

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：12601

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2010～2014

課題番号：22107003

研究課題名（和文）融合マテリアル形成および機能発現のための制御分子の設計と合成

研究課題名（英文）Design and Synthesis of Control Molecules for Creative Development and Exploration of Functions of Fusion Materials

研究代表者

加藤 隆史（KATO, Takashi）

東京大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：70214377

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 107,400,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究はバイオミネラルの形成機構に見られる「分子制御」に倣い、融合マテリアル創製のための基礎技術の確立および機能開拓を進めた。多様な精密機能を示す合成有機化合物群と豊富に存在する無機元素群を高度に融合することにより、自然調和型構造材料・動的融合機能材料などの融合マテリアルを創製した。そのための機能性高分子・機能性制御分子の設計および精密合成を行ない、分子配列技術・超分子化技術・分子間相互作用制御技術を駆使した。特に、具体的には制御分子として光機能性高分子・機能性ペプチド・液晶・高分子ナノファイバー・超分子ポリマーなどを設計・合成し、それらによる新しい自然調和型融合マテリアルを創製した。

研究成果の概要（英文）：This study focused on the development of fusion materials based on functional organic molecules and inorganic substances abundant in nature through molecular control, which is inspired by the formation process of biominerals. Environmentally friendly materials and dynamic functional materials were produced through the process of efficient use of energy and resources. We have used several technologies such as molecular alignment, supramolecular chemistry, and use of molecular interactions. We also design and synthesize molecules that control the processes. In particular, photo-functional polymers, functional peptides, liquid crystals, polymer nanofibers, and supramolecular polymers have been designed and synthesized. Based on these materials, environmentally friendly fusion materials have been developed.

研究分野：高分子材料化学

キーワード：融合マテリアル ハイブリッド材料 機能性高分子 自己組織化 バイオミネラリゼーション 液晶
ペプチド

1. 研究開始当初の背景

生物は歯や骨、貝殻真珠層などの優れた有機/無機ハイブリッド構造の材料(バイオミネラル)を温和な条件のもと、自己組織的に形成している。これらバイオミネラルは驚くほど精密な階層構造を有し、その精緻な構造に由来する高度な機能を発現している。次世代の高機能・環境低負荷材料を開発する上で、常温・常圧・省エネルギープロセスにより形成するバイオミネラルの構造とその形成機構は極めて魅力的である。このプロセスには主にタンパク・ペプチド・多糖などの生体高分子が関わっており、これらの高分子が構造形成を分子制御している。

これまでにバイオミネラルに関して、その生成過程や機能・構造について生化学者や結晶成長学者などが研究を進めてきた。しかし、有機化学、無機化学、生化学、結晶成長学の境界領域に位置する素材であるため未だ材料創製の大きな流れには繋がっていなかった。本研究では、バイオミネラルの形成機構に学び(1)高度な機能を発現する融合マテリアルを構築するための分子制御用の有機分子を開発(2)単純な構造材料としてのバイオミネラルの機能を凌駕する刺激応答機能や自己修復機能を持つ新しい融合マテリアル材料を構築する。このために融合マテリアル構築のための制御分子を分子設計・合成し、それを用いた無機結晶の配向制御・ハイブリッド化・機能発現を行うことを目的とした。

2. 研究の目的

本研究はバイオミネラルの形成プロセスにみられる「分子制御」による融合マテリアル創成のための基礎技術の確立および高機能化のための手法の開発を目的とする。

3. 研究の方法

高分子化学・有機化学を基盤に研究代表者の有する分子配列技術・超分子化技術・分子間相互作用制御技術を駆使して、精密に構造制御された自然調和型構造材料・動的融合機能材料などの融合マテリアルを創製する。特に、精密な構造構築のための階層構造を有する液晶性機能高分子テンプレートや、分子制御用機能性有機化合物の設計・精密合成・構造制御を行う。

4. 研究成果

(1) バイオミネラルイゼーションに倣う融合マテリアルの開発

ロブスターやカニなど甲殻類外骨格は、貝殻よりも有機物の割合が多く、しなやかで強靱・軽量の性質を持つ。これは、らせん構造に由来する力学特性だけでなく、キチンと炭酸カルシウム結晶との界面が機能性ペ

