晶群として、一次元鎖状錯体 ( $[M^II_2(O_2CC_6H_5)_4(R-pyz)]_n$  ( $M=Cu, Rh$ ;  $pyz=$  pyrazine (1,4- $C_4N_2H_4$ ))) を基本骨格とする分子性結晶群と、イオン性錯体結晶群 ( $[M^III(en)_3]^{3+}$  ( $M=Cr, Co, Rh, Ir$ ;  $en=$  ethylenediamine ( $H_2NC_2H_4NH_2$ ))) を見出した。(図1参照) これらはいずれも結晶構造を変化させて様々な形状・大きさのガス状ゲスト(水素からベンゼンなど)を取り込み、安定なガス包接結晶(共結晶状態)を生成する特性を有している。その機構はいずれも本質的には同じであるが、分子性結晶では高いゲスト配列構造の制御性を保ちながら臨界吸着量をトリガーとする鋭い構造変化が広い温度・ガス圧力範囲で生じ、一方でその構造変化特性を置換基によって制御できるといった優れた特徴が明らかとなった。

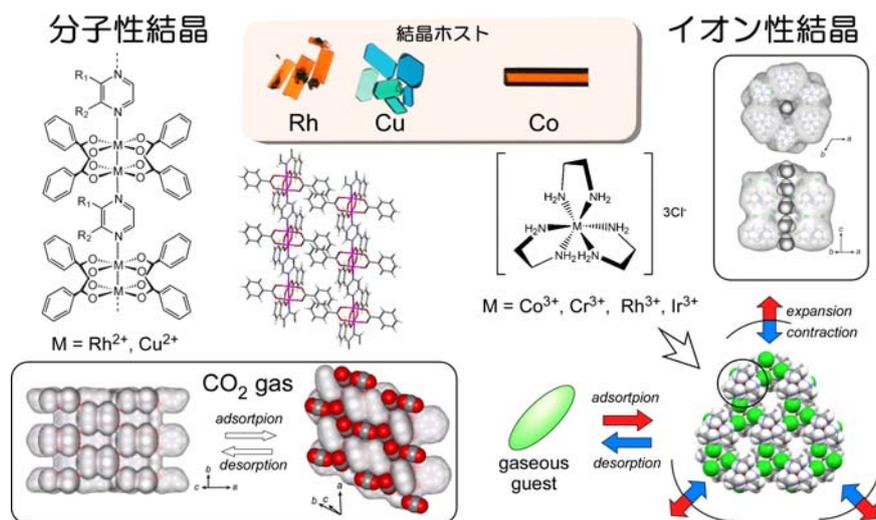


図1. 構造柔軟性と高い秩序性を同時に持つ単結晶ホスト群

#### 結晶構造柔軟性による新しいガス分離特性の顕在化

固体構造柔軟性を有する単結晶ホストを用いて、熱力学的観点および構造化学的観点

からガス分離の研究を行った。一般に多孔質固体によるガス分離は、ガス収着（選択吸着）、分配（カラム分離）、透過（単結晶膜分離）の本質的に異なる3つの手法があり、これらが実際的な分離プロセス原理を代表するものと考えられる。それぞれの手法について実験を行ったところ、固体構造柔軟性に由来する新しいガス分離機構を見出した。具体的には、よく似た物理的性質を持つ混合蒸気をガス混合比の変化によって狭い圧力範囲でガス収着選択性が切り替わるスイッチ特性、高いエントロピー依存型の吸着特性による幅広い無機ガス・有機蒸気を温和な条件下で鋭く分離できる特性、チャンネル方向に沿った異方的かつ高いガス透過特性などである。（図 2）これらは、多孔質固体を利用する新しいガス分離機構原理となりうるものである。

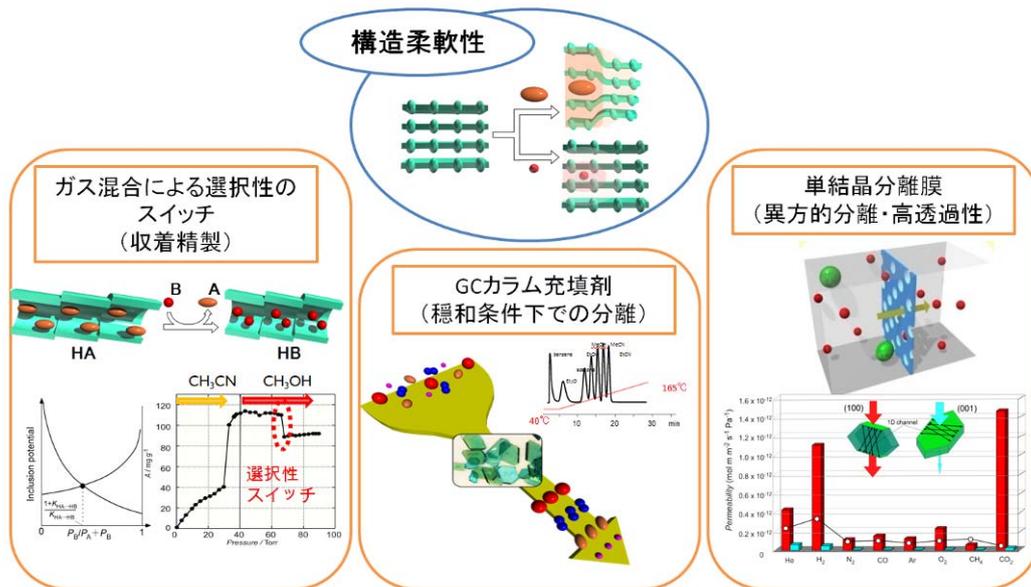


図 2. 新しい分離特性 (左から、ガス収着 (選択吸着)・分配 (カラム分離)・透過 (単結晶膜分離))

### 新しい動的機能の開拓

構造柔軟性と高い秩序性を同時に持つ固体ホストでは、従来の多孔質固体にはない高次の機能が期待できる。本研究の単結晶ホストを用いて機能探索を行ったところ、ガス吸着と相関する動的特性として、ガス状ゲスト包接による可逆的かつ異方的なチャンネル方向変換 (図 3) を見出した。

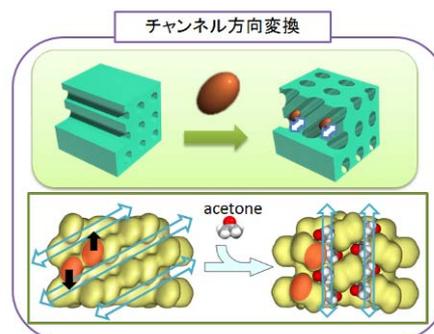


図 3. 新しい動的特性の例 (ゲスト構造認識による結晶内部の空間幾何変換)

### 3. 今後の展開

現在の研究のさらなる展開として、1) 多孔質単結晶材料を用いるガス分離特性の観測手法の拡張と解析による一般性の高い原理の獲得、2) 本研究で確立した実験手法拡張による時空間的ガス分離特性の解析と新分離機構の探索、3) 動的内部空間を有する単結晶ホストの探索など先駆的な研究を継続して行っていきたい。

#### 4. 自己評価

ガス吸着(包接)と結晶構造変化(ミクロおよびマクロ)が強く相関して発現する新しいガス分離機構と、これまでに見出されていなかった固体機能が明らかになった。これまでに本分子性結晶群の微小空間中に取り込まれた常磁性ガスの配列構造が外部磁場で変化する吸着状態の外場制御性も明らかになっている。特に、本質的に異なる3つの基礎的なガス分離手法であるカラム分離、収着分離、透過分離実験に単結晶を用いて厳密な測定および解析に成功したのは基礎応用の双方の観点から重要な成果と考えている。構造柔軟性を持つ固体ホストには新しい分離材料・機能材料としての高い潜在性を明らかになり、本研究成果は本材料だけでなく他の広範な材料に適用可能な波及性の高い新しい分離設計の基礎原理として、今後の革新的なガス分離技術や付加価値の高い機能性分離材料創出に結びつくものと考えている。

#### 5. 研究総括の見解

分子性結晶が有する微小空間に様々な気体分子が吸着し、それに伴って結晶構造が変化することを見出したのを手がかりに、結晶構造解析等による吸着機構の解明を通じて、オリジナリティーの高い分野を開拓してきたことは高く評価できる。今後、この現象がセンシングや物質分離などの新しい機能材料の開発に繋がることを期待する。

#### 6. 主要な研究成果リスト

##### (1)論文(原著論文)発表

1. <a href="#">S. Takamizawa</a> , E. Nataka, T. Akatsuka, R. Miyake, H. Takeuchi, G. Maruta, S. Takeda, CO <sub>2</sub> adsorption on a metal benzoate-pyrazine (M <sup>II</sup> = Rh, Cu): structure determination, crystal transformation, and NMR study of the host molecular motions, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , <b>132</b> (11), 3783–3792 (2010)
2. <a href="#">S. Takamizawa</a> , Y. Takasaki, R. Miyake, Single Crystal Membrane for H <sub>2</sub> and CO <sub>2</sub> Gas Permeation, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , <b>132</b> (9), 2862-2863 (2010).
3. <a href="#">S. Takamizawa</a> , M. Kohbara, R. Miyake, Large entropic effect in flexible crystalline media for gas separation. <i>Chem. Asian J.</i> , <b>4</b> , 530–539 (2009).
4. <a href="#">S. Takamizawa</a> , E. Nakata, T. Akatsuka, C. Kachi-Terajima, R. Miyake, Structural and magnetic study of O <sub>2</sub> molecules arranged along a channel in a flexible single-crystal host family, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , <b>130</b> (52), 17882-17892 (2008).
5. <a href="#">S. Takamizawa</a> , T. Akatsuka, T. Ueda, Gas-conforming transformability of an ionic single-crystal host consisting of discrete charged components, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> , <b>47</b> (9), 1689-1692 (2008).

##### (2)特許出願

研究期間累積件数: 1 件

発 明 者: 高見澤 聡

発明の名称: ガスクロマトグラフィー充填材及びそれを用いたガスクロマトグラフィー方法

出 願 人: 公立大学法人横浜市立大学

出 願 日: 2009/1/29

##### (3)学会発表

###### 【国内】

- 1) [高見澤聡](#)・[中田栄一](#)・[三宅亮介](#)、[Cu<sub>2</sub>(benzoate)<sub>4</sub>(pyrazine)]<sub>n</sub>の単結晶ホストのメタン分子吸着特性、第58回錯体討論会(2008年9月21日・金沢大学角間キャンパス)
- 2) [高見澤聡](#)・[赤塚隆正](#)・[神原正彰](#)・[三宅亮介](#)、トリスエチレンジアミン金属錯体のイオン性単結晶が示す幅広いガス・有機分子吸着特性、第58回錯体討論会(2008年9月21日・金沢大学角間キャンパス)

- 3) 高崎祐一、三宅亮介、高見澤聡、単結晶ホスト $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n$ の動的 $\text{CO}_2$ ガス吸着挙動の圧力・温度依存性、日本化学会第 89 春季年会 (2009 年 3 月 27~30 日・日大船橋キャンパス)
- 4) 高崎祐一、三宅亮介、高見澤聡、単結晶ホスト $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4(\text{R-pyz})]_n$ ( $\text{R}=\text{H}, \text{Me}, \text{Me}_2$ )の動的 $\text{CO}_2$ ガス吸着挙動の圧力・温度依存性、第 59 回錯体化学討論会(2009 年 9 月 25~27 日・長崎大学文教キャンパス)
- 5) 高見澤聡、神原正彰、三宅亮介、動的単結晶ホストが発現するエントロピー依存型ガス分離挙動、第 59 回錯体化学討論会(2009 年 9 月 25~27 日・長崎大学文教キャンパス)
- 6) 高見澤聡、三宅亮介、動的単結晶ホストの混合蒸気吸着挙動と選択的ゲスト交替現象、第 59 回錯体化学討論会(2009 年 9 月 25~27 日・長崎大学文教キャンパス)
- 7) 高見澤聡、動的単結晶ホストのGCカラム充填材利用と分離特性、ポリマー材料フォーラム(2009 年 11 月 26~27 日・東京) 発表
- 8) 高崎祐一、三宅亮介、高見澤聡、 $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n$ 単結晶膜の異方的ガス透過特性の観測、日本化学会第 90 春季年会(2009 年 3 月 27~30 日・近畿大学)
- 9) 高崎祐一、三宅亮介、高見澤聡、マイクロ細孔を持つ鎖状高分子錯体単結晶膜 $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n$ の異方的ガス透過特性の観測、第 59 回高分子学会年次年会(2010 年 5 月 26~28 日・パシフィコ横浜)

#### 【国際】

- 1) S. Takamizawa, Transformable Single-Crystal Host Consisting of Low Dimensional Components, ISCCS 2007(Third International Symposium on Chemistry of Coordination Space: 第三回「配位空間の化学」国際会議)(Awaji island, Dec. 9-12, 2007)
- 2) S. Takamizawa, Exploitation of Strict Observation Technique for Molecular Aggregate Structures by Use of Porous Single Crystals, ISCCS 2007(Third International Symposium on Chemistry of Coordination Space: 第三回「配位空間の化学」国際会議)(Awaji island, Dec. 9-12, 2007)
- 3) S. Takamizawa, C. Kachi-Terashima, M. Kohbara, T. Akatsuka, T. Jin, Alcohol vapor inclusion in transformable crystal hosts and application to separation membrane, IUCr2008 (国際結晶学会), Osaka in Japan (Aug. 23-31, 2008)
- 4) R. Miyake, M. Kohbara, T. Akatsuka, S. Takamizawa, Gas-conforming ability of  $[\text{M}^{\text{III}}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$  as transformable ionic-single crystal hosts, IUCr2008 (国際結晶学会), Osaka in Japan (Aug. 23-31, 2008)
- 5) S. Takamizawa, C. Kachi-Terajima, M. Kohbara, T. Akatsuka, Alcohol Vapor Inclusion in Single-Crystal Adsorbents  $[\text{MII}_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n$ , Yamada conference 2008 (山田コンファレンス), Awaji in Japan (Sep. 1-4, 2008)
- 6) S. Takamizawa, M. Kohbara, T. Akatsuka, R. Miyake, Gas-Adsorbing Ability of tris-Ethylenediamine Metal Complexes ( $\text{M} = \text{Co}(\text{III}), \text{Cr}(\text{III}), \text{Rh}(\text{III}), \text{Ir}(\text{III})$ ) as Transformable Ionic-Single Crystal Hosts, Yamada conference 2008 (山田コンファレンス), Awaji in Japan (Sep. 1-4, 2008)
- 7) S. Takamizawa, Flexible Crystalline Media for Gas Separation, 2<sup>nd</sup> ACCC (第二回アジア錯体化学会議), 南京大学(Nov. 1-5, 2009)
- 8) Y. Takasaki, R. Miyake, S. Takamizawa, Anisotropic gas permeation through a microporous single-crystal membrane of 1D polymer complex  $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n$ , PACIFICHEM 2010, ホノルル(2010 年 12 月 16 日)

#### (4) 招待講演

- 1) 「金属錯体による動的結晶ホストの研究」(平成20年度錯体化学会研究奨励賞受賞講

- 演)、第58回錯体討論会(2008年9月21日・金沢大学角間キャンパス)
- 2) “Gas Inclusion in a flexible single-crystal host family,” ISIC-12 (XII International Seminar of Inclusion Compounds) (Stellenbosch, South Africa, Apr. 4-9, 2009)
  - 3) 「動的単結晶ホストでみられる新しいガス分離特性」、第3回東北大 G-COE 研究会—金属錯体の固体物性科学最前線—錯体化学と固体物性物理と生物物性の連携新領域創成をめざして—、(2009年11月18-20・東北大学)
  - 4) “Dynamic Gas Separation on a Flexible Single-Crystal Host,” 26th European Crystallographic Meeting(2010年8月29~9月2日・独・ダルムシュタット)
- (5) 展示会等
- 1) イノベーションジャパン 2007 出展(平成19年9月12日~14日)
  - 2) イノベーションジャパン 2009 出展(平成21年9月16日~18日)
- (6) 受賞
- 1) 平成20年度錯体化学会研究奨励賞(平成20年9月)
  - 2) 平成22年度科学技術分野における文部科学大臣表彰若手科学者賞(平成21年4月)

# 研究報告書

## 「自己組織化配線法による超高集積分子デバイスの創製」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：谷口 正輝

### 1. 研究のねらい

半導体デバイスの微細化限界を突破すると期待される分子デバイスは、自己組織化と単分子接合物性をキーワードに世界中で研究が展開されている。本研究課題提案当時、自己組織化プロセスを用いた分子デバイスの開発に成功しており、単分子接合物性を切り拓く単分子科学を構築し、自己組織化プロセスと単分子科学を融合させることで、単分子デバイスにおけるブレークスルーの実現を目論んだ。そこで、本研究課題では、分子デバイスの最小単位である単分子接合の基礎科学を構築し、自己組織化プロセスと単分子科学の橋渡しをするため、電気伝導度をスイッチする単分子デバイスを創製・実証することを目的とした。特に、電極に接続されている分子の数と単分子の種類を識別する基礎科学の構築に注力し、単分子接合の形成を実証することに最大の力をかけて研究を展開した。

### 2. 研究成果

#### 2.1. 単分子科学の構築

単分子科学を構築するため、数ナノメートルの電極間距離を持つナノギャップ電極を、高い再現性・制御性で作製する微細加工機械的破断接合(Nano-fabricated Mechanically Controllable Break-Junctions: Nano-MCBJ)を開発した(図1a)。Nano-MCBJは、ポリイミド絶縁膜で被覆した弾性基板上に微細加工技術を用いて作製した金属ナノ細線を、ピエゾ素子の上下運動により、3点曲げの要領で破断・接合するナノギャップ作製技術である。Nano-MCBJを用いることで、数ナノメートル以下のナノギャップ電極をサブピコメートルの精度で再現性良く作ることに成功した。

Nano-MCBJを用いて、電極に接合されている分子数の識別を最初に試みた(図1b)。分子数の識別原理として、 $n$ 個の分子が電極間に並列で接続されていると、得られるコンダクタンスが単分子コンダクタンスの $n$ 倍になることを採用した。ベンゼンジチオール等のジチオール

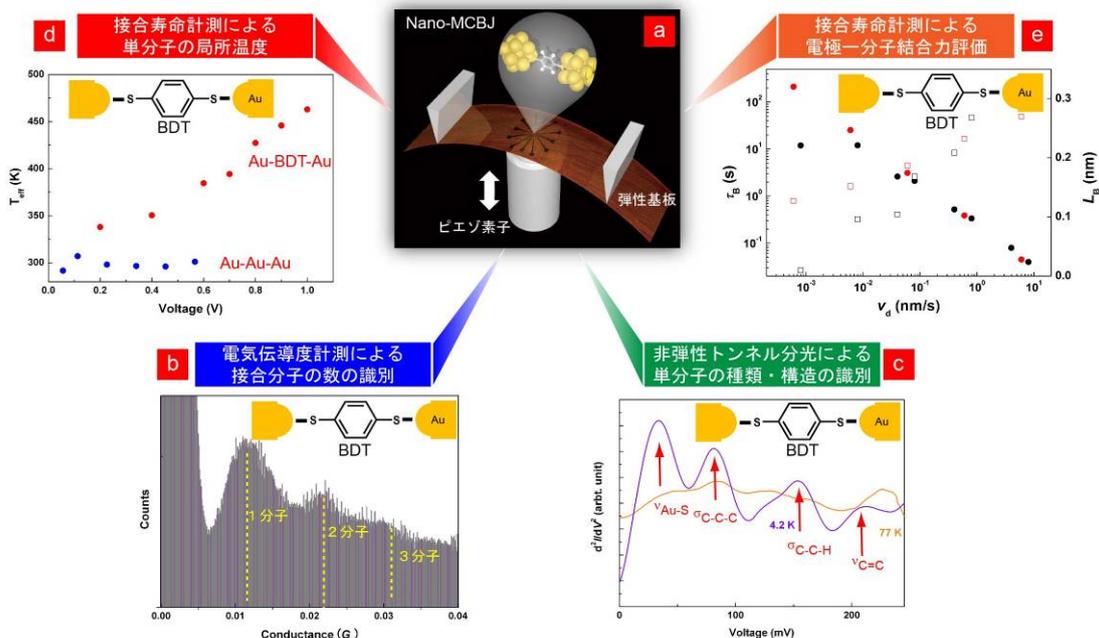


図1. Nano-MCBJが切り拓く単分子科学.

