



Tokyo Tech

平成 28 年 12 月 2 日

報道機関各位

東京工業大学広報センター長
岡田 清

原子のようにふるまうナノカプセルを結合

ー ナノ材料の配列制御へー

【要点】

- 原子のように振る舞う球状の微小なナノカプセルを結合して、一次元構造体（直線状）と二次元構造体（平面状）を構築
- ナノカプセル内に金属塩が取り込めることを実証
- 様々なナノ材料を取り込んで配列するという応用へ期待

【概要】

東京工業大学 科学技術創成研究院 化学生命科学研究所のアルブレヒト建助教、山元公寿教授らの研究グループは、同大学フロンティア材料研究所の東康男助教、真島豊教授と共同で、原子のように方向性と価数を持つナノカプセルであるデンドリマーをつなぎ役の架橋分子を介して一次元と二次元状に並べることに成功しました。

分子でありながら原子のように振る舞う原子模倣特性(atom mimicry feature)を持つ物質^{用語 1}の研究が近年盛んになっています。樹木の枝が伸びるように規則正しい分岐を持つ球状の高分子でありながらナノサイズ（10 億分の 1）のカプセルとしての機能も併せ持つデンドリマーも原子模倣物質の一例として注目されています。

本成果ではこのようなデンドリマー^{用語 2}を原子のように結合(重合)させて並べることを達成しました。また、このカプセルに金属塩を集積できることを見出しました。金属塩はサイズ制御されたナノ粒子へと変換可能であることから様々な機能を持ったナノ粒子を配列することが可能になります。また、このカプセルには金属塩に限らず様々なナノ材料を取り込めることが知られており、カプセルと架橋分子のデザインによって様々な次元性をもってナノ材料を配列できるテンプレートとなることが期待できます。本成果は、基礎科学的にも、新しい原子模倣物質の科学の開拓へつながると考えられます。

本成果は、2016 年 12 月 2 日に米国科学雑誌「Science Advances」（オンライン）に掲載されます。

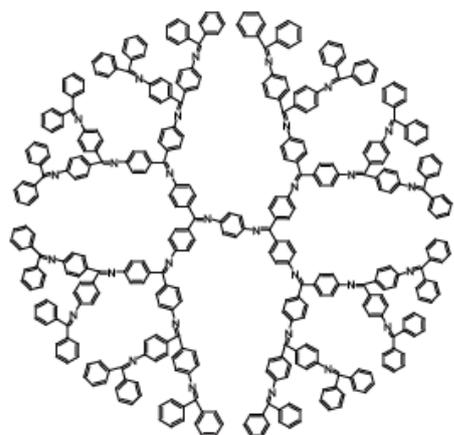
●研究の背景

特定原子数の金属原子からなる金属クラスターが他の原子のような振る舞いを見せる超原子の研究は 1980 年代から行われてきました。近年、周期表の元素に対応するようにサイズ変化によって周期的に物性が変化したり、原子が結合を作るときのように結合の方向性や価数を持たせたりするナノ物質も含めて、原子模倣物質という新しいカテゴリーの物質群の概念へと拡張されつつあります。規則正しい分岐を持つ球状の高分子である dendrimer もそうした物質の 1 つと考えられています。しかし、原子軌道に電子が充填されるかのような振る舞いを見せ、結合の方向や価数を持つような dendrimer は知られていませんでした。

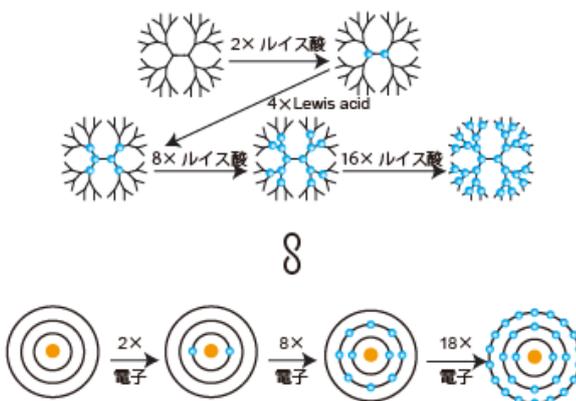
●研究内容と成果

フェニルアゾメチン dendrimer は金属塩などのルイス酸と錯体を形成して内包することが出来る ナノカプセルとして知られています。その内包挙動は内層から外層に段階的に起きるといった特徴を持っており、古典的なボーア原子モデル^[用語 3]の原子軌道に電子が充填する様子を模倣していると捉えることが可能です(図 1)。

原子模倣かっナノカプセル



デンドリマーの示す金属塩の放射状段階的内包



2置換フェニルアゾメチン dendrimer 古典的なボーア原子モデルの原子軌道への電子の充填

図 1 フェニルアゾメチン dendrimer の構造とルイス酸の内包挙動及びその原子軌道への電子充填との類似

このように原子模倣物質として捉えることの出来るフェニルアゾメチン dendrimer を原子のように結合して分子を作るとは可能でしょうか。同グループはあたかも原子が最内層の軌道を使って電子を共有して結合するように原子模倣物質である dendrimer を結合することを考えました。そのため、両端に有機ルイス酸を有する架橋分子を合成し、これと dendrimer を混ぜることで結合を

