

ERATO 相田ナノ空間プロジェクト事後評価報告書

総括責任者：

相田 卓三【東京大学大学院工学系研究科／教授】

研究体制：

ナノ構築グループ（日本科学未来館）

ナノリアクターグループ（日本科学未来館）

ナノ光・エレクトロニクスグループ（日本科学未来館）

評価委員：

○岡本 佳男【名古屋大学エコトピア科学研究所／客員教授、名古屋大名誉教授】

黒田 一幸【早稲田大学理工学部／教授】

澤本 光男【京都大学大学院工学研究科／教授】

(○は主査)

1. 総合評価

評価： 秀 (Excellent)

本プロジェクトの総括責任者は、精密に分子設計したナノ空間がこれまでの科学では予測されない物理・化学現象や機能を示す可能性が高いことを自身の研究を通じて実感し、その経験を基に本プロジェクトをスタートさせた。プロジェクトの目的は、 dendrimer、ペプチドナノ組織体、カーボンナノチューブ、グラファイトナノチューブ、メソポーラスシリカで構築されるナノスケールの容器の中に分子、電子、光子などを空間的に孤立化させる手法の開拓とそれにより発現する新しい物理・化学現象と機能の解明を行うことである。プロジェクトはナノ空間材料科学を通じて、化学・物理の新しい領域を切り開くことを目指すものであり、極めて挑戦的で魅力にあふれており、萌芽的でチャレンジングな研究を推進する ERATO の趣旨に相応しいものである。

プロジェクトではこれらのナノ空間構築材料について、(1)ナノ構築グループ、(2)ナノリアクターグループ、(3)ナノ光・エレクトロニクスグループの 3 グループを組織し研究を推進した。

特筆に値する研究成果としては、グループ(1)については、ある種の dendrimer が励起エネルギーを中央部に効率良く運ぶことを見いだしたのをきっかけに、29 個のポリリンユニットからなる車輪状の dendrimer を合成し、これが約 70% の効率で励起エネルギーを運ぶこと、およびこの応用展開として、水溶性 dendrimer で包んだ共役ポリマーが太陽光をエネルギー源とする水の還元による水素発生において量子効率が 13% に達することを見いだしたことをあげることができる。さらに、新しい原理による可逆的光印刷システムの作成も、興味深い成果である。いずれの dendrimer も巧みに設計がなされており、応用分野への利用など、インパクトは絶大である。グループ(2)においては、超分子化学を基盤とするらせん状ナノペプチド組織体を用いる立体化学情報の不斉光学的読み出しと光学分割に関する研究が関心を引く。ペプチドの特徴を活用する新しいタイプの基礎研究として評価でき、波及効果も期待できる。グループ(3)については、単層カーボンナノチューブをイオン液体中ですりつぶすと、極めて簡単にゲル (Bucky Gel) が得られること、また、重合性のイオン液体をゲル化の媒体に用いると、カーボンナノチューブによって補強された導電性高分子複合材料 (Bucky Plastic) が得られることを見いだしている。Bucky Gel は、アクチュエーターの基材に利用できる。さらに、カーボンナノチューブに代わる独自の導電性ナノチューブを、両親媒性基を有するヘキサベンゾコロネンの自己組織化を利用して合成することに成功している。また、この表面を架橋することにより、解離することのないナノチューブの合成にも成功している。さらに、光学活性基を導入して、一方向巻のナノチューブを得ている。これらのタイプの異なるナノチューブ材料は、いずれも斬新でインパクトの大きい機能材料として高く評価できる。これら以外にも、グループ(3)では、メソポーラスシリカのナノポア内に、パイ電子系ディスクが規則的にスタックした新規なナノハイブリッドおよび内壁がペプチドで完全にコートされた機能性のメソポーラスシリカの合成に成功している。

いずれの研究成果も独創性に富み、その多くは画期的である。レベルの高い雑誌に多くの論文として発表していることにもそのことが窺える。研究成果は質量とも十分である。特に、グループ(1)の機能性 dendrimer とグループ(3)のタイプの全く異なる 2 種類のナノチューブは、機能材料として高い可能性を秘めており、波及効果も大きく本プロジェクトのハイライトといえる。

新規な機能性ナノ空間の構築を目指して、dendrimer、ペプチドナノ組織体、カーボンナノチューブ、グラファイトナノチューブ、メソポーラスシリカに焦点を当て、これらを(1)ナノ構築グループ、(2)ナノリアクターグループ、(3)ナノ光・エレクトロニクスグループの 3 グループで担当した。各材料は空間を構築するうえでそれぞれ特徴があり、3 グループに研究領域の分担が明確でない面も見られたが、これは研究の想定外の進展によ

