

研究シーズ探索プログラム 研究課題別評価書

1. 研究課題名

メカニカルエネルギーの段階的変換によるトップダウン物質合成

2. 研究代表者

津田 明彦 (神戸大学大学院理学研究科化学専攻・准教授)

3. 研究シーズ探索成果の概要

本研究課題では、従来よりも短い波長の超音波による機械的な物理エネルギーで、マイクロスケールあるいはナノスケール物質の一時的構造変化を引き起こし、その変化の振動のさらなる分子レベルへの伝播を利用して、機械エネルギーの段階的変換によるトップダウン物質合成に挑戦した。より波長の短い超音波を用い、機械的なエネルギーを分子あるいは分子集合体に直接伝播させることにより、それらの活性化を期待し、様々な化学反応を調査した。現在のところ、目論見通りの結果は得られていないが、音による分子創成と機能制御に関する重要な知見を得ることに成功し、将来的に推進すべき研究シーズであることを確認できた。

4. 研究シーズ探索のねらい

本研究課題では、従来よりも短い波長の超音波による機械的な物理エネルギーで、(1)マイクロスケールあるいはナノスケール物質の一時的構造変化を引き起こし、(2)その変化の振動のさらなる分子レベルへの伝播を利用して、機械エネルギーの段階的変換によるトップダウン物質合成に挑戦した。超音波によって生じるキャビテーションを利用するのではなく、超音波の機械的なエネルギーを分子あるいは分子集合体に直接伝播させることにより、これまでにない全く新しい概念に基づくエネルギー利用、および化学的なコントロールに替わる物質変換の機械的コントロールを可能にし、次世代の物質合成におけるエネルギー利用の新指針を示すことを目的とした。

5. 研究シーズ探索の方法と成果

5.1 方法

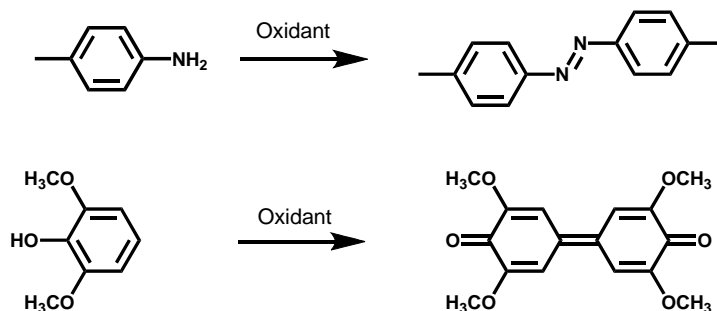
最近では、キャビテーションの起こらない短い周波数の超音波をつくり出せるようになっており、~150 nm (GHz)の波長を生み出すことが可能になっている。このような超音波によって、その波長に相当するようなナノサイズの分子もしくは分子集合体が共鳴できるのではないだろうか？本究課題では、化学的な視点からそのようなナノマテリアルの未知の物性開拓に挑んだ。例えば、棒状や球状ミセルが超音波の照射によって収縮/膨張(共鳴)を引き起こし、その空間がミセル官能基の摩擦などによって活性化されることがあれば、それを様々な有機反応の触媒空間として利用できると考えられる。疎水空間に反応基質を取り込む効果(従来の効果)に加えて、反応の活性化効果が得られれば、合成化学におけるユニバーサルな新技術として発展を遂げることは間違いなく、科学および社会的に大きなインパクトを与えることが予想される。メカニカルなエネルギーを分子レベルに直接伝達することは困難と考えられるが、我々は、ナノマテリアルの媒介によってそれが可能になるであろうと考えた(橋渡し効果)。ミセルのサイズや反応場としての内部官能基(親油性部位)を様々なデザインし、短波長(MHz-GHz)の超音波との相互作用を期待して本課題の展開を企てた。

5.2 成果

[10 MHz 超音波を用いた有機反応]

Scheme 1 に示す酸化的カップリング反応を水中、アニオン性の界面活性剤としてよく知られて

いる Sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT)の存在下、10 MHz 超音波の照射下および非照射下において実施した。酸化剤として 2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone、*p*-benzoquinone、あるいはポリオキソメタレートなどを用いて反応を実施したところ、それぞれの反応基質が AOT ミセルの内部に取り込まれ反応が進行することを見出したが、10 MHz 超音波の ON/OFF で、目立った生成物の違いおよび反応速度の変化などは現在のところまだ確認することはできていない。



Scheme 1

[可聴音を用いたナノファイバーの状態制御]

「人や動物は音を聴き、感じ取ることができる。しかし、分子はどうだろうか？」
音の伝播は、マクロな物理現象であり、分子スケールの現象とは大きな隔りがある。したがって、このような疑問を持つことは科学的にナンセンスと思われるかもしれない。しかし、我々はこのような身近な謎の解明に、化学的なアプローチで科学的な一歩を踏み出した。

人を含めて多くの動物は、聴覚を通じて音を知覚する。動物は、音を聴くのに主として耳を使い、聴覚器官の聴覚細胞が音によって刺激されることにより音を感知する。また会話だけでなく、音は空間構造や他の動物や物の存在などの周囲の状況を把握するためにも用いられる。音は、鼓膜や蝸牛を経由して、神経伝達物質シグナルに変換され、神経細胞の発火を引き起こす。このように動物は、巨視的な物質振動としての音を、それとは異なった物質情報に変換して、感知している。一方、少々非科学的な感じを受けるが、ワイン、焼酎、味噌、醤油などの醸造過程において、容器に直接トランスデューサなどを接触させて音波(可聴音)を照射すると、それらの味が変わることが経験的に知られており、実際に工業的にも利用されている。ここでは、音波照射によって水分子が形成するクラスターが小さくなることにより、上記食品の熟成過程に変化が生じ、味が変わると考えられている。音は、物質や生命と様々な関わりを持っているが、その寄与はまだまだ不明瞭であり、科学的に非常に興味深い現象である。そのような背景において、我々の研究グループでは、自分達の手でデザインした超分子ナノファイバーが、音を感じて整列するというユニークな現象を発見した(図 1, *Nature Chemistry*, 2010, 2, 977–983 に掲載。9/2 日本経済新聞で紹介)。

