

研究報告書

「有機ケージナノ空間の精密制御による超微小金属酸化物粒子の創製と革新的機能開拓」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成26年10月～平成30年3月

研究者: 二瓶 雅之

1. 研究のねらい

ありふれた物質から革新的機能を引き出すユビキタス元素戦略が求められている。クラーク数の上位を占める元素からなる金属酸化物は、金属イオンに特有の電子・スピン・軌道の自由度に基づく多様な機能を示す。しかしながら、分子とバルクの境界領域と言われる 1-2 nm サイズの金属酸化物はほとんど合成されておらず、*missing materials* と言える。本研究では、このような金属酸化物を“超微小金属酸化物粒子”と定義した。このサイズ領域ではコアと表面の金属イオン数が拮抗し、量子性の顕在化や特異触媒活性など、バルクと全く異なる機能の発現が期待される。また、超微小粒子の特性は、その形状や表面構造、コアの電子状態によって顕著に変化する。本研究では、金属酸化物粒子の性質を左右する主要パラメータ(サイズ、形状、表面状態、電子状態)の自在制御を可能とする金属酸化物粒子の超精密合成法を開発し、物質特性と主要パラメータとの相関解明に基づく革新的機能の開拓を目的とした。

本研究では、超微小金属酸化物粒子の精密合成を達成するためのアイデアとして、直径 1-2 nm 程度の内部空間に多数の核形成サイト(配位サイト)を有する有機ナノケージ分子(Molecular Organic Cage: OC)に着目し、親水性ケージ内部空間を反応場として選択的金属酸化物粒子を合成することを着想した。ケージ内部空間のサイズと形状の超精密制御を基盤とし、金属酸化物生成の核形成過程と引き続く核成長反応をナノケージ空間の中で選択的に行うことで、超微小金属酸化物粒子の精密合成が可能となると考えた。さらに、得られる超微小金属酸化物粒子@OCにおいて、OCの疎水性周辺空間によって金属酸化物粒子の凝集を抑制することができれば、OCの空隙に電子的・化学的に活性な粒子表面を露出させることや、OCの末端構造によって粒子間距離(相互作用)を制御することが可能となる。その結果、①OC内部のナノ空間設計性を利用した酸化物粒子のサイズ・形状の超精密制御、②露出酸化物界面を利用した物理・化学的特性の制御、③配列制御による酸化物粒子間の空間機能制御、が期待される。これらを基盤として、物性(磁性、光学特性、電子特性)や反応(触媒)特性に与える制御パラメータを系統的に明らかし、それらの機能を最大限に引き出すとともに全く新しい機能の開拓を目指した。

2. 研究成果

(1) 概要

直径 1-2 nm 程度の超微小金属酸化物粒子を精密合成する手法はこれまで全く例がなく、ほぼ未知の物質群であった。本研究では、直径 1-2 nm 程度の内部空間に多数の核形成サイト(配位サイト)を有する共有結合性有機ナノケージ分子(Molecular Organic Cage: OC)に着目し、親水性ケージ内部空間を反応場とすることで、金属酸化物粒子の性質を左右する主要パラ

メータ(サイズ、形状、表面状態、電子状態)の自在制御を可能とする金属酸化物粒子の超精密合成法の開発を目的とした(図 1)。本研究では、1)共有結合性有機ナノケージ分子の探索、2)超微小金属酸化物粒子合成法の開発、3)超微小金属酸化物粒子の機能開拓、のステップに分けて研究を進め、以下に挙げる成果を得た。

1)超微小金属酸化物粒子形成を可能とする有機ナノケージ分子の合成指針の確立

ビスホルミルフェノール誘導体と脂肪族/芳香族トリアミンとの動的共有結合形成反応を利用することで、異なるサイズ・形状をもつ 1-2 nm の一連の有機ナノケージ分子合成法を確立した。さらに、金属酸化物粒子形成の反応場となる有機ケージ分子の設計指針を確立した。