分子のコンダクタンス計測を行い、コンダクタンスヒストグラムを解析した結果、単分子コンダクタンスの整数倍にコンダクタンスピークが観察され、コンダクタンスにより電極に接続されている分子数の識別を実証した。

次に、電極に接合されている分子種の識別を Nano-MCJBJ による非弾性トンネル分光により試みた(図 1c)。非弾性トンネル分光は、電子とカップリングする分子振動エネルギーに対応する電圧で、電流値が増加する現象を用いた電流計測による分光法である。ベンゼンジチオール等の単分子接合の非弾性トンネル分光を行い、得られたスペクトルを理論計算と組み合わせることで、単分子の分子振動の検出に成功した。また、対称性の高い分子と対称性の低い分子の非弾性トンネル分光を行い、理論計算と比較することで、対称性の高い分子の非弾性トンネル分光における分子振動選択則が、ラマン分光の分子振動選択則に類似することを発見した。

ナノデバイスの安定した動作を得るためには、デバイスで発生する熱の制御が重要になる。そこで、Nano-MCJBJ で作製する単分子接合の保持時間(寿命)が、単分子接合の局所温度と印加電圧の関数であることを利用して、局所温度の算出を試みた(図 1d)。その結果、単分子接合の局所温度は、電圧とともに増加し、局所加熱が生じていることを発見した。これは、分子振動エネルギーと電極のフォノンエネルギーのミスマッチのため、単分子接合で発生する熱がバルク電極に効果的に散逸されていないのが原因と考えられる。

さらに、単分子接合の寿命を用いて、代表的な電極—分子接合であるAu-S結合とAu-NH<sub>2</sub>結合の安定性をベンゼンジチオール(BDT)、アミノベンゼンジチオール(ABT)、ジアミノベンゼン(DAB)を用いて評価した(図 1e)。その結果、BDT単分子接合の寿命が 50,000 秒であるのに対し、ABTとDABの単分子接合寿命がわずか 0.5 秒、0.2 秒であることを発見した。従って、Au-S結合は、Au-NH<sub>2</sub>と比較して極めて安定な電極—分子接合であることを明らかにした。

単分子コンダクタンス、非弾性トンネル分光、および局所温度の研究を個別に展開し、単分子コンダクタンスの増加が非弾性トンネルスペクトルとなり、さらに非弾性トンネルを与える電子—分子振動によるエネルギー散逸が局所加熱になることを突き止めた。この3つの現象を異なる観点から眺め直すと、局所加熱により単分子コンダクタンスが揺らぎ、電流揺らぎの中には電子—分子振動相互作用に関する情報が含まれると予測された。つまり、電流揺らぎスペクトルは、単分子を識別する新しい検出原理になると考えられた。そこで、非弾性トンネルスペクトルにおいて分子振動の帰属を明らかにしていたヘキサンジチオール単分子接合の電流ノイズスペクトルを計測した。その結果、電流ノイズスペクトルと非弾性トンネルスペクトルは、同じスペクトル形状を示し、電流ノイズスペクトル計測が、新しい単分子識別技術になることを発見した。

上記のように、分子デバイスの評価・解析を行う上で最も基礎となる単分子科学の構築に成功した。

## 2. 2. 単分子検出・識別デバイスの開発

単分子科学の構築とともに、単分子検出・識別デバイスの開発も同時に行った。Nano-MCJBJ とマイクロ流路を融合させたデバイス構造を作製し、ナノ電極間を流れる1個の金ナノ粒子の検出を試みた。2nm のナノギャップ電極に、平均粒径 2nm の金ナノ粒子が溶解した水溶液を流し、ナノ電極間の電流の時間依存性を計測したところ、頻度良く、スパイク状の電気シグナルが得られた。このシグナルを最大電流値と電流持続時間の2つのパラメーターで解析したところ、ナノ電極間に1個の金ナノ粒子がトラップされるときにシグナルが得られることが分かった。また、電流値と電流持続時間の分散が、金ナノ粒子の粒径分散を表すことを見出し、1個の金ナノ粒子の検出に成功した。

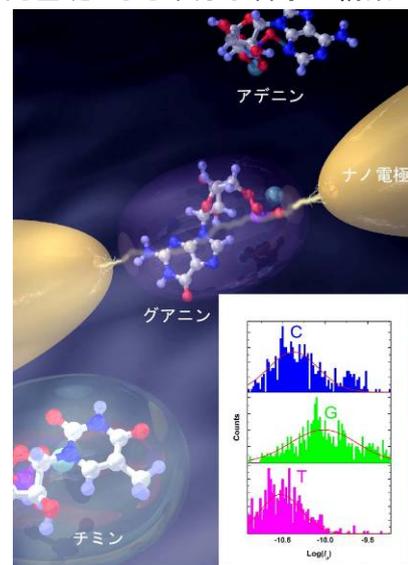


図 2. 単分子識別デバイス。

さらに、Nano-MCJBJにより作製した1nmのナノギャップ電極を用いて、ナノ電極間のトンネル電流による4つの核酸塩基分子(アデニン、グアニン、シトシン、チミン)の1分子識別を試みた。4つの核酸塩基分子ともに、金ナノ粒子と同様に最大電流値と電流持続時間で特徴付けられるスパイク状の電気シグナルが得られた。各核酸塩基分子の電流値ヒストグラムを解析したところ、シトシン、グアニン、チミンにおいて異なる分散とピーク電流値が得られた(図2)。アデニンのみは、金との非特異的な吸着のため、解析困難な複雑なシグナルが得られた。ピーク電流値から求められた核酸塩基分子の単分子コンダクタンスは、グアニン>シトシン>チミンの順番であることを発見した。この単分子コンダクタンスの順序が、電極材料である金のフェルミ準位と核酸塩基分子のHOMO(最高占有分子軌道)のエネルギーギャップの順序と一致しているため、得られた電流起源がトンネル電流であることが支持された。

上記のように、ナノ電極間を通過する1個のナノ粒子・分子を、トンネル電流により検出・識別するデバイスの開発に成功した。

### 2.3. 単分子スイッチングデバイスの開発

分子デバイスは、半導体デバイスの微細加工限界を突破するデバイス候補として期待されているが、単分子科学を構築するにつれて、電界効果トランジスタに代表される半導体デバイスとは全く異なる原理で動作する単分子デバイスを創りたいと思うようになった。コンフォメーション変化や分子シャトリング等の分子運動は、半導体デバイスにはない自由度であるため、分子運動変化によるコンダクタンススイッチングデバイスの開発を試みた。

ヘキサジチオール単分子接合は、図3に示すように、分子のコンフォメーションがレギュラー構造(長い電極間距離)を持つとき低いコンダクタンスを示し、ゴースユ構造(短い電極間距離)を持つとき高いコンダクタンスを持つことが理論的に予測されていた。そこで、Nano-MCJBJを用いて、ヘキサジチオール単分子接合の電極間距離を変調することで、コンダクタンススイッチを検証した。まず、コンダクタンス計測から、低い単分子コンダクタンスと高い単分子コンダクタンスが存在することを明らかにした。次に、2つの単分子コンダクタンスが得られる状態で、非弾性トンネル分光を行い、理論計算と組み合わせることで、確かに、図3に示されるコンフォメーション変化が実現されていることを明らかにした。さらに、単分子コンダクタンスが最大100Hzのスピードでスイッチすることを明らかにし、分子運度をスイッチすることで単分子コンダクタンスをスイッチする単分子デバイスの創出に成功した。

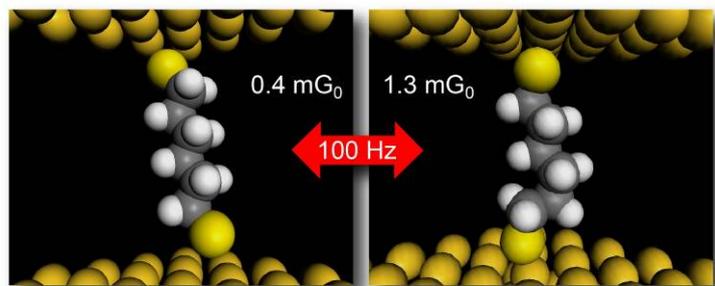


図3. 機械的単分子コンダクタンススイッチデバイス。

開発した単分子デバイスは、構築してきた単分子科学をもってはじめて実現され、また、そのデバイス動作原理を実証するためには、単分子科学なくては不可能である。構築してきた単分子科学が単なる基礎科学ではなく、分子デバイスを評価・解析する診断ツールになることを実証できたことは大きな飛躍であった。

### 3. 今後の展開

本研究で構築した単分子科学により、単分子接合の物性を探索する道が拓けてきた。現在、開発が求められている省エネルギー・創エネルギーデバイスに代表されるグリーンデバイスを創出するためには、単分子接合の熱物性の解明が重要になる。今後、本研究で開発に成功した単分子接合の局所温度計測を軸に、単分子接合の熱伝導度と熱起電力を明らかにし、単分子接合を最小単位とする熱電変換デバイスの可能性を探索していく。

分子デバイスの最も早い出口と期待されるのは、1個のナノ粒子や分子の検出・識別デバイスである。特に、本研究で開発した1個の核酸塩基分子を識別するデバイスは、次々世代

DNA シーケンサーの基本原理になると期待されており、単分子解析デバイスへと展開していく予定である。

一方、本研究により、ようやく分子デバイス開発の2つのキーワードである単分子接合物性と自己組織化プロセスの両方を取り扱える段階に到達した。デバイス特性が得られる単分子接合を自己組織化プロセスで作製するため、自己組織化プロセスの開発を進めていく予定である。

#### 4. 自己評価

本研究では、開発した Nano-MCBIJ を用いて、単分子科学の最も基礎となる分子数・分子種の識別、単分子接合の局所温度、および電極—分子接合の安定性を明らかにすることに成功した。さらに、Nano-MCBIJ と構築した単分子科学を応用して、1 個の金ナノ粒子の検出と1個の核酸塩基分子の識別に成功した。また、分子のコンフォメーション変化によりコンダクタンスをスイッチする単分子デバイスの開発に成功し、構築してきた単分子科学が単なる基礎科学ではなく、単分子デバイスの評価・診断ツールになることを実証した。従って、さきがけ研究の最大の目標であった単分子デバイスの開発・実証は、達成されたと考えられる。しかし、単分子デバイスを自己組織化配線法で作製し、超高集積分子デバイスの開発と動作実証には至らなかった。研究開始当時、単分子科学を構築し、単分子デバイスを開発しさえすれば、残るは自己組織化配線法の最適化であると想定していた。ところが、単分子接合の研究を進める中で、そもそも分子間相互作用を持たない 1 個の分子接合に物性が発現するのか、単分子科学と分子科学の違いがどこにあるのかを自問自答しながら進むしかなかった。そのため、自己組織化配線法による超高集積分子デバイスの開発に着手できなかったが、これまでの分子科学とは異なる研究領域を開拓する方向が得られ、これが大きな財産になったと感じている。

#### 5. 研究総括の見解

単分子科学の展開をめざし、数ナノメートルの電極間距離を持つナノギャップ電極を高い再現性と制御性で作製する微細加工できる技術を確認し、この電極を用いて、分子の数と種類が識別できることを実証した。これまでの分子科学とは異なる単分子科学の領域が開発できる可能性を示したことは、高く評価され、今後のさらなる発展を期待する。

#### 6. 主要な研究成果リスト

##### (1) 論文(原著論文)発表

1.	M. Tsutsui, <u>M. Taniguchi</u> , and T. Kawai, Single Molecule Identification via Electric Current Noise, <b>Nat. Commun.</b> , 1:138, DOI:10.1038/ncomms1141 (2010).
2.	M. Tsutsui, <u>M. Taniguchi</u> , K. Yokota, and T. Kawai, Identifying Single Nucleotides by Tunneling Current, <b>Nat. Nanotechnol.</b> 5 (2010) 286–290.
3.	<u>M. Taniguchi</u> , M. Tsutsui, K. Yokota, T. Kawai, Mechanically-controllable Single Molecule Switch Based on Configuration Specific Electrical Conductivity of Metal-Molecule-Metal Junctions, <b>Chem. Sci.</b> 1 (2010) 247–253.
4.	<u>M. Taniguchi</u> , M. Tsutsui, K. Shoji, H. Fujiwara, and T. Kawai, Single-Molecule Junctions with Strong Molecule-Electrode Coupling, <b>J. Am. Chem. Soc.</b> 131 (2009) 14146–14147.
5.	M. Tsutsui, K. Shoji, <u>M. Taniguchi</u> , and T. Kawai, Formation and Self-Breaking Mechanism of Stable Atom-Sized Junctions, <b>Nano Lett.</b> 8 (2008) 345–349.

##### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 1件

発 明 者: Masateru Taniguchi, Makusu Tsutsui, Kazumichi Yokota, Tomoji Kawai

発明の名称: Identification of single nucleotides via tunneling current

出 願 人： 大阪大学

出 願 日： 2010/3/3

(3) 受賞

2010 年 大阪大学飛翔研究フェロー

2010 年 Physica E:Low-Dimensional Systems and Nanostructures Top Cited Article 2005-2010

2010 年 文部科学大臣表彰 若手科学者賞

2010 年 日本化学会第 24 回「若い世代の特別講演会」賞

2008 年 日本化学会優秀講演賞

(4) 著書

分子エレクトロニクスの基盤技術と将来展望、シーエムシー出版、第 3 第三分子ナノ材料・デバイスの開発第 6 章 分子トランジスタ、谷口正輝、川合知二

(5) 招待講演

[国内]

1. 谷口正輝、「ナノポアDNAシーケンシング」、革新ナノバイオデバイス研究センターセミナー、2010 年 7 月 7 日、名古屋
2. 谷口正輝、「ゲーティングナノポアを用いた 1 分子検出」、日立中央研究所研究会、2010 年 5 月 14 日、東京
3. 谷口正輝、「ナノ分子デバイスの単分子科学」、日本表面科学会中部支部講演会、2010 年 4 月 24 日、名古屋大学
4. 谷口正輝、「単分子接合系の局所加熱」、日本物理学会第 65 回年次大会、2010 年 3 月 21 日、岡山
5. 谷口正輝、川合知二、「ゲーティングナノポアを用いた 1 分子検出」、バイオ・マイクロシステム研究会、電気学会研究会、2010 年 1 月 29 日、名古屋
6. 谷口正輝、川合知二、「単分子デバイスの分子科学」、第 59 回錯体化学討論会、2009 年 9 月 25 日、長崎
7. 谷口正輝、筒井真楠、川合知二、「単一分子接合の局所加熱」、第 70 回応用物理学会学術講演会、2009 年 9 月 9 日、富山
8. 谷口正輝、「自己組織化を用いた分子デバイスの創成」、第 2 回分子科学会、2008 年 9 月 20 日、福岡
9. 谷口正輝、川合知二、「自己組織化配線法を用いたナノスケール分子デバイス」、大阪大学有機エレクトロニクス研究会、2007 年 12 月 11 日、大阪

[国際]

1. M. Taniguchi, 「Development of 3 D Generation DNA Sequencer Using Gating Nanopore Devices」, 2nd Japanese-Russian Young Scientists Conference on Nano-materials and Nano-technology, Tokyo, Japan, September 21-22, 2010.
2. M. Taniguchi, 「Toward molecular electronics」, Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, Changchun, China, July 24-28, 2010.
3. M. Taniguchi, M. Tsutsui, and T. Kawai, 「Mechanically Controllable Contact Effect Single Molecule Switch」, International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials + Third International Conference on Nanospintronics Design and Realization, 3rd-ICNDR, May 30-June 4, 2010.
4. M. Taniguchi, 「Identification of Single Nucleotides Using Gating Nanopores」, 13th SANKEN International Symposium 2010, Osaka, Japan January 18-19, 2010.
5. M. Taniguchi, M. Tsutsui, and T. Kawai, 「Single molecule identification」, 4th Handai

Nanoscience and Nanotechnology, September 29–October 1, 2008.

6. M. Taniguchi, M. Tsutsui, K. Shoji, T. Kawai, 「Inelastic tunneling spectroscopy of single molecule using nanofabricated mechanically controllable break-junction」, CREST Symposium on Theories and Simulations for Charge Migration and Chemical Reactions at Nano-Scale Interfaces, Tsukuba International Congress Center, January 29–31, 2008.

(6)新聞発表

1. 2010年3月22日 日刊工業新聞朝刊「1分子単位で識別成功—阪大が電気計測手法で—」
2. 2010年3月22日 日本経済新聞朝刊「塩基1つずつ判別—阪大、ナノ電極を活用—」
3. 2010年3月22日 読売新聞朝刊「DNAの塩基 電氣的に識別—阪大研究所開発—」
4. 2010年3月22日 時事通信「DNA解読、高速化に道—電流で塩基識別—大阪大学」
5. 2009年3月12日 日経産業新聞朝刊「2ナノ電極加工技術開発—阪大 DNA 検出装置応用へ—」

# 研 究 報 告 書

## 「次元規制型フラーレン超分子を素材とする新規材料創製」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：中西 尚志

### 1. 研究のねらい

フラーレン(C<sub>60</sub>)に長鎖アルキル基を導入したC<sub>60</sub>誘導体を分子設計し、有機溶媒中にて両親媒性分子として振る舞わせる(新概念:疎水的両親媒性)ことで、次元・サイズ規制された様々なモルフォロジーを示す超分子集合体を構築し、その特異構造またはC<sub>60</sub>電子特性由来の機能材料の創製を目的とした。

### 2. 研究成果

分子自己組織化の概念に基づく機能性分子の構造制御に関して、本研究では、「機能性有機構造材料の創製が現実的どこまで達成可能か?、自己組織化構造体を如何に有益な創発構造材料として活用できるか?」といった点に着眼した。本アプローチは、次世代有機材料としてのボトムアップ型有機ナノマテリアルの実質的な活躍の場の探索を意味する。ここでは、分子レベルでの分子間相互作用の十分な理解の下、ナノメートルサイズからの階層的自己組織化とそのミリ・センチメートルサイズまでの適切なファブリケーション技術を融合させ、“次元規制型自己組織化構造材料の創製”に取り組んだ<sup>[1]</sup>。

具体的には、幾何学的に特異な三次元π共役系分子であるフラーレンC<sub>60</sub>に、van der Waals相互作用を誘起するアルキル長鎖を導入し、その自己組織化を巧みに制御する。溶媒、温度、分子/基板間相互作用<sup>[2]</sup>等の条件を適切に選択することで、ナノ～バルクサイズまでを網羅でき、様々なモルフォロジー、光電子物性、超撥水性などを兼ね備えた“フラーレン素材の自己組織化創発材料”の開発(図1)<sup>[1]</sup>とその研究概念の提案を目指した。

#### 次元・形態制御された自己組織化創発材料

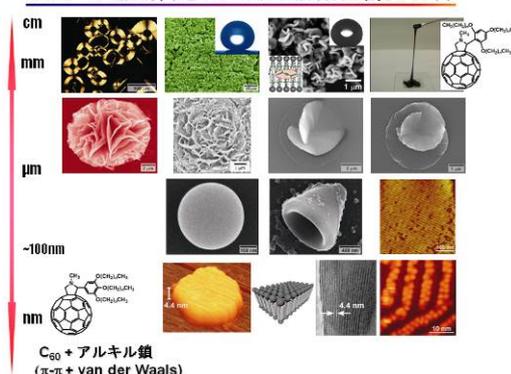


図1 フラーレンとアルキル鎖のシンプルな分子設計から創製される、次元、サイズ、および形態制御された自己組織化創発材料。

#### 2-1. 複雑系組織構造の形成メカニズムの解明

長鎖アルキル基導入のC<sub>60</sub>誘導体を溶解させる溶媒、温度を適宜選択することにより、様々な形状(球、ファイバー、ディスク、コーン状)の自己組織化構造を形成できる<sup>[3]</sup>。中でも複雑な三次元フラワー状の組織体に関しては、形成メカニズムに興味を持たれ、実際に成長過程で得られる組織中間体を電子顕微鏡解析することでメカニズム解明が可能となった<sup>[3b]</sup>。組織化初期段階では、二分子膜をユニット構造とするディスク状組織体が形成され、更なる成長と共に四方向から巻き込みが始まる。これは物質の表面張力を最小にする働きから生じている。複数方向からの巻き込みの結果、角が生じ、その部分に過剰なストレスがかかり、折れ曲がり、亀裂が生じるなど複雑な形態変化を伴い最終的にフラワー状組織構造まで成長している(図2)。



図2 フラワー状組織体形成メカニズム。

## 2-2. 超撥水性材料の構築

構造制御された三次元組織化構造の有用な機能応用として、蓮の葉表面の自己洗浄機能の由来となる超撥水性に着眼した。蓮の葉表面はナノ・マイクロサイズの微細な凹凸構造を持つ。その模倣構造・超撥水性表面の創製が、長鎖アルキル基導入C<sub>60</sub>誘導体で達成できる<sup>[4a,b]</sup>。特に、アルキル鎖内に重合性官能基であるジアセチレン部位を導入することで、三次元自己組織化→UV光重合を経て、超撥水性で且つ機械的強度(約30倍:重合前比)、優れた溶媒耐性(有機溶媒、酸、アルカリ)、耐熱性(250℃)を兼ね備えた自己組織化構造材料として創製できる(図3)<sup>[4c]</sup>。

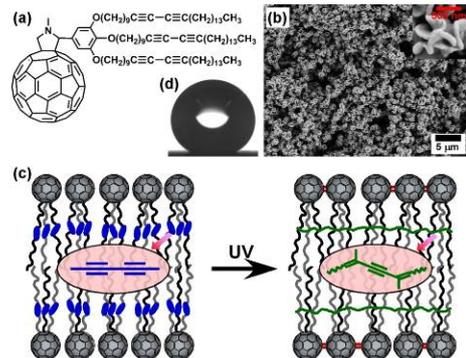


図3 (a)ジアセチレン含有アルキル鎖導入フラーレン誘導体, (b)溶媒中から自己組織化したフレーク状マイクロ微粒子のSEM像, (c)UV光重合スキーム, (d)重合膜上の水の接触角写真(〜150°)。

## 2-3. 構造転写による金属化: 超分子モルディング

超分子組織化の造形能力をボトムアップナノテクノロジー技術として発展させるために、「超分子モルディング法」を開発した<sup>[5]</sup>。アルキル基導入C<sub>60</sub>誘導体のマイクロ微粒子組織体は、超撥水性である<sup>[4a]</sup>が故に、気/水界面において水面展開膜を形成できる。この微粒子組織膜を基板への移し取り→金属スパッタ蒸着→分子良溶媒による鑄型除去を経て、C<sub>60</sub>集合体の表面モルフォロジーが構造転写された金属ナノフレーク構造が創製できる(図4)。ナノ金属表面を有意義に活用することで、種々アルカンチオール膜被覆による超親水～超撥水制御、および10<sup>5</sup>程度の表面増強ラマン散乱(SERS)効果を見出すことができる<sup>[5]</sup>。本手法は原料分子の回収・再利用が可能であるため、自己組織化を基本技法とする持続性社会へ向けた手法と位置づけることもできる。

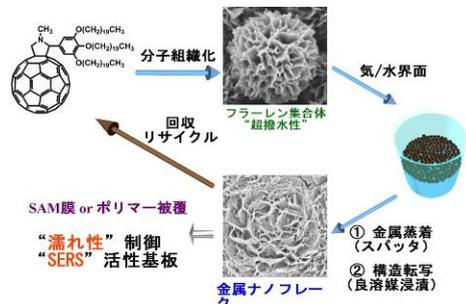


図4 超分子モルディング技術のスキーム。

## 2-4. CNTレーザー局所加熱温度計への応用

カーボンナノチューブ(CNT)を5%存在下、上述同様に長鎖アルキル基導入C<sub>60</sub>誘導体の自己組織化構造体(フレーク状マイクロ微粒子)を創製した。CNTは近赤外(NIR)波長領域に強い吸収を持ち、NIRレーザーの光エネルギーを吸収、分子振動モードへ変換、熱エネルギーとして放出する。本機能が

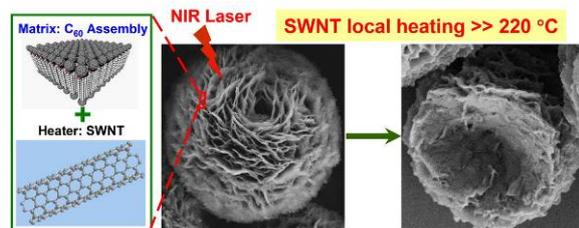


図5 CNTレーザー局所加熱温度計の実験例。

が生体内フォトセラピー応用技術として期待が高まる中、実際に高温側の発熱到達温度を評価した実験例はない。本実験系では、CNTを含むマイクロ微粒子のNIRレーザー照射による局所的な表面モルフォロジー変化(融点到達)を観察することにより、昇温温度に関する情報を読み取ることができる(図5)。予め微粒子の融点をXRDやDSCにて規定後、CNTのNIRレーザー発熱のインディケーターとした結果、NIRレーザー照射により220℃以上へ瞬時に到達していることを初めて実証した<sup>[6]</sup>。

## 2-5. 光導電性フラーレン組織化材料の創製

上述の構造が規定された分子組織化構造の他、流動性のあるフルイド系材料の開発も同分子設計コンセプトから可能である。例えば、光導電性のスメクチック液晶<sup>[7a,b]</sup>や図1右上に示す室温液状フラーレン<sup>[7c]</sup>の創製が達成された。いずれの場合も、C<sub>60</sub>固有の光導電性、酸化還元特性を保持し、C<sub>60</sub>濃度・密度が非常に高い(～50%)、無溶媒フラーレン流動性バルク材料としての新たな用途が期待できる。例えば、室温液状フラーレンは、ポリマーへの分散性が非常に高く、テニスラケットガットへの添加材として応用し、実際にテニスラケットを試作し性能評価を行った。また、C<sub>60</sub>密度が上述のアルキル鎖導入型C<sub>60</sub>誘導体に比べて30%ほど高く、結晶性の光導電性フラーレン組織体(フラワー状<sup>[8a]</sup>、ミリメートルサイズの二次元板状<sup>[8b]</sup>)の構築にも成功した。

## 参考文献

- [1] (a) *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 4021-4035 (Front Cover). (b) *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 9330-9338 (Concept). (c) *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3425-3436 (Feature Article).
- [2] (a) *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6328-6329. (b) *Colloids Surf. A* **2008**, 321, 99-105.
- [3] (a) *Chem. Commun.* **2005**, 5982-5984 (Hot Article). (b) *Small* **2007**, 3, 2019-2023 (Front Cover). (c) *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, 9, 550-556.
- [4] (a) *Adv. Mater.* **2008**, 20, 443-446. (b) *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 1253-1260 (Emerging Investigators Issue, Back Cover). (c) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2166-2170.
- [5] (a) *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2763-2767 (Front Cover). (b) *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 9822-9829.
- [6] *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8566-8568.
- [7] (a) *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9236-9237. (b) *Langmuir* **2010**, 26, 4339-4345. (c) *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10384-10385.
- [8] (a) *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8752-8754. (b) *Phys. Chem. Chem. Phys.* in revision.

