

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： ナノクラスターポリ酸を用いた分子機械の構築

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名

研究代表者

山瀬 利博 ((国)東京工業大学資源化学研究所 教授)

主たる共同研究者

尾関 智二 ((国)東京工業大学大学院理工学研究科 助教授)

3. 研究内容及び成果:

### 3-1. 研究課題全体

このチームでは、多様な物理化学的性質を示し広範な応用範囲を持つポリ酸を、光化学、電子材料、生理活性物質等の基盤材料として研究し、その合成、構造、性質を明らかにし、新しい材料として位置づけようとするものである。合成の分野では、基本ブロックとリンカーを組み合わせ、光反応によってスーパーナノサイズの新規リング、チューブ、チェーン構造のMoブルーポリ酸の合成に成功している。これらの光自己集合反応の過程を時間分解ESRにより解析し、そのメカニズムを明らかにするとともに、その研究の過程から一連のポリ酸分子磁性体を発見している。これらの新しく合成されたナノリングポリ酸分子やファイバーポリ酸分子は、放射光によるX線回折で構造を明らかにしている。

ポリ酸の生理活性に関する研究も行われており、抗ウイルス、抗MRSA、抗腫瘍などの活性を示すものが見つかっており、ポリ酸の応用範囲の広さを示すとともに、今後の展開の可能性を示すことができた。

### 3-2. グループ毎

#### 1) 山瀬グループ

このグループは、ポリ酸の合成、物性の測定、生理活性などを担当している。

ポリ酸を合成するにあたって、分子全体を構成するブロック分子とブロック間を接続するリンカーを開発し、Wのポリ酸ブロックと希土類金属イオンリンカーを用いて、 $K^+$  や  $Cs^+$  が中心に包接された風車構造や水車構造のポリ酸を合成した。この分野で、これらの実績を基に、高機能なポリ酸合成の可能性を示したものである。

Moのポリ酸ブロックを用いて、光2量脱水和縮合反応によって外径約 35 Åのタイヤ状の巨大ポリ酸を合成し、その構造を明らかにしている。この反応では、リンカーを希土類金属イオンや有機分子(カルボン酸、スルフィン酸など)に替えることによって、楕円リングやナノチューブポリ酸の合成に成功し、その構造を明らかにしている。

このチームのポリ酸合成の手法は光自己集合による合成が中心であるが、ポリ酸合成における光反応の初期段階を時間分解 ESR スペクトルの測定によって解析し、Mo ナノリング生成反応メカニズムを世界に先駆けて明らかにしており、高く評価されている。

W 系ポリ酸の光変換特性についても、赤外光を可視光へ変換する第2高調波発生(SHG)の現象をその結晶構造から説明することに成功しているが、ポリ酸を実用レベルの大きさに結晶化することには成功しておらず、今後の課題である。

Mo、V 系のポリ酸が分子磁石としての特性を示す分子として世界的に研究されているが、構造が複雑であり、磁性の理論的な解明が難しくなっている状況にあった。山瀬グループでは、分子磁性の分子

論的理解のために、低次元で spin-frustration や強磁性を示す化合物の探索の中で、三角、四角、六角スピンのポリ酸を合成して分子磁性の分子論的考察を進めると共に、分子磁性研究に好適なモデルとして提案している。これらの成果は、この分野の先端を行くものであり、非常に高く評価されている。

これまでも、ポリ酸が生理活性を示すことは知られていたが、この面においても種々の研究を進めて医薬等への可能性を示している。In vivo において、Mo、W 系のポリ酸が、固形癌(人乳癌、人結腸癌)、ウイルス(ヘルペス、エイズ、インフルエンザ)、耐性菌(MRSA, PRSP, VRSA)に対して、高活性を示すことが明らかにされていることは非常に興味深い。ただし、ポリ酸は医薬としては全く新しい物質であり、過去に実績がないため体内動態等も不明である。思わぬ臓器での副作用が発現することもあり得るため、専門家の参画による慎重な検討を進める必要がある。

## 2) 尾関グループ

このグループは、放射光によるポリ酸の構造化学を研究している。

ポリ酸の化学が発展し、構造が複雑化するに従ってその構造解析も困難になり、原子数が数百を超える化合物になると分光学的方法は適用出来なくなり、単結晶を用いたX線回折による構造解析が殆ど唯一の方法となる。分子サイズが非常に大であり、大きな結晶を得ることが難しいポリ酸のX線回折像を高いS/N比で測定するために、強度が大きく発散角の小さなシンクロトロン放射光を用いており、これが大きな成果を上げている理由である。

Mo 系のナリングポリ酸の多様な構造の解析や、有機配位子を持つ巨大錯体の解析にも威力を発揮しており、未知の結晶の構造解析に非常に有効であった。

## 4. 事後評価結果

### 4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

論文 (原著)		口頭 (ポスター)		講演		その他 (著作など)		特許出願	
国際	国内	国際	国内	国際	国内	国際	国内	国際	国内
45	1	31	88	9	1	6	5	0	10

スーパーポリ酸の新たな合成法や、その構造解析など著名な学術雑誌への投稿論文が多く、Langmuir に投稿されたポリ酸のナリングへの自己集合化反応のメカニズムを、構造化学と時間分解 ESR 分光法との組み合わせで明らかにした論文など、学会の注目を浴びた成果もあり、国内外で適切に公表している。新たな展開として、医薬用途へ向けた生理作用の分野を切り拓いており、注目度の高い耐性菌 MRSA, VRSA などや、固形癌に有効であることを見いだすなど、興味深い成果をあげている。

特許出願についても、無機化合物の研究としては多い方であると考えられるが、多くは生理活性に関するものであり、今後の展開に寄与することを期待したい。

### 4-2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

希土類ポリ酸のチューブ構造体などは、世界初の合成となった。その他、分子磁性や光変換などの成果も優れたものである。他の素材との組み合わせにより、有用な材料となる可能性を秘めている。生理活性については、ある程度のデータは出ている。しかし、医薬用途の面では過去に実績のない化合物群であるため、その分野の研究者に受け入れられるには、もっと多くの時間とデータが必要のようである。

多方面の研究により、ポリ酸の可能性を大きく広げたことを評価する反面、テーマが拡がりすぎた感も無いではない。もう少し絞り込んで、より深い成果を求める方向もあったように思われる。

#### 4-3. その他の特記事項(受賞歴など)

○ 受賞

2003年 日本希土類学会 足立賞 成毛 治郎 助教授

2005年 日本希土類学会 塩川賞 山瀬 利博 教授

- 2004年11月に、「ポリ酸のナノ構造と物性に関する国際会議(Nano-structures and Physicochemical Properties of Polyoxometalate Superclusters Related Colloid Particles)」を湘南国際村にて主催し、国内外から多くの参加者を集めた。その模様が、学術雑誌 Angew. Chem. Int. Ed. に紹介されるなど、この分野での国際連携と成果の公表につとめている。