2)有機ナノケージ分子に包接された超微小酸化鉄粒子の精密合成法の開発

直径 2 nm 程度の内部空間に核形成サイトをもつ有機ナノケージ分子をもちいることで、世界最小フェリハイドライト(酸化鉄の一種)粒子が有機ナノケージ分子に包接された物質の合成法を開発した。さらに、超微小粒子の形成機構は天然の鉄貯蔵たんぱく質“フェリチン”と類似しており、得られた分子が“人工フェリチン”とみなされることを見出した。

3)超微小酸化鉄粒子における酸素発生触媒活性の発現

超微小フェリハイドライト@有機ナノケージ分子の性質について検討した結果、量子閉じ込め効果の発現や超常磁性などの超微小粒子特有の性質を確認した。さらに、空隙部分をもつ有機ナノケージ分子で包接された粒子に特有の露出表面に起因し、水からの酸素発生反応に対して高い触媒活性を示すことを見出した。

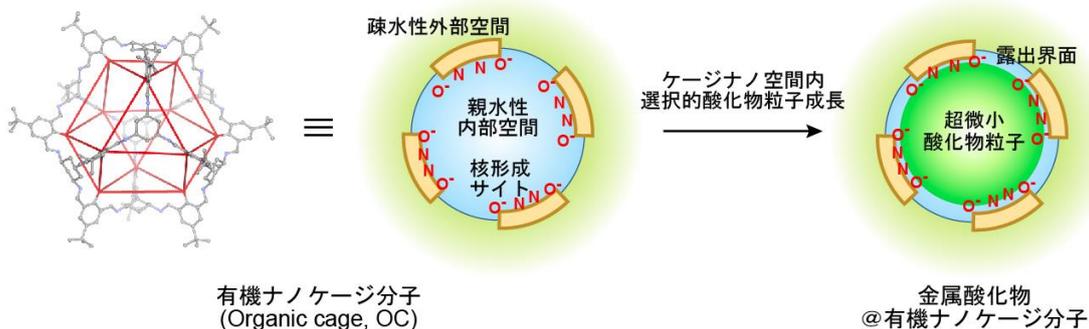


図 1 有機ナノケージ分子の内部空間を反応場とした超微小金属酸化物粒子合成。

(2) 詳細

研究課題1「超微小金属酸化物粒子形成を可能とする有機ナノケージ分子の合成指針確立」

金属酸化物粒子の性質を左右する主要パラメータ(サイズ、形状、表面状態、電子状態)の自在制御を可能とする金属酸化物粒子の超精密合成法を開発するにあたり、それらを可能とする有機ナノケージ分子の合成指針の確立を行った。具体的には、様々なサイズ・形状と異なる核形成サイトをもつ一連の有機ナノケージ分子合成法と、超微小金属酸化物粒子の形成に最適な有機ナノケージ分子設計指針の確立を行った。

有機ナノケージ分子の合成法としては、近年多様な分子フレームワーク構築で注目されている動的共有結合(dynamic covalent bond)形成を利用した。具体的には、ビスホルミルフェノール誘導体と脂肪族/芳香族トリアミン誘導体との脱水縮合により、一連の有機ナノケージ分子

OC_[3n+2n]を合成した(図2上)。その結果、立方八面体型 OC_[12+8]、六角柱型 OC_[9+6]、立方八面体型 OC_[6+4]、三角柱型 OC_[3+2]を得ることに成功した。また、フェノール部位の周辺置換基についても、出発原料の化学修飾により容易に変換可能なことを確認した。すなわち、異なる有機ユニットを適切に組み合わせることで、サブ nm から 2 nm 程度に至るまで、異なるサイズと形状の内部空間をもつ有機ナノケージ分子を得る合成法を確立した。

超微小金属酸化物粒子の形成の鍵となる核形成サイトの最適化を行うために、図 2 下に示す異なる核形成サイトをもつ一連の有機ナノケージ分子を合成し、金ナノ粒子形成能をプローブとして系統的に検討を行った。その結果、芳香族イミン/アミン型ケージについては窒素原子のルイス塩基性が弱く、脂肪族アミン型についてはケージ骨格の剛直性が低いため、それぞれ粒子形成能を有さないことが分かった。最終的に、脂肪族イミン型有機ナノケージ分子が金属イオンへの配位能とケージ空間内での選択的ナノ粒子形成に対して最も有効であることを明らかにした。以上より、ナノケージ空間内における選択的金属酸化物粒子形成には、比較的剛直なケージ構造と、脂肪族イミンのように強いルイス塩基性をもつ核形成サイトをもつことが重要であることを明らかにした。

