

令和元年6月6日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H06036

研究課題名(和文) 刺激に応答する単結晶DNA多孔体の開発と動的機能開拓

研究課題名(英文) Development of stimuli-responsive porous DNA crystals

研究代表者

佐藤 弘志 (SATO, Hiroshi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・講師

研究者番号：20598586

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,000,000円

研究成果の概要(和文)：物質の「結晶化」は、無機、有機、無機-有機複合、生体材料問わず、様々な研究分野において普遍的に重要なテクノロジーであると共に長年研究者を悩ませてきた課題である。広く受け入れられている結晶化過程は、「核形成 結晶成長」というステップを含んでいる。本研究課題を進める中で、「トポロジカル欠陥(らせん転位)」が核形成・結晶成長の鍵を握る現象に偶然遭遇した。当初計画していた「動的多孔体」とはまったく異なるものの、結晶材料に共通する新現象の発見であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の独創性・新規性は以下の通り。(1)「結晶中の位置特異的ならせん転位(トポロジカル欠陥)をきっかけとする複合結晶成長」はこれまでまったく知られていない現象であり、本研究での発見である。(2)複合結晶成長は複雑な工程を必要とせず、自発的な成長機構に基づいている。(3)構造的な特異性だけでなく、物性についても萌芽的な発見を既に見出している。様々な分野で普遍的に重要である「結晶化」の理解に多大な貢献をもたらすことは言うまでも無い。

研究成果の概要(英文)："Crystallization" of a substance is a universally important technology in various research fields, regardless of whether it is inorganic, organic, inorganic-organic complex, or biomaterial, and it is a problem that has plagued researchers for many years. A widely accepted crystallization process involves the steps of "nucleation crystal growth". While advancing this research subject, I accidentally encountered a phenomenon in which "topological defects (screw dislocations)" hold the key to nucleation and crystal growth. Although it was completely different from the "dynamic porous material" originally planned, it was the discovery of a new phenomenon common to crystalline materials.

研究分野：錯体化学

キーワード：結晶 配位高分子 らせん転位

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

物質の「結晶化」は、無機、有機、無機-有機複合、生体材料問わず、様々な研究分野において普遍的に重要なテクノロジーであると共に長年研究者を悩ませてきた課題である。広く受け入れられている結晶化過程は、「核形成→結晶成長」というステップを含んでいる。一方、申請者はこれまで、「結晶性多孔体」の研究を行い、様々な結晶性材料（金属-有機構造体（MOF））の合成に挑戦、成功してきた。中でも、刺激に応じて構造を柔軟に変化させることで特異な機能を発現する多孔体開発においては、機能発現の基本原則を結晶構造解析によって明らかにしてきた。これら従来研究においては、「熱力学的に安定な結晶間の構造変化による特異機能開拓」を行い、「欠陥はできる限り少なく、単一相かつ結晶性に優れた材料合成」が第一目標であった。実際には、材料合成における「結晶化」そのものの複雑さ、制御の難しさにしばしば直面し、「結晶化」の本質に迫るような研究に挑戦したいという思いが年々強くなった。そんな中、「トポロジカル欠陥（らせん転位）」が核形成・結晶成長の鍵を握る現象に偶然遭遇した。当初計画していた「動的多孔体」とはまったく異なるものの、結晶材料に共通する新現象の発見であった。

2. 研究の目的

「トポロジカル欠陥（らせん転位）」が核形成・結晶成長の鍵を握る現象に偶然遭遇した。それら現象の理解と深化、さらには機能開拓を目指した。

3. 研究の方法

- (1) 3次元構造体から位置選択的な化学エッチングを用いることによるトップダウン的単層ナノシート合成を目指し、合成反応を検討した。具体的には、 ${}^2\text{HPor}$ 、 Zn^{2+} 、 AzoPy の反応溶液を加熱することで3次元構造体形成を試みた。
- (2) 得られた結晶材料の構造については、X線回折測定を始めとする構造解析により明らかにした。
- (3) 結晶化過程の観察には、顕微鏡観察による動画撮影を行い、得られた動画をもとに結晶化の速度論解析を行った。
- (4) 結晶表面のモルフォロジー観察には、原子間力顕微鏡（AFM）を用いた。

