

Aquatic Functional Materials News



October 2020 ▶ No.4

文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究 (研究領域提案型) (No. 6104) 令和元年-5年度

水圏機能材料:環境に調和・応答するマテリアル構築学の創成

第10回CSJ化学フェスタ2020にて公開企画を開催

第10回CSJ化学フェスタ2020(公益社団法人日本化学会主催)が2020年10月20日(火)~22日(木)の会期にてオンライン開催されます。本領域では公開企画として、10月21日(午前)と22日(午前)の両日に、「文科省科研費新学術領域研究「水圏機能材料:環境に調和・応答するマテリアル構築学の創成」特別企画:水に調和して機能を発揮する材料をつくる」を開催します。「水」と「材料」の相互作用を分子レベル・ナノ集合レベルでとらえる、という本領域の理念に基づいて、電子・イオン機能性、バイオ・環境機能性、メカノ機能性を発揮する水圏機能材料について紹介いたします。さらに21日(午後)には「花王&新学術領域研究「水圏機能材料」特別企画:感染症と向き合う社会における化学」を花王株式会社と共同開催致します。奮ってご参加ください。

(阪大高等研・院理 高島義徳)



※CSJ化学フェスタ2020のポスターより編集して掲載

- | | | |
|-------------------|-----|--|
| <u>10月21日(午前)</u> | ... | 「文科省科研費新学術領域研究「水圏機能材料:環境に調和・応答するマテリアル構築学の創成」」
https://onsite.gakkai-web.net/chemistry/program/#sec61 |
| <u>10月21日(午後)</u> | ... | 「花王&新学術領域研究「水圏機能材料」特別企画:感染症と向き合う社会における化学」
https://onsite.gakkai-web.net/chemistry/program/#sec63 |
| <u>10月22日(午前)</u> | ... | 「文科省科研費新学術領域研究「水圏機能材料:環境に調和・応答するマテリアル構築学の創成」」
https://onsite.gakkai-web.net/chemistry/program/#sec62 |

オンライン聴講に当たりましては参加登録が必要になります。詳しくは、第10回CSJ化学フェスタ2020のホームページの参加登録サイトをご確認ください(<https://www.gakkai-web.net/p/chemistry/reg/new2.php>)。

A01-1 水圏機能材料の基盤となる分子設計・分子集合体の構築

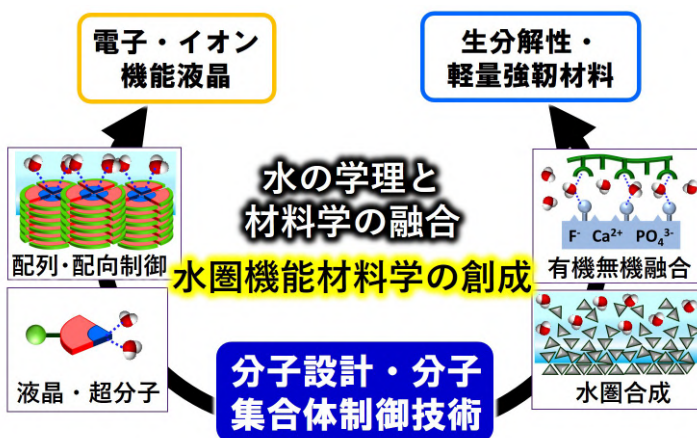
研究代表者：加藤隆史（東京大学大学院工学系研究科 教授）・研究分担者：牧浦理恵（大阪府立大学大学院工学研究科 准教授）
研究協力者：坂本 健（東京大学大学院工学系研究科 助教）・村上進亮（東京大学大学院工学系研究科 准教授）

水と材料との相互作用を分子レベル・ナノ集合体レベルでとらえ、材料化学と水の物性科学を融合させて水圏において働く材料、すなわち水圏機能材料の構築学を確立することを目指します。水圏機能材料の基盤となる分子設計・分子集合体の構築というアプローチにより、環境調和型・省エネルギー型の高機能性の水圏機能材料を創製します。

加藤（研究代表者）の基盤技術である超分子・分子集合体および液晶材料の構築技術により、選択的な輸送機能・分離機能を発現する機能性液晶を創製してきました。坂本（研究協力者）と共に、扇状や棒状のイオン性分子を合成しこれらを配列・重合させることで、ナノチャンネル構造を有する自己組織化膜を形成させています。これらは優れたウイルス除去能や選択的イオン透過能を有す