## 3. 今後の展開

本研究で示したシンプルな分子設計(π系+アルキル鎖)に基づく分子を有機溶媒中にて両親媒性機能を発揮させることで、様々な自己組織化構造を構築する技術は、ここで扱ったC<sub>60</sub>に限らず、種々のπ共役系分子にも適応できる。しかしながら、多くのπ共役系分子は平面性のπ平面同士での相互作用を示すのに対し、C<sub>60</sub>は球面のπ表面を持っており、その相互作用は自由度を持って三次元的に隣接のC<sub>60</sub>間で相互作用できる。分子間の相互作用を巧みに制御するためにも、分子設計の簡易性は重要であり、且つ得られる自己組織化構造材料のモルフォロジーと分子物性機能を兼ね備えた材料創製が、今後より重要になってくる。

溶液中から自己組織化により形成される組織体は、次のステップとして、如何にして基板や意図する材料や場所に配置・ファブリーケーションできるかが課題となる。自己組織化プロセスに組織体がさらに自己集合・アレイ化できる要素を組み込むことで、ready to useな自己組織化構造材料として創製できると考えている。

## 4. 自己評価

本研究で目指した最終的な目的は、シンプルな分子設計の基に、分子間相互作用を精密に制御し、用いる機能性コンポーネントの機能を兼ね備えた自己組織化構造材料の創製を達成し、有機ソフト系自己組織化材料構築に向けた研究プロトコルを示すことにあった。「様々な形状の分子組織化構造体の構築」、「複雑な組織構造の形成メカニズムの理解」、「ナノフレーク表面形状を持つマイクロ微粒子の超撥水性材料への応用」、「表面増強ラマン散乱基板へ応用可能なナノフレーク金属への超分子構造の転写技術開発」、「組織構造体のCNTレーザー局所加熱温度計としての利用」、ならびに「光導電性の液晶や常温液体といったソフト材料の創製」といった様々な方向性の異なる研究展開に関して、フラーレン(C<sub>60</sub>)に長鎖アル

キル基を導入したC<sub>60</sub>誘導体の分子間相互作用を十分に理解し、分子自己組織化を巧みに制御することで達成することができた。残念ながらフラレンの電子機能を最大限に発揮し、既存の材料を超えるフラレン電子機能性材料として、例えば高性能の太陽電池材料などへの発展までは示すことはできなかった。しかしながら一方では、有機構造材料全般に課題とされる、環境耐性・機械的強度の低さを克服する材料創製の指針を示すことに成功した。形成される特異な構造をポリマー化、金属化することで、元来の構造材料機能に留まらない、付加的な様々な機能を材料へ付与することが達成された。本研究成果として最も主張できる点は、ナノサイズからセンチメートル(バルク)スケールまでの形状、モルフォロジーおよび多様な構造機能材料を、非常にシンプルな分子を素材として自己組織化のコンセプトのみで達成したことにある。これら研究によって、機能性分子を素材とする自己組織化構造材料の創製や発展応用の可能性に関して、フラレン化学のみならず多くの自己組織化をモチーフとする研究・材料化学へ、その研究指針を示せたと確信している。

## 5. 研究総括の見解

フラレン(C60)に長鎖アルキル基を導入した誘導体を分子設計し、有機溶媒中にて両親媒性分子として振る舞わせることで、次元・サイズ規制された様々なモルフォロジーを示す超分子集合体を構築出来ることを示し、その特異構造または C60 電子特性由来の機能が発現することを明らかにした。これらの成果は、自己組織化をモチーフとする材料化学への貴重な研究指針を提示するものであり、高く評価できる。

## 6. 主要な研究成果リスト

### (1)論文(原著論文)発表

1.	Y. Shen, A. G. Skirtach, T. Seki, S. Yagai, H. Li, H. Möhwald, <u>T. Nakanishi</u> ,* “Assembly of Fullerene-Carbon Nanotubes: Temperature Indicator for Photothermal Conversion” <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>132</b> (25), 8566-8568 (2010).
2.	<u>T. Nakanishi</u> ,* Y. Shen, J. Wang, H. Li, P. Fernandes, K. Yoshida, S. Yagai, M. Takeuchi, K. Ariga, D. G. Kurth, H. Möhwald, “Superstructures and superhydrophobic property in hierarchical organized architectures of fullerenes bearing long alkyl tails” <i>J. Mater. Chem.</i> <b>20</b> (7), 1253-1260 (2010). ( <i>Back Cover Page, Emerging Investigators Issue</i> )
3.	J. Wang, Y. Shen, S. Kessel, P. Fernandes, K. Yoshida, S. Yagai, D. G. Kurth, H. Möhwald, <u>T. Nakanishi</u> ,* “Self-Assembly Made Durable: Water-Repellent Materials Formed by Cross-Linking Fullerene Derivatives” <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> <b>48</b> (12), 2166-2170 (2009).
4.	<u>T. Nakanishi</u> ,* Y. Shen, J. Wang, S. Yagai, M. Funahashi, T. Kato, P. Fernandes, H. Möhwald, D. G. Kurth, “Electron Transport and Electrochemistry of Mesomorphic Fullerenes with Long-Range Ordered Lamellae” <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>130</b> (29), 9236-9237 (2008).
5.	<u>T. Nakanishi</u> ,* T. Michinobu, K. Yoshida, N. Shirahata, K. Ariga, H. Möhwald, D. G. Kurth, “Nano-Carbon Superhydrophobic Surfaces Created from Fullerene Based Hierarchical Supramolecular Assemblies” <i>Adv. Mater.</i> <b>20</b> (3), 443-446 (2008).

### (2)特許出願

研究期間累積件数: 4件

1.	発 明 者: 中西尚志 発明の名称: フラレン誘導体組成物とこれを用いた電界効果トランジスタ素子 出 願 人: 物質・材料研究機構／科学技術振興機構 出 願 日: 2009年6月8日(特願 2009-137663, 特開 2010-030988)
----	--

2.	発明者:中西尚志 発明の名称:撥水性超分子組織体およびその製造方法 出願人:物質・材料研究機構／科学技術振興機構 出願日:2009年3月30日(特願2009-81977, 特開2010-235651)
3.	発明者:中西尚志 発明の名称:機能性金属複合基板およびその製造方法 出願人:物質・材料研究機構／科学技術振興機構 出願日:2008年10月27日(特願2008-276146, 特開2010-99817)
4.	発明者:中西尚志、有賀克彦 発明の名称:ナノフレーク状金属複合材料、その製造方法および表面増強ラマン散乱活性基板 出願人:物質・材料研究機構 出願日:2008年8月1日(特願2008-199217, 特開2009-061580)

### (3)受賞

1.	2010年 第59回日本化学会進歩賞
2.	2010年 第5回物質・材料研究機構 理事長賞研究奨励賞
3.	2008年 Award for Encouragement of Research in Materials Science, IUMRS International Conference in Asia 2008 (The Materials Research Society of Japan)
4.	2008年 平成19年度高分子研究奨励賞
5.	2008年 平成20年度日本化学会コロイドおよび界面化学部会研究奨励賞

### (4)総説

#### 【英文】

1.	S. S. Babu, H. Möhwald, <u>T. Nakanishi</u> ,* “Recent progresses in morphology control of supramolecular fullerene assemblies and its applications” <i>Chem. Soc. Rev.</i> <b>39</b> (11), 4021-4035 (2010). ( <i>Cover Page</i> )
2.	<u>T. Nakanishi</u> ,* “Supramolecular soft and hard materials based on self-assembly algorithms of alkyl-conjugated fullerenes” <i>Chem. Commun.</i> <b>46</b> (20), 3425-3436 (2010). ( <i>Feature Article</i> )
3.	H. Asanuma, H. Li, <u>T. Nakanishi</u> ,* H. Möhwald, “Fullerene Derivatives That Bear Aliphatic Chains as Unusual Surfactants: Hierarchical Self-Organization, Diverse Morphologies, and Functions” <i>Chem. Eur. J.</i> <b>16</b> (31), 9330-9338 (2010). ( <i>Concept, Frontispiece Image</i> )
4.	<u>T. Nakanishi</u> ,* “Hierarchically Organized Soft-Materials Based on Fullerenes” <i>J. Phys. Conf. Ser.</i> <b>159</b> , 012005 (2009).

#### 【和文】

1.	<u>中西尚志</u> ,* “多形超分子材料の開発 —ソフトおよびハードマテリアル—” <i>オレオサイエンス</i> , <b>10</b> (2), 63-71 (2010).
2.	<u>中西尚志</u> ,* “次元規制フラーレン超分子組織構造の材料化” <i>触媒</i> , <b>52</b> (3), 184-189 (2010).
3.	<u>中西尚志</u> ,* “フラーレンC <sub>60</sub> 集合体” <i>工業材料</i> , <b>56</b> (1), 4-5 (2008).
4.	<u>中西尚志</u> ,* “分子間相互作用の精密制御による超分子マテリアル創製” <i>表面</i> , <b>46</b> (3), 105-115 (2008).
5.	<u>中西尚志</u> ,* “世界初！フラーレンからできた超撥水膜 —ソフトマテリアル創製への足がかり—” <i>化学</i> , 化学同人, <b>63</b> (9), 50-55 (2008).

	(5) 著書
	1. T. Nakanishi,* Y. Shen, J. Wang, “Supramolecular Assemblies of Fullerenes” <i>Handbook of Nanophysics: Clusters and Fullerenes</i> K. Sattler (Ed), Taylor&Francis, Boca Raton, Part V, p.38-1/p.38-13 (2011).
	2. 中西尚志,* “液晶性フラーレンの合成と機能化” <i>液晶 -構造制御と機能化の最前線-</i> シーエムシー出版, 第2編, 第8章, p. 193-202 (2010).
	3. T. Nakanishi,* K. Ariga, “Supramolecular Chemistry of Fullerenes: Regulation of Properties and Self-Organized Structures of Fullerenes” <i>BOTTOM-UP NANOFABRICATION: Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films</i> K. Ariga and H. S. Nalwa (Eds), American Scientific Publishers, Los Angeles, Vol. 1, Chapter 7, p. 203-223 (2009).
	4. 中西尚志,* “フラーレンを材料とするフラクタル構造超撥水薄膜の作製” <i>トポロジーデザインング, エヌ・ティー・エス, 5編3章2節, p. 403-411 (2009).</i>
	5. 中西尚志,* “自己組織化による凹凸制御” <i>撥水・撥油の技術と材料, 辻井薫 監修, シーエムシー, 第11章, p. 114-124 (2008).</i>
	(6) 招待講演
	【国際】
	1. T. Nakanishi, “Unique Morphological Functions Developed From Hierarchical Self-organization of C <sub>60</sub> -Based Hydrophobic Amphiphiles”, EuChemS Satellite Conference in Atzelsberg, Erlangen, Germany, August 2010.
	2. T. Nakanishi, “Soft-Materialization of Fullerene Assemblies and Beyond”, Carbon Day, Institut de Physique and Chimie des Materiaux de Strasbourg, Strasbourg, France, October 2009.
	3. T. Nakanishi, “Supramolecular Soft-Materialization of Fullerene and Beyond”, 3rd German-Japanese Young Researchers Workshop, Forschungszentrum Karlsruhe, Institute of Nanotechnology, Karlsruhe, Germany, July 2009.
	4. T. Nakanishi, “Fullerene Assemblies towards Supramolecular Materialization”, 215th ECS Meeting, San Francisco, USA, May 2009.
	5. T. Nakanishi, “Fullerene fluids: Liquids and liquid crystals”, ACS 237th National Meeting, Salt Lake City, USA, March 2009.
	【国内】
	1. 中西尚志, “超モルフォロジー材料の創製 -アルキル鎖導入C <sub>60</sub> の自己組織化によるソフト・ハード多形超分子構造体-”, 第39回「ナノテク部会」研究会, 東京理科大, 東京, 2010年11月.
	2. 中西尚志, “次世代型界面活性超分子 -アルキル基導入C <sub>60</sub> による超モルフォロジー材料の創製-”, 第57回界面科学部会秋季セミナー, 箱根, 神奈川, 2010年11月.
	3. 中西尚志, “アルキルC <sub>60</sub> 誘導体の精密自己組織化による超モルフォロジー創発材料の開発”, 京都大学グローバルCOEプログラム, グローバルCOE有機若手ワークショップ, 京都大学, 京都, 2010年9月.
	4. 中西尚志, “フラーレンへのアルキル基導入による超分子スフとマテリアルの創出”, 日本化学会第90春季年会, 進歩賞受賞講演, 大阪, 2010年3月.
	5. 中西尚志, “フラーレン自己組織化材料: ナノ・マイクロ・バルクスケール”, 第56回応用物理学関連講演会, つくば, 2009年3月

# 研究報告書

## 「反応性分子が拓くπ共役系分子の多様性と機能」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：羽村 季之

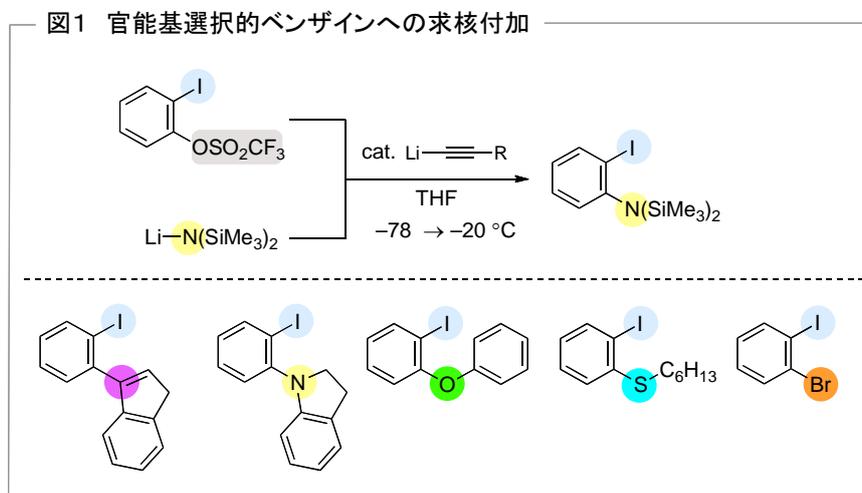
### 1. 研究のねらい

有機電導体や有機磁性体に代表されるπ共役系有機化合物は古くより物性科学・材料科学における重要な物質群であるが、これらπ共役系分子を構成する芳香環・複素環化合物の合成には大きな制限があり、新物質創製への展開が阻まれている。本研究では、新しい物性や機能の宝庫であるπ共役系分子をナノ領域のレベルまで精密に、しかも自在に合成する新しい合成方法論を開拓するため、あらかじめプログラム化された潜在的に高い反応性を持つ反応性分子の自発的ビルドアップによる複合構造、さらにはナノ構造体の選択的構築法の開発を目指す。

### 2. 研究成果

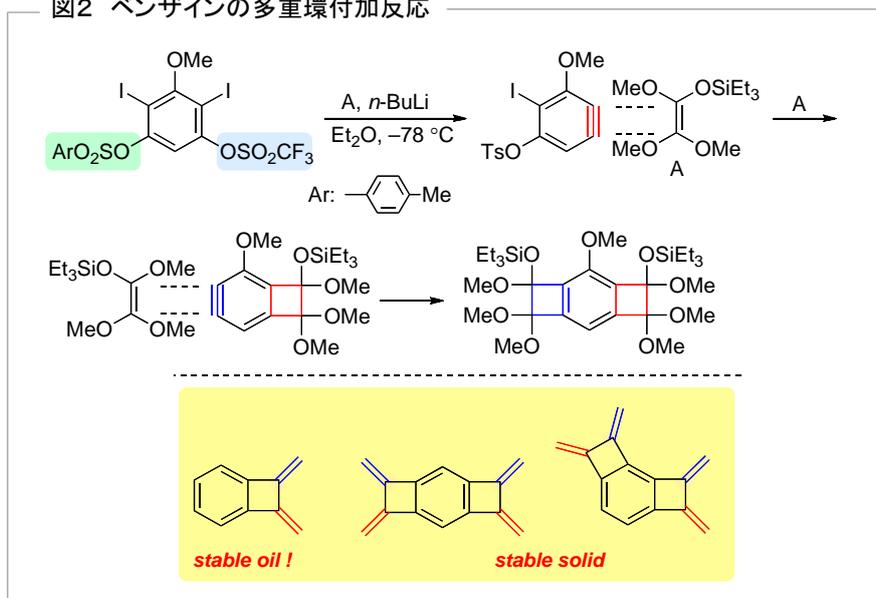
#### 【ポリアラインの多重環状付加・多重付加・多量化】

高反応性コア分子の自発的ビルドアップとして、複数のベンザイン発生部位を持つポリアラインを取り上げ、その化学的性質について調べた。具体的には、多環式芳香族を母核とするポリアラインの効率的かつ選択的な発生法の開拓と、これに親反応性分子を収束的に集積化させる三つの方法(多重環状付加・多重付加・多量化)の開発である。検討の結果、アルキニルリチウムが官能基選択的なベンザインの発生剤として有効であることを見出し、この知見を活かしてさまざまな求核種を用いたベンザインへの官能基選択性に優れた付加反応を開発することができた(図1)。



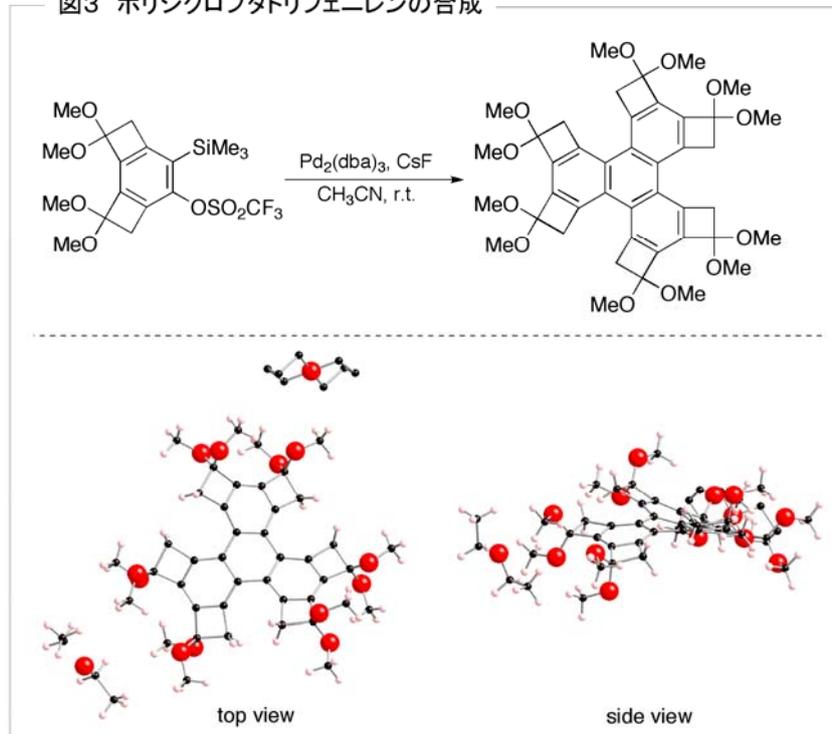
また、ポリアラインの多重環状付加を用いてポリシクロブタベンゼンをはじめとするさまざまな多環式芳香族分子のワンポット合成を行うことができた。特筆すべき点は、この多重環付加反応を利用して、これまで合成が困難であると考えられてきた四員環上にメチレン基を持つポリメチレンシクロブタベンゼンの合成を達成したことである。これらの分子のX線結晶構造解析にも成功し、その構造的特徴を明らかにすることができた(図2)。

図2 ベンザインの多重環付加反応



さらに、このベンザインの多重環付加反応と多量化反応とを組み合わせることにより、構造論的にも反応性の面からも興味を持たれる複数の四員環構造を持つ新規π共役系分子の合成を行うことができた。この分子は、反応性に富んだ複数の四員環を足掛かりとするさらなる官能基化が可能な点で合成的に有用である(図3)。

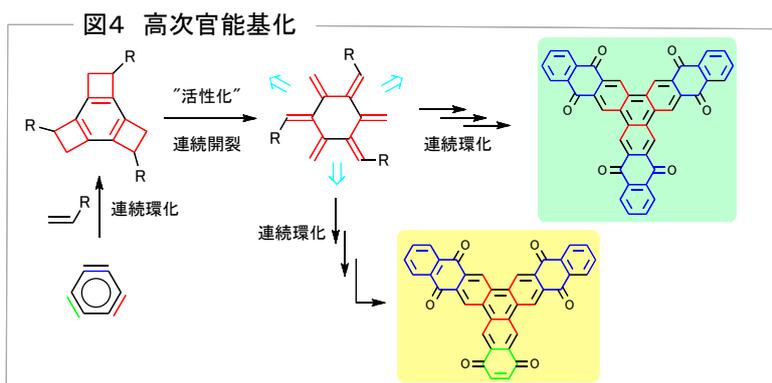
図3 ポリシクロブタトリフェニレンの合成



【多官能性反応性分子の高次官能基化】

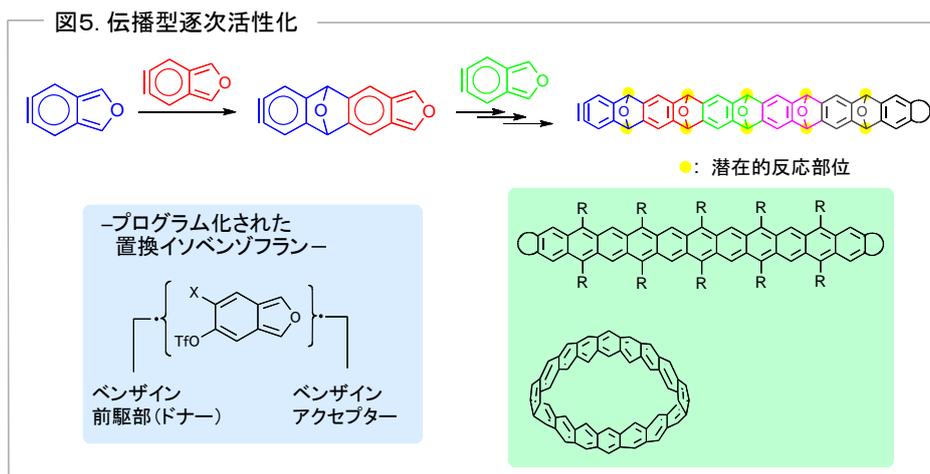
上述の反応により得られる生成物は種々の官能基を持ち、潜在的に多様な反応性を内在して