チドによって制御され、お互いが強固に結合しているためと考えられる。我々はザリガニ外骨格に含まれるこの機能性ペプチド(CAP-1)の構造と機能の関係について注目してきた。特にC末端の化学構造は、わずか一つの残基の違いによって、炭酸カルシウム薄膜結晶のモルホロジーに対して影響を及ぼしたため、本研究では、C末端の構造を様々に変化させ、炭酸カルシウム結晶成長の影響について詳細に調べた。C末端の酸性部位を繰り返し導入したrCAP-1-CT(図1上)を合成して、結晶成長を行ったところ、一軸に配向したトリポッド型の薄膜状炭酸カルシウムが得られた(図1下)。これらの薄膜は100nm程度のナノ結晶が方位をそろえて集合することにより形成していた。このような階層構造の形成にはマトリクスへの特異的な結合と、C末端の繰り返し構造による炭酸カルシウム特定面への吸着が重要である。これらの結果から、有機/無機複合材料のモルホロジーや配向制御のための制御分子を設計する上で重要な知見が得られた。

(2) 刺激応答性制御分子の設計と合成

融合マテリアルの機能化をめざし、機械的刺激や温度・光などの外部刺激に応答する有機分子の設計と合成を行ない、それらを用いて融合マテリアルの形成制御を行った(図2)。例えば、光架橋部位を導入したヒドロゲルを合成し、炭酸カルシウム薄膜のテンプレートに利用したところ、光の照射によって、フォトマスクの模様を反映した炭酸カルシウム薄膜が形成することを見出した。これは、露光部と非露光部では結晶の配向が変化していることを示しており、高分子テンプレートの架橋密度の差を反映していると考えられ

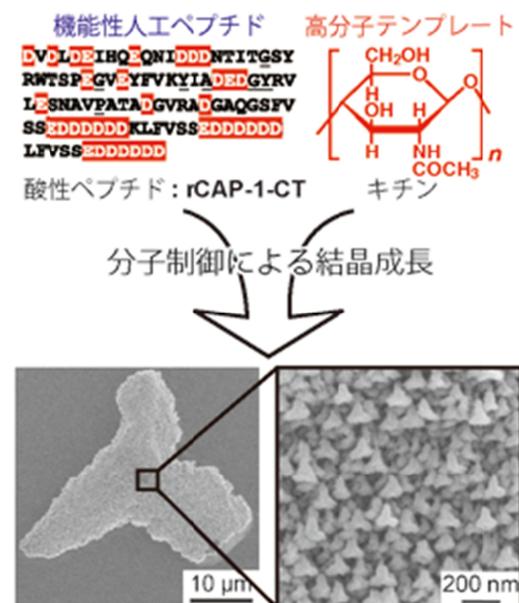


図1. ザリガニのバイオミネラルイゼーションにならう炭酸カルシウムの結晶成長制御

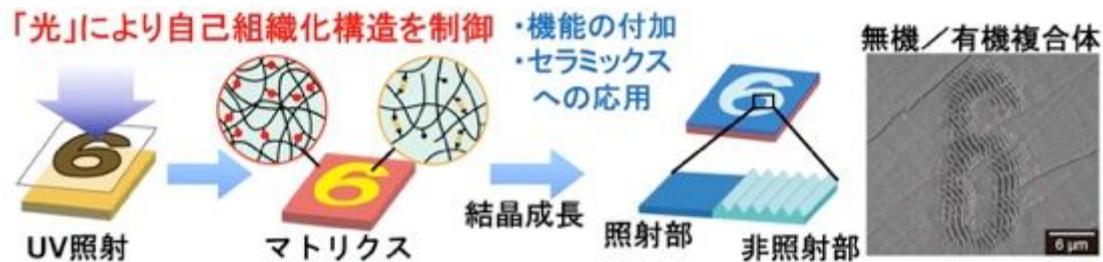


図2. 光応答性高分子テンプレートの作製と光パターンによる融合材料の自己組織化構造の制御

る。高分子の架橋密度の違いはイオンの浸透速度を変化させるため、結晶成長速度に影響を及ぼす。そのために形成する炭酸カルシウムの形状、配向がフォトマスクの模様へ反映した。このような規則性の高い自己組織化構造をマイクロメートルレベルで制御した例はこれまでにほとんど報告例がなく、材料作製の新しい手法としても興味深い。