形成できるのではないかと考えました (図 2)。

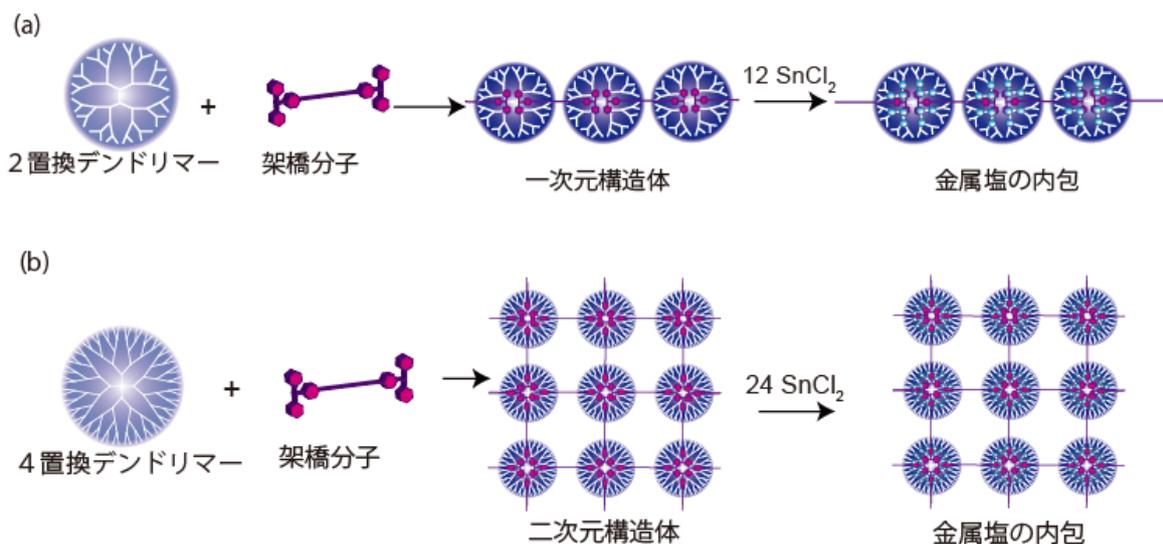


図 2 カプセル機能を有する原子模倣 dendリマーと架橋分子から形成される一次元、二次元構造体と金属塩の内包

本研究ではこのような架橋分子を合成し、実際に一次元及び二次元の構造体が構築可能であることを実証しました。また、塩化スズのようなルイス酸をこの構造体に集積できることを通じて、この構造体がナノカプセルの集合体から出来ていることも実証しました。

●今後の展開

ナノカプセルには金属塩以外にも有機金属錯体、有機カチオン、疎水性分子、蛍光色素など様々な分子を取り込むことが可能であり、ナノカプセルと架橋分子の組み合わせによって配列間隔やパターンの制御が可能だと考えられます。ナノ材料を直接並べるのではなく取り込み可能なカプセルを並べることによって様々なナノ材料を配列化させる新手法として開拓していくことが可能だと考えられます。

取り込まれた金属塩はサイズ制御されたナノ粒子へと変換できるため、このナノ粒子を配列化させることが可能になると期待できます。これを例えば「プラズモニック結晶」へと発展させることで生体物質の微量検出や屈折率の制御された物質の創成につながると考えられる他、「ナノ電極アレイ」へと発展させることで高効率な物質変換を可能とする電極触媒や細胞表面の物質分布を可視可するような化学センサーとしてなどナノ物質の配列化によってこれまでにない物性を引き出す端緒となることが期待されます。

【用語説明】

(用語 1) **原子模倣特性(atom mimicry feature)を持つ物質**: 分子や集合体でありながら特定の原子の機能や振る舞いを模倣している物質群。特定原子数の金属原子から構成され他原子のような特性を示す超原子(Super atom)と呼ばれる金属ナノ粒子やフラーレン類、 dendroliマーなどが含まれる。安定性や軌道エネルギー、発光や磁性といった模倣の他に結合方向や価数といった振る舞いの模倣を示す物質が当てはまる。

参考文献: Chem. Rev. 2016, 116, 2705–2774,

DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00367

(用語 2) **dendroliマー**: 通常の直鎖状高分子と異なり、繰り返し単位ごとに分岐を持った樹状高分子、その形状の特異性や多数の末端を有することなどを利用して基礎から応用まで幅広い研究がなされている。

(用語 3) **ボーア原子モデル**: 原子核の周りに存在する電子が離散的なエネルギーを持った電子軌道を周回しているとする原子モデル

【論文情報】

Ken Albrecht¹, Yuki Hirabayashi¹, Masaya Otake¹, Shin Mendori¹, Yuta Tobari¹, Yasuo Azuma², Yutaka Majima², Kimihisa Yamamoto¹,
Polymerization of a divalent/tetravalent metal-storing atom-mimicking dendrimer, *Science Advances* **2** e1601414 (2016).

1. Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan.
2. Laboratory for Materials and Structures, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan.

DOI : 10.1126/sciadv.1601414

【問い合わせ先】

東京工業大学 科学技術創成研究院 化学生命科学研究所 教授 山元公寿

E-mail: yamamoto@res.titech.ac.jp

Tel: 045-924-5259, Fax: 045-924-5259

【取材申込み先】

東京工業大学広報センター

E-mail: media@jim.titech.ac.jp

Tel: 03-5734-2975, Fax: 03-5734-3661