

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料  
〔令和2（2020）年度 中間評価用〕

平成30年度採択分  
令和2年3月31日現在

マルチスケール界面分子科学による革新的機能材料の創成  
Multiscale Interfacial Molecular Science for  
Innovative Functional Materials

課題番号：18H05260

相田 卓三 (AIDA, TAKUZO)

東京大学・大学院工学系研究科・教授



研究の概要

分子からナノスケールを超え、メゾ・巨視スケールにいたる「階層的異方構造」の形成プロセスは、「熱力学平衡支配の組織化」とは本質的に異なり、様々な「物理的摂動」を巧みに利用することで達成される。本研究では、表面・界面の分子情報や摂動を合目的的に利用し、物質単体では実現できない革新的機能を創出する学理を樹立することを目的とする。

研究分野：高分子化学

キーワード：超分子化学、複合材料・物性、物理的摂動、表面界面

1. 研究開始当初の背景

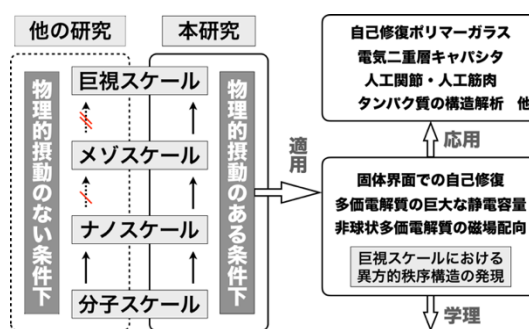
生体組織は、構造的に著しく異方的である。より厳密にいうと、分子からナノスケールを超え、メゾ・巨視スケールにいたる「階層的異方構造」からなり、この特異構造が、多様かつ特異な物性・機能の発現を担う。この「階層的異方構造」の形成プロセスは、「熱力学平衡支配の組織化」とは本質的に異なり、イオン勾配、浸透圧、流束、剪断力といった生体内の様々な「物理的摂動」を巧みに利用している。

一方、超分子化学の目覚ましい発展により、ナノスケールまでの分子組織化は、今や化学の標準的ツールになっている。しかし、ナノ構造がさらに組織化してできる巨視スケール構造の予測・制御は、組織化の階層があがるにつれて可逆的な熱力学平衡支配から不可逆的な速度論支配に移行するため、一般に不可能である。これはボトムアップ材料設計の **Missing Link** であり、超分子化学の応用展開を著しく妨げている。

2. 研究の目的

本プロジェクトでは、生体内の組織化に学び、「物理的摂動下での組織構造の形成」に焦点をあて、分子スケールからナノ・メゾスケールを超え、巨視スケールにいたる高度に制御された階層的異方構造からなるソフトマテリアルを設計するとともに、その異方性に由来する格別な物性・機能の開拓をめざす。

3. 研究の方法



物理的摂動として電場・磁場などを用いた配向制御材料はすでに知られている。しかし、本研究プロジェクトでは、工学的・物理的側面の強いそれらの研究とは一線を画し、新たに「表面・界面」を「組織化の自由度を三次元から二次元下げる物理的摂動」として用いるとともに、研究代表者がこれまでに独自に開拓してきた「メッセージ性の強い」モチーフを投入し、「化学と物理を橋渡しする学際的な材料科学研究」を展開する。具体的には、[1]分子固体界面の融合と分離に関わる分子科学、[2]固相表面上での組織化に関わる分子科学、[3]非球状剛直多価電解質のコロイド界面科学、という3つの重点課題を設定した。

4. これまでの成果

(1) ナノグラフェンからなるアダプティブMOF (Suginome *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 2019)

原子レベルで構造制御されたナノグラフェンから、世界で初めて環境に応答するナノ

空間を構築することに成功した。巨大  $\pi$  平面に囲まれたナノ空間は、小分子の取り込みに際し柔軟にその構造を変化させ、結果としてアセチレン、二酸化炭素など工業的に重要なガスに関する新奇吸着現象の発見につながった。