4. 研究成果

(1) 異様な形状を有するコアシェル結晶複合体（図1：従来報告されたいかなる結晶複合体とも異なる幾何学構造）を得た。反応溶液にはシェル結晶（ピンク色）、コア結晶（濃赤色）の形成に必要な要素（図2： ${}^2\text{HPor}$ 、 Zn^{2+} 、 AzoPy ）は初めからすべて含まれているが、反応初期段階で速度論的に得られてくるシェル結晶には、 AzoPy は含まれておらず、その後成長してくる熱力学的に安定なコア結晶には AzoPy を含むすべての要素が用いられている（図2）。さらに結晶化の様子を動画撮影により記録したところ、図3に示したように、コア結晶の成長は常にシェル結晶の中心部分から開始し、シェル結晶を消費する形でコア結晶の成長が進み、最終的にはコア結晶のみが得られるという興味深い結晶成長過程が明らかとなった。この結晶化の興味深い点は、「結晶化に必要な要素をいったんそろえて結晶化をスタートさせると自発的に結晶形態の変化が起こる」点である。「なぜいつも中央からコア結晶が成長するのか？」「中央に何があるのか？」という素朴な疑問が生まれた。

(2) 上述の問いに答えるため、コア結晶が成長する前のシェル結晶中央部についてAFM測定を行った。多数のシェル結晶についてAFM測定を実施したところ、以下のような興味深い点が明らかになった（図4）。(1) シェル結晶の中心部にトポロジカル欠陥の一種である「らせん転位」が存在している、(2) シェル中心部のらせん転位をきっかけとしたらせん成長が結晶周辺部まで切れ目なく繋がっている、(3) それぞれのシェル結晶においては右巻き、左巻きいずれか一方の