いる。そこで、これを新たに逐次活性化し、反応の連続性の確保による高次構造の構築を目指した。トリクロブタベンゼンは三つの四員環の縮環による高い反応性を示すが、適切な条件下、三つの四員環が同時に開環したヘキサラジエンに異性化することを見出した。そこで、これの1,3-ジエン部位での $\pi$ 共役成分による捕捉を試みたところ、三重環付加反応の進行により、拡張型の $\pi$ 共役系分子を首尾よく与えることが分った。コアとなる芳香環に複数のひずみを付与し、これの適切な活性化による自発的ビルドアップにより複数の環構造を一挙に稼ぐ手法は、多様な $\pi$ 共役系分子群の創製として有効である。さらに、この連続的官能基化を応用・展開し、拡張型 $\pi$ 共役系分子の合成にも成功した(図4)。



#### 【伝播型逐次活性化によるベンザインドナー・アクセプター分子の自発的ビルドアップ】

上述の多点型の逐次活性化と並行して、同一分子内に反応性部位(ドナー)と親反応性部位(アクセプター)を持つ反応性コア分子の伝播型の逐次活性化法の開拓も行った。この方法論を実践するにあたり、分子内にベンザイン発生部位を持つ置換イソベンゾフランをコア分子として取り上げ、その性質を調べた。



その結果、反応性コア分子をベンザインドナー／ベンザインアクセプターとして交互に利用することにより、ベンザイン発生部位を持つ多環式構造を連続的に生成できることが分った(図5)。この反応で重要なことは、安定性の観点からこれまでその合成が容易ではなかったと考えられてきた置換イソベンゾフランをコア分子として用いていることである。実際、この反応操作をワンポットで逐次繰り返すと、潜在的反応部位を持つ高次酸素架橋体が効率よく得られることを見出した。この

合成方法論は、依然として未踏の領域である高次縮環構造を持つポリアセンやシクロアセン類の合成に応用できるものと期待できる。

### 3. 今後の展開

反応性分子の逐次活性化と連続的な高次官能基化を鍵として、ナノスケールに至るさまざまな $\pi$ 共役系分子の合成のための新しい有機合成手法を開発することができた。今後、この手法によって得られる多様な $\pi$ 共役系分子の新規物性の開拓と新しい機能の発見につながる重層的な研究を展開し、具体的な標的分子の合成とその化学的性質の解明を行うことによって、この方法論の完成度を高める。

### 4. 自己評価

芳香環上に三重結合をもつベンザインや芳香環に四員環が縮環したシクロブタベンゼンは、その高ひずみ構造に由来する独特の反応性に興味を持たれてきた。しかし、その高い反応性が故に、“その取り扱いが難しい”と見られてきた分子群でもある。本研究では、さまざまな高反応性分子をコアとする連続的な高次官能基化に取り組んできた。中でも、これまで不安定ですぐに壊れてしまうと考えられてきたいくつかの分子群が、実は適切な条件下では化学的に安定に取り扱えるという事実を明らかにできたことは特筆すべき点である。この貴重な発見は、これらをコアとするこれまでにない新しい骨格構築法の開発へと繋がった点で、その意義は大きいと考えている。実際、種々の高反応性分子を起点とするビルドアップにより、分子サイズの大きな新規 $\pi$ 共役系分子群の合成を達成することもできている。今後は、この研究期間中に達成できなかった多様な $\pi$ 共役系分子群の新規物性の開拓と、その知見を活かした、これまでにない新しい $\pi$ 共役系機能性分子の創製を行いたいと考えている。

### 5. 研究総括の見解

高反応性のベンザインを効率よく発生できる試剤を見だし、それを利用してトリシクロブタベンゼンをはじめ反応性の多環式芳香族分子をワンポットで合成できることを示した。トリシクロブタベンゼンは、三つの四員環の縮環による高い反応性を示し、多様な $\pi$ 共役系分子群の創製に利用することが出来る興味深い試剤であり、今後の研究の展開を期待する。

### 6. 主要な研究成果リスト

#### 1. 論文(原著論文)発表

1.	Shin Iwata, Toshiyuki Hamura, Keisuke Suzuki: “Siloxy(trialkoxo)ethene Undergoes Regioselective [2+2] Cycloaddition to Ynones and Ynoates en route to Functionalized Cyclobutenediones”, <i>Chem. Commun.</i> <b>2010</b> , <i>46</i> , 5316–5318.
2.	Shinya Shinozaki, Toshiyuki Hamura, Yousuke Ibusuki, Kotaro Fujii, Hidehiro Uekusa, Keisuke Suzuki: “Hexaradialenes via Successive Ring Openings of Trisalkoxy tricyclobutabenzene: Synthesis and Characterization”, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> <b>2010</b> , <i>49</i> , 2248–2250. <b>Highlighted in <i>Synfacts</i> 2010, 649.</b>
3.	Tetsu Arisawa, Toshiyuki Hamura, Hidehiro Uekusa, Takashi Matsumoto, Keisuke Suzuki: “Linearly Fused Dicyclobutabenzene via Dual, Regioselective Cycloadditions of 1,4-Benzdiyne Equivalent and Ketene Silyl Acetals”, <i>Synlett</i> <b>2008</b> , 1179–1184.
4.	Takeaki Suzuki, Toshiyuki Hamura, Keisuke Suzuki: “Ring Selectivity: Successive Ring Expansions of Two Benzocyclobutenes for Divergent Access toward Angular/Linear Benzanthraquinones”, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> <b>47</b> , 2248–2250 (2008). <b>Highlighted in <i>Synfacts</i> 2008, 480.</b>

## 2. 招待講演等

### [国際]

1. Toshiyuki Hamura, Shinya Shinozaki, Keisuke Suzuki “Hexaradialenes via Successive Ring Openings of Trisalkoxytricyclobutabenzene: Synthesis, Reactivity, and Characterization” (Pacifichem, 2010, Dec. Hawaii)
2. Toshiyuki Hamura “ Hexaradialenes via Successive Ring Openings of Trisalkoxytricyclobutabenzene: Synthesis, Reactivity, and Characterization” (WOCJC-7, 2010, Sep. Taiwan)
3. Toshiyuki Hamura, Tetsu Arisawa, Keisuke Suzuki “Tetramethylenedicyclobutabenzene and Related Oxo-derivatives: Synthesis and Characterization”( ISNA13, Luxemburg)

### [国内]

1. 羽村季之 “高反応性分子を駆使した新規  $\pi$  共役系分子の創製” 第37回有機反応懇談会、2010年7月(京都大学)
2. 羽村季之 “ひずみ芳香族化合物の合成・反応・構造” 超分子創製化学セミナー、2009年6月(立命館大学)
3. 羽村季之 “Synthesis, Reactivity, and Structure of Strained Aromatic Compounds” ユビキタス情報化社会を支える光利用有機・高分子化学第1回国際シンポジウム、2008年12月(九州大学先導物質化学研究所)
4. 羽村季之 “ひずみ芳香族化合物の合成・反応・構造” 特別講演、2008年12月(九州工業大学)

## 3. 受賞

2008年 Thieme Chemistry Journals Award

# 研 究 報 告 書

## 「アニオン応答性組織構造の創製と機能探索」

研究期間：平成 19 年 10 月～平成 23 年 3 月

研究者：前田 大光

### 1. 研究のねらい

電荷種(イオン)間の相互作用を巧みに制御できる分子システムを精密に構築することによって、「配向された塩(イオンペア)」として、既存システムにはない特異な物性を発現する機能性電子・光材料への展開が可能になる。とくに  $\pi$  共役系分子を適切に設計・合成し、それらが電荷種(イオン)との会合体を形成することができれば、対イオンとの相互作用を利用した多様な集積化が実現しうる。本研究課題では、負電荷種(アニオン)と相互作用可能な  $\pi$  共役系分子(レセプター)を設計・合成し、アニオンフリーおよびアニオン共存下での集合体(組織構造)の創製と次元制御をめざして研究を実施した。

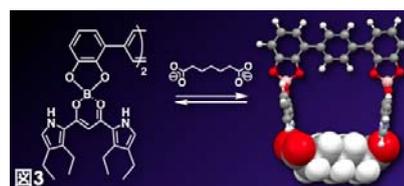
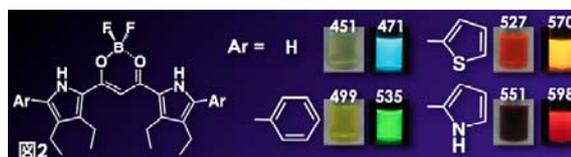
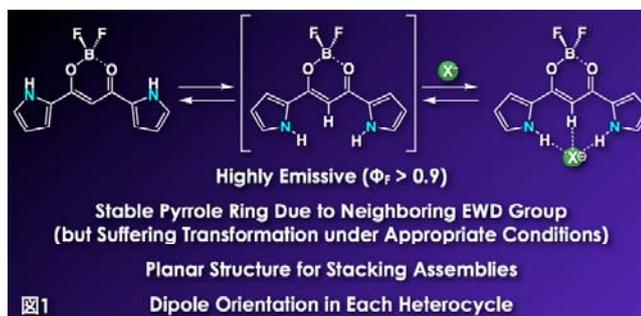
### 2. 研究成果

#### 2-1. はじめに

研究者は認識対象としてアニオンに注目し、その過剰電子が  $\pi$  共役系分子に非局在化することによる電子・光物性の変調、さらに集合化能の制御を基軸として研究を進めてきた。<sup>[1-3]</sup> アニオン認識能を有する  $\pi$  共役系レセプターの構成素材として、NH部位が水素結合供与性を有するピロール環に着目した。ピロール環を適切に配置した  $\pi$  共役系分子を合成することによって、電荷的に中性の平面状レセプター分子からは、たとえばハライドイオンとの会合によって「平面状負電荷種」を形成することも可能になる。本研究課題では、アニオン応答性を示す  $\pi$  共役系分子の合成を基軸とし、それらをビルディングブロックとして、多様な次元性・階層性を有する集合体・組織構造の開発を目標として研究を行い、新機能の発現、新概念の提唱へ向けた端緒を切り拓いたので、<sup>[4-6]</sup> 以下に研究成果の概要を紹介する。

#### 2-2. アニオン応答性 $\pi$ 共役系分子の創製

われわれはジピロリルジケトンホウ素錯体を 2005 年に初めて報告したが(図 1)、<sup>[2a]</sup> 非常にシンプルな構造(分子量 250)にも関わらず、過去に報告例がないのは当時驚きであった。この  $\pi$  共役系分子は、非環状構造のため協同効果が期待できないにもかかわらず、NH部位の(結果的に)絶妙な配置によって種々のアニオンに対して高い認識能を発現する点が大なる特徴である。また可視光領域に吸収帯を有し、蛍光量子収率も 0.9 以上と非常に高い値を示すため、電子・光材料としての応用展開も可能である。ピロール環周辺への多様な置換基導入方法を検討し、<sup>[2b]</sup> とくに、ピロール  $\beta$  位置換レセプターに対するヨウ素化およびカップリング反応による芳香環導入が可能であることを見出した(図 2)。<sup>[4c,d]</sup> さらにホウ素周辺への置換基導入法も検証し、BF<sub>2</sub>ユニットのほか、ジオール(カテコール)ホウ素錯体<sup>[4b]</sup>およびジフ



ニルホウ素錯体<sup>[4]</sup>を合成した。またカテコールホウ素錯体の合成法にしたがいターフェニル架橋 $\pi$ 型 2 量体を得ることに成功し、レセプターユニット間の距離に対応する適切なジアニオン認識が可能であることを明らかにした(図 3)。

### 2-3. 0 次元から 1 次元への拡張：アニオン駆動型フォールディングの発現

一連のジピロリルジケトンホウ素錯体の特徴として、アニオン会合時にピロール環反転が不可欠、すなわち分子の動的構造変化が誘起される点が挙げられる。レセプターユニットを適切に共有結合で連結したオリゴマー分子を合成し、2 量体および 4 量体において、[1+1]型および[1+2]型のアニオン駆動型らせん構造を溶液中で構築することを明らかにした(図 4)。

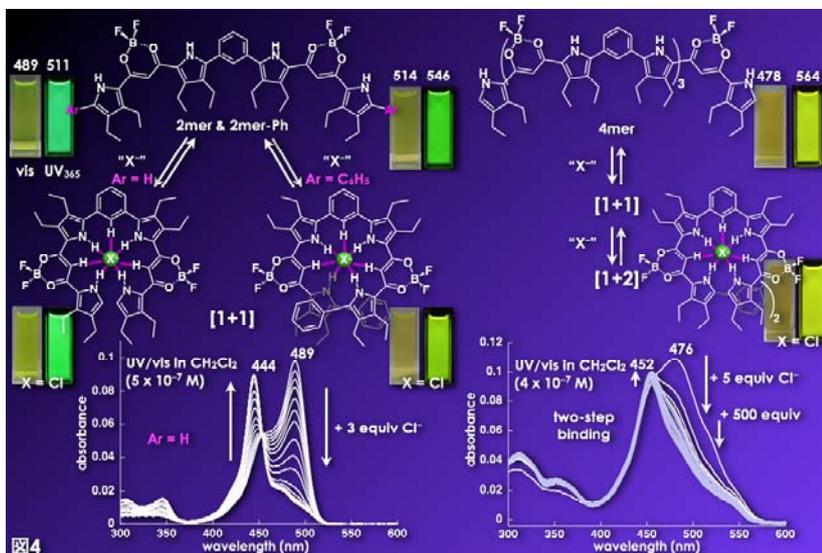


図4

2 量体および 4 量体は  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中において  $\text{Cl}^-$  に対し  $5.9 \times 10^7$  および  $1.2 \times 10^8$  (一段階目)  $\text{M}^{-1}$  という会合定数を達成したが、アニオン会合による動的構造変化の実時間観測(速度定数の評価)にも成功した。また固体状態において、2 量体を芳香環修飾することによって[2+2]型二重らせん構造を構築することを見出した。さらに 2 量体のヨウ素化およびホモカップリングによって合成される環状分子においては、合成時のテンプレートとして用いた  $\text{Cl}^-$  がシリカゲル精製によっても環内部から解離せず(図 5)、異常に高い会合能( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中において  $2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}$ )を保持していることが明らかとなった。<sup>[5]</sup>

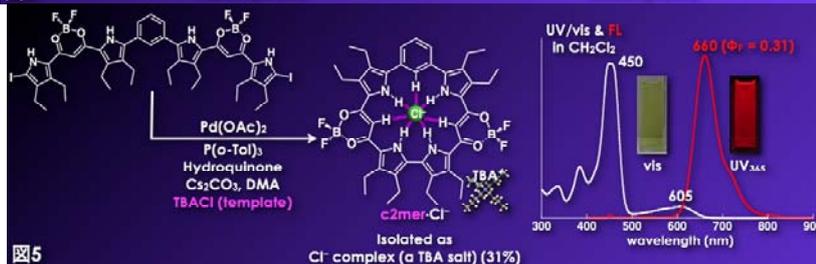


図5

### 2-4. アニオンレセプターからなる組織構造の創製

ジピロリルジケトンホウ素錯体は $\pi$ 共役系部位間での相互作用によって積層型集合体の形成が可能であり、その集合体形態の評価および電子・光物性の検証を行った。実際に結晶(固体)状態における集合体形態を単結晶X線構造解析によって明らかにし、同一分子での結晶多形やレセプター周辺置換基によるパッキング構造の違いに起因した電子・光物性や電荷輸送能の評価を行い、レセプタ

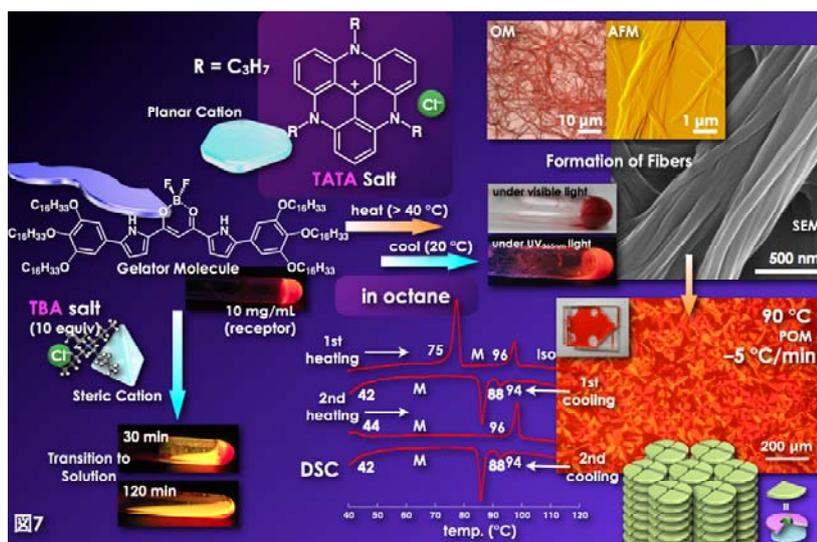


図6

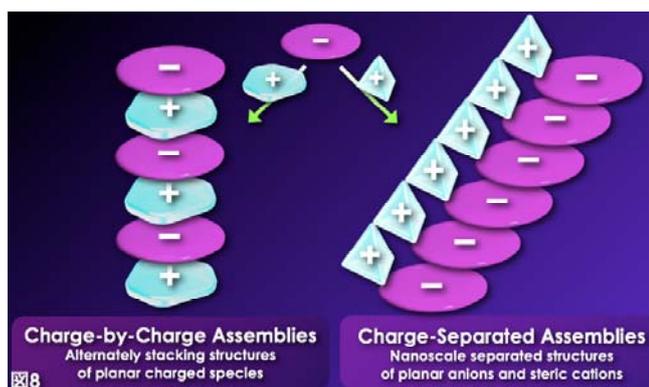
—アニオン会合体における対カチオンの効果を明らかにした(図 6a)。<sup>[4k]</sup> さらに $\pi$ 共役系レセプターユニットの周辺修飾によって2次元・3次元組織化を検討し、多様なソフトマテリアルへの展開を実現した。たとえば、長鎖アルキル基の導入によっておもに炭化水素系溶媒をゲル化した超分子ゲルの創製を確認した。<sup>[2b,4i]</sup> また、長鎖アルキル置換体はサーモトロピック液晶性を発現し、XRD測定によって棒状分子が水素結合などの分子間相互作用によって2分子で円盤状ユニットを形成し、ヘキサゴナルカラムナー相を形成することを明らかにした(図 6b)。<sup>[4i]</sup> 一方、親水性基を導入した両親媒性誘導体は水溶液中においてH会合体からなる集合体(ベシクル)を形成することをcryo-TEMによって確認し、<sup>[4e]</sup> その置換基導入形態によってミセルや円筒状ミセルを形成することが分かった(図 6c)。<sup>[4i]</sup>

### 2-5. 3次元組織化から電荷積層型集合体への展開

オクタンから形成される超分子ゲルは、アニオンの立体型カチオン塩添加によって溶液へ転移するが、<sup>[2b]</sup> 対照的に平面状カチオン塩共存下において新たなゲル状組織体を与えた。放射光X線を含む各種分光測定から、平面状構造を有するレセプター—アニオン会合体は平面状カチオンとの



交互積層、すなわち「電荷積層型集合体」を形成し、そのカラムナー配列構造を基盤とした組織構造を構築することが示唆された。この組織構造はサーモトロピック液晶性を示し、予備的ではあるが電場応答性を発現することも明らかにした(図 7)。電荷種間での相互作用を利用した積層型集合体構造は、これまで単結晶X線構造解析(固体状態)では多数見出しているが、<sup>[1f]</sup> 今回、平面状電荷種の構造や周辺置換基を適切に選択することによって、ソフトマテリアル形成を念頭においた新たな集積化戦略として示すことができたといえる(図 8)。<sup>[6]</sup>



### 参考文献:

- [1] Reviews and book chapters: (a) Maeda, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5313–5325. (b) Maeda, H. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11274–11282. (c) Maeda, H. *J. Incl. Phenom.* **2009**, *64*, 193–214. (d) Maeda, H. in *Handbook of Porphyrin Science*; Kadish, K. M., Smith, K. M., Guilard, R., Eds.; World Scientific: New Jersey, **2010**, Vol. 8, Ch. 38. (e) Maeda, H. in *Anion Complexation in Supramolecular Chemistry, Topics in Heterocyclic Chemistry*; Gale P. A., Dehaen, W., Eds.; Springer-Verlag: Berlin, **2010**,

- 24, 103–144. (f) Maeda, H.; Haketa, Y. *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 188–199. (g) Maeda, H. in *Supramolecular Soft Matter: Applications in Materials and Organic Electronics*, Nakanishi, T. Ed.; Wiley, submitted. (h) Maeda, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* in preparation.
- [2] Selected publications for anion binding before 2007: (a) Maeda, H.; Kusunose, Y. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5661–5666. (b) Maeda, H.; Haketa, Y.; Nakanishi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13661–13674.
- [3] Selected publications for metal complexation: (a) Maeda, H.; Hashimoto, T. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7900–7907. (b) Hashimoto, T.; Nishimura, T.; Lim, J. M.; Kim, D.; Maeda, H. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11653–11661.
- [4] (a) Maeda, H.; Terasaki, M.; Haketa, Y.; Mihashi, Y.; Kusunose, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *10*, 433–436. (b) Maeda, H.; Fujii, Y.; Mihashi, Y. *Chem. Commun.* **2008**, 4285–4287. (c) Maeda, H.; Haketa, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 3091–3095. (d) Maeda, H.; Mihashi, Y.; Haketa, Y. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3179–3182. (e) Maeda, H.; Ito, Y.; Haketa, Y.; Eifuku, N.; Lee, E.; Lee, M.; Hashishin, T.; Kaneko, K. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3706–3719. (f) Maeda, H.; Haketa, Y.; Bando, Y.; Sakamoto, S. *Synth. Met.* **2009**, *159*, 792–796. (g) Maeda, H.; Eifuku, N. *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 208–209. (h) Maeda, H.; Fujii, R.; Haketa, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 1469–1482. (i) Maeda, H.; Terashima, Y.; Haketa, Y.; Asano, A.; Honsho, Y.; Seki, S.; Shimizu, M.; Mukai, H.; Ohta, K. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4559–4561. (j) Maeda, H.; Takayama, M.; Kobayashi, K.; Shinmori, H. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 4308–4315. (k) Maeda, H.; Bando, Y.; Haketa, Y.; Honsho, Y.; Seki, S.; Nakajima, H.; Tohnai, N. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10994–11002. (l) Maeda, H.; Eifuku, N.; Haketa, Y.; Ito, Y.; Lee, E.; Lee, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* in press (DOI: 10.1039/C0CP02294B).
- [5] Haketa, Y.; Maeda, H. *Chem. Eur. J.* in press (DOI: 10.1002/chem.201002748).
- [6] Haketa, Y.; Sasaki, S.; Ohta, N.; Masunaga, H.; Ogawa, H.; Mizuno, N.; Araoka, F.; Takezoe, H.; Maeda, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 10079–10083.

