

「新機能創出を目指した分子技術の構築」  
平成 26 年度採択研究代表者

H26 年度 実績報告書
-----------------

中村 栄一

東京大学 大学院理学系研究科  
教授(特例)

新しい電子顕微鏡科学を基軸としたゆらぎ分子システムの分子技術

## §1. 研究実施体制

### (1)「中村」グループ

- ① 研究代表者: 中村 栄一 (東京大学 大学院理学系研究科、教授(特例))
- ② 研究項目
  - ・非周期性有機固体, 分子集合体, 有機単分子系の構築と電子顕微鏡観察

### (2)「柳澤」グループ

- ① 主たる共同研究者: 柳澤 春明 (東京大学 大学院医学系研究科、助教)
- ② 研究項目
  - ・ペプチド及びタンパクを対象とした超高速TEMイメージングと単粒子解析法の確立

### (3)「山添」グループ

- ① 主たる共同研究者: 山添 誠司 (東京大学 大学院理学系研究科、助教)
- ② 研究項目
  - ・金属クラスター触媒の精密合成と構造・機能の評価および触媒作用機構の解明

### (4)「荒牧」グループ

- ① 主たる共同研究者: 荒牧 晋司 (株式会社三菱化学科学技術研究センター、主席研究員)
- ② 研究項目
  - ・産業応用における TEM-SEM 将来像の調査研究

## §2. 研究実施の概要

本研究では、最先端電子顕微鏡科学・技術を、有機化学を基盤とする分子技術研究の基幹的ツールとして磨き上げることを目標とする。有機合成化学と高性能電子顕微鏡(原子分解能透過電子顕微鏡(TEM)とnm分解能の走査電子顕微鏡(SEM))を有機的に結合して、分子科学と分子技術の間に横たわるボトルネックである、ナノ・メゾスコピック領域でのゆらぎ分子システムの解析と制御の問題を解決する。さらに、企業との定期的かつ密接な情報交換を基にして、グリーン、ライフ、元素資源枯渇などの社会的世界的課題の解決に資する分子技術での成果を目指す。以下に本年度の主な成果を示す。

### 1. 原子分解能 TEM による分子の動的挙動の解析

超高速、高感度カメラを備えた新型TEMの導入前の検討として、電顕条件下における分子運動のメカニズムを明らかにするため、従来TEMを用いて相互相関係数を用いた動画の定量解析を実施した。その結果、電子線の加速電圧を下げるほど分子の動きが活発になり、真空中におけるダイナミックな配座変換が観察できることを明らかにした。この事から、孤立分子の動きが個々の入射電子のエネルギーではなく、試料との散乱断面積と正の相関を持つことが示された。この新しい発見に基づき、剛直さが異なる複数の部位からなる長さ4ナノメートルの分子の配座変換を数分にわたる動画として記録し、飽和炭化水素からなる柔軟な鎖状部位が芳香族連結部位よりも激しく運動することを実験的に明らかにした。

### 2. 高分解能 SEM による分子集合体と固体の挙動の解析

低着地電圧SEMを駆使して、機能性有機固体および分子集合体の性能を支配する表面微細構造の解析を行った。テトラベンゾポルフィリン(BP)とその類縁体CABPをある比で混合すると生成する有機固溶体について、それぞれの材料単独から得られる結晶とは異なる固体形態を明らかにし、有機薄膜太陽電池として優れた性能を示す事を明らかにした。また、水溶性フラーレンからなる二重膜ベシクルの表面へのフルオロカーボン修飾タンパクリガンドへの自発的集積化を通した、高密度にタンパク質修飾されたナノカプセルの開発にも成功し、カプセル上に集積化したレクチンタンパク質一つ一つの画像化に成功した。

代表的な原著論文

1. Koji Harano, Junya Yamada, Shinichiro Mizuno and Eiichi Nakamura, "High-Density Display of Protein Ligands on Self-Assembled Capsules via Noncovalent Fluorous Interactions", *Chem. Asian J.*, vol. 10, No. 1, pp.172-176, 2015 (DOI: 10.1002/asia.201403144)
2. Yonggang Zhen, Hideyuki Tanaka, Koji Harano, Satoshi Okada, Yutaka Matsuo and Eiichi Nakamura, "Organic Solid Solution Composed of Two Structurally Similar Porphyrins for Organic Solar Cells", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, No. 6, pp.2247-2252, 2015 (DOI: 10.1021/ja513045a)

3. Ricardo M. Gorgoll, Emrah Yücelen, Akihito Kumamoto, Naoya Shibata, Koji Harano and Eiichi Nakamura, "Electron Microscopic Observation of Selective Excitation of Conformational Change of a Single Organic Molecule", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, No. 10, pp.3474-3477, 2015 (DOI: 10.1021/jacs.5b00511)