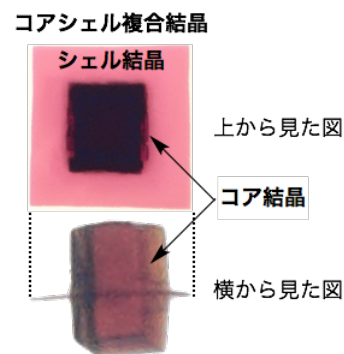


図1. コアシェル結晶複合体

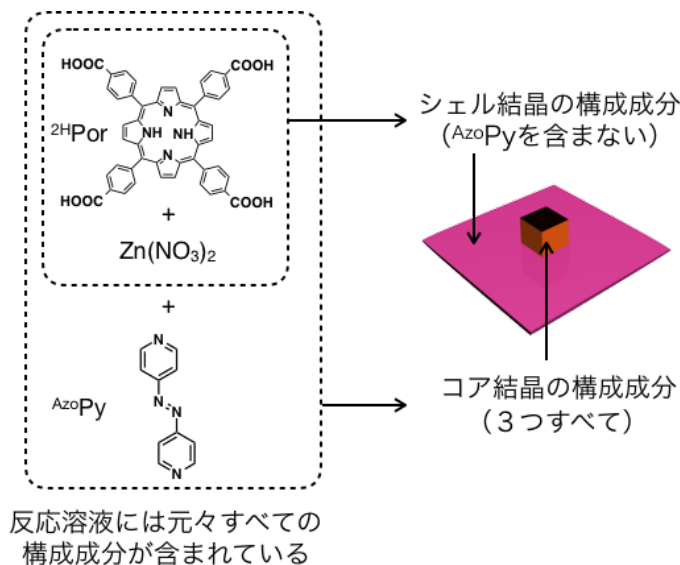


図2. コアシェル結晶の構成成分

らせん転位をきっかけとする自発的に段階的な速度論的・熱力学的結晶成長が進行することでコアシェル結晶が形成され、最終的には熱力学的結晶であるコア結晶が得られる。

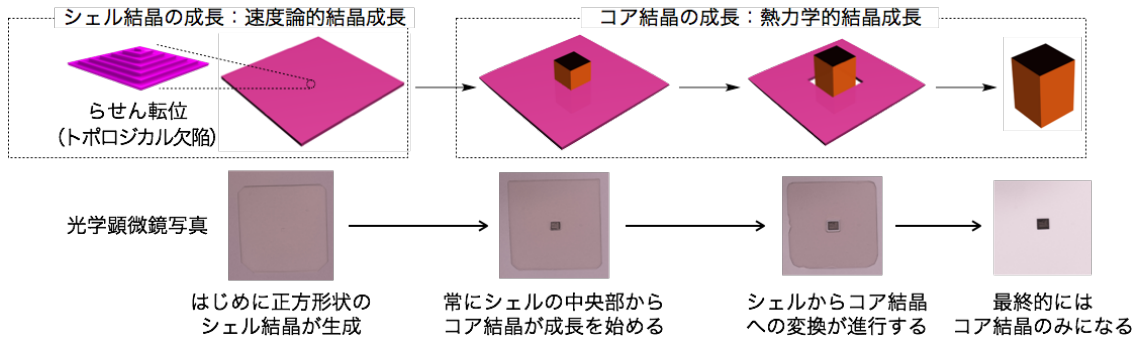


図3. 速度論的過程と熱力学的過程が自発的に切り替わるコアシェル結晶の結晶化過程

らせん成長が確認された。これは一つのシェル結晶を取り出した場合、一種の「chiral symmetry breaking」が起こっていることを示す興味深い知見である。さらに、コアシェル化した状態の結晶複合体に関して AFM 測定を行ったところ、らせん転位からコア結晶が成長していることが確認された。これは、結晶におけるらせん転位が異種結晶の核となり、結晶成長が進行することを実験的に明確に示した世界で初めての例である。また、稀に2つ以上のらせん転位が確認できるシェル結晶が存在したが、これらはいずれの場合も得られるコア結晶は多結晶となることがわかった。

- (1) シェル結晶中心部にトポロジカル欠陥の一種であるらせん転位の存在が確認された。
- (2) ただ一つのらせん転位をきっかけとしたらせん成長がシェル結晶の中心部から周辺部まで一筆書き様に確認された。
- (3) それぞれのシェル結晶では右巻き、左巻きいずれかのらせん成長が確認された。

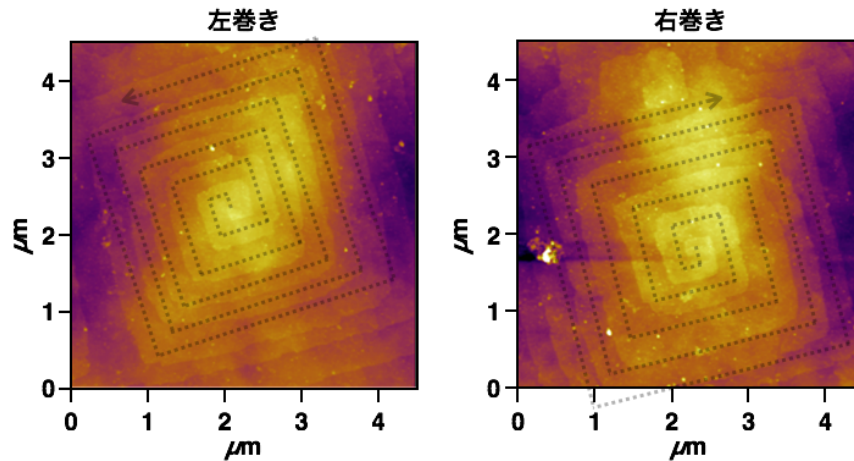


図4. シェル結晶中心部の AFM 画像

(3) コアシェル結晶について光学特性を調べたところ、複合化した状態では、シェル部分からは構成成分であるポルフィリン由来の蛍光が観測されたものの、コア部分からの蛍光発光は極めて弱かった (図5)。弱い機械的摂動により複合化を解消した結晶については、元々シェル部分であった結晶からの蛍光強度は弱まった一方、コア部分は蛍光強度が顕著に増加するという興味深い結果を得た (図6)。このような現象が発現する機構については未解明であるものの、AFM