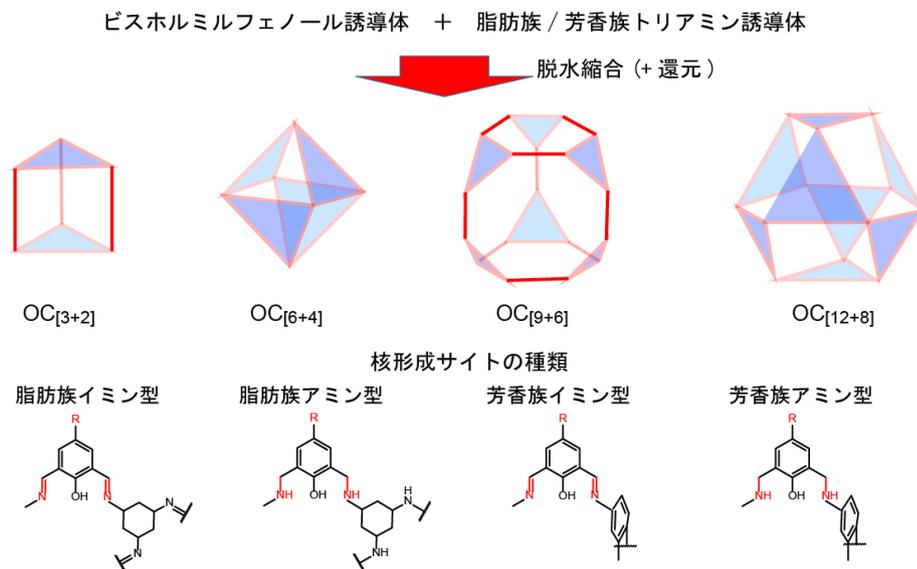


図 2 本研究で合成した一連の有機ナノケージ分子 OC_[3n+2n].

研究課題2「有機ナノケージ分子に包接された超微小酸化鉄粒子の精密合成法の開発」

研究課題 1 の結果を基盤とし、立方八面体型イミンケージ分子 OC_[12+8]を用いた超微小酸化鉄粒子の合成を行った(図 3a)。その結果、ケージ内部空間内における核形成(後述)と非極性溶媒中でのアニーリングが鍵となり、OC_[12+8]に超微小酸化鉄粒子が包接された Fh@OC_[12+8]を合成することに成功した。原子間力顕微鏡(AFM)および走査型透過電子顕微鏡(STEM)測定により Fh@OC_[12+8]の外径と酸化鉄コアの直径を見積もった結果、それぞれ約 3 nm および 1.9±0.3 nm と見積もられた。これらの値は、単結晶構造解析から期待される OC_[12+8]の外径および内部空間の直径の値とよく一致した。すなわち、Fh@OC_[12+8]が酸化鉄粒子を OC_[12+8]で包接した構造をもつことが強く示唆された。また、粉末 X 線回折(PXRD)および制限視野電子線回折(SAED)測定から、酸化物コアは酸化鉄の一種であるフェリハイドライト(Fh)であること