るものであり、研究の枠組み自体はプロジェクトを遂行するうえで大きな問題はなく、適切であったと判断できる。

プロジェクトではこれらのナノ空間材料を、グループ(1)はデンドリマー、グループ(2)はペプチドナノ組織体を担当し、残りはグループ(3)が担当した。各材料は多かれ少なかれ関連があり、ナノ空間を効率よく構築するには、グループ間の協力関係が欠かせない。ERATO の研究期間で出た成果から判断すると、その関係は十分に機能したと思われる。一方、外部グループとの共同研究も多数みられ、プロジェクトの効率的な発展と研究成果の信頼性の向上に大きく寄与し、プロジェクトに対する評価を確固たるものにしていく。

これだけの優れた研究成果が得られたのは、総括責任者の卓越した指導力と運営力に負うところが大きいことは言をまたない。様々な背景をもつ研究者集団を構成員として限られた年限のもとに、まったく新しいプロジェクトを始めることは容易なことではない。予想されるように、開始当初はほとんど成果が出ず、プロジェクトにかかわった構成員の不安とプレッシャーは相当なものであったと思われる。このような状況下で、各メンバーの意見を聞き、方針を示し、今回集約された著しい成果をあげられた総括責任者の努力と執念と指導力に敬意を表したい。

2. 評価の詳細

(1) ナノ構築グループ

総括責任者らは、ある種のデンドリマーが光を捕集し、その励起エネルギーを分子中央部に効率よく運ぶことを見いだした。この研究の一環として、可視光のエネルギーを捕捉する車輪状ポルフィレンデンドリマーを分子設計した。28 個の亜鉛ポルフィリンユニットが可視光を捕集し、中央部に組み込んだフリーベースポルフィリンユニットにおよそ 70% の励起エネルギーを運ぶ。同じ世代の非車輪状ポルフィレンデンドリマー (20% の励起エネルギー移動効率) よりもはるかに高い値である。この研究は、「巨大分子の三次元空間形態がその内部でおこる光化学プロセスに極めて大きな影響を及ぼす」という、総括責任者らの初期の発見をより確実な形で実証したといえる。本プロジェクトとの共同研究により、分子研の北川教授は、対称性の高い巨大なデンドリマーポルフィリンに赤外線照射すると、コアポルフィリンの特定の結合の温度が上がることをラマン分光により明らかにした。通常では起こらないこのような特異な光物理現象の本質の解明は、今後の大きな課題である。これらの研究の応用展開として、共役ポリマーを内包したロッド状の水溶性デンドリマーが、太陽光をエネルギー源とする水の還元による水素発生において、破格

に高効率な光増感剤としてはたらくことを見いだした。反応全体の量子収率は 13%にも達した。プロジェクトではさらに、11族遷移金属間相互作用からなるピラゾール dendrimer のカラム状集積体が、ゾル/ゲル転移にシンクロナイズして発光色を変化させるソフト発光体材料として機能することを見いだした。この発見を下に、紫外光の下でのみ情報を読み取ることができる書き換え可能な Security Paper を開拓した。これらに加えて、相転移に応答してスピン状態を変化させるナノマテリアル、スピンコーティングの回転方向を超分子キラリティーとして記憶する dendrimer ポルフィリン薄膜、および、不斉物質の絶対配置を高感度でセンシングするマルチポルフィリン dendrimer を開拓している。

これらの研究成果のうち、車輪状ポルフィリン dendrimer、共役ポリマーを内包した水溶性 dendrimer、ピラゾール dendrimer のカラム状集積体、に関する成果はその機能に特徴があり、特に高く評価できる。

(2) ナノリアクターグループ

ここでは、オリゴペプチドとポルフィリンからできた環状構造を基本とするソフトな不斉ナノ空間を構築した。このナノ空間は、ゲストとして加えたオリゴペプチドを空間内に取り込み、鎖間の相互作用によりゲストのラセンの向きを読み取り、信号を発し、かつ記憶することができる。類似のコンセプトをもとに、ポリプロリンとヘテロ三重ラセンを形成するオリゴマーを開拓した。このオリゴマーは剛直なロッド状ユニットが、自由回転するフェロセンをジョイントしてつながったものであり、自在にコンフォメーション変化をすることができる。過去に、このような大きな自由度を有するポリマーがラセンに巻き付き、その方向を認識する例は報告されていない。

ナノ空間の設計は非常に巧みであり、キラリティーのセンシングおよび分離に利用することができ、オリゴペプチドとポルフィリンの特徴を活かした基礎研究として高く評価できる。