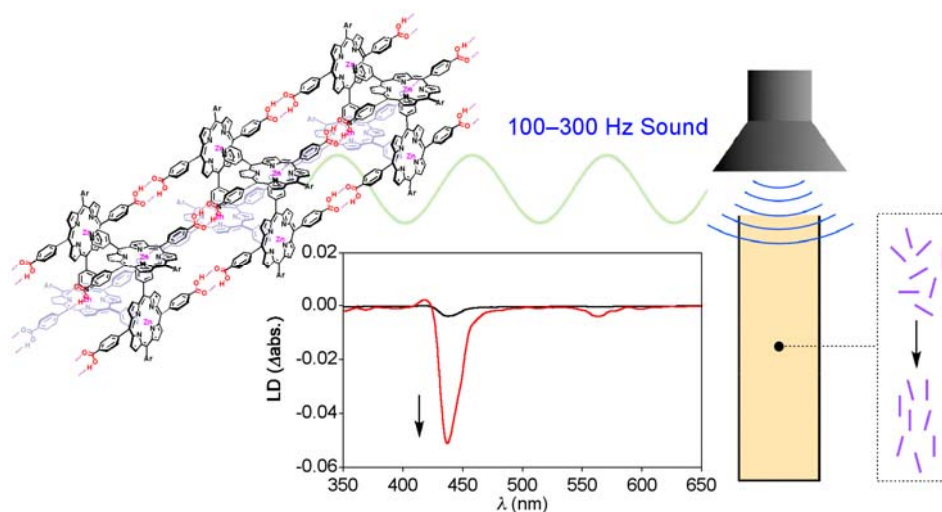


図 1. 可聴音の照射により整列する超分子ナノファイバーの模式図と、誘起する LD スペクトル

我々の研究グループでは、有機合成化学的なアプローチによって、小さな分子の自発的集合化を利用することによるナノサイズの分子集合体の開発に取り組んできた。その過程において、我々が新しくデザイン・合成した超分子ナノファイバーのサンプル溶液に人の声と同程度の周波数の可聴音を、スピーカーから照射すると、ナノファイバーが音の進行方向に沿って整列するという極めてユニークな現象を発見した。ナノファイバーは、空気から溶液に伝播した非常に微弱な音波振動を感じ取り、流体力学的な相互作用によって音波の進行方向に配向することがわかった。このような現象は、分子の自己集合化によって形成されるナノファイバーにのみ見られる現象と考えられ、市販されているポリマー（鎖状）などでは、現在のところ確認できていない。本現象は、可聴音による溶液振動とナノマテリアルの直接的な相互作用を分光学的に確認できた例として極めて大きな意義を持っている。タンパク質や DNA など生体関連物質のほとんどはナノスケールの構造を持つことから、本研究で得られた知見は、それらが音と何らかの関わりを持つであろうことを示唆している。今後は、音と生命の関わりも視野に入れ、本研究のさらなる深化と発展を目指したい。

6. 自己評価

本研究課題で提案した、より短い波長の超音波を用いた物質合成はまだ実現できていないが、当初の課題で設定した以上の新発見が得られた。音はその周波数によって、物質に及ぼす影響が大きく変化する。その特徴を物理的および化学的両アプローチから理解し、利用することによって、新たな現象を見出すことができた。我々は、音の機械的なエネルギーを分子あるいは分子集合体に伝播させることにより、これまでにない全く新しい概念に基づくエネルギー利用、および化学的なコントロールに替わる物質変換の機械的コントロールを可能にし、次世代の物質合成におけるエネルギー利用の新指針を示すことに成功した。

7. PO の見解

ギガヘルツ帯の超音波を化学反応中に印可して、反応を制御しようとするものである。残念ながらハイパワーのギガヘルツ発生装置を調達することができなかったため、当初の計画はできなかったが、5~6桁も小さい振動数での超音波で特異な高分子系に対して、特異な構造成長が進行することが確認された。これは大変面白い発見であり、慎重にその展開を予想した追加実験が必要である。

8. 研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

Akihiko Tsuda,* Yuka Nagamine, Reiko Watanabe, Yoshiki Nagatani, Noriyuki Ishii and Takuzo Aida
Spectroscopic Visualization of Sound-Induced Liquid Vibrations Using a Supramolecular Nanofibre
Nature Chem. 2, 977–983 (2010).

(2) 特許出願

なし

研究期間累積件数: 0 件

発 明 者:
発明の名称:
出 願 人:
出 願 日:

(3) 口頭発表

①学会
国内 0 件, 海外 0 件

②その他
国内 0 件, 海外 0 件

(4) その他の成果(受賞、著書、招待講演、特記事項等)

【招待講演】(国内 1 件)

・A, Tsuda (Kobe University)
Indo-Japan Joint Workshop on “New Frontiers of Molecular Spectroscopy; from Gas Phase to Proteins” (HOTEL KITANO PLAZA ROKKOSO)
Spectroscopic Visualization of Sound-Induced Liquid Vibrations using a Supramolecular Nanofiber
(2010.9.27)