一方、外部刺激に応答して発光色が変わる材料は、表示材料、センシング材料、情報記録素子、生体機能の可視化に用いられる蛍光プローブなど多様な応用が考えられる。特に、分子の集積構造を外部刺激により変換することで、材料全体の発光色を制御する研究が近年報告されている。我々はこれまでに発光性分子の両端にアミド部位を有するかさ高いデンドロンを導入することで、発光性液晶の外部刺激によるミセルキュービック-カラムナー液晶相転移に伴う発光特性のスイッチング(メカノクロミックルミネッセンス)を報告してきた。本研究では、単一の発光部位からなるにもかかわらず、刺激に応答して三色の発光色を示すメカノクロミックルミネッセンス液晶材料の開発に成功した(図3)。

また、融合材料のさらなる機能開拓のために、分子中央に 共役部位を有する材料を設計・合成した。マルチカラー発光を示すイオン性液晶材料の開発を目指し、分子内にピリジニウム塩(電子アクセプター)と電子ドナー部位を導入したトリポッド型分子を合成した。得られた化合物はカラムナーやミセルキュービック相を示す。凝集状態の発

光特性を調べたところ、化合物の分子内電荷移動によって、青色から赤色までの可視領域をカバーする発光色が得られた。これらの光機能分子に関する構造と機能の関係は融合材料の機能開拓につながると考えられる。

(3) 様々な無機結晶による融合材料の創製

バイオミネラルの形成機構に倣い、高分子のテンプレート効果を活かしたヒドロキシアパタイト(HAP)の結晶成長を行ったところ、キトサン内部に直径 20 μm 、厚さ約 1 μm の HAP 薄膜結晶が形成した。約 100 nm のロッド状結晶がマトリクス内部に形成して薄膜状複合体となっていた。X 線回折や透過型電子顕微鏡観察からロッド状の微結晶は c 軸に成長した HAP の単結晶であることが示唆された。本手法により得られる複合体は、有機高分子膜と HAP 結晶が緻密に複合しており、高強度材料や生体適合材料の開発につながる。

さらに、機能性マンガン化合物の前駆体となる水酸化マンガンやオキシ水酸化マンガンの形成の制御を試みた。温和な結晶成長によるマンガン化合物の作製と融合材料への応用を評価した。室温、常圧条件下、マンガン水溶液をアンモニア蒸気にさらし、徐々に pH を上昇させると、基板一面に幅 100 nm、厚み 10 nm、長さ数 100 nm の短冊状の単結晶 オキシ水酸化マンガンが得られた。また、少量の平板状の オキシ水酸化マンガンも同時に観察された。これまでに水熱合成によるマンガン化合物の形成制御は報告されているが、本研究のような環境低負荷な手法で多形を作り分けた例はほとんど無く、本手法を基に、応用可能なマンガン化合物による融合材料の開発が期待される。

(4) 結晶前駆体を用いる階層構造を持ったアラゴナイト薄膜の形成

炭酸カルシウムを主体とするバイオミネラルの形成初期段階においては、ナノメートルサイズの結晶前駆体が生体高分子によって安定化され、これが精緻な階層構造の形成に役立っている。このメカニズムに学び、我々は、これまでに合成高分子を用いて炭酸カルシウムの結晶前駆体を安定化することに成功してきた。本研究では、高分子安定化