が分かった。上記の結果と各種組成分析の結果から、Fh@OC_[12+8]は約 90 個の鉄イオンからなる世界最小フェリハイドライト粒子が OC_[12+8]の内部ナノ空間に内包された構造をもつことを明らかにした。領域内共同研究によりフェリハイドライトおよび OC_[12+8]の結晶構造を用いた構造モデルを構築した結果、ケージ内部空間内の核形成サイトがフェリハイドライト結晶の周期構造と良くマッチすることで安定に保持することを見出した。OC_[12+8]の内部空間における選択的フェリハイドライト粒子形成過程について検討する為に、反応の初期過程の生成物について質量分析により検討した。その結果、反応の初期過程において、8 個の鉄イオンを内包した化学種(Fe₈O₄@OC_[12+8])が選択的に生成することが明らかになった。これは、OC_[12+8]の内部空間に存在する 4 つの核形成サイトで鉄二核コアが生成していることを示唆しており、これらの複核コアがその後のフェリハイドライト粒子成長の核となっていることを示唆している。この粒子形成機構は、天然の鉄貯蔵たんぱく質における機構と極めて類似している。また、Fh@OC_[12+8]は一般的な有機溶媒に対して良い分散性を示すことから、OC_[12+8]が他の表面保護剤を必要とせず安定に酸化物粒子を包接可能なことを見出した。すなわち、Fh@OC_[12+8]は“人工フェリチン”としてみなすことができ、有機ナノケージ OC_[12+8]が金属貯蔵たんぱく質に類似した機能を有していることを明らかにした。天然のたんぱく質と異なり、有機ナノケージ分子はそのサイズと構造を容易に設計・制御することが可能であるとともに、周辺置換基や粒子表面に高い化学修飾性を有することから、機能性材料や生体親和性材料への応用に極めて有望であると考えられる。

以上より、有機ナノケージ分子をもちいた超微小金属酸化物粒子の精密合成法の開発に成功した。(特願 2017-015493)

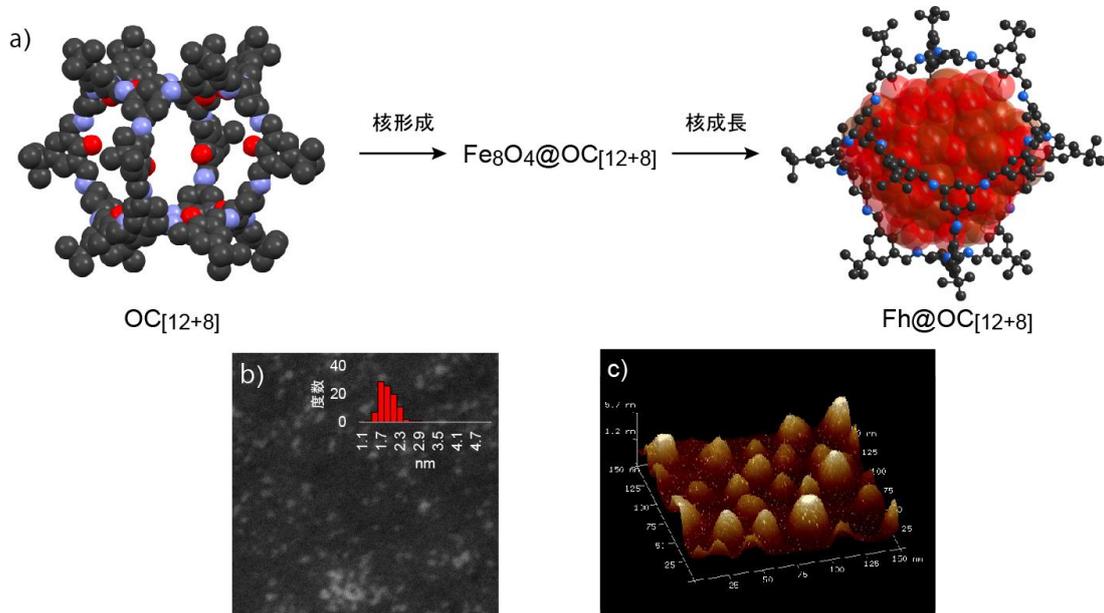


図 3 Fh@OC_[12+8]の a)生成スキーム、b)STEM 像、c)AFM 像。

研究課題3「超微小酸化鉄粒子の量子物性と酸素発生触媒活性の発現」

Fh@OC_[12+8]の磁化率測定では約 6 K で磁化のブロッキングが観測され、4 K におけるメスバウアースペクトルでは磁化のブロッキングに伴う磁気分裂が観測された。すなわち、