### 3. 今後の展開

$\pi$  共役系分子によるイオン認識(化学刺激応答)や集合体形成のめざすべきもの(ところ)は、はたして何(どこ)なのか。現時点ではまだその答えを模索している段階であるが、少なくとも既存システムにはないマテリアル創製およびその形成手法(考え方)を提示できつつあるのではないかと思う。とくに電荷種間での相互作用(強さ・形態)を自在に制御できれば、積層構造からは強誘電体特性、また現在検討中の「電荷種分離配置型集合体」からは電荷輸送特性の発現などが期待できる。集合体形成の基盤となるレセプター骨格の自在な周辺修飾によって、電荷種からなる集合体の物性変調も制御可能であり、機能的マテリアルへの最適化を検討する予定である。

### 4. 自己評価

さきがけ研究課題の申請段階、また開始段階でもこの課題の真の方向は明確に固まっていなかったと思う。過去に十分に研究が行われていない素材—アニオン—を利用して、何か新しいことができないか、それだけを模索していた。新たに研究室を立ち上げ 4 年目での採択であり、稚拙な結果を基に、それを研究期間中にいかに(レベル高く)展開していくかということが最重要課題であった。その点では、確たる(チャレンジングな)目標にむけて邁進する本来の「さきがけ研究」とは大きく離れた位置にあったのかもしれない。しかし、3 年あまりの研究期間において、マテリアル科学に対するアニオン(負電荷種)の持つ意味、とくにこれまで開拓されてこなかった有機電荷種間の次元制御された相互作用を明確に意識し、それをソフトマテリアル形成へと「昇華」できたことは、自由な発想で研究を推進できる、このさきがけ研究ならではの成果ではないかと思う。今後、電荷種間相互作用を利用した集合体形成に焦点を当て研究を進めていきたいと考えているが、しかし対象・目的に固執しすぎず、新たな化学を展開できればと考えている。

## 5. 研究総括の見解

ピロール環の特徴を活かしてハロゲンイオンなどのアニオンと特異的に相互作用できる分子システム的设计・合成を成し遂げ、らせん構造などのアニオン駆動型の様々な組織体の構築に成功している。新しい構造体形成法の端緒を開いた研究として高く評価できるので、さらなる展開を期待する。

## 6. 主要な研究成果リスト

### 1. 論文(原著論文)発表

1.	<u>Maeda, H.</u> ; Ito, Y.; Haketa, Y.; Eifuku, N.; Lee, E.; Lee, M.; Hashishin, T.; Kaneko, K. "Solvent-Assisted Organized Structures Based on Amphiphilic Anion-Responsive $\pi$ -Conjugated Systems" <i>Chem. Eur. J.</i> <b>2009</b> , <i>15</i> , 3706–3719.
2.	<u>Maeda, H.</u> ; Terashima, Y.; Haketa, Y.; Asano, A.; Honsho, Y.; Seki, S.; Shimizu, M.; Mukai, H.; Ohta, K. "Discotic columnar mesophases derived from 'rod-like' $\pi$ -conjugated anion-responsive acyclic oligopyrroles" <i>Chem. Commun.</i> <b>2010</b> , <i>46</i> , 4559–4561.
3.	<u>Maeda, H.</u> ; Bando, Y.; Haketa, Y.; Honsho, Y.; Seki, S.; Nakajima, H.; Tohnai, N. "Formation of Metal-Assisted Stable Double Helices in Dimers of Cyclic Bistetrapyrroles that Exhibit Spring-like Motion" <i>Chem. Eur. J.</i> <b>2010</b> , <i>16</i> , 10994–11002. (Frontispiece)
4.	<u>Haketa, Y.</u> ; Maeda, H. "From Helix to Macrocyclic: Anion-Driven Conformation Control of $\pi$ -Conjugated Acyclic Oligopyrroles" <i>Chem. Eur. J.</i> in press (DOI: 10.1002/chem.201002748).
5.	<u>Haketa, Y.</u> ; Sasaki, S.; Ohta, N.; Masunaga, H.; Ogawa, H.; Mizuno, N.; Araoka, F.; Takezoe, H.; Maeda, H. "Oriented Salts: Dimension-Controlled Charge-by-Charge Assemblies from Planar Receptor–Anion Complexes" <i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> <b>2010</b> , <i>49</i> , 10079–10083. (Selected as a "Hot Paper" and "Press Release")

### 2. 特許出願

研究期間累積件数: 1 件

発 明 者: 前田 大光

発明の名称: 非環状オリゴピロール化合物

出 願 人: 立命館大学

出 願 日: 2009/3/11

### 3. 学会発表(主要な招待講演のみ)

1. 「アニオン応答性組織構造の創製」TARA 研究会セミナー(つくば)・2007年10月
2. "Formation of Anion-Responsive Organized Structures" Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures (日中機能性分子の合成と自己組織化シンポジウム)(北京)・2008年2月
3. "Anion-responsive organized structures based on acyclic oligopyrroles" 236th ACS National Meeting (フィラデルフィア)・2008年8月
4. 「刺激応答性  $\pi$  共役系素子の創製と超分子化学」第40回構造有機化学若手の会夏の学校(河口湖)・2008年8月
5. "Charge-by-Charge Assemblies from  $\pi$ -Conjugated Acyclic Anion Receptors" Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures (日中機能性分子の合成と自己組織化シンポジウム)(北京)・2008年12月
6. 「ピロール環を基盤とした新規  $\pi$  共役系の創出」日本化学会第89春季年会(船橋)・2009年3月(日本化学会進歩賞受賞講演)
7. "Supramolecular Chemistry Based on  $\pi$ -Conjugated Acyclic Oligopyrroles" 九州大学

- GCOE「未来分子システム科学」第5回国際ワークショップ（福岡）・2009年4月
8. “CHARGE-BY-CHARGE ASSEMBLIES FROM  $\pi$ -CONJUGATED ACYCLIC ANION RECEPTORS” The 90th MANA Special Seminar in NIMS（つくば）・2009年7月
  9. “CHARGE-BY-CHARGE ASSEMBLIES FROM  $\pi$ -CONJUGATED ACYCLIC ANION RECEPTORS” Interfaces Department Seminar at Max Planck Institute of Colloids and Interfaces（ポツダム）・2009年7月
  10. 「電荷種間での相互作用を利用した超分子集合体の創製」第72回高分子若手研究会〔関西〕（四條畷）・2009年7月
  11. 「電荷種間での相互作用を利用した超分子集合体の創製」第3回日本化学会関東支部大会（東京）・2009年9月
  12. 「化学刺激応答性  $\pi$  共役系色素分子からなる超分子集合体の創製」大阪大学産業科学研究所・第3回量子ビーム科学研究施設研究会（茨木）・2010年1月
  13. 「アニオン応答性分子の超分子化学」第3回日本化学会東海支部若手フォーラム（名古屋）・2010年1月
  14. “Emissive Supramolecular Assemblies Based on Charge-by-Charge Interactions” Asian International Symposium-Organic Photochemistry（日本化学会第90春季年会）（東大阪）・2010年3月
  15. “Supramolecular Chemistry of Anion-Responsive Molecules” Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures（日中機能性分子の合成と自己組織化シンポジウム）（長春）・2010年7月
  16. 「化学刺激応答性  $\pi$  共役系分子からなる集合体の創製」第59回高分子討論会（札幌）・2010年9月
  17. 「化学刺激応答性  $\pi$  共役系を基盤とした超階層構造の創製」高分子学会九州支部フォーラム（有機ナノ集積材料の創製～機能と構造～）（熊本）・2010年10月
  18. “Supramolecular Chemistry of Pyrrole-Based Anion-Responsive Molecules” 九州大学 GCOE「未来分子システム科学」第14回国際ワークショップ（福岡）・2010年11月
  19. “CHARGE-BY-CHARGE ASSEMBLY” Second International Symposium on the Photofunctional Chemistry of Complex Systems (ISPCCS)（コナ）・2010年12月

#### 4. 受賞

1. HGCS Japan Award of Excellence 2008「非環状型オリゴピロールを基盤とした動的超分子集合体の創製」・2008年7月
2. 第21回有機合成化学協会富士フィルム研究企画賞「 $\pi$ 共役系素子を基盤とした電荷積層型ソフトマテリアルの創製」・2008年12月
3. 第58回（2008年度）日本化学会進歩賞「ピロール環を基盤とした新規  $\pi$  共役系の創出」・2009年3月

#### 5. 著作物（総説）

1. Maeda, H. “Supramolecular Chemistry of Acyclic Oligopyrroles” *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5313–5325. (Microreview/Cover)
2. Maeda, H. “Anion-Responsive Supramolecular Gels” *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11274–11282. (Concepts/Frontispiece)
3. Maeda, H. “Acyclic oligopyrroles as building blocks of supramolecular assemblies” *J. Incl. Phenom.* **2009**, 193–214. (An invited review by a winner of HGCS Japan Award of Excellence 2008/Cover)
4. Maeda, H.; Haketa, Y. “Charge-by-charge assemblies based on planar anion receptors” *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 188–199. (An invited review by a winner of IUPAC prize for young chemists for a special issue on “International Year of Chemistry 2011”)

6. 著作物(書籍(分担))

1. 前田大光「アニオン応答性超分子ゲル」*超分子サイエンス* (国武豊喜 監修) **2009**, NTS, 694–710.
2. 前田大光「アニオン応答性ナノ構造の制御」*次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能* (赤木和夫 編) **2009**, CMC, 426–433.
3. Maeda, H. “Supramolecular Chemistry of Pyrrole-Based  $\pi$ -Conjugated Acyclic Anion Receptors” in *Handbook of Porphyrin Science*; Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R. Eds.; World Scientific: New Jersey, **2010**, Vol. 8, Ch. 38.
4. Maeda, H. “Acyclic Oligopyrrolic Anion Receptors” in *Anion Complexation in Supramolecular Chemistry, Topics in Heterocyclic Chemistry*; Gale, P. A., Dehaen, W. Eds.; Springer-Verlag: Berlin, **2010**, 24, 103–144.

# 研 究 報 告 書

## 「合金ナノ粒子の構造制御と水素機能性発現」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：山内 美穂

### 1. 研究のねらい

後周期遷移金属の化学的・物理学特性は  $d$ -バンドの構造が大きく影響を及ぼす。周期法で左に位置する金属には、 $d$ -バンドに多量のホールが存在し、下の方に位置する金属では自由電子が深いポテンシャルに束縛される。任意の組成で合金を作製することが出来れば、電子構造の制御により水素吸蔵合金、触媒などに新機能を有する合金材料の創製が可能となる。しかし、バルク合金の構造は、熱力学的な安定性によって規定されるため、新しい合金を得るのを困難である。他方、液相において金属イオンを還元して合金を構築するボトムアップ法を用いれば、原子レベルで固溶した固溶体や一原子層を一相とする相分離型構造など、バルク合金にはない材料の創出が可能である。本研究では、液相還元に基づくボトムアップ法により、固溶体型、相分離型のナノ合金を一原子層レベルで精密に設計・建築し、バルク合金にはない新電子相創出することで、常温常圧高密度水素吸蔵、高速水素解離・活性化などの優れた水素機能性を有する新規ナノ合金の創製を目的にする。

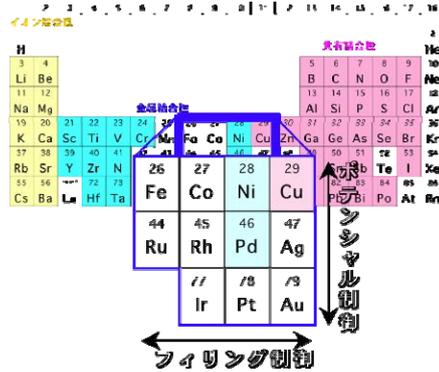


図1 ナノ合金構成金属の特徴.

### 2. 研究成果

#### (1)新規水素吸蔵ナノ合金の作製

後周期遷移金属の中で、常温常圧で水素を吸蔵するのはPdだけである。金属の水素吸蔵特性はその電子状態に関連づけられている。もし、Pdの電子配置( $4d^0$ )を両端のRh( $5s^1 4d^8$ )とAg( $5s^1 4d^0$ )の原子レベルで固溶したナノ合金を作成出来れば、単独では水素吸蔵しない金属で構成された合金でも水素吸蔵特性を示す可能性がある。本研究では、新規AgRhナノ合金の作製を行い、その水素吸蔵特性の探索を行った。図2に示すように、それらの合金を作製した場合、ほとんどの組成で、たとえ熔融状態であっても固溶相は存在しない。一方、本研究において、液相還元法で作製したナノ粒子のTEM、EDS、XRD測定の結果、AgとRhが粒子内で混合した固溶体型ナノ粒子が初めて生成したことが明らかとなった。また、その水素吸蔵特性を調べると、水素加圧にともなって水素吸蔵量および格子定数が増大し、固溶体型AgRhナノ粒子は水素吸蔵特性を示すことが明らかとなった。

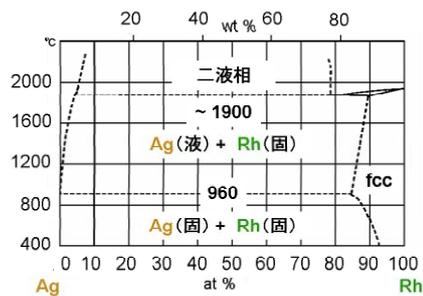


図2 バルク Ag-Rh 系の相図.

#### (2)ナノ金属における水素吸蔵メカニズムの解明

後周期遷移金属のナノ金属・合金の水素吸蔵特性を系統的に調べた。その結果、金属ナノ粒子と水素の相互作用はバルクと異なることがわかってきた。また、バルクでは水素化物を生成しないナノメートルサイズになると水素吸蔵する合金があることが明らかとなった。様々

ナノ金属・合金の水素圧力組成等温線の解析により、水素吸蔵におけるサイズ効果は以下のようにまとめられる。(1) サイズ減少により金属のエネルギーバンド幅の減少および凝集エネルギーの低下の為、平均エネルギーが上昇し、水素との結合エネルギーが変化する。その結果、金属と水素に金属結合的な相互作用が生じる金属はナノ粒子では水素化物を生成する。(2) ナノ金属・合金では、*s*-と*d*-バンドのエネルギーの重複部分の減少により、水素と相互作用する空軌道も減少し、水素吸蔵量は減少する。(3) ナノ粒子の構造自由度は大きく、バルクにはない新規合金構造が室温で安定に存在する。ナノ金属・合金の水素化物はバルクに比べて大きなエントロピーするため、低圧力でも水素化物を生成する。

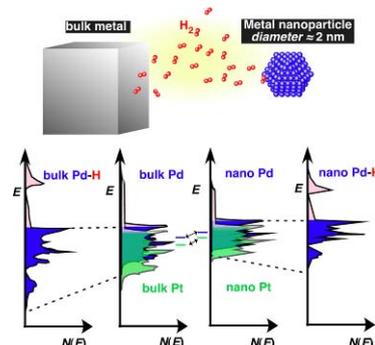


図3 水素吸蔵特性から予測されるナノ金属の電子状態.

### (3) ナノ金属中における水素のトンネリング拡散の観察

直径 4.4、7.0、17 nm の Pd ナノ粒子に吸蔵された重水素の  $^2\text{H}$  NMR の緩和時間 ( $T_1$ ) を 1.5 ~ 300 K の広温度領域において測定した結果、バルク試料の  $T_1$  は温度とともに単調増加するのに対し、ナノ粒子試料では、50 K 以下にサイズに依存した特異な極小が存在することがわかった。さらに、この低温における異常は、とりわけ水素に鋭敏な中性子散乱実験によって確認することができた。この、NMR 緩和時間および中性子散乱測定で観測された  $T_1$  極小は、サイズ減少により発現した水素のトンネリング拡散の初めての観測例である。

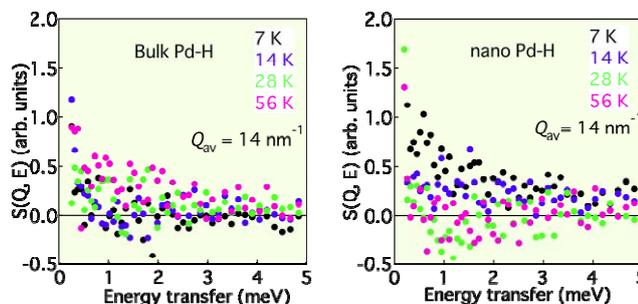


図4 Pd ナノ粒子に吸蔵された水素の中性子散乱.

## 3. 今後の展開

本研究では、後周期遷移金属ナノ粒子の水素吸蔵特性を通じて、金属元素と水素の物理的・化学的な相互作用について理解を深めることができた。その中で、単なる自由電子数の数あわせではナノ合金の化学的性質を制御するのは困難であるが、各元素の個性を引き出すための構造体を設計・構築すれば、新しい機能性を生むことができるという確信が得られた。今後は、さきがけ研究で学び、発見した遷移金属元素それぞれの特徴を活かした新触媒と新しい物質循環系の開発・構築を行い、基礎から応用まで広い領域で社会に貢献できる研究を行いたい。

## 4. 自己評価

後周期遷移金属からなる合金の組成とサイズと水素吸蔵特性の相関を関連づけ、高密度水素吸蔵などの高機能を発現する水素吸蔵材料の創製を行うことが第一の目的であった。途中、別機関に異動したこともあり、水素吸蔵合金の開発が中途半端になったという感じは否めない。しかし、ナノ合金の別の利用方法として、触媒に関する研究開発を開始したことは研究者生活の中で良い転機になったと感じている。三年間のさきがけ研究の成果は、決して完成度の高いものとは言えないが、どの研究課題に対しても自分自身の持ち味を活かした研究を行うことが出来たのではないかとと思う。

## 5. 研究総括の見解

新しい水素吸蔵合金の開発を目指した研究であり、PdとCuの合金については、水素を吸蔵することにより合金中で両金属が規則的に配列することを初めて明らかにした。また、RhとAgは、各金属のみでは水素吸蔵能を示さないが、これらを合金にすると水素吸蔵を行う興味深い成果を得た。これらの成果は、いずれも、今後の発展が十分に期待できる。

## 6. 主要な研究成果リスト

### 1. 論文(原著論文)発表

1. M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, M. Takata, "Nano-size Effects on Hydrogen Storage in Palladium", <i>J. Phys. Chem. C</i> , 112, 3294-3296 (2008).
2. M. Yamauchi, H. Kobayashi, H. Kitagawa, "Hydrogen storage mediated by Pd and Pt nanoparticles", <i>ChemPhysChem</i> , 10(15), 2566-2576 (2009).
3. H. Kobayashi, M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, "Atomic-Level Pd-Au Alloying and Controllable Hydrogen-Absorption Properties in Size-Controlled Nanoparticles Synthesized by Hydrogen Reduction Method", <i>Chem. Comm.</i> , 32, 4806-4808, (2009).
4. H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata, "Atomic-Level Pd-Pt Alloying and Largely Enhanced Hydrogen-Storage Capacity in Bimetallic Nanoparticles Reconstructed from Core/Shell Structure by a Process of Hydrogen Absorption/Desorption", <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 132(16), 5576-5577, (2010).
5. K. Kusada, M. Yamauchi, H. Kobayashi, H. Kitagawa, Y. Kubota, "Hydrogen-Storage Properties of Solid-Solution Alloys of Immiscible Neighboring Elements with Pd", <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 132(45), 15896-15898, 2010.

### 2. 特許出願

研究期間累積件数: 2 件

発明者: 山内 美穂、阿部 竜、佃 達哉  
発明の名称: CuPd alloy nanoparticles and method for producing same  
出願人: 北海道大学  
出願日: 2010/5/11

発明者: 山内 美穂、阿部 竜、佃 達哉  
発明の名称: CuPd 合金ナノ粒子およびその製造方法  
出願人: 北海道大学  
出願日: 2009/5/14

### 3. 学会発表

#### 【国際】

- (1) International Symposium on Metal-Hydrogen Systems(MH2010), "Hydrogen-Related Properties of Metal and Alloy Nanoparticles", Miho Yamauchi, Moscow, Russia 19<sup>th</sup>, Jul., 2010. (Invited)
- (2) 16th Malaysian Chemical Congress 2010, "Structural Control and Catalytic Properties of Copper-Palladium Alloy Nanoparticles", Miho Yamauchi, Ryu Abe, Tatsuya Tsukuda, Kuala Lumpur, Malaysia, 14<sup>th</sup> Oct, 2010. (Invited)

#### 【国内】

- (1) 第 70 回応用物理学会学術講演会, “二元合金ナノ粒子の構造制御と触媒への展開”, 山内美穂, 佃達哉, 阿部竜, 富山大学五福キャンパス, H21 年 9 月 9 日(招待講演)
- (2) 日本物理学会 2010 年年次大会, “水素がもたらすナノ粒子機能の新展開”, 山内美穂, 岡山大学津島キャンパス, H22 年 3 月 22 日.(依頼講演)
- (3) 第 2 回 環境・生体の関わる物理・化学の研究会, “水素とナノ金属が織りなす物理化学”, 山内美穂, 琉球大学, H22 年 6 月 10 日.(依頼講演)
- (4) 第 11 回大つくば物理化学セミナー, “水素とナノ金属の化学”, 山内美穂, 城西大学附属鋸南セミナーハウス, H22 年 11 月 13 日.(招待講演)

#### 4. 総説

触媒, “金属・合金ナノ粒子の水素吸蔵特性”, 山内美穂, 小林浩和, 北川宏, 52(3), 195-201, 2010.