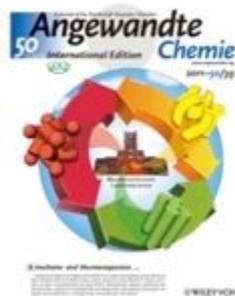


図3. 機械的・熱的刺激に応答して三色に発光する液晶性制御分子の開発

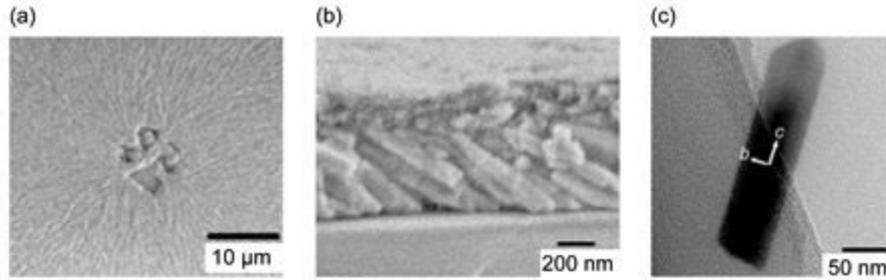


図 4. ポリビニルアルコールをテンプレート基板として得られる、ナノロッド状アラゴナイト薄膜結晶の階層構造 (a)表面形状, (b)断面像, (c)ナノロッド 1 本の TEM 像

結晶前駆体を分散させたコロイド溶液に有機高分子テンプレート基板を浸漬すると、自己組織的にアラゴナイトロッドが配列した薄膜状複合体が作製できることを見出した(図 4)。コロイド溶液にポリビニルアルコールの薄膜を浸漬すると、偏光顕微鏡観察下、十字の消光を示す薄膜が形成された(図 4a)。この薄膜の断面を観察すると、薄いカルサイト薄膜の下に *c* 軸方向に成長した棒状のアラゴナイトロッドが向きをそろえて配列していた(図 4b、c)。時間を変化させて観察したところ、2 日後に厚み 100 nm 程のカルサイト薄膜がマトリクス上に形成し、さらに浸漬し続けると、カルサイト薄膜の外周部分からポリビニルアルコールの薄膜内部に向かってアラゴナイトロッドが成長しはじめ、7 日後には約 1 μm の均一な厚みを持つアラゴナイト薄膜が形成した。このようなアラゴナイトロッド集合体は自然界にも見られる特徴的な構造であり、形成機構や力学特性に注目が集められている。本研究で用いた結晶成長手法は、緻密な構造を有する無機結晶複合体の薄膜形成に有用であると考えている。

(5) アモルファス炭酸カルシウム / 高分子透明融合材料の開発

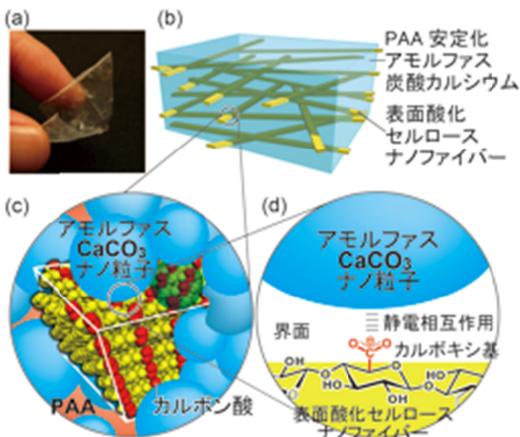


図 5. アモルファス炭酸カルシウム / 高分子透明融合材料の開発

甲殻類外骨格は、キチンとタンパクからなる有機テンプレートにより、柔軟かつ高靱性な力学特性を有している。本研究では、この構造にヒントを得て、多糖誘導体をテンプレートとする高強度高靱性の融合材料の開発に成功した(図 5)。直径 30 nm ほどのセルロースナノファイバーから形成されるバクテリアセルロースフィルムを用いた。薄膜状のバクテリアセルロースに対して TEMPO 触媒酸化処理を行い、ファイバー表面にカルボン酸を導入した(図 5b-d)。得られたフィルムを高分子安定化アモルファス炭酸カルシウム分散液に含浸させ、乾燥させると炭酸カルシウムを約 40% 含む透明な高強度フィルムが得られた。ファイバー表面のカルボン酸の存在により、セルロースファイバとアモルファス炭酸カルシウムとの相互作用が強くなり、透明性が上がった。引張り強度を測定したところ、強度は、同等の厚みを持つ甲殻類外骨格に比較して 2.5 倍以上であった。バイオミネラルに学ぶ手法を用いてこのような高靱性高強度を達成した融合材料はこれまでに報告例がほとんどなく、本結果には様々な応用展開が期待される。