Fh@OC_[12+8]は磁性ナノ粒子に特徴的な超常磁性を示すことがわかった。一方、吸収スペクトル測定から見積もられたFh@OC_[12+8]のバンドギャップ(2.3 eV)はバルクFhと比較して顕著に大きかった。これは、超微小粒子に特有の量子閉じ込め効果によるものと考えられる。また、Fh@OC_[12+8]のアセトニトリル溶液について電気化学測定を行った結果、明確な酸化波および還元波が観測された。通常の金属酸化物ナノ粒子は、表面を保護配位子により密に覆われているためこのような均一系での酸化還元活性を示さないが、Fh@OC_[12+8]においてはFhコアがOC_[12+8]の空隙部分に露出表面を有しているため、このような酸化還元活性を示すものと考えられる。さらに、Fh@OC_[12+8]は水の酸化反応に対して高い触媒活性を示し、高い選択性で酸素を発生するところを見出した。

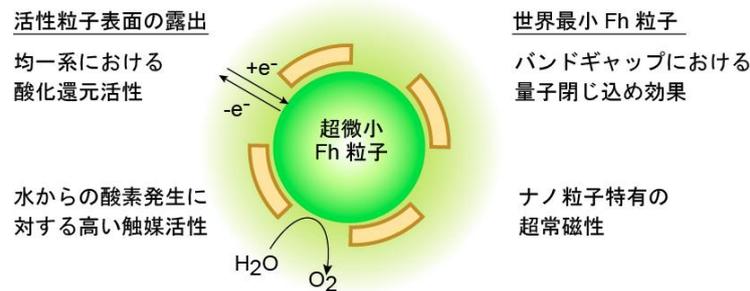


図 4 Fh@OC_[12+8]の機能性.

3. 今後の展開

本研究で開発した有機ナノケージ包接超微小フェリハイドライト粒子(Fh@OC_[12+8])は、世界最小サイズであるのみならず、1)露出した活性粒子表面をもつ、2)粒子間距離(相互作用)を化学修飾により制御可能、3)他の表面保護材を必要としない高い分散性、4)人工鉄貯蔵たんぱく質として機能するといった、これまでの金属酸化物粒子にはない全く新しい特徴をもつことを明らかにしつつある。1)については、既に活性粒子表面を利用した触媒活性について他機関との共同研究によって明らかにしており、今後はFh@OC_[12+8]の表面構造の詳細なキャラクタリゼーションを行い、さらに構造を最適化することで活性向上や光触媒への応用、選択的触媒反応の開発などを進める。また、1)に起因してFh@OC_[12+8]は溶液中の電気化学的・化学的酸化還元により電子状態を自在に変えられる可能性がある。この特徴を最大限に活かし、電子状態の精密制御に基づく新たな電子機能の探索を進める。一方、2)、3)、4)については、巨大磁気体積効果の可能性や二次電池正極材料・生体親和性材料への応用について領域内外で共同研究の準備を進めている。また、本研究で様々なサイズと形状をもつ有機ナノケージ分子の合成法を確立し、公開する段階には至っていないものの、分子から超微小粒子の境界領域に存在する未知の金属酸化物を系統的に得られる可能性が見えてきている。今後は、それらのサイズ・構造と物性の相関を明らかにし、境界領域に潜在する新たな物性を探索する。今後、本研究で開発した有機ナノケージ分子をもちいた精密金属酸化物粒子合成法を完全に一般化し、全く未知の超微小金属酸化物粒子の化学を開拓したいと考えている。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究では、有機ナノケージ分子の内部空間を反応場とした超微小金属酸化物粒子の精密合成法の開発と革新的機能発現を目的とした。超微小金属酸化物粒子の精密合成法の開発に関しては、直径 1.9 nm のフェリハイドライト粒子を有機ナノケージ分子内に包接した新たな物質の合成法を開発したことで達成したと考えている。また、有機ナノケージ分子によるフェリハイドライト粒子の形成機構が天然の鉄貯蔵たんぱく質と極めて類似しており、ナノケージ分子が人工金属貯蔵たんぱく質として機能するという、想定外の知見を得た。ナノケージ空間の精密制御に関しては、異なる形状・サイズをもつ一連のナノケージ分子の合成法を確立したことで、超微小金属酸化物粒子の形状・サイズ制御の実現に道すじを付けた点では、ある程度の達成ができたと考える。一方で、革新的機能探索に関しては、有機ナノケージ包接超微小酸化物粒子が露出粒子表面をもつなどのこれまでにない全く新しい粒子としての特徴を有することを見出し、高い触媒活性を実現するなど、端緒となる成果をあげた。本研究で見出した上記の特徴は様々な機能発現を期待させるものではあるが、目的を十分達成したとは言い難く、今後本研究で得た粒子の構造のさらなるキャラクタリゼーションを行い、構造と反応性などの相関を明らかにする必要がある。また、本研究で開発した精密粒子合成法を一般化し、金属酸化物の組成、サイズ、形状に特有の機能開拓をさらに進める必要がある。研究の進め方として、博士後期課程学生を含む複数の学生を研究補助として加えることで、一連の有機ナノケージ分子合成法の確立と超微小金属酸化物粒子合成法の開発を並行して進めるとともに、得られた有機ナノケージ包接超微小フェリハイドライト粒子の徹底的なキャラクタリゼーションと機能探索を行うことができた。さらに、領域内の共同研究により、有機ナノケージ包接フェリハイドライト粒子の構造モデルを構築することができた。また、本研究予算で購入した精密有機合成装置、ファイバースペクトロメータ、走査型プローブ顕微鏡は、反応条件の精密かつ系統的な探索と生成物のキャラクタリゼーションに不可欠であった。また、透過型電子顕微鏡の学内共同利用体制を確立し、本予算を活用して重点的に利用できる体制を構築できたことは、粒子合成法の開発に極めて有効であった。本研究で得た成果は革新的機能性材料開発については緒についたばかりであるが、これまでの金属酸化物粒子に無い全く新しい特徴を有する新物質群となる可能性を秘めている。特に、露出粒子表面、高い化学修飾性、人工金属貯蔵たんぱく質としての機能といった特徴は、物質・エネルギー変換材料や生体親和材料への応用にも極めて有用であり、基礎科学的な観点のみならずエネルギー問題や医療応用などへも大きな波及効果が期待される。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