る水処理膜として機能することがわかりました¹⁾。水処理膜における水分子の集合構造と透過機能の関係を A02 と共同で放射光計測により明らかにしました²⁾。さらに、加藤は、生分解性・軽量強靱材料にならう水圏ハイブリッド材料（有機無機融合材料）の基盤となる無機コロイド液晶の水圏合成を行いました。A02 と共同で無機コロイド液晶のせん断での挙動を中性子散乱法により明らかにしました³⁾。また、牧浦（研究分担者）は、水と異種相（固相、気相、水以外の液相）が接する界面において、分子や水が特異な状態や振舞いを示すことに注目しており、加藤と共同してこの水圏界面における新しい材料を構築していきます。

A02-1 の放射光・中性子計測などの先端計測や A02-2 のマルチスケールでのシミュレーションにより、分子集合体やハイブリッド材料中および界面での水の静的・動的挙動を調べています。さらに今後は、A01-2 および公募研究の合成した機能分子を水圏や水圏界面において集合体化・配列化し、A03 および村上（研究協力者）、公募研究と協力して、これら材料の水圏機能開拓を推進します。



- (1) 水圏機能材料の基盤となる分子設計と合成 および分子集合体の構築
- (2) 水圏界面における分子配列と結晶化制御
- (3) 分子集合・結晶化過程における水の役割 および水と材料機能の相関の解明

1) D. Kuo, M. Liu, K. Hamaguchi, H. Katayama, T. Kato et al., *Small*, **2020**, 16, 2001721.
2) R. Watanabe, K. Yamazoe, T. Sakamoto, J. Miyawaki, T. Kato, Y. Harada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press.
3) S. Kajiyama, H. Iwase, M. Nakayama, R. Ichikawa, D. Yamaguchi, H. Seto, T. Kato, *Nanoscale*, **2020**, 12, 11468.

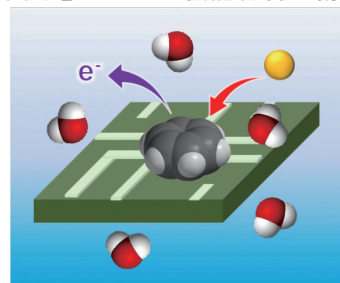
A01-2 水圏機能材料創製のための機能分子の精密合成

研究代表者：辻 勇人（神奈川大学理学部 教授）
研究分担者：武田洋平（大阪大学大学院工学研究科 准教授）・福島和樹（東京大学大学院工学系研究科 准教授）

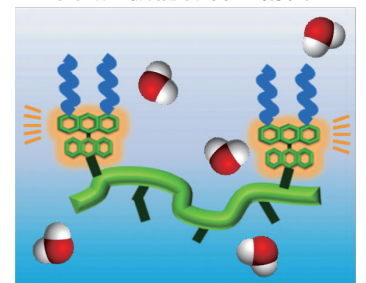
「水圏機能材料創製のための機能分子の精密合成」というテーマで研究を行います。ベンゼン環に代表されるπ電子系有機分子は、分子構造をうまくデザインすることで光吸収・発光や半導体としての性質を示します。この機能性を利用して、バイオイメージング材料や有機EL ディスプレイ材料として実用化されています。この他にも多岐に亘る基礎研究ならびに応用研究が世界的に進められており、今後もその重要性は増すものと考えられます。

π電子系有機分子の機能を水圏で自在に発揮できるようにすれば、その有用性は格段に広がるのが期待され

水圏電子・イオン機能材料の創製



水圏光機能材料の創製



ます。しかしながら、π電子系有機分子は一般に疎水性が非常に高く、「水と油」の言葉のとおり水とは分離してしまい、水圏環境においてそのまま利用することは困難です。

そこでわれわれは、疎水的な π 電子系有機分子を生体・環境に調和させる（つなぐ）ための分子ならびに集合体の設計・精密合成を行います。具体的には、辻（研究代表者）らが開発した超高効率発光性を特徴とする炭化水素分子や高い電荷移動度をもつ有機半導体分子、武田（研究分担者）らが開発した水分子等に可逆的に応答する環境応答性分子、福島（研究分担者）らが開発したバイオ・環境調和性を有する高分子などをリーディングマテリアルとして新たな材料の創製を行います。班内連携としては、A01-1 と分子集合体構造制御を試みます。班間連携としては、A02 の先端計測を用いた水和解析とシミュ