(6) 高分子ブラシを用いる融合材料の開発

薄膜状融合材料のさらなる構造制御を目指し、温度に応答して相変化する高分子ブラシを用いる融合材料の開発を行った。*N*-イソプロピルアクリルアミドを基板から精密に重合した感温性高分子ブラシ基板(厚み約 500 nm)を作製した。この高分子ブラシをポリアクリル酸存在下、炭酸カルシウム結晶成長溶液に浸漬すると、薄膜状バテライトが成長した(図 6)。炭酸カルシウムの多形は主にテンプレートの化学構造に影響されるため、ポリ *N*-イソプロピルアクリルアミドの側鎖官能基の影響を受けてバテライト核が誘起されたと考えられる。さらに結晶成長温度の違いによって、結晶のモルホロジーや結晶配向が大きく変化した。20 °C で結晶成長を行うと、結晶 *c* 軸が基板に対して垂直に配向した薄膜が得られ(図 6a~c)、40

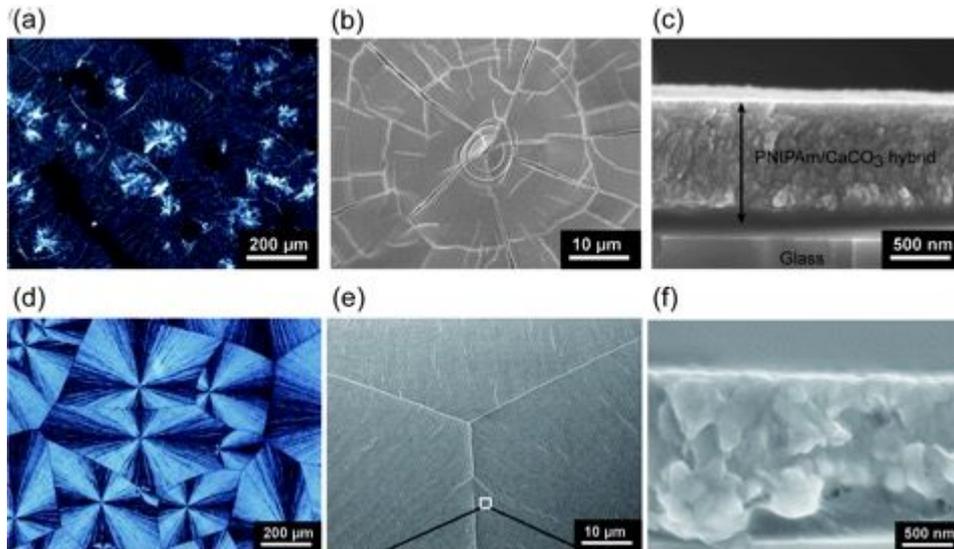


図 6 . 感温性高分子ブラシ上に形成するバテライト薄膜結晶: 結晶成長温度 (a~c)20 、および(d~f)40

では c 軸は放射状に配向する (図 6d~f)。温度によって結晶の配向が大きく変化するこの現象は、感温性高分子ブラシ表面の親水/疎水構造変化によると考えられる。高分子ブラシの表面が炭酸カルシウム薄膜のより安定な結晶面を誘起するため、このような明確な違いが生じたと考えられる。

(7) 有機制御液晶分子の開発とそれを用いる融合材料の開発

光機能性を有する制御分子の開発をめざし、ピリジニウムイオンをコアに有するイオン性液晶分子の合成を行った。溶液の極性に応答して強い発光を示す。これは、中央の共役部位にかさ高いナフチル基を導入したことにより、集合構造内で分子運動が抑制され、量子収率が向上していることがわかった。さらに機能性融合材料のためのイオン伝導性液晶を開発した。これらを電解質として無機電極と複合・融合化することにより、リチウムイオン電池の開発や、色素増感型太陽電池の開発に成功した。特に色素増感型太陽電池では液晶電解質との複合化により 100 以上での変換を達成した。

