

令和 4 年 2 月 21 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13972

研究課題名(和文)自己集合型自立有機ナノシートの創製

研究課題名(英文)Self-assembled free-standing organic nanosheets

研究代表者

原野 幸治 (Harano, Koji)

東京大学・総括プロジェクト機構・特任准教授

研究者番号：70451515

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：アルキル側鎖を有するフラーレン五重付加体のカリウム塩R5C60Kについて、有機溶媒に溶解したのち水を徐々に添加することで、最大で2マイクロメートルの直径を有する球体を形成することを発見した。この球体はろ過に引き続く乾燥の後も形状を維持し、さらに内部の水を失わずに保持することが明らかとなった。本成果から五重付加型フラーレンから形成する自己集合体が構造的な剛直性を有することが支持された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子や分子集合体の三次元イメージング手法は、物質の構造を決めるという分析化学の根幹を成す技術である。今回の我々の成果は、装置開発に頼らず、試料を作製する技術を独自開発した分子集合体材料によって強化し、より汎用の高い装置を使って実施可能にしたという点で重要である。今後本材料を用いた電子顕微鏡による三次元イメージングを元に様々な新規材料や生体分子の構造が明らかになるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：We found that a potassium salt of fullerene pentaadduct having alkyl side chain (R5C60K) forms a sphere having a spherical shape with a maximum diameter of 2 micrometers by dissolving it in organic solvent and gradually adding water. It was revealed that this sphere retains its shape even after drying subsequent to filtration and retains the internal water without loss. From this result, it was supported that the self-assembly formed from the pentasubstituted fullerenes has structural rigidity.

研究分野：自己組織化科学

キーワード：分子膜 電子顕微鏡 両親媒性分子 自己集合

1. 研究開始当初の背景

単原子ないし単分子厚という究極の薄さをもった二次元物質「ナノシート」は、次元制御された高速キャリア移動や熱伝導など、特異な物理現象、物性で注目を集め、グラフェンを中心にその応用開発が実用化レベルに達している(H26 JST 戦略目標)。さらにナノシートの中でも、グラフェンや硫化モリブデン、二次元ポリマーは支持基板がなくとも自立可能な安定性をもつ「自立膜」であり、シートを介した物質分離や被覆材としての表面改質など膜材料としても利用価値を持つ。ただしナノシートが自立性を持つためには十分な剛直性が必要である。これまでの自立ナノシートはグラフェンに代表されるように、層状化合物の剥離による作製が基本であるため、化学デザイン性に欠ける。もし有機小分子の自己集合によってナノシートが作製できるならば、混ぜるだけでくれる簡便さに加え、構成要素となる有機分子の設計性を存分に活かした合目的な機能設計が可能になる。しかし、通常の分子間相互作用ではマクロスケールでの自立性を維持できない。脂質分子膜が典型例で、乾燥した途端に柔らかい膜構造はひしゃげ、壊れてしまう。

2. 研究の目的

本研究では、界面での低分子自己組織化と新規 共役分子を材料とした有機合成技術を駆使し、「自立可能な剛直性を有する自己集合型有機ナノシート」というこれまでにない二次元材料の創製を行う。共役分子の強い凝集作用により「自立有機ナノシート」を作成、単離することを目指す。自己集合に基づく材料であるため構成要素となる小分子の設計に柔軟性があり、合成化学に基づくナノシートの機能設計が可能となる。異方性キャリア伝導や、自立性を活かした選択的物質透過材料など新規ナノ材料としての展開を目指す。

3. 研究の方法

自己集合によるマクロスケール自立ナノシート自体が全く前例のない材料であり、初年度はこの新規材料の作成検討に費やす。シート構造の同定には種々の顕微手法を駆使すると同時に、これまで申請者が蓄積した共役化合物のライブラリを活かし、分子構造とシート構造との相関から分子レベル構造を解明、制御していく。自立ナノシートの合成法が確立したのち、ナノシートの応用展開を探る上で重要になる幾つかの基本的性質を探索する。具体的には物性としての機械的強度、さらに応用を目指した選択的物質除去、キャリア輸送能を評価する。

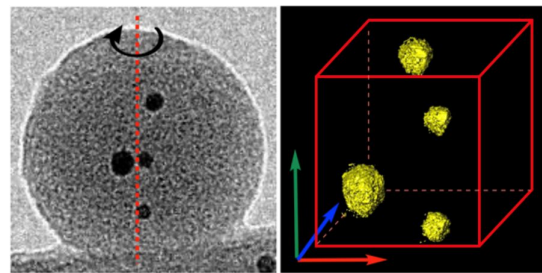
4. 研究成果

(1) マイクロメートル径を有するフラーレン自己集合球体の形成

アルキル側鎖を有するフラーレン五重付加体のカリウム塩 $R_5C_{60}K$ について、有機溶媒に溶解したのち水を徐々に添加することで、最大で2マイクロメートルの直径を有する球体を形成することを発見した。このベシクルはる過に引き続く乾燥の後も形状を維持し、さらに内部の水を失わずに保持することが明らかとなった。本成果から五重付加型フラーレンから形成する自己集合体が構造的な剛直性を有することが支持された。