レーションによる水と材料の相互作用を評価し、機能発現のための水の役割を精査することで学理を探索するとともに、分子設計へとフィードバックして材料として最適化します。さらに、これらの結果を用いてA03 とともに水圏機能材料の創製へとつなげていきます。

- (1) 水圏電子・イオン機能材料および水圏バイオ・環境機能材料の設計と精密合成
- (2) 水と材料の相互作用を制御するための分子構造の解明

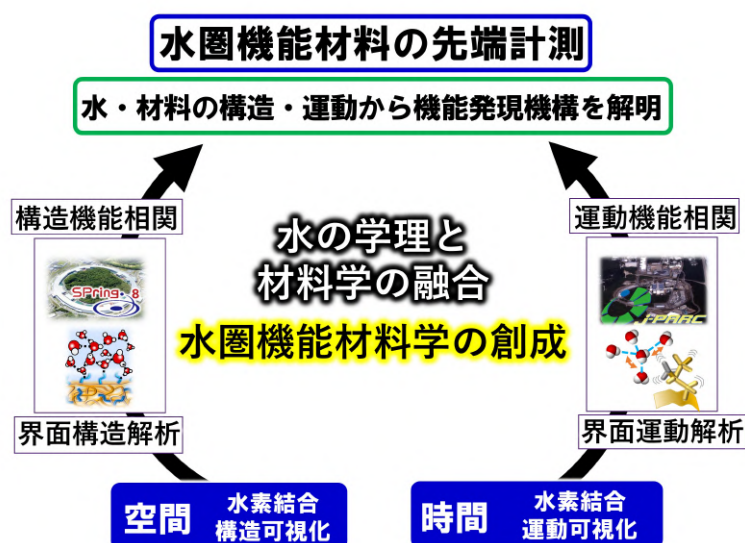
- 1) H. Tsuji, E. Nakamura, *Acc. Chem. Res.*, **2019**, 52, 2939.
- 2) H. Yamagishi, S. Nakajima, J. Yoo, M. Okazaki, Y. Takeda, S. Minakata, K. Albrecht, K. Yamamoto, I. Badía-Domínguez, M. Moreno Oliva, M. C. Ruiz Delgado, Y. Ikemoto, H. Sato, K. Imoto, K. Nakagawa, H. Tokoro, S.-i. Ohkoshi, Y. Yamamoto, *Commun. Chem.*, **2020**, 3, 118.
- 3) K. Fukushima, K. Kishi, K. Saito, K. Takakuwa, S. Hakoziakia, S. Yano, *Biomater. Sci.*, **2019**, 7, 2288-2296.

A02-1 水圏機能材料の先端構造・状態解析

研究代表者：原田慈久（東京大学物性研究所 教授）・研究分担者：瀬戸秀紀（高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所 教授）
研究分担者：池本夕佳（高輝度光科学研究センター 主幹研究員）・菱田真史（筑波大学数理物質系 助教）
研究協力者：幾原雄一（東京大学大学院工学系研究科 教授）

水が材料と接する界面には、材料との相互作用を通じて構造・運動が変化した界面水が存在します。この界面水の性質を利用して新たな機能を獲得するのが水圏機能材料です。その機能発現の本質を理解するためには、幅広い空間・時間スケールで水と材料の相互作用を観察する先端構造・解析ツールが必要になります。そこで我々は、水・材料双方の構造・運動の情報を抽出できる分析手法を組み合わせ、得られた知見を高機能な材料創製にフィードバックする水圏機能材料構築学を創成することを目指しています。