#### 5. 新聞報道

朝日新聞, (H22年12月01日)鈴木章さんのメッセージ、北大の取り組み(3)環境汚さぬ化学へ,

# 研究報告書

## 「自励振動高分子を用いた機能性表面の創製」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：吉田 亮

### 1. 研究のねらい

研究者はこれまで、心臓の拍動のように一定条件下で自発的に周期的リズム運動を行う新しい自励振動型の高分子およびゲルを開発した。TCA回路のように循環する反応回路を持つ化学振動反応(BZ反応)をゲル内で引き起こし、その化学エネルギーを力学エネルギーに転換する分子設計を行うことにより、高分子鎖の自励的な伸縮振動、およびゲルの膨潤収縮振動を生み出すことに成功した。これら時間構造を持つ自励振動高分子ゲルを空間的に分布させ、自発的に生じる化学反応波の伝播(振動子が空間的な広がりを持ったときに振動のリズムが波として伝播する現象)と共に、表面に物質を自動的に輸送し集積化する。添加のタイミングや波の伝播挙動をコントロールすることにより、最終的に欲しい組織構造を作り上げる搬送システムとして、新しい時空間機能性表面の構築を目指す(図1)。

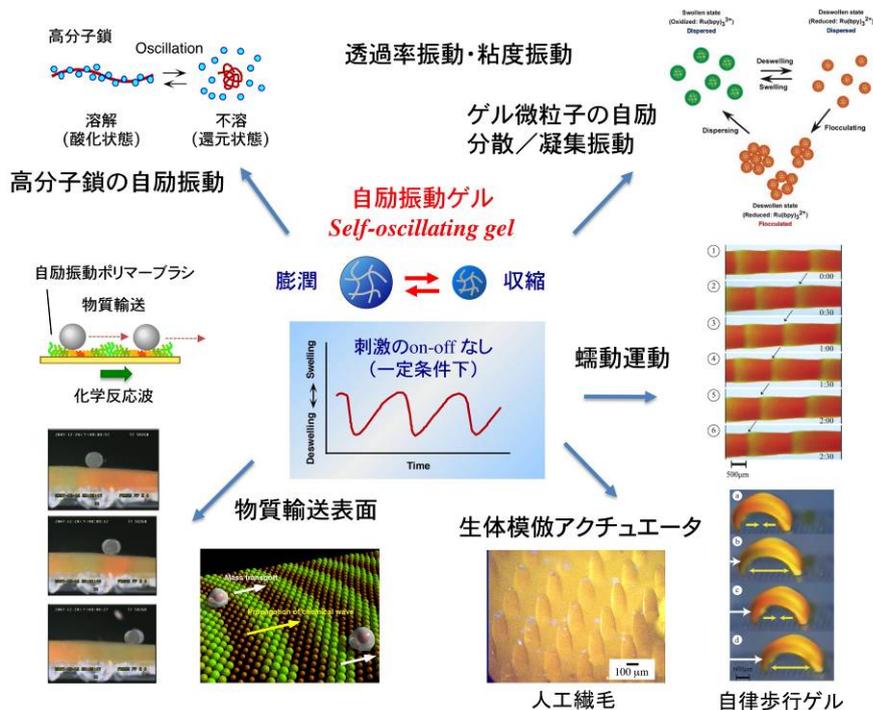


図1 自励振動高分子の時空間機能材料としての展開

### 2. 研究成果

#### 1. バルク材料としての振動表面特性

自励振動高分子ゲルを用いた新規な物質輸送型機能性表面の構築のため、自励振動ゲルシートを用いて化学反応波の伝播挙動を解析し、バルク材料としての振動表面特性を明らかにするとともに理論的モデル化を行った。自励振動ゲルと輸送対象物質の相互作用、および自励振動ゲルの表面形状が輸送に与える影響に関して検討した。

従来の自励振動ゲルの膨潤収縮振幅は数%と小さく、また膨潤収縮応答速度も遅いため実際には物質を輸送することが困難であった。そこで新たな構成成分として2-アクリルアミ

ド-2'-メチルプロパンスルホン酸を共重合させることでゲルの膨潤度を上げ、また、重合溶媒を貧溶媒にすることでゲルの物理構造を制御し、膨潤収縮特性の改善を試みた。これによって、化学反応波が伝播する際にゲルの膨潤収縮の振幅が増大し、大きなゲルの蠕動運動を引き起こすことが可能となった。

実際にモデル輸送物質として円柱状のポリアクリルアミドゲルを作製し、化学反応波が伝播している自励振動ゲル上に添加したところ、円柱状ゲルは回転しながら化学反応波の伝播方向に輸送された。この輸送現象は剛性円柱と弾性平面に対する Hertz の接触理論によってモデル化が可能であり(図 2)、自律的なコンベアゲルの設計の指針が示された。

さらに自励振動ゲルの蠕動運動を利用した物質輸送を制御するために、自励振動ゲルの表面形状に関して検討した。これまで用いてきた平面シート状の自励振動ゲルでは、輸送方向は等方拡散的であり、円柱以外の物質を輸送することは困難であった。これに対し、ポリジメチルシロキサンを鋳型として用いて表面に溝を有する自励振動ゲルを作製し、輸送方向の制御に成功した(図 3)。また、接触面積を増加させ、円柱のみならずゲル微粒子を同一方向に複数並列輸送可能な自励振動ゲル表面を設計した。弾性力学に基づいて添加物質と溝を有する表面の接触状態をモデル化し、自励振動ゲルの表面形状設計の指針を得た。

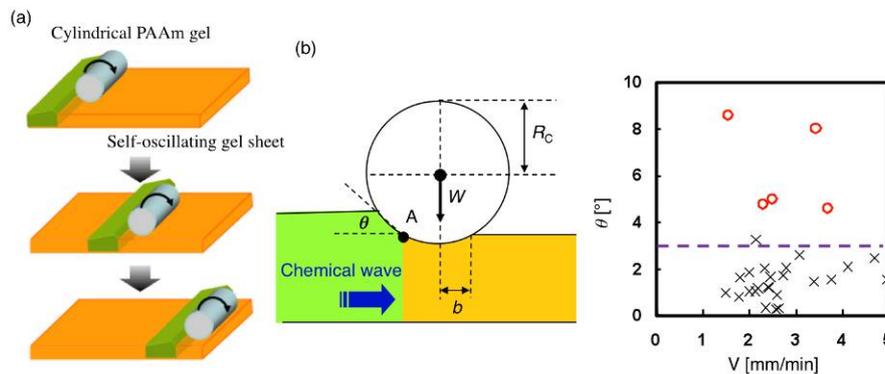


図 2 (a) 蠕動運動するゲル膜表面上での物質輸送の概念図 (b) (右) 波の伝播速度と波面傾斜角度をパラメータとした輸送領域の相図 (○) 輸送可、(×) 輸送不可 (左) 蠕動運動表面上を回転する円筒状ゲルのモデル ( $R_c$ =曲率半径、 $W$ =PAAm gelの荷重、 $b$ =接触半幅)

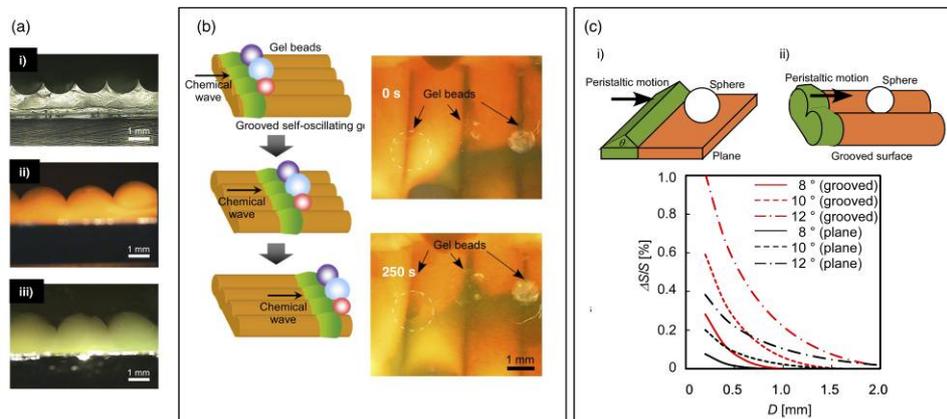


図 3 (a) (i) PDMS鋳型、(ii) 溝状表面を有する自励振動ゲル(Ru(II)還元状態)、(iii) 溝状表面を有する自励振動ゲル(Ru(III)酸化状態)に対する断面写真 (b) 蠕動運動するゲル表面上で微粒子輸送概念図 (左) および溝状表面上でのpoly(AAm-co-AMPS)ゲル微粒子の輸送(外液:  $[MA] = 62.5\text{mM}$ ,  $[NaBrO_3] = 84\text{mM}$ ,  $[HNO_3] = 0.894\text{M}$ ,  $18^\circ\text{C}$ ) (c) (上) 添加物質と自励振動ゲル表面形状のモデル図; (i) 平膜表面に置かれた球 (ii)

隣接した円筒間の溝に置かれた球（下）球の直径および波面傾斜角度に対する蠕動運動時の接触面積の増加率（溝状表面：赤線、平膜：黒線、波面傾斜角：8, 10 および 12°）

### 3. 今後の展開

一方、自励振動ゲル微粒子をナノ振動子として基板上にアレイ化した表面の創製に向けて、沈殿重合により自律的に体積振動する単粒子分散のゲル微粒子を作製し、その振動挙動を詳細に解析した。特に、ゲル微粒子の相転移温度付近において自律的に分散・凝集する現象を見出した。ゲル微粒子の架橋密度や温度・粒子濃度を变化させることによって、振動周期や振幅を制御することが可能であり、その詳細なメカニズムを波形解析により明らかにした。また微粒子分散液の粘度が自励振動する現象を見出すとともに、錯形成を伴う新たなメカニズムに基づく自励振動も実現しており（図 5）、今後の機能流体としての展開が期待される。

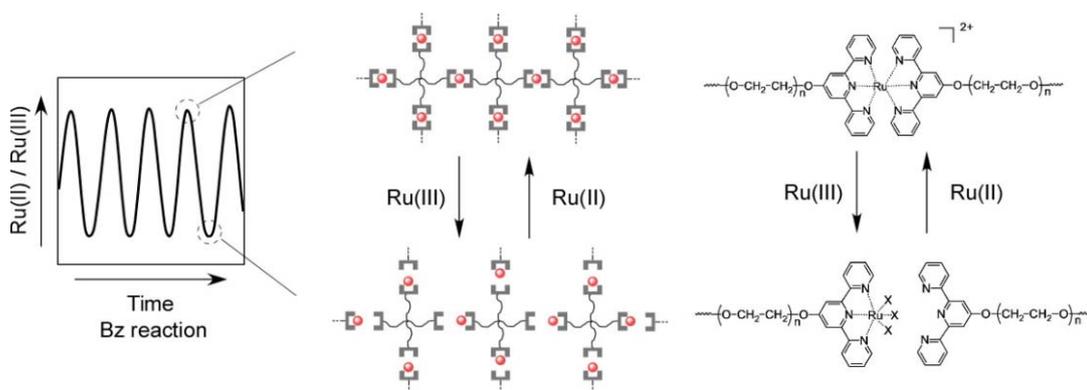


図 5 Terpyridine 末端修飾 PEG 鎖の可逆的な錯形成を利用した BZ 反応中での粘度振動

### 4. 自己評価

当初の目標は、自励振動する高分子鎖やナノゲル微粒子をナノ振動子として利用して、物質をプログラマティックにビルドアップする機能性基板を設計・構築することであった。高分子を基板上にグラフト、あるいはナノゲル微粒子をアレイ化して基板上に配列しようと計画した。化学反応波の伝播と共に、表面に添加したナノ微粒子や生体分子、細胞等を自動的に輸送し、順番に集積化する。最終的に任意のナノ組織構造を作り上げるナノ搬送システム（ナノコンベア）」として、新しい機能性表面を構築することを目標とした。

実際の成果としてはバルク材料としての振動表面特性解析がメインとなり、表面グラフト基板と自励振動ゲル微粒子に関しては合成とその挙動解析および一部の機能評価にとどまった。輸送物質に関してもモデル理論化はできたものの実際にナノ組織構造を作り上げるところまでは至らなかった。しかし本研究期間で得られた成果・知見は、今後の分子設計・システム設計に対しての重要な指針となるものであり、次世代自励振動型高分子／ゲルの設計および機能創出に向けて重要な基盤となることは間違いないと考えている。

### 5. 研究総括の見解

ゲルの中で化学振動反応（BZ 反応）を行わせることにより、ゲルが周期的リズムで伸縮振動を繰り返すことを見出した。これを手がかりにして、自立歩行や物質輸送能を備えたゲルの調製に成功した。ゲルの機能化に新しい可能性を示す研究成果として高く評価できる。さらなる展開を期待する。

## 6. 主要な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. R. Yoshida : “Self-oscillating gels driven by the Belousov-Zhabotinsky reaction as novel smart materials”, <i>Adv. Mater.</i> , <b>22</b> , 3463-3483 (2010).
2. Y. Murase, M. Hidaka and R. Yoshida : “Self-driven gel conveyor: Autonomous transportation by peristaltic motion of self-oscillating gel”, <i>Sensors and Actuators B: Chemical</i> , <b>149</b> , 272-283 (2010)
3. T. Ueno, K. Bundo, Y. Akagi, T. Sakai and R. Yoshida : “Autonomous viscosity oscillation by reversible complex formation of terpyridine-terminated poly(ethylene glycol) in the BZ reaction”, <i>Soft Matter</i> , <b>6</b> , 6072-6074 (2010).
4. R. Yoshida : “Development of self-oscillating polymers and gels with autonomous function”, <i>Polymer J.</i> , <b>42</b> , 777-789 (2010).
5. Y. Murase, S. Maeda, S. Hashimoto and R. Yoshida : “Design of a mass transport surface utilizing peristaltic motion of a self-oscillating gel”, <i>Langmuir</i> , <b>25</b> , 483-489 (2009).
6. R. Yoshida, T. Sakai, Y. Hara, S. Maeda, S. Hashimoto, D. Suzuki and Y. Murase : “Self-oscillating gel as novel biomimetic materials”, <i>J. Controlled Release</i> , <b>140</b> , 186-193 (2009).

### (2) 受賞

平成 21 年度高分子学会 Wiley 賞

「自律応答機能を有する高分子ゲルの創製」

### (3) 招待講演

#### 【国際】

- 1) R. Yoshida : “Self-oscillating polymers and gels as novel biomimetic materials”, 6th international symposium Stimuli-responsive Materials 2010, Oct. 26-27, 2010, Hattiesburg, USA.
- 2) R. Yoshida : “Self-oscillating polymer gels as smart materials”, Non-linear Dynamics and Self-Organization in Chemical Systems workshop, Oct. 18-20, 2010, Bordeaux, France.
- 3) R. Yoshida : “Self-oscillating gels as novel biomimetic materials”, US-Japan workshop on “Reconfigurable Multifunctional Systems: Bio-Inspired and Materials & Morphing Structures”, Sep. 8-9, 2010, Hokkaido, Japan.
- 4) R. Yoshida : “Novel biomimetic polymer gel: “Self-oscillating” gel”, Jun. 2-6, 2010, International Symposium on Polymer Chemistry, PC2010, Suzhou, China.
- 5) R. Yoshida : “Development of self-oscillating gel for novel biomimetic materials”, Japan-America Frontiers of Engineering Symposium (JAFOE), Nov. 9-11, 2009, Beckman Center, Irvine, USA.

#### 【国内】

- 1) 吉田 亮: 高分子ゲルのバイオミメティック材料としての新展開, 第 37 回高分子学会湘南地区講演会, 6/18, 2010, 住友ベークライト(株)基礎研究所
- 2) 吉田 亮: 高分子ゲルの新しいバイオミメティック材料としての展開, 日本医工学治療学会 第 26 学術大会, 4/3, 2010, 東京
- 3) 吉田 亮: 自励振動高分子ゲルの創製とバイオミメティック材料への展開, 第 31 回日本バイオマテリアル学会大会, 11/16-17, 2009, 京都
- 4) 吉田 亮: 自律応答機能を有する高分子ゲルの創製, 平成 21 年度高分子学会 Wiley 賞受賞講演, 9/17, 2009, 熊本
- 5) 吉田 亮: ゲルの新機能創出: 時空間構造を持つ 4 次元マテリアルの創製, 09-1 高分子学会講演会 主題=高分子科学、私のマイルストーン, 7/10, 2009, 東工大百年記念館

(4) 学会発表

【国際】

- 1) R. Yoshida : “Self-Oscillating Gel as Novel Smart Materials”, GelSympo2009 (8th International Gel Symposium) Polymer Gels: Science and Technology as Advanced Soft Materials, Dec. 2-4, 2009, Kansai Univ., Osaka, Japan.
- 2) R. Yoshida : “Self-Oscillating Gel as Novel Biomimetic Materials”, 8th International Symposium on Frontiers in Biomedical Polymers (FBPS' 09) May 20-23, 2009, Mishima, Japan.
- 3) R. Yoshida, T. Sakai, Y. Hara, S. Maeda, S. Hashimoto, D. Suzuki and Y. Murase : “Self-oscillating gel as novel biomimetic materials”, 14th International Symposium on Recent Advances in Drug Delivery Systems, Feb. 15-18, 2009, Salt Lake City, USA.
- 4) R. Yoshida, M. Kinoshita, T. Sakai, Y. Hara, S. Maeda and S. Hashimoto : “Design of Self-Oscillating Polymer and Gel for Biomimetic Materials”, The 235th ACS National Meeting, April 6-10, 2008, New Orleans, USA.

【国内】

- 1) 日高未央、村瀬陽子、吉田 亮: 自励振動ゲルの蠕動運動を用いた物質輸送システム構築のための表面設計、第 59 回高分子討論会、9/15-17、札幌、etc.

# 研 究 報 告 書

## 「高分子ナノシリンダーによるナノ回路・配線技術の開発」

研究期間：平成 18 年 10 月～平成 22 年 3 月

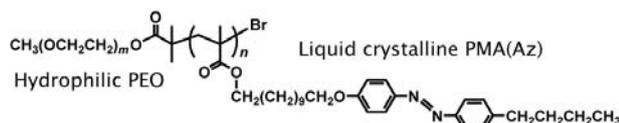
研究者：鎌田香織

### 1. 研究のねらい

ブロックコポリマーは、構成ブロック間の斥力的相互作用に基づいたマイクロ相分離により、数 10 nm スケールの周期構造を形成することが知られている。本研究では、親水性のポリエチレンオキサイド(PEO)と側鎖にアゾベンゼンを液晶メソゲンとして有する疎水性のポリメタクリレート誘導体(PMA(Az)) からなる両親媒性ブロックコポリマーPEO-*b*-PMA(Az)に主眼を置き、マイクロ相分離により形成する基板に垂直配向した高規則性 PEO ナノシリンダーをテンプレートとしたナノ構造体の作製とデバイス応用を目指している。PEO-*b*-PMA(Az)のマイクロ相分離構造は、市販のブロックコポリマーでは困難なシングルナノメートルの周期を形成することから、既存のリソグラフィーでは描画不可能なサイズ領域における輸送・拡散ナノチャンネルの作製が期待できる。さらに、得られるナノシリンダーの自在な描画・配線基板の電界効果型トランジスタ(FET)、単電子トランジスタ(SET)への応用展開を目指す。

### 2. 研究成果

近年のリソグラフィー技術の向上により、描画分解能は数10ナノメートルに達している。しかし、その描画フィールドサイズはミリメートル領域にとどまっている。一方、分子量が揃ったブロックコポリマーは、自己組織的にナノ相分離ドメインを形成する。このナノ相分離構造は、ブロックコポリマー溶液を塗布し、熱処理を施すことにより、塗布面に形成する。従って、ナノドメインの形・サイズ分散・配向を完全に制御できれば、ブロックコポリマーは大面積化を視野に入れたナノ材料加工・作製への応用展開が期待できる。イオン導電性のポリエチレンオキシド(PEO) とアゾベンゼン液晶側鎖をもつポリメタクリレート(PMA(Az)) からなるブロックコポリマー(Scheme 1) は、一軸配向したPEO ナノシリンダーアレイを作製する。本研究では、PEO ナノシリンダードメインへの機能物質の導入をテンプレートプロセス(Fig.1)とし、得られるナノ構造体の物性評価を行った。特に、電気伝導物質による転写構造が実現すれば、既存サイズを大幅に縮小するナノ配線技術への発展が期待できる。検討した項目は以下の各項にまとめた。



Scheme 1 Chemical structure of PEO<sub>m</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>n</sub>.

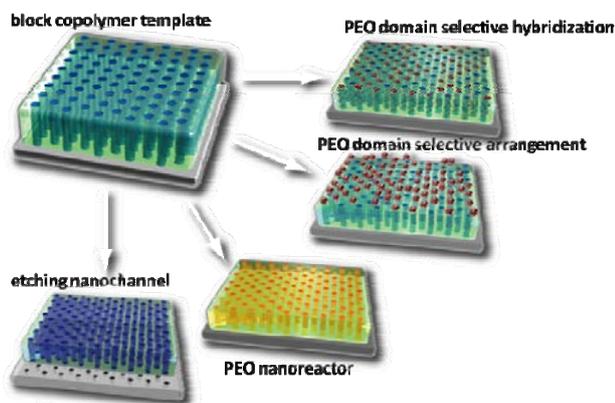
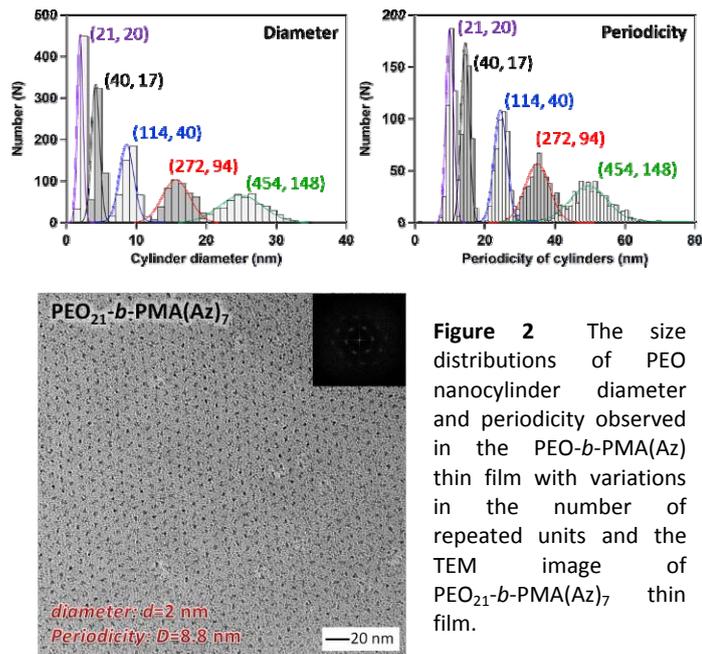


Figure 1 Schematic illustration for the template process of PEO-*b*-PMA(Az) nanocylinder array structure.