5 . 主な発表論文等

【雑誌論文】(計 29 件)

1. Junji Sakuda, †Eiji Hosono, Masafumi Yoshio, Takahiro Ichikawa, Takuro Matsumoto, Hiroyuki Ohno, Haoshen Zhou, and *Takashi Kato, "Liquid-Crystalline Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: Ordered Assemblies of a Mesogen-Containing Carbonate and a Lithium Salt", *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 1206–1212 (2015). [査読有] †A03 班 連携研究者, A03 との共同研究
2. Daniel Hogberg, Bartolome Soberats, Satoshi Uchida, Masafumi Yoshio, Lars Kloo,

- Hiroshi Segawa, and *Takashi Kato, "Nanostructured Two-Component Liquid-Crystalline Electrolytes for High-Temperature Dye-Sensitized Solar Cells", *Chem. Mater.*, **26**, 6496–6502 (2014). [査読有]
3. Tsuguyuki Saito, †Yuya Oaki, Tatsuya Nishimura, Akira Isogai, and *Takashi Kato, "Bioinspired Stiff and Flexible Composites of Nanocellulose-Reinforced Amorphous CaCO₃", *Mater. Horiz.*, **1**, 321–325 (2014). [査読有] †A03 班 連携研究者, A03 との共同研究
 4. Satoshi Kajiyama, Tatsuya Nishimura, Takeshi Sakamoto, and *Takashi Kato, "Aragonite Nanorods in Calcium Carbonate/Polymer Hybrids Formed through Self-Organization Processes from Amorphous Calcium Carbonate Solution", *Small*, **10**, 1634–1641 (2014). [査読有]
 5. Fangjie Zhu, *Tatsuya Nishimura, Takeshi Sakamoto, Hidekazu Tomono, †Hiroyuki Nada, Yasushi Okumura, ††Hirotsugu Kikuchi, and *Takashi Kato, "Tuning the Stability of CaCO₃ Crystals with Magnesium Ions for the Formation of Aragonite Thin Films on Organic Polymer Templates", *Chem. Asian J.*, **8**, 3002–3009 (2013). [査読有] †A01 班 研究代表者, ††A02 班 研究代表者; A01, A02 との共同研究
 6. Hiromu Kumagai, Ryou Matsunaga, Tatsuya Nishimura, Yuya Yamamoto, Satoshi Kajiyama, †Yuya Oaki, Kei Akaiwa, Hirotaka Inoue, Hiromichi Nagasawa, Kohei Tsumoto, and *Takashi Kato, "CaCO₃/Chitin Hybrids: Effects of Recombinant Acidic Peptides Designed Based on a Peptide Extracted from an Exoskeleton of a Crayfish on Morphologies of the Hybrids", *Faraday Discuss.*, **159**, 483–494 (2012). [査読有] †A03 班 連携研究者, A03 との共同研究

7. Kana Tanabe, Yuko Suzui, †Miki Hasegawa, and *Takashi Kato, “Full-Color Tunable Photoluminescent Ionic Liquid Crystals Based on Tripodal Pyridinium, Pyrimidinium, and Quinolium Salts”, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 5652-5661 (2012). [査読有] †A03 班 研究代表者, A03 との共同研究.

8. Yoshimitsu Sagara and *Takashi Kato, “Brightly Tricolored Mechanochromic Luminescence from a Single-Luminophore Liquid Crystal: Reversible Writing and Erasing of Images”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 9128-9132 (2011). [査読有] [Selected as Inside Cover and Hot Paper]

9. Takeshi Sakamoto, Yosuke Nishimura, Tatsuya Nishimura, and *Takashi Kato, “Photoimaging of Self-Organized CaCO₃/Polymer Hybrid Films by Formation of Regular Relief and Flat Surface Morphologies”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 5856-5859 (2011). [査読有]

【総説・解説】(計 12 件)

1. †*Atsushi Arakaki, ††Katsuhiko Shimizu, Mayumi Oda, Takeshi Sakamoto, Tatsuya Nishimura, and *Takashi Kato,