(3) ナノ光・エレクトロニクスグループ

偶然の発見をもとに、カーボンナノチューブを用いたソフトマテリアルの開拓に成功した。イミダゾリウム系イオン液体に単層カーボンナノチューブを加え、懸濁液を乳棒・乳鉢を用いてすりつぶすと、系がゲル化 (Bucky Gel) することを偶然に見出した。ゲル化は僅か 0.5%の単層カーボンナノチューブの存在で起る。この場合まず、カチオン-パイ相互作用でイミダゾリウムイオンがカーボンナノチューブ表面に結合する。その状態で力かけると、ナノチューブのバンドルがほぐれ、剥離した部分がすかさずイオン液体によりコーティングされる。同時に、二つのナノチューブが接触した部分に挟まれたイミダゾリ

ウムイオンが構造化し、結果としてナノチューブがその弱い物理的構造によって互いに結びつけられる。このゲルは、蒸気圧を持たないイオン液体の特徴により、高真空下・高温においても乾燥せず安定である。重合性のイオン液体をゲル化の媒体として用いると、カーボンナノチューブによって補強された導電性高分子複合材料 (Bucky Plastic) が得られる。さらに最近、Bucky Gel を用い、空气中で長時間作動するアクチュエーターの開発に成功している。このアクチュエーターは、金属電極の蒸着を全く必要とせず、二種のゲル状物質を交互にキャストするだけで得られるので、プリント技術と併用したミニチュアのアクチュエーターの製造に展開可能である。

上述の研究の結果、さらにカーボンナノチューブに代わる独自の導電性ナノチューブの合成を試みている。これまでにいくつかの人工のナノチューブが報告されているが、導電性を示すものはない。試行錯誤の結果、グラファイトの最小単位であるヘキサベンゾコロネンの両親媒性バージョンが、ある溶媒中で自己組織化し、直径 20nm のナノチューブを与えることを見いだした。壁はグラファイト状の構造からなり、その意味において、グラファイトナノチューブといえることができる。酸化してチューブ内にホール (カチオンラジカル) を発生させると、導電性が発現する。さらに最近、この表面を架橋し、二度とヘキサベンゾコロネン単位に解離しないナノチューブの合成にも成功している。現在、この全く新しいナノチューブの新しい可能性の探求が行われている。詳しい検討から、このナノチューブがラセン型のテープがはりあわされることにより出来上がっていることが分かった。この知見をもとに、両親媒性ヘキサベンゾコロネンの一角に不斉炭素を導入したところ、一方巻きのラセン要素からできたグラファイトナノチューブが得られた。このナノチューブは電気を通すので、電磁誘導現象をナノレベルで実現できる可能性がある。

メソポーラスシリカは、空孔径の均一なチャネルのハニカム状集積体である。総括責任者らは、ERATO プロジェクトがスタートする直前に、メソポーラスシリカを高分子合成の反応場とする押し出し重合を実現した。特に、エチレンをモノマーとすることにより、伸びきり鎖結晶構造からなる極細ポリエチレンナノファイバーを得ることに成功した。その後、有機機能団を有する界面活性剤ミセルを鋳型としたメソポーラスシリカの合成を提案した。この方法論を利用すると、有機機能団によって内部が完全に充填されたメソポアからなるシリカを合成することができる。焼成して得られるメソポアに機能分子を混合していた従来法では機能団の 100% の充填は保証されない。本方法論は、低次元機能材料の開拓に有効な方法論として、広く利用されるようになってきている。たとえば、ジアセチレン、ピロール、チオフェンを内包したメソポーラスシリカの合成を行い、それらをメソポア内で後重合させ、導電性ポリマーとした。特に本プロジェクトでは、トリフェニレンやヘキサベンゾコロネンなどのディスク状界面活性剤からなるミセルを鋳型としてシリカ

を合成することにより、ナノポア内にてパイ電子系ディスクが規則正しくスタックした新規なナノハイブリッドを開拓した。これらの展開に加えて、ペプチド鎖を有し、ヘッドグループ近傍に縮合可能なアルコキシシリル基を有する界面活性剤を鋳型として用い、ペプチドユニットが共有結合でシリカの壁に結合し、ナノチャネルを満たしたメソ構造複合体を得ることに成功している。ペプチドユニットとエステル結合でつながった長鎖アルキル基を酸性条件で切断すると、内壁がペプチドで完全にコーティングされたメソポーラスシリカを合成することが可能である。これらはトカゲ型界面活性剤と名付けられている。最近、ペプチドを高密度に内包したこのシリカが触媒作用を有することを確認している。この研究過程で、 BF_4^- がシラノールの縮合を著しく促進し、焼成しなくても十分に強靱なメソポーラスシリカを与えることを見いだした。

偶然に見つけた Bucky Gel, Bucky Plastic および分子設計したグラファイトナノチューブは、本プロジェクトのハイライトと呼ぶに相応しい成果であり、機能材料としての展開研究にも大いに関心が持たれる。また、パイ電子系ディスクが規則正しくスタックしたメソポーラスシリカ、内壁がペプチドで完全にコーティングされたメソポーラスシリカの合成と機能に関する研究も高く評価できる。

以上