### 【PEOナノシリンダーテンプレートのサイズ制御】

ブロックコポリマーのマイクロ相分離構造は、構成する高分子鎖の分子量と体積分率によって決定される。これまで汎用ポリマーであるポリスチレンやポリメタクリレートを用い、様々な相構造が

見出されたが、薄膜内での配向とサイズ制御は困難であった。特に、周期は数10ナノメートルが一般的であり、シングルナノメートルへのダウンサイズの検討は行われていない。本研究では、原子移動ラジカル重合により、 $\text{PEO}_m\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_n$  を合成し、分子量(m,n)に依存したPEOナノシリンダー相分離構造の作製を行った。体積分率が等しい分子量(m,n)=(21,20)~(454,148)の全ての範囲において、 $\text{PEO-}b\text{-PMA}(\text{Az})$  薄膜内には、膜厚方向に垂直なPEOナノシリンダーの形成が確認された。そのPEOナノシリンダーの直径および周期をTEM像から500点ずつ計測し、統計処理を行った結果、直径は2 nm~25 nm、周期は、10 nmから55 nmと広範囲に及びサイズ制御が可能であることがわかった(Fig. 2)。さらに、 $\text{PEO}_{21}\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_7$  において、直径2 nm、周期8.8 nmを達成した。このシングルナノメートルの周期と規則性は、これまでに例がない。規則性、配向性に加え、バラエティーに富んだサイズを併せもつ $\text{PEO-}b\text{-PMA}(\text{Az})$  薄膜をテンプレートとし、電子・電気・磁気・磁的機能をもった材料のナノ成形加工が実現すれば、これまで困難であった微細構造の作製とデバイス応用に展開できる。

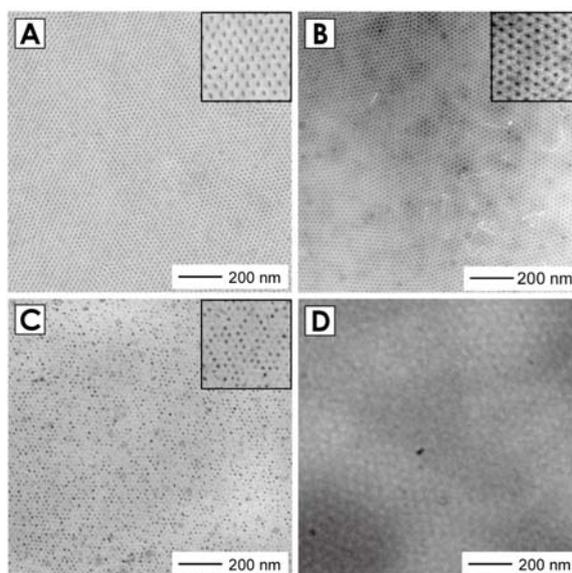


**Figure 2** The size distributions of PEO nanocylinder diameter and periodicity observed in the  $\text{PEO-}b\text{-PMA}(\text{Az})$  thin film with variations in the number of repeated units and the TEM image of  $\text{PEO}_{21}\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_7$  thin film.

### 【 $\text{PEO-}b\text{-PMA}(\text{Az})$ 薄膜を用いたテンプレートプロセス】

$\text{PEO-}b\text{-PMA}(\text{Az})$  のトルエン溶液またはクロロホルム溶液を用い、スピコートによりシリコンウエハ上に対応する重合度(m,n) のブロックポリマー薄膜を作製した。真空下140 °Cにて2時間熱処理を行うことにより、熱力学的に最安定構造であるPEO シリンダードメインが出現した。この薄膜を $\text{RuO}_4$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、lead acetylacetonato( $\text{Pb}(\text{acac})_2$ ) の蒸気に晒すことにより、対応する金属種をPEO シリンダードメインに選択的に導入することを試みた。蒸気への曝露だけではなく、共通の良溶媒中に金属イオン、イオン液体を混合し、同様の方法で得られた薄膜中におけるドメイン選択的ドーピングも併せて検討した。

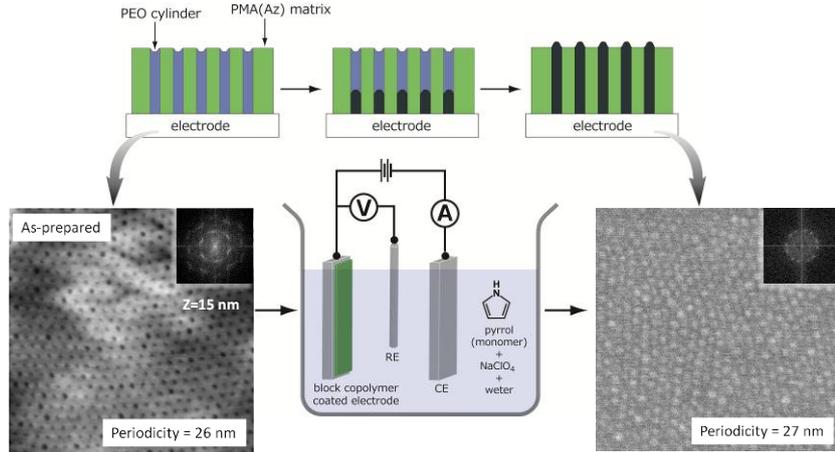
染色剤である $\text{RuO}_4$  水溶液に氷冷化15分曝露した $\text{PEO}_m\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_n$  ((m, n)=(114, 67)) 薄膜内には、PEO シリンダードメインに選択的に導入された $\text{RuO}_2$  に基づく暗コントラストのヘキサゴナルドットパターン(直径 $d = 7$  nm, 周期 $D = 21$  nm) の形成が確認された(Fig. 3A)。このTEM 像は、薄膜の膜厚方向からの観察であることから、垂直配向したPEO シリンダーの(001) 面を示しているといえる。同等の重合度をもつ $\text{PEO}_m\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_n$  ((m, n)=(114, 51), (114, 54)) 薄膜を $\text{FeCl}_3$  および $\text{Pb}(\text{acac})_2$  の昇華雰



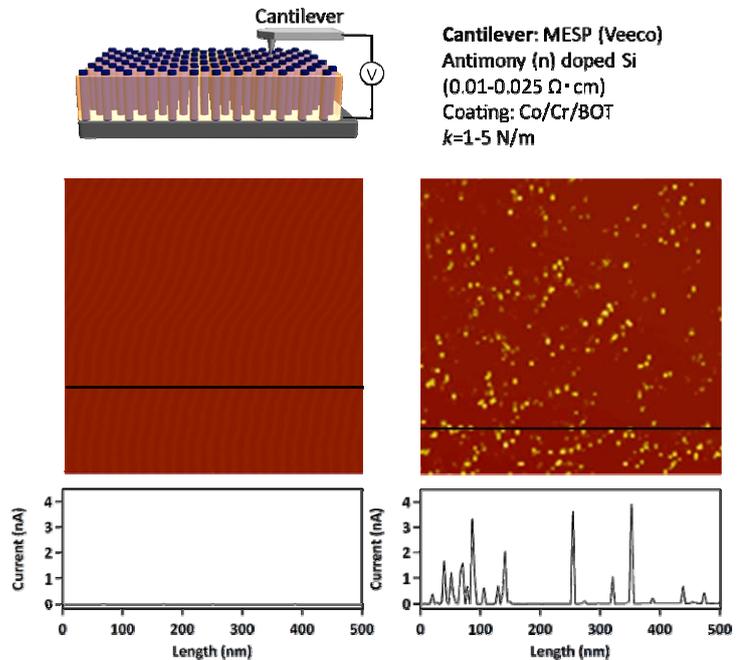
**Figure 3** The TEM images of  $\text{PEO}_m\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_n$  thin films after PEO domain selective doping: (A) (m,n)=(114, 67),  $\text{RuO}_2$  doping, (B) (114, 51),  $\text{FeCl}_3$  doping, (C) (114, 54),  $\text{Pb}(\text{acac})_2$  doping, (D) (272, 97),  $\text{BMIM-BF}_4$  doping.

雰囲気内でそれぞれ5分および15分間静置した後、染色処理を施さずにTEM測定を行ったところ、 $(d, D)=(8, 20\text{ nm})$  および  $(6, 22\text{ nm})$  のPEOシリンダーアレイが明瞭に観察された(Fig. 3B, 3C)。別途行った、XPSおよびTEM/EDX測定により、薄膜中に対応する金属種が導入されていることを確認した。また、FT-IR測定では、PEO内酸素の非共有電子対を介した金属イオンとの錯体形成に

由来する-COC-伸縮振動の低波数シフトが観察された。上記の気相法だけではなく、液相中で混合することによるPEOナノシリンダーへの選択的ドーピングも検討した。イオン液体(3-butyl-1-methylimidazolium tetrafluoroborate, BMIMBF<sub>4</sub>)をPEO-*b*-PMA(Az)中のEOユニットに対して、[EO]:[BMIM-BF<sub>4</sub>]=1:0.5となるように混合して得られた薄膜は、TEM観察において、明コントラストのヘキサゴナルドットパターン( $(d, D)=(19, 38\text{ nm})$ )を与えた(Fig. 3D)。コントラストの反転現象の詳細は、未解明であるが、対アニオンの電子密度に由来すると考察している。



**Figure 4** The template process of PEO-*b*-PMA(Az) thin film coupled with electropolymerization of pyrrole and the resulting nanostructures on the sample surface at the different stages of template process (scan area 500 nm x 500 nm).



PEOナノシリンダーは、膜厚方向に貫通した垂直構造を有しているため、電極基板上に薄膜形成を行えば、電解重合や電解めっきを用いたテンプレートプロセスが期待できる。導電性高分子や電気伝導性金属は、電極基板表面の反応によって、膜成長するため、電極と接点を保ったまま、ナノ成形加工ができる利点がある。そこで、作用電極上に塗布したPEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>45</sub>薄膜を用いて、過塩素酸ナトリウム(1 mM)を電解質に、ピロール(10 mM)をモノマーとして、水中における電解重合を試みた。加熱処理後のPEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>45</sub>膜表面には、直径9 nm、周期26 nmのPEOナノシリンダー構造の基板に対する垂直配向構造が観察された(Fig. 4 left)。AFM 観察により、このPEO ドメインは膜表面において、凹型ドットパターンを形成している。1.3 Vの定電位を印可し、約1 mCの電解電流量を通電した。再度、表面構造を観察したところ、直径、間隔は保ったまま、新たに凸型のナノ表面構造をもった複合膜が得られた(Fig. 4 right)。これは、PEO シリンダードメイン内に導電性ポリピロールが選択的に生成したことを示している。さらに、この複合膜をトルエンに浸漬することにより、テンプレートであるPEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>45</sub>を溶解除去した。その結果、直径10 nm、周期27 nm、高さ60 nmのナノワイヤ形状をしたポリピロールのみ残存することがわかった。

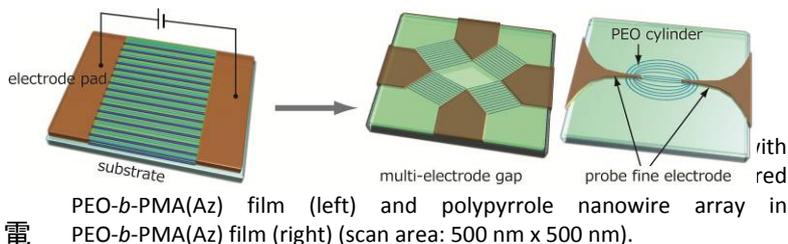


Figure 6 The illustration of various kinds of electrode patterns for control of PEO nanocylinder alignment.

### 【転写構造の物性評価】

PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>45</sub>薄膜をテンプレートとして作製したポリピロールナノワイヤの電気伝導度評価をコンダクティングAFMにより検討した。バイアス電圧を2 V印可し、走査範囲500 nmの電気伝導度測定を行った。テンプレートであるPEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>45</sub>薄膜のみでは、明暗のコントラストは得られず、測定限界以下だったのに対し、ポリピロールナノワイヤアレイの表面における測定では、ランダムなスポット状の明コントラストが観察された(Fig. 5)。これは、電極基板と成長したポリピロールワイヤ先端部との導通の確認に成功したことを示している。しかし、印可電圧2 Vの時の電流値3 nAを用いて、長さ60 nm、及び直径10 nm、周期27 nmのヘキサゴナル配置から算出した電気伝導度は $1.2 \times 10^{-2}$  S/cmとなり、バルクのポリピロール薄膜の数10~数100 S/cmからは大きく下回る結果となった。接地面積の過大評価、ワイヤ長さのばらつき、測定電極とワイヤの接触不良が原因として考えられる。ワイヤの電極表面との密着性の向上及び測定セットアップの改善と併せて今後の課題である。

以上の結果より、提案したテンプレートプロセスによって、PEO-*b*-PMA(Az) 薄膜内に導入された機能性物質は、PEOナノシリンダードメインの形状に追従して成形されることがわかった。すなわち、これまで形状制御が困難であった物質でもナノシリンダー作製が可能となり、基板上に独立した垂直配向構造を実現できることがわかった。物性評価とデバイス応用は、期間内の成果には至らなかったが、ナノメートル領域の電気伝導度測定における、特別なサンプル作製方法と評価法の端緒をとらえることができた。今後は、楕形電極や多電極ギャップ、プローブ状電極を用い、PEOナノシリンダー配向の制御とテンプレートプロセスを検討し(Fig. 6)、電極間のナノ配線技術への応用展開を予定している。

### 3. 今後の展開

本研究は、高分子の自己組織化ナノ構造を工学材料として応用する試みから始まった。このナノ構造は高分子溶液の塗布面すべてに形成されることから、リソグラフィーによって描画するよりも遙かに速く、かつ広い面積に対象構造を作製することが可能である。出来上がったナノ構造を実際に利用するためには、リソグラフィー技術では、物理的な形状の転写を繰り返し行う。高分子

ナノ構造においても、機能物質にその構造を転写する必要があり、その方法の開発が必要である。今回、確立したテンプレートプロセスと電極間配向制御を組み合わせることによって、広範な溶液プロセスを利用でき、金属、セラミクス、機能性高分子、半導体材料など様々な物質の微細化を実現できる。ターゲットとした形状サイズは、数10ナノメートルからシングルナノメートルに至る。大規模集積回路(LSI)製造技術でも作製困難な極微小領域である。研究期間中は、電気伝導性物質への転写に重点を置いたが、テンプレートプロセスと電極配置の組合せは多様である。従って、ナノ空間における拡散分離メカニズムと化学反応における学術的に新しい現象を見出すことにもつながる。作製される微細構造をもった薄膜基板は、三次元立体配線技術、LSI集積度の向上など電子・電気部品作製プロセス、さらには、微量バイオアッセイ、ドラッグスクリーニングなど臨床検査医学の発展への寄与が期待できる。

#### 4. 自己評価

本研究は、ブロックコポリマーがつくるマイクロ相分離構造を利用し、ナノ構造材料の開発、電気・磁気・光のあたらしい物性の発現を目指した。微細構造に特有の物性を見出すためには、再現性の良い構造形成法を確立する必要がある。そこで、規則性に優れたマイクロ相分離構造を形成するブロックコポリマーPEO-*b*-PMA(Az)をテンプレートとして応用した材料開発を行った。期間中、このブロックコポリマー薄膜をテンプレートとした、金属、セラミクス、半導体のナノドット、ナノシリンダーやナノホール構造を作製することに成功した。作製プロセスの開発において、一定の成果を挙げたといえるが、物性研究には、未解決課題が多い。対象とするサイズ領域が小さいことや複雑な三次元構造のため、計測技術そのものを対象材料にあわせて改良・開発する必要もある。材料開発と同時に計測手法の確立を含めた物性研究に今後取り組みたい。

#### 5. 研究総括の見解

親水性のポリエチレンオキサイド(PEO)とアゾベンゼンを有する疎水性のポリメタクリレート誘導体からなる両親媒性ブロックコポリマーが、マイクロ相分離により基板上で垂直配向した規則性のPEOナノシリンダーを形成することを見出した。通常ブロックコポリマーでは実現困難なナノサイズ領域における輸送・拡散ナノチャンネルの作製が実現できる興味深い研究として高く評価できる。

#### 6. 主要な研究成果リスト

##### (1) 論文(原著論文)発表

1. Souichirou Suzuki, Kaori Kamata, Hisao Yamauchi, and Tomokazu Iyoda, "Selective doping of lead ions into normally aligned PEO cylindrical nanodomains in amphiphilic block copolymer thin films", <i>Chem. Let.</i> , 36(8), 978-979 (2007).
2. Ryoko Watanabe, Kaori Kamata, and Tomokazu Iyoda, "Smart block copolymer masks with molecule-transport channels for total wet nanopatterning", <i>J. Mater. Chem.</i> , 18(45), 5482-5491 (2008).
3. Ryoko Watanabe, Kaori Kamata, and Tomokazu Iyoda, "Nanodimple arrays fabricated on SiO <sub>2</sub> surfaces by wet etching through block copolymer thin films", <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> , 47(6), 5039-5041 (2008).
4. Ryoko Watanabe, Tomokazu Iyoda, and Kaori Ito, "Nanostructured Titanium Oxide Fabricated via Block Copolymer Template", <i>Electrochemistry</i> , 77(3), 214-218 (2009).
5. Li, J. Z.; Wang, Y.; Wang, Z. H.; Mei, D.; Zou, W.; Chang, A. M.; Wang, Q.; Komura, M.; Ito, K.; Iyoda, T., "Phase-selective staining of metal salt for scanning electron microscopy imaging of block copolymer film", <i>Ultramicroscopy</i> , 110 (10), 1338-1342 (2010).

## (2) 学会発表

### 【国際】

1. Kaori Kamata, Ryoko Watanabe and Tomokazu Iyoda, "Total Wet Nanopatterning using Block Copolymer Mask with Hexagonally Arranged PEO Nanochannel", Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME2008), Honolulu, Oct. (2008).
2. Kaori Ito and Tomokazu Iyoda, "Nanotemplating Process with Perpendicular Nanocylinder Array in Block Copolymer Film", 2nd International Symposium on Engineering Micro-/Nano-Materials based on Self-Assembling and Self-Organization (ISEM2008 Returns), Tokyo, Dec. (2008).
3. Kaori Ito, Hideaki Komiyama, Hiroshi Nakajima and Tomokazu Iyoda, "Fabrication of Nanocylinder Array Structure via Block Copolymer Template", The 1st Federation of Asian Polymer Society Polymer Congress (FAPS2009), Nagoya, Oct. (2009).

### 【国内】

1. 鎌田香織、捧武史、鈴木壮一郎、彌田智一、“垂直配向型 PEO シリンダーアレイのテンプレート機能”、第 57 回高分子学会年次大会、横浜、5 月(2008).
2. 鎌田香織、鈴木 壮一郎、込山英秋、彌田智一、“液晶性ブロックコポリマーテンプレートによる金属ナノピラーアレイの作製と物性”、第 57 回高分子討論会、大阪、9 月(2008).
3. 鎌田香織、込山英秋、鈴木壮一郎、彌田智一、“液晶性ブロックコポリマーテンプレートによる導電性ナノワイヤの作製”、第 57 回高分子討論会、大阪、9 月(2008).
4. 伊藤香織、鈴木壮一郎、渡邊亮子、彌田智一、“ブロックコポリマーテンプレートによる金属ナノピラーアレイの作製”、日本セラミクス協会第 22 回秋季シンポジウム、松山、9 月(2009).

## (3) 招待講演等

1. 伊藤香織、“液晶性ブロックコポリマーのナノシリンダー相分離構造とテンプレートプロセス”、電気化学会情報機能材料研究会・表面技術協会表協エレクトロニクス部会合同研究会、東京、12 月(2008).
2. 伊藤香織、“液晶性ブロックコポリマーのシリンダー型ナノ相分離構造と機能”、日本化学会東海支部若手セミナー、名古屋、12 月(2008).
3. 伊藤香織、“液晶性ブロックコポリマーのナノシリンダー構造と転写・複合化”、伊藤香織、日本化学会第 89 春季年会、船橋、3 月(2009).
4. Kaori Kamata, Soichiro Suzuki, Takefumi Sasage and Tomokazu Iyoda, "Metallic Nanocylinder Array Templated with Liquid Crystalline Block Copolymer Thin Film", Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME2008), Honolulu, Oct. (2008).
5. Kaori Kamata, Soichiro Suzuki, Takefumi Sasage and Tomokazu Iyoda, "Fabrication of Metallic Nanocylinder Array using LC Block Copolymer Template", Japan-China Bilateral Workshop on Target Materials 2008, Nov. (2008).

## (4) 受賞

1. 平成 19 年度文部科学大臣表彰 科学技術賞(研究部門)(2007/4/10)  
彌田智一、鎌田香織、渡辺茂(高知大理)、吉田博久(首都大都市環境)
2. 2007 年米国化学会 Arthur K. Doolittle 賞(2007/3/25)  
鎌田香織、彌田智一
3. 平成 22 年度電気化学会論文賞 (2010/3/25)  
渡邊亮子、彌田智一、伊藤香織
4. ICNME 2006 Award ; The 7th International Conference on Nano-Molecular

Electronics (2006/12/15)

(5) 著書

1. 鎌田香織, 彌田智一, “ブロックコポリマー”, 「自己組織化ナノマテリアル: フロントランナーに 60 人に聞くナノテクノロジーの新潮流」; Chapter 4-8, フロンティア出版 (東京); 2007.
2. 鎌田香織, 彌田智一, “高分子マイクロ相分離でつくる小さな反応容器 – 溶媒で満たされたソフトな細孔 –”, 現代化学, 2 月号, 52-58 (2009).
3. 伊藤香織, “高密度ポリマーナノシリンダーアレイによるテンプレートプロセス”, マテリアルインテグレーション, 22(9,10), 25-31 (2009).