原田（研究代表者）の放射光軟X線分光は、界面水の局所構造解析で威力を発揮します。A01 の液晶高分子を用いた水処理膜がイオンを選択的に透過する新しい機構を提案しました¹⁾。瀬戸（研究分担者）の中性子散乱は、材料と水の局所構造と運動を定量化する強力なツールです。中性子小角散乱²⁾により、A01 のヒドロキシアパタイト微結晶にずり流動をかけると、配向した凝集体を形成する機構をマイクロに明らかにしました。池本（研究分担者）の放射光赤外吸収分光は、材料と水双方の構造変化を高感度で追うことができます。A01 の分子性多孔質有機結晶が水を取り込む様子の観察³⁾に成功しています。一方、水分子の集団的振る舞いは、菱田（研究分担者）のテラヘルツ分光で観測できます。今後は、A03 の水圏電子材料、水圏動的接着材料、生体親和性材料や公募研究の新規材料を対象とし、さらに公募研究のAFMなどの顕微手法を取り入れて、A02-2 の分子シミュレーションやスペクトル計算と組み合わせるさらなる機能解明に取り組んでいきます。



- (1) 水圏機能材料の界面水・材料の構造・運動解析から機能発現機構を解明します。
- (2) 得られた知見を高機能な材料創製にフィードバックする水圏機能材料構築学を創成します。

- 1) R. Watanabe, K. Yamazoe, T. Sakamoto, J. Miyawaki, T. Kato, Y. Harada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press.
- 2) S. Kajiyama, H. Iwase, M. Nakayama, R. Ichikawa, D. Yamaguchi, H. Seto, T. Kato, *Nanoscale*, **2020**, 12, 11468.
- 3) H. Yamagishi, S. Nakajima, J. Yoo, M. Okazaki, Y. Takeda, S. Minakata, K. Albrecht, K. Yamamoto, I. Badía-Domínguez, M. Moreno Oliva, M. C. Ruiz Delgado, Y. Ikemoto, H. Sato, K. Imoto, K. Nakagawa, H. Tokoro, S.-i. Ohkoshi, Y. Yamamoto, *Commun. Chem.*, **2020**, 3, 118.

A02-2 計算科学による水圏機能材料の設計

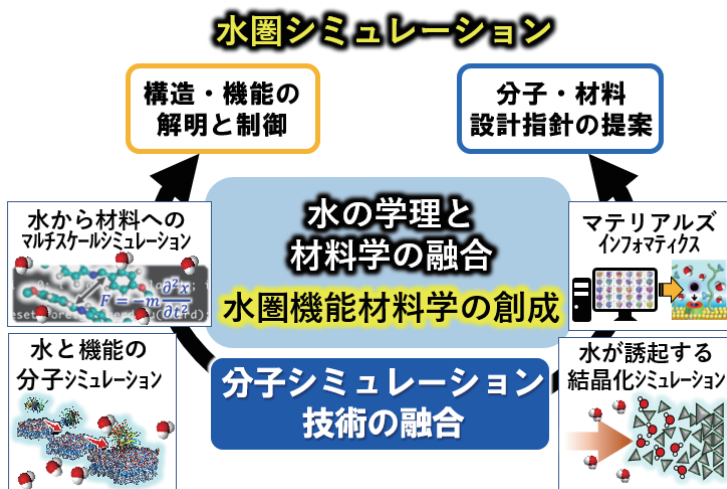
研究代表者：鷲津仁志（兵庫県立大学大学院シミュレーション学研究所 教授）

研究分担者：渡辺 豪（北里大学理学部 講師）・樋口祐次（東京大学物性研究所 助教）

バルクの水の分子論は、量子化学計算によって水分子二量体の構造が、分子動力学計算によって液体-固体間の相転移が明らかになったように、かなり理解されつつあります。一方で、材料表面の水についてはその構造と動態は理解されていません。

われわれは、水圏機能材料における全原子、粗視化分子、流体の各階層における水圏シミュレーション手法を創出・融合し、水圏機能材料創製の学理構築と設計指針を提案します。本領域の核として、各班の水圏機能材料の設計を加速するために、水圏の構造・動態・機能を解

明します。界面における水の動態に関して、水和および流動という主要特性の解明を鷲津（研究代表者）¹⁾ が中心に行い、渡辺（研究分担者）²⁾ の液晶やタンパク質などの機能性高分子の全原子シミュレーションと、樋口（研究分担者）³⁾ の高分子物性を解明するための大規模粗視化シミュレーションと連携することで、分子理論解析を行います。また、水圏機能材料ではスタンダードな手法のないマテリアルズインフォマティクス（MI）技術を構築・活用し、A01、A03 との班間連携を密に行うことで、領域全体としての材料の設計・合成から機能発現までの円滑な研究推進に理論面から寄与します。現在は、各班のサイズ材料のシミュレーションを行うとともに、マルチスケール計算手法の開発に取り組んでいます。