有機ナノケージを用いて金属微粒子を形成し、機能を発現させるというコンセプトを実証し、酸素発生触媒等の機能発現に成功しました。一方、微粒子の合成に時間を要したため、粒子サイズの評価や粒子サイズと量子性、機能との関連性など不明瞭な点も残されており、今後の成果集積に期待します。

研究の進め方では、領域内外の研究者との連携により、構造モデルの構築を進め、触媒機能評価についても着実な進捗が見られました。今後、もう少し広い分野での共同研究、例えば、粒子サイズの評価技術など、により研究のさらなる加速を目指してほしいと思います。

ナノケージを用いて特異な結晶構造の粒子が得られると、屈折率や誘電率などの物性にも特異性発現が期待できます。目標とする物質群はクラスターとナノ粒子の隙間を埋めるものであり、物性面でも未知の部分が多く、学術的価値が高いと同時に、今後の進展次第で実的な可能性も期待されます。現時点は、新しい材料とその作製方法のコンセプト提案のステージですが、研究の裾野を広げ、材料や機能の拡張性についてのポテンシャルの高さを示していくことが重要です。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. 執筆中

(2)特許出願

研究期間累積件数:1件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 仁部孝行、井田博道、二瓶雅之、志賀卓也、大塩寛紀“有機ナノケージ分子に包接されたフェリハイドライト粒子の合成”、錯体化学会第67回討論会、北海道大学、札幌、9月16日、2017年。
2. 荒木聡輔、仁部孝行、二瓶雅之、大塩寛紀“有機ナノケージをもちいた金属酸化物クラスター合成”、錯体化学会第67回討論会、北海道大学、札幌、9月18日、2017年。
3. 二瓶雅之“多核クラスター分子の創出:固体からアシンメトリー分子機能を切り出す”、第7回CSJ化学フェスタ2017、タワーホール船堀、東京、10月18日、2017年。