## (2) 異形分子の相溶によって可能となるカラムナー液晶 (Yano *et al. Science* 2019; *J. Am. Chem. Soc.* 2019)

ベンゼントリカルボキシアミドにアルキル鎖を導入した代表的な円盤状の超分子モノマーを、代表的な棒状ネマチック液晶分子 (50CB) 中で重合させたところ、相分離が起こった。一般に凝縮系において分子の形は非常に重要であり、ジオメトリーの異なる円盤状分子と棒状分子が相分離を起こすことは当然である。そこで超分子ポリマーの液晶に対する溶解性を上げるべく側鎖の末端に棒状分子と類似の骨格を導入した新たな円盤状分子を合成し棒状液晶分子中で超分子重合を試みたところ、両者が一体となったカラムナー相を形成することを発見した。また、種々のスペクトル測定や分子動力学計算から、超分子ポリマーがカラムのコアに存在し液晶分子がらせん状に取り囲んでシェルを構成していることを明らかとした。このようなコア-シェルカラムナー液晶相は、棒状液晶分子としてアゾベンゼンをコアに有するものや、超分子モノマーの末端に嵩高い安定ラジカル種 TEMPO を導入しても形成することから、本系は極めて柔軟で多様であることが分かる。

## (3) 層数選択的な剥離可能な 2 次元 MOF 結晶 (Au *et al. J. Am. Chem. Soc.* 2019)

2 次元材料が示す段階的層間拡張現象を、結晶構造解析によって世界初で初めて実証した。さらに、異なる層間拡張状態の結晶から、層数選択的に多孔性ナノシートを合成することに成功した。規則配列した無数のナノ細孔を有するナノシートの新たな合成指針となり得る。

## (4) 自己修復能を有する結晶性多孔体 (Yamagishi *et al. Science* 2018)

熱安定性・自己修復性という材料特性は一般にトレードオフの関係にあり、両立しない。一方、我々は、多価の弱い分子間相互作用により分子を巧みに自己集合させることで、それらトレードオフの関係にある特性を兼ね備えた多孔性材料の創成に世界で初めて成功した。本成果は熱安定を追求してきた多孔性材料の新たな設計指針になりうる。

## 5. 今後の計画

当初計画していた 3 本柱[1]分子固体界面の融合と分離に関わる分子科学、[2]固相表面

上での組織化に関わる分子科学、[3]非球状剛直多価電解質のコロイド界面科学に加え、新たに立ち上げた結晶性・多孔性材料についてもさらに研究を推し進める。その過程では、表面・界面の分子情報や摂動を合目的的に利用し、物質単体では実現できない革新的機能を創出する学理を最終的に樹立する。

## 6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む) 代表的な論文

[1] “One-Step Synthesis of an Adaptive Nanographene MOF: Adsorbed Gas-Dependent Geometrical Diversity”, S. Suginome, H. Sato\*, A. Hori, A. Mishima, Y. Harada, S. Kusaka, R. Matsuda, J. Pirillo, Y. Hijikata, T. Aida\*, *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 15649–15655.

[2] “Supramolecular Polymerization in Liquid Crystalline Media: Toward Modular Synthesis of Multifunctional Core-Shell Columnar Liquid Crystals”, Keiichi Yano, Takahiro Hanebuchi, Xu-Jie Zhang, \*Yoshimitsu Itoh, Yoshiaki Uchida, Takuro Sato, Keisuke Matsuura, Fumitaka Kagawa, Fumito Araoka, and \*Takuzo Aida\*, *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 10033–10038.

[3] “Stepwise Expansion of Layered Metal–Organic Frameworks for Nonstochastic Exfoliation into Porous Nanosheets”, V. K.-M. Au, K. Nakayashiki, H. Huang, S. Suginome, H. Sato\*, T. Aida\*, *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 53–57.

[4] “Nematic-to-Columnar Mesophase Transition by In situ Supramolecular Polymerization”, Keiichi Yano, \*Yoshimitsu Itoh, Fumito Araoka, Go Watanabe, Takaaki Hikima, and \*Takuzo Aida\*, *Science* 2019, 363, 161–165.

[5] “Self-Assembly of Lattices with High Structural Complexity from a Geometrically Simple Molecule”, H. Yamagishi\*, H. Sato, A. Hori, R. Matsuda, K. Kato, T. Aida\*, *Science* 2018, 361, 1242–1246.

## 受賞

[1] 日本学士院賞 (日本学士院) : 相田卓三 ; 受賞日 : 2018年6月

[2] 市村学術賞 : 相田卓三 ; 受賞日 2019年

## 7. ホームページ等

[https://park.itc.u-tokyo.ac.jp/Aida\\_Lab/aid\\_a\\_laboratory\\_jp/index.html](https://park.itc.u-tokyo.ac.jp/Aida_Lab/aid_a_laboratory_jp/index.html)