# 研 究 報 告 書

## 「集積型金属錯体ナノ粒子を利用したスピン依存単電子デバイスの構築」

研究期間：平成 18 年 10 月～平成 23 年 3 月

研究者：山田 真実

### 1. 研究のねらい

本研究では、金属ナノ粒子の前駆体として、新たに「自己集積型金属錯体」を導入した新規アプローチを考案した。集積型金属錯体は、異種金属イオンと特定の架橋配位子といったビルディングブロックを溶液中で攪拌するのみで、自発的に組成・構造が均一に組み上がる有機-無機複合材料である。集積型金属錯体のバルク結晶体を、界面技術でナノ粒子化し、それらの金属イオン部位を還元・有機配位子を除去することで、種々金属元素から構成される複合金属ナノ粒子を合成する基礎手法を確立する。集積型金属錯体としては、合成汎用性が高いプルシアンブルー類似体(M1-CN-M2)を用いる。前駆体の錯体ナノ粒子の段階で、あらかじめ異種の金属イオンが均一に有機配位子で連結されているため、親和性のあまり良くない金属元素でも、組成が一定に保持された複合金属ナノ粒子の合成が期待できる。更に、その複合金属(酸化物)ナノ材料作成法を活用した新規磁性ドット、磁性超薄膜およびグラニューラ構造膜の作製を行い、化学的プロセスを主軸とした高性能磁性材料への展開と、スピン依存単電子デバイスの開発にも挑戦する。

### 2. 研究成果

#### ○前駆体自己集積型金属錯体ナノ粒子の調製と雰囲気制御下での加熱材料変換

全研究期間を通じて自己集積型金属錯体ナノ粒子(M<sub>1</sub>-CN-M<sub>2</sub>あるいはM<sub>11</sub>M<sub>12</sub>-CN-M<sub>21</sub>M<sub>22</sub>)の調製・精製を行い、結晶構造制御、化学組成制御、粒子径制御、粒子形状制御、前駆体ナノ粒子としての磁性特性、大量合成法を検討した。また本研究のキーとなる材料変換(金属化、金属酸化物化など)を種々の材料変換処理手法で検討し、その分解メカニズム、変換後の組成や構造の詳細を追った。

#### 化学調製法によるナノ粒子径制御

従来から著者らが開発していた自己集積型金属錯体ナノ粒子の逆ミセル調製法において、逆ミセル中の水滴半径を変化させることにより、4～30 nm の範囲で粒子サイズ制御可能であることが明らかとなった。さらにエッチング手法である、バルク結晶体を長鎖一級アミンにより有機溶媒中へ適宜抽出することによっても、種々の錯体ナノ粒子のグラム単位の合成が行えることがわかった。

中でもステアリルアミン(SA)保護 Fe-CN-Co 錯体ナノ粒子の水素および大気下のTGA分析を行い、熱分解挙動を追った。500℃以上水素雰囲気下焼成で、表面保護剤および CN 架橋組成と同一の均一な FeCo 粒子合金に変換されることが XRD 回折パターンにより明らかとなった。窒素、大気および水素雰囲気下での TGA 測定と、TGA-Mass に匹敵する測定法として、真空下による昇温脱離質量分光(TDS-MS)を行った。TDS-MS および TGA による Fe-CN-Co の熱分解温度は、両測定法でほぼ一致しており、SA が～300℃ で分解、CN 基が 300～400℃、400～500℃で二段階分解することが明らかとなった。

#### 希土類金属を用いたプルシアンブルー型ナノ粒子の形態制御

希土類系プルシアンブルー類似体ナノ粒子(Fe-CN-Ln : Ln = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)を導入した際の合成パラメータ変化による金属組成と物理構造制御を試みた。また、希土類に Ln = Smを用いた Fe-CN-Sm 錯体粒子の結晶成長メカニズムについて、詳細に検討を行った。基本合成スキームとして、0.45 M CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H、および 5.7 mM Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水/エタノール混合溶液 35 mL(2 : 5 = v/v) に、0.1 M (Et<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] メタノール溶液 2 mL を反応温度 25℃

にて、2.5h混合後、エタノール、ヘキサンによる精製・遠心分離操作を経て、サブミクロンサイズの生成物Fe-CN-Ln錯体粒子を得た。Fe-CN-Ln錯体粒子は、TEM観察から Yを除く希土類種の元素番号の増加に従って、ランタニド収縮に起因すると思われる粒子径の減少が確認された。また、形状は六角形(Ln = La~Nd)、星型(Ln = Sm~Tb)、ロッド形状(Ln = Dy~Lu)となり、金属組成に依存した物理構造変化が観測されることがわかった(図 1 左)。

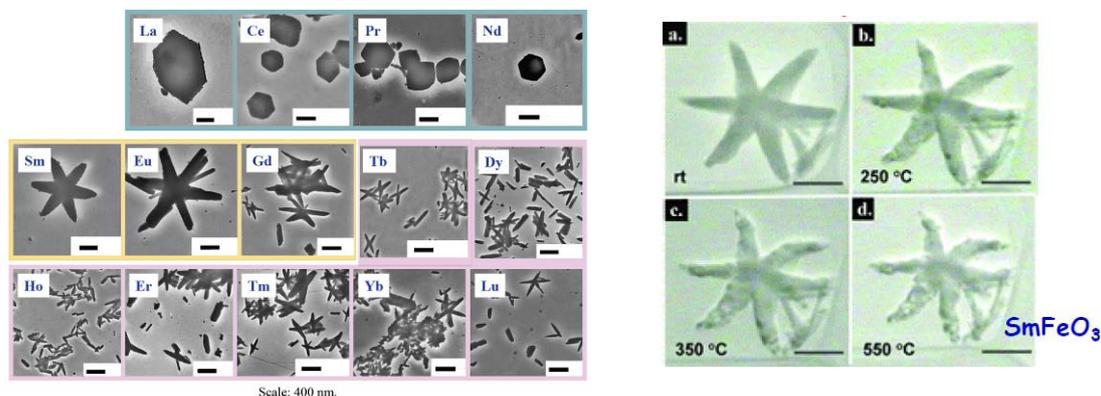


図 1 Fe-CN-Ln 錯体ナノ粒子の TEM 像(左)と Fe-CN-Sm ナノ粒子の加熱 TEM 像(右)

特に自己集積型金属錯体プルシアンブルー類似体(Fe-CN-Sm)については、基本合成スキームに従って調製した後、詳細を検討した。Fe-CN-Sm錯体粒子においては、反応温度を(0, 25, 38, 50, 63, 75°C)、保護剤として  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$  の 5 種類を適用し、反応温度および保護剤効果を調べた。Fe-CN-Sm錯体粒子の結晶成長観察として、溶液濃度 1/10 倍の希釈系にて、保護剤に  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 、反応温度 25 °C で反応時間変化による HRTEM 観察を行なった。

Fe-CN-Sm錯体粒子の温度変化合成では、470 nm から 230 nm の範囲でサイズ制御が可能であった。Fe-CN-Sm錯体粒子の表面保護剤変化では、カルボン酸基やアミノ基、チオール基といった、保護剤官能基の金属イオンへの配位変化に伴い、より求核的な官能基をもつ保護剤ほど、粒子形状は球形になる結果が得られ、酢酸を用いたときのみ、星型形状を有することがわかった。星型形状 Fe-CN-Sm 錯体粒子の結晶成長メカニズムとして、HRTEM 像から、反応直後に球形の核が生成後、一次方向の球形凝集体からロッド形状へと成長し、そのロッド形状粒子の集合体が六角形粒子を中心核として結合した結果、最終的に星型形状が形成することがわかった。すなわち、星型形状は Fe-CN-Sm の単結晶構造ではなく、特異的な粒子凝集過程による多結晶構造であることが明らかとなった。得られた星型 Fe-CN-Sm を大気雰囲気下で焼成すると、750°C 以上で前駆体である星型形状の外形を有したペロブスカイト形  $\text{FeSmO}_3$  複合酸化物に変換された。350~750°C までは、前駆体の多結晶構造に由来するアモルファス多孔質構造を有し、Kr 吸着による BET 測定から、 $200 \text{ m}^2/\text{g}$  の高い比表面積を有することがわかった(図 1 右)。

### 三元系錯体ナノ粒子の調製

Fe-CN-Co 錯体ナノ粒子に新たに第三成分( $M_1 = \text{Cr}$  もしくは  $M_2 = \text{Ag, Cu, Mn, Ni, Zn}$ )を導入した三元系錯体ナノ粒子( $\text{Fe/Cr-CN-Co}$ ,  $\text{Fe-CN-Co}/M_2$ )の合成を行い、続いて水素還元焼成による変換反応を検討した。

Co および  $M_2$  ( $M_2 = \text{Ag, Cu, Mn, Ni, Zn}$ ) 硝酸塩各々 5.625 mmol を水 (30 ml) に溶解後、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (7.5 mmol) /  $\text{H}_2\text{O}$  (24 ml) 水溶液に 10 分混合し、遠心分離によって Fe-CN-Co/ $M_2$  バルク結晶を単離した。別途、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  および  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$  各々 3.25 mmol を水 (24 ml) に溶解後、Co 硝酸塩 (11.25 mmol) /  $\text{H}_2\text{O}$  (30 ml) に混合し、Fe/Cr-CN-Co バルク結晶を得た。各々のバルク結晶 0.2 g にオレイルアミン(OA) (0.486 mmol) / トルエン (3 ml) 溶液を加えて有機層に抽出、セライト濾過後に溶媒留去した。得られた粉体の生成物を水素雰囲気下 ( $\text{H}_2/\text{N}_2 = 0.1$ ) 10°C / min にて 500°C まで昇

温し、還元変換反応を行った。化合物はXRD, TEM, HRTEM, SQUID, FT-IR, UV-Vis, EDX, TGA, ラマン分光にて評価を行った。

錯体ナノ粒子のXRDパターンは、全てプルシアンブルー類似体由来のfcc構造を示した。TEM像からは18 - 28 nm程度の粒子が観察され、EDX組成分析では、ほぼ原料組成比に一致した構成元素が含まれたことから、OA保護-三元系錯体ナノ粒子の合成を確認した。還元焼成後のXRDパターンでは、錯体由来のfcc構造は消失し、第三成分の金属種によってそれぞれ異なる回折ピークを示した。還元焼成によって、第三成分の金属相( $M_2 = \text{Ag}, \text{Cu}$ )、酸化物相( $M_2 = \text{Mn}$ )およびカーバイド相( $M_2 = \text{Zn}$ )とFeCo合金相、FeCo $M_2$ 合金相( $M_2 = \text{Cr}, \text{Ni}$ )の形成が示唆された。

HRTEM像では、粒子表面に0.33 nmのグラファイトカーボン(GC)(002)面に一致する被覆層が観察されたことから、三元系錯体ナノ粒子の還元分解反応においても、OAを炭素源としたGC被覆構造が自発的に構築されることが明らかとなった。また、SQUID測定から、還元焼成後の生成物は全て室温強磁性を示した。

### ○固体材料変換

メソスコピック領域において、特異的な構造が形成された多元系金属、および金属酸化物は、構造的に付与される機能が期待されることに加え、形状保持性を確認する観点から、さらには物性評価(マクロ性)の観点からも重要である。

### 有機鋳型を用いた錯体ナノ粒子の集積と材料変換

本研究では、有機鋳型(セルロース)を用いたFe-CN-Coセルロース前駆体を作り、還元・酸化雰囲気下の加熱焼成により、各々FeCo合金繊維、FeCo酸化物繊維(~10 mm幅)に変換できることを明らかにした。Fe-CN-Coのセルロース内部への導入量は、導入プロセスの段階で比例的に制御でき、SEM観察およびXRD測定によって、繊維内部は、FeCoの微結晶(10~50 nm)で構成されることがわかった。これは、前駆体Fe-CN-Coの段階で数nmの微結晶としてセルロース内部に取り込まれていることに由来している。焼成温度が高温(~800°C)になると、FeCo合金繊維の際にはFeCo結晶サイズが熱融合により増大するが、FeCo酸化物繊維については、温度依存性はほとんど見られなかった。

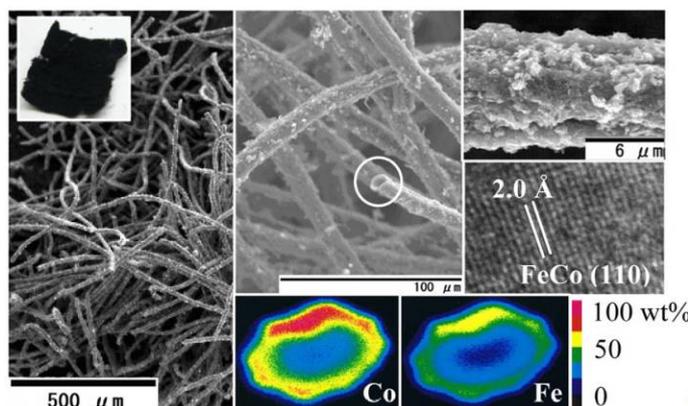


図2 セルロース繊維を鋳型としたFe-CN-Co錯体ナノ粒子の材料変換

### スピコート製膜

Fe-CN-M錯体ナノ粒子分散液をスピコート法により薄膜化し、低温ガスプラズマ( $\text{H}_2, \text{O}_2$ )照射によるFe系磁性粒子薄膜への変換反応を合成したFe-CN-M錯体ナノ粒子の平均粒径は、TEM観察によりca. 6.8 nm ( $M = \text{Fe}$ ), 22.1 nm ( $M = \text{Co}$ )であった。錯体ナノ粒子のスピコート薄膜では、溶液濃度、回転速度をパラメータとして変化させることによって膜厚制御が可能であり、溶液濃度を高く、また、回転速度を遅くすることで膜厚は増大した。膜厚と最大吸収波長での吸収強度はほぼ比例関係にあり、吸収強度から膜厚が推測できることがわかった。

Fe-CN-Feナノ粒子のトルエン分散液をガラス基板上にスピコート法により、Fe-CN-Feナノ粒

子薄膜を作製した。得られた薄膜に、 $O_2$ 低温ガスプラズマ(圧力:  $45 \pm 5$  Pa, 出力: 170~200 W)を一定時間( $t = 5 \sim 60$  min)照射した。生成物はTEM, AFM, FT-IR, XPS, 磁気円二色性(MCD)等で物性評価をした。

プラズマ照射後( $t = 30$  min)のFe-CN-Feナノ粒子薄膜AFM像では、表面粗さ( $R_a$ )が小さく高い平滑性を有した粒子集合膜が確認された。FT-IRおよびXPSスペクトルでは、Fe-CN-Feナノ粒子由来のCN基( $2082\text{ cm}^{-1}$ )は消失し、 $Fe2p_{3/2}$ の結合エネルギーが709.7 eVから710.4 eV( $Fe_2O_3$ )に変化した。以上からFe-CN-Feナノ粒子薄膜は、 $O_2$ ガスプラズマの反応活性種により、 $Fe_2O_3$ 酸化物ナノ粒子薄膜に変換されることが明らかとなった。

同様の方法にて $H_2$ 低温ガスプラズマ(圧力:  $45 \pm 5$  Pa, 出力: 170~200 W, 基板温度  $150^\circ\text{C}$ )照射を行った。生成物はTEM, AFM, FT-IR, XPS, 磁気光学特性としてFaraday Rotation (FR)で物性評価をした。 $H_2$ プラズマ照射後のFe-CN-Fe NP薄膜のFT-IRおよびXPSスペクトルでは、錯体由来のCN基( $2082\text{ cm}^{-1}$ )は消失し、結合エネルギーが709.7 eV( $Fe2p_{3/2}$ )/779.4 eV( $Co2p_{3/2}$ )から707.1 eV/779.0 eVと低エネルギー側にシフトした。以上から $H_2$ ガスプラズマにより、通常の熱分解温度( $360^\circ\text{C}$ )以下でFe-CN-Feナノ粒子の還元反応が進行し、粒子径 5nm、膜厚 100nm程度のFe系磁性ナノ粒子集合膜に変換することが明らかとなった。FRスペクトルから、得られた薄膜は磁気光学特性を示し、照射時間の増加に伴い、磁気光学特性が向上したが、これは金属成分のFeが照射時間と共に増大することによって由来している。AFMによる表面モルフォロジーでは、Feナノ粒子がドメイン構造を作り、照射時間に伴い、ドメインサイズが減少した(図3左)。

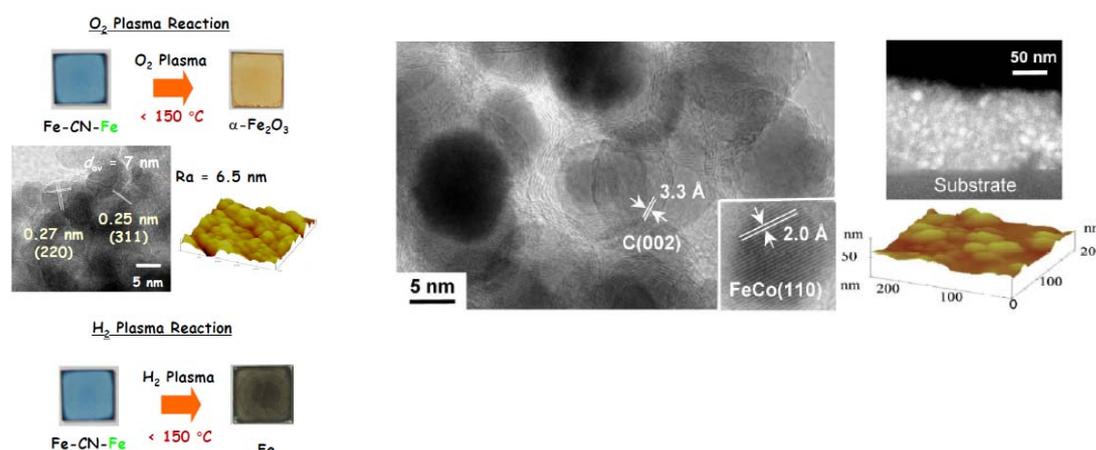


図3 錯体ナノ粒子のプラズマ材料変換(左)と還元雰囲気下加熱焼成により材料変換されたカーボン被覆 FeCo ナノ粒子(右)

Fe-CN-Co/Feナノ粒子においても詳細を検討した。得られた粉体およびFe-CN-Co/Feナノ粒子スピコート膜(Fe/Co=1.0)を水素雰囲気下( $H_2/N_2 = 0.1$ )にて  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で  $500^\circ\text{C}$ まで昇温し、還元分解反応を行った。生成物はTEM, HRTEM, XRD, FT-IR, UV-Vis, EDXおよび超伝導量子干渉計(SQUID)で評価した。TEM像によりFe/Co比に依存せず平均粒子径( $d_{av}$ )がほぼ 10 nmの球形Fe-CN-Co/Feナノ粒子が確認された。XRDパターンは全てプルシアンブルー類似体由来のfcc構造を有し、EDXから求めた錯体粒子中の金属組成は、合成溶液の原料比にほぼ一致した。還元焼成後のXRDパターンでは、bcc構造を有するFeCo合金相が確認され、算出した格子定数とEDXによる組成分析により、錯体前駆体の金属比を反映したFeCo合金ナノ粒子へ変換されることが明らかとなった。得られたFeCoナノ粒子はTEM像から $d_{av} = 11\text{ nm} \sim 19\text{ nm}$ の比較的サイズ単一性が高い球形粒子で、Fe/Co比の増加により粒子径は減少した。HRTEM像では、FeCoナノ粒子表面に平行なグラファイト(002)面間隔  $0.33\text{ nm}$ に一致する格子縞が確認され、還元分解反応に伴いOAを炭素源としたグラファイト被覆構造が触媒的に構築されることがわかった(図3右)。

SQUID測定からFeCoナノ粒子は室温強磁性を示し、Co導入により  $120\text{--}170\text{ emu/g(FeCo)}$ の高い飽和磁化を示した。また、Fe-CN-Co/Feスピコート膜を還元焼成することにより、膜厚 100 nm程度のFeCo磁性粒子薄膜が得られた(図4)。

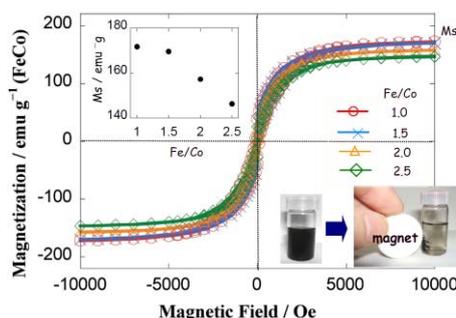


図4 Fe-CN-Co/Fe ナノ粒子の還元焼成後の磁化率

### 3. 今後の展開

錯体ナノ粒子の調製を継続的に行い評価する。また低欠陥性膜として錯体ナノ粒子 LB 膜(積層膜)を変換することにより均一なナノ厚み薄膜の作成指針と磁性特性が見出されつつあり、これを推し進めていき、ウェット型スピン依存単電子デバイスの構築を目指す。

### 4. 自己評価

本研究における提案内容は、従来、気相法をベースとしたPhysicsの観点から展開・議論されてきた内容である。しかしながら、これにナノ粒子材料を基調とした化学的なアプローチでの挑戦であった。種々の金属種の組み合わせで、千に上る錯体ナノ粒子の調製を終え、4元、5元系の金属の展開までには至らなかったが、雰囲気制御下で加熱のみならずプラズマ照射による材料変換を行い、精密に組成構造制御されたナノ粒子の変換メカニズム、あるいは磁性特性など新しい指針を打ち出すことができた。テンプレート法を用いてユニークな形態構造制御ができることも示すことができた。磁気抵抗測定など実際の単電子デバイスとしての有用性を示すには至らなかったが、新しいカーボングラニューラー膜の調製と磁性特性を見出すなど新しい発見もあった。また構造特性としてLB膜法(化学的な製膜法)の利点の手がかりも見え始めた。当初の計画目標にあった一段階手前に到達したと感じている。今後の更なる検討によって化学調製法によるスピン依存単電子デバイスが達成されるものと考えている。最後に女性研究者として、筆者も一年間のライフイベント延長を行っていただいた。多くのライフイベントを持つ若手女性研究者にこのような制度を与えていただいたことに感謝するとともに、継続的に行われることを期待する。

### 5. 研究総括の見解

集積型の金属錯体であるプルシアンブルー型の結晶体は、異種の金属元素が有機配位子であるCNを介して規則的に配列した構造を有しており、これを適切な条件下で加熱処理することにより、一定の組成を有する様々な複合金属ナノ粒子が再現性よく合成できることを見出した。これらのナノ粒子が、構造特有の物性を発現する可能性があることを確認しており、研究のさらなる展開が期待される。

### 6. 主要な研究成果リスト

#### (1)論文(原著論文)発表

1. Mami Yamada, Shinji Okumura, and Kohta Takahashi "Synthesis and Film Formation of Magnetic FeCo Nanoparticles with Graphitic Carbon Shells" <i>J. Phys. Chem. Lett.</i> , <b>2010</b> , <i>1</i> , 2042–2045.
2. Mami Yamada and Shin-ya Yonekura "Nanometric Metal–Organic–Framework of Ln[Fe(CN)6]: Morphological Analysis and Thermal Conversion Dynamics by Direct TEM Observation"

	<i>J. Phys. Chem. C</i> , <b>2009</b> , <i>113</i> , 21531–21537.
3.	Mami Yamada, Naoto Ohnishi, Makoto Watanabe, and Yasuko Hino "Prussian Blue Nanoparticles Protected by Water-Soluble pi-Conjugated Polymer PEDOT-S: Synthesis and Multiple-Color pH-Sensing with Redox Reaction" <i>Chem. Commun.</i> , <b>2009</b> , <i>46</i> , 7203–7205
4.	Mami Yamada, Tomohiro Tsuji, Mikio Miyake and Toshiyuki Miyazawa "Fabrication of a Tubular FeCo Bimetallic Nanostructure Using a Cellulose-Cobalt Hexacyanoferrate Composite as a Precursor" <i>Chem. Commun.</i> , <b>2009</b> , <i>46</i> , 1538–1540
5.	Masaya Arai, Mikio Miyake, and Mami Yamada "Metal (II) Hexacyanochromate (III) MCr (M = Co, Cu, Fe) Coordination Nanoparticles Stabilized by Alkyl Surface Coordination Ligand: Downsizing Effect on Their Crystal Structure and Magnetic Properties" <i>J. Phys. Chem. C</i> , <b>2008</b> , <i>112</i> , 1953–1962

(2)特許出願

研究期間累積件数: 1 件

発 明 者: 山 田 真 実

発明の名称: グラファイト被覆金属ナノ粒子の製造方法及びグラファイト被覆金属ナノ粒子の薄膜化方法

出 願 人: JST

出 願 日: 2009/05/08

(3)招待講演等

【国内】

1. "集積型金属錯体ナノ粒子の合成と物性-複合金属ナノ材料前駆体としての活用"  
2010年3月27日『日本化学会第90春季大会 ATP講演』(大阪)
2. "有機シェル-無機コア複合ナノ粒子構造体の構築と物性"  
2010年2月25日『阪大産研ナノテクセンター主催 第一回若手セミナー』(大阪)
3. "有機シェル-無機コア複合ナノ粒子構造体の創製-物性と応用"  
2010年2月24日『東京工業大学 COE 学術講演』(東京)
4. "集積型金属錯体のナノ粒子材料化-物性と応用"  
2010年1月21日  
『超分子研究会-精密無機化学を基盤とする超分子金属錯体』(神奈川)
5. "集積型金属錯体ナノ粒子-新しい有機-無機複合材料としての魅力"  
2009年8月26日『第3回超分子若手懇談会』(東京)

【国際】

1. Mami Yamada  
"Organic-Shell Inorganic-Core Hybrid Nanoparticles with Advanced Functions"  
The 1st Joint Seminar between Spain and Japan on Nanomaterials Science, Mar. 12, 2010, Spain.