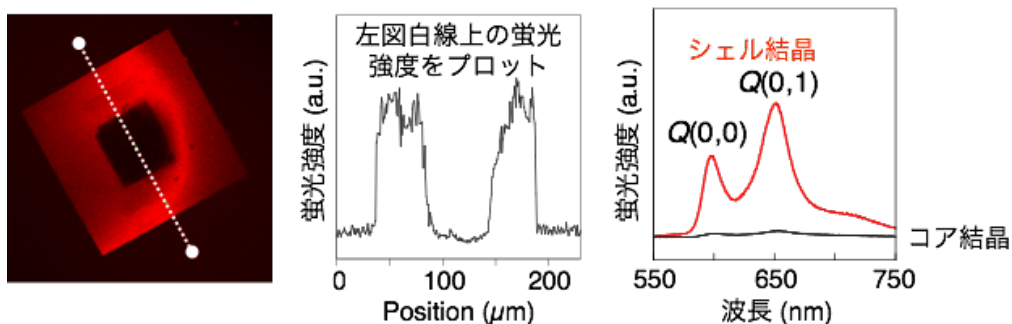


図5. コアシェル結晶の蛍光挙動

測定では、コアシェル結晶においてコアとシェル結晶が接する部分において構造的な歪みの存在が示唆されている。結晶全体にわたる現象のため、単なるエネルギー移動機構では説明できず、特異な結晶構造に由来した結晶界面での構造的なフラストレーションが開放されることによるものと考えている。コア結晶の結晶構造解析の結果から、隙間の多いフレームワークが入れ子状になった構造が存在することが明らかとなった。そのような「知恵の輪」状の構造においては、比較的容易に色素(ポルフィリン)間の相対位置を変化させることが可能であり、無理矢理シェル結晶の内側に閉じ込められた状態から開放されることで、蛍光強度変化を示した可能性がある。

(4) らせん転位が観測されたシェル結晶について、円偏光発光スペクトル測定を行ったところ、らせん成長の向きに応じて逆向きの発光シグナルが観測された。

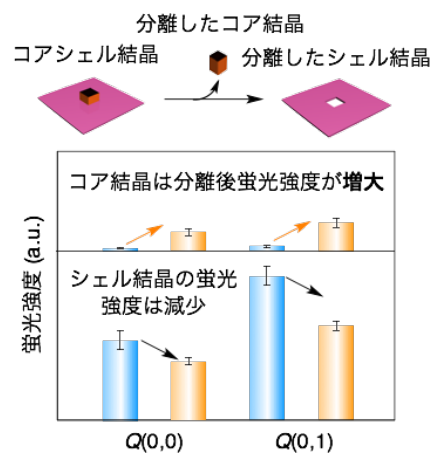


図7. コアシェル結晶の分離
前後の蛍光挙動

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Stepwise Expansion of Layered Metal–Organic Frameworks for Nonstochastic Exfoliation into Porous Nanosheets
V. K.-M. Au, K. Nakayashiki, H. Huang, S. Sugimoto, H. Sato*, T. Aida*
J. Am. Chem. Soc., 2019, *141*, 53–57.
- ② Crystalline Nanochannels with Pendant Azobenzene Groups: Steric or Polar Effects on Gas Adsorption and Diffusion?
H. Huang, H. Sato*, T. Aida*
J. Am. Chem. Soc., 2017, *139*, 8784–8787.
- ③ Flexible Interlocked Porous Frameworks Allow Quantitative Photoisomerization in a Crystalline Solid
Y. Zheng, H. Sato*, P. Wu, H. J. Jeon, R. Matsuda, S. Kitagawa*
Nature Commun., 2017, *8*, 100.

[その他]

ホームページ等

http://macro.chem.t.u-tokyo.ac.jp/group_leaders_jp/hiroshi-sato-jp.html

6. 研究組織

(1) 研究協力者

研究協力者氏名 : Hubiao Huang

ローマ字氏名 : Hubiao Huang

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。