“Biomimetic Organization-Inspired Synthesis of Functional Organic/Inorganic Hybrid Materials: Organic Molecular Control of Self-Organization of Hybrids”, *Org. Biomol. Chem.*, **13**, 974-989 (2015). [査読有] †A02 班 研究代表者, ††A01 班 研究代表者; A01, A02 との共同研究

【著書】(分担執筆含む) (計 16 件)

1. Takashi Kato and Yuko Kamikawa, “Hydrogen-Bonded Systems: Discrete Defined Aggregates by Intermolecular H-Bonding, Amides, Carboxylic Acids, and Heterocycles” in *Handbook of Liquid Crystals 2nd Edition* (Eds. John W. Goodby, Peter J. Collings, Takashi Kato, Carsten Tschierske, Helen Gleeson, and Peter Raynes) Vol. 5, Ch. 10, pp. 513-540 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, February, 2014). [査読有]

【国際会議発表】

(招待講演)(計 40 件)

Takashi Kato, “Nanostructured Liquid Crystals Exhibiting Photonic and Ionic Functions”, ACS Meeting, New Orleans, USA, April 8, 2013.

[口頭発表] (計 3 件)

Shogo Yamane, Yoshimitsu Sagara, and Takashi Kato, “Thermochromic Luminescent Smectic Liquid Crystals”, Pachifichem 2010, Honolulu, USA, December 19, 2010.

[ポスター発表] (計 13 件)

Shunichi Matsumura, Satoshi Kajiyama, Tatsuya Nishimura, Takashi Kato, Development of Inorganic/Organic Hybrids with Hierarchical Structures Inspired by the Exoskeleton of

Crustaceans, The IUMRS International Conference in Asia 2014, Fukuoka, 2014 年 8 月.

【国内会議発表】

[招待講演] (計 25 件)

加藤隆史, “分子プロセスによる有機/無機融合マテリアルの創製” 第 24 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 北海道, 2011 年 9 月 8 日.

[口頭発表] (計 26 件)

Tatsuya Nishimura, Yulai Han, and Takashi Kato, Preparation of CaCO₃ Thin Films on Thermo-Responsive Polymer Brush Matrices, 第 63 回 高分子学会年次大会, 名古屋, 2014 年 5 月.

[ポスター発表] (計 90 件)

内田淳也, 吉尾正史, 佐藤宗太, 藤田誠, 加藤隆史, 液晶基で修飾された自己組織性超分子金属錯体の構築, 第 4 回 CSJ 化学フェスタ, 東京, 2014 年 10 月, ポスター賞受賞.

【受賞】(計 6 件)

三谷真人 (加藤隆史研究室), 優秀ポスター発表賞, 日本化学会第 4 回 CSJ 化学フェスタ, 日本化学会, 2014 年 10 月.

【新聞記事等広報関係】(計 13 件)

“A single luminophore emits three colors of visible light”, “Noteworthy Chemistry” (アメリカ化学会), 2011 年 10 月 24 日.

【産業財産権】(計 7 件出願中)

○出願状況 (計 7 件)

名称: 液晶化合物、液晶性イオン伝導体、液晶電解質及び色素増感太陽電池

発明者: 加藤隆史, 瀨川浩司, 内田聡, 吉尾正史, Daniel Hogberg, Bartolome Soberats

権利者: 科学技術振興機構

種類: 国際特許

番号: WO2014/185425

出願年月日: 2014 年 5 月 13 日

国内外の別: 国際

【その他】

(1)ホームページ www.fusion-materials.org/

(2)アウトリーチ活動など (計 21 件)

一日体験化学教室: 茨城県立土浦第一高等学校 (参加者: 高校生 8 名), 於: 東京大学加藤研究室, 日時: 2013 年 8 月 6 日.

6. 研究組織

(1)研究代表者

加藤隆史 (KATO, Takashi)

東京大学 大学院工学系研究科・教授

研究者番号: 70214377

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者

西村達也 (NISHIMURA, Tatsuya)

東京大学 大学院工学系研究科・助教

研究者番号: 00436528

坂本 健 (SAKAMOTO, Takeshi)

東京大学 大学院工学系研究科・助教)

研究者番号: 50626223