(2) フラーレンのナノ・マイクロ球体を用いた電子線トモグラフィー

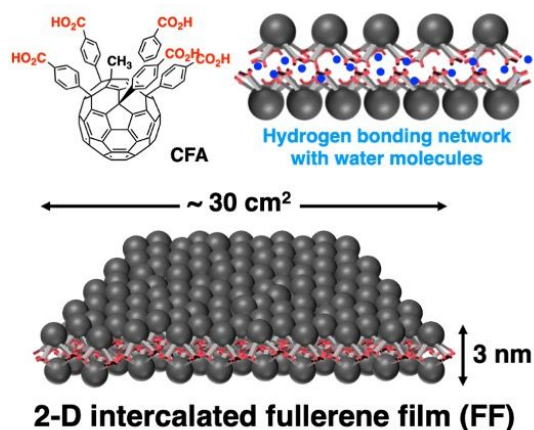
我々は有機フラーレンのカリウム塩の溶液を水または緩衝液中に注入し徐々にプロトン化することによりフラーレン分子が自己集合し、ナノからマイクロメートルの直径を有する非晶質球状粒子が形成することを見いだした。さらに、無機ナノ粒子、タンパク質、およびバクテリオファージの溶液に対してフラーレンを注入して球状粒子を形成させることで、これらの材料を球状粒子内に包埋させることに成功した。このフラーレン球状粒子が幅広い温度領域で安定であること、さらに電子線照射に対して極めて高い耐性があることを利用し、観察対象試料を包埋した粒子をTEMグリッドの孔の周縁部に吊り下げることで、支持膜の背景ノイズの影響を受けずに傾斜像を取得することができ、電子線トモグラフィーによる三次元構造解析に応用できることを示した。



(3) 両親媒性フラーレンを用いた均一かつ大面積の水素結合性超分子薄膜の創製とプロトン伝導体としての応用

グラフェン、MXene をはじめとする二次元材料はその特異的な物性や機能性から多くの注目を集めている。中でも、二次元材料の層間にイオンや分子が挿入(インターカレート)された層状物質はバッテリーや電池への応用の観点から近年活発に研究が行われている。しかし、インターカレート構造を有する二次元物質の作製における精密な構造・膜厚(層数)制御や実用的な均一性、サイズお

よび強度の実現という点において未だ課題が多い。本研究では、ボトムアップ法による簡便かつ精密なインターカレート構造の作製法を確立することを目的とし、多点の水素結合性部位を有する低分子の自己集合により、高い強度と柔軟性を併せ持つ二次元インターカレート構造を構成単位とする膜厚制御可能な超薄膜の作製を目指した。その結果、我々は、5つの置換基を持ち擬五回対称性を有する円錐型[60]フラーレン分子がその対称性に由来して安定な非晶質相を提示することに基づき、カルボキシル基を水素結合部位として5つ有する円錐型フラーレン両親媒性分子(CFA)を気液界面で集積化することにより、劈開面を持たず柔軟性を有する非晶質分子膜(フラーレンフィルム:FF)を作製することに成功した。単層のFFは3.0 nmの膜厚と最大30 cm²の面積で高い均一性を有する薄膜として得られ、基板状に逐次のおよびone-potでの積層も可能であり、さらにはグリッド状基板の上に自立膜として転写することも可能である。各種分析手法により、単層のFFは逆二分子膜構造、すなわち、上下面に疎水性のフラーレン層、内部に水分子を含む水素結合ネットワーク構造を有し、フラーレン層間に水分子が挿入された二次元インターカレート構造であることが明らかとなった。さらに、FF内のカルボン酸および水分子が形成する二次元水素結合ネットワークを介した高いプロトン伝導性も見いだされた。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

De Novo Synthesis of Free-Standing Flexible 2-D Intercalated Nanofilm Uniform over Tens of cm², P. Ravat, H. Uchida, R. Sekine, K. Kamei, A. Yamamoto, O. Kononov, M. Tanaka, * T. Yamada, * K. Harano, * E. Nakamura, * *Adv. Mater.* Early View, DOI:10.1002/adma.202106465.

Nano- and Microspheres Containing

Inorganic and Biological Nanoparticles: Self-Assembly and Electron Tomographic Analysis, R. Sekine, P. Ravat, H. Yanagisawa, C. Liu, M. Kikkawa, K. Harano, * E. Nakamura, * *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 2822-2828 (2021).

〔学会発表〕(計4件)

原野幸治, Prince Ravat, 内田光, 関根良輔, 亀井恒, 山本暁久, Oleg Kononov, 田中求, 山田鉄兵, 中村栄一, インターカレート構造を有する自立性ナノメートル厚分子膜の合成と機能, 第29回有機結晶シンポジウム, 2021

内田光, Prince Ravat, 関根良輔, 亀井恒, 山本暁久, Oleg Kononov, 田中求, 山田鉄兵, 原野幸治, 中村栄一, 水素結合性二次元超分子ポリマーによる極薄かつ柔軟な大面積プロトン伝導膜の創製, 第31回基礎有機化学討論会, 2021

Sai Prakash Maddala, Koji Harano, Eiichi Nakamura, Isolation and Characterization of Micrometer-Sized Water Droplets Coated with Self-Assembled Fullerene Films, 日本化学会第97春季年会, 2017

Sai Prakash Maddala, Tatsuya Homma, Ricardo M. Gorgoll, Koji Harano, Wasim Abuillan, Alexandra Burk, Motomu Tanaka, Eiichi Nakamura, Nanoscale Water Confined in Fullerene Bilayer Vesicles, 第51回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2016

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

1. 多分子膜, 多分子膜の製造方法及び積層体

E. Nakamura, K. Harano, P. Ravat, R. Sekine, H. Uchida, K. Kamei

特願 2021-105814 2021年6月25日出願

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/common/NakamuraLab.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

原野 幸治 (HARANO, Koji)

東京大学・総括プロジェクト機構・特任准
教授
研究者番号：70451515