- (1) 材料における量子・原子レベル、粗視化分子、流動中の粒子の各階層における水圏シミュレーション手法を創出・融合します。
- (2) 実験解析で得られた知見との相補的な現象理解に基づく水圏機能融合材料の構造・機能を解明し、その設計指針を確立します。

1) H. Yoshida, T. Kinjo, H. Washizu, *Chem. Phys. Lett.*, **2019**, 737, 136809.

2) G. Watanabe, H. Eimura, N. L. Abbott, T. Kato, *Langmuir*, in press.

3) H. Tsuchiya, Y. Ikemoto, Y. Higuchi, Y. Takashima et al., *Biomacromolecules*, **2020**, 21, 3936.

水圏機能材料：注目の研究

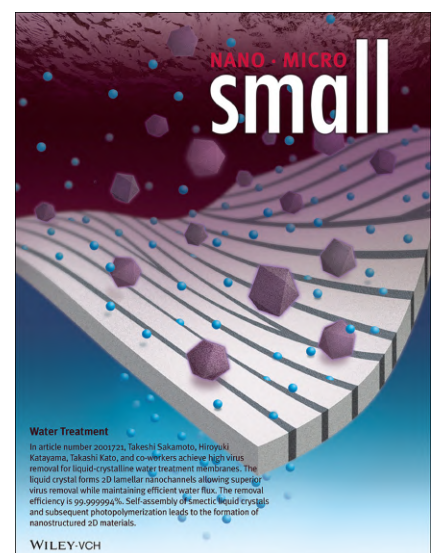
「2次元ナノチャンネル構造を有する液晶ナノ高分子水処理膜の開発」

水中の有害物質を高レベルでろ過することは、安全な水の供給に不可欠です。我々は新たな分離膜として、液晶分子が自己組織的に形成する規則的なナノチャンネルを活用する研究を進めてきました。これまでに、重合基を持つ両親媒性液晶分子のフィルムを光重合することで、特異な性質を有する高分子水処理膜の開発に成功しました。例えば、試作した膜のなかで、扇型分子が形成する双連続キュービック構造を固定化した膜は、直径25nmのQβウイルスに対し、99.9999%以上の除去率を示しました¹⁾。液晶の流動性を形成に利用することで、均質でピンホールのない膜となり、高いウイルス除去率を生んだと考えられます。

本研究では、液晶が形成するナノチャンネル

構造が、分子の形や相互作用の強さで変化する点に着目しました。棒状の液晶分子を用いて、液晶ナノ高分子水処理膜を作製することで、親水性部位が2次元の層状ナノチャンネル構造となるスメクチック層を形成しました²⁾。得られた膜では、99.9999%以上のウイルス除去率に加えて、透水性が20倍以上に向上し、効率的な水処理の可能性が見えてきました。スメクチック構造では、透水部分の占める面積の割合が双連続構造よりも大きく、2次元チャンネル内においては、水分子の運動性が高いことが分子動力学計算から分かりました。構造の最適化を進めることで、さらに高効率な水処理膜の開発が期待されます。本研究は *Small* 誌より 2020 年 6 月 12 日に出版し *Frontispiece* に選ばれました。

(東大院工・加藤隆史, 坂本健)



スメクチック構造の膜により水中のウイルスを除去するイメージ

Small 誌より²⁾

1) N. Marets, D. Kuo, J. R. Torrey, T. Sakamoto, M. Henmi, H. Katayama, T. Kato, *Adv. Healthc. Mater.*, **2017**, 6, 1700252.

2) D. Kuo, M. Liu, K. R. S. Kumar, K. Hamaguchi, K. P. Gan, T. Sakamoto, T. Ogawa, R. Kato, N. Miyamoto, H. Nada, M. Kimura, M. Henmi, H. Katayama, T. Kato, *Small*, **2020**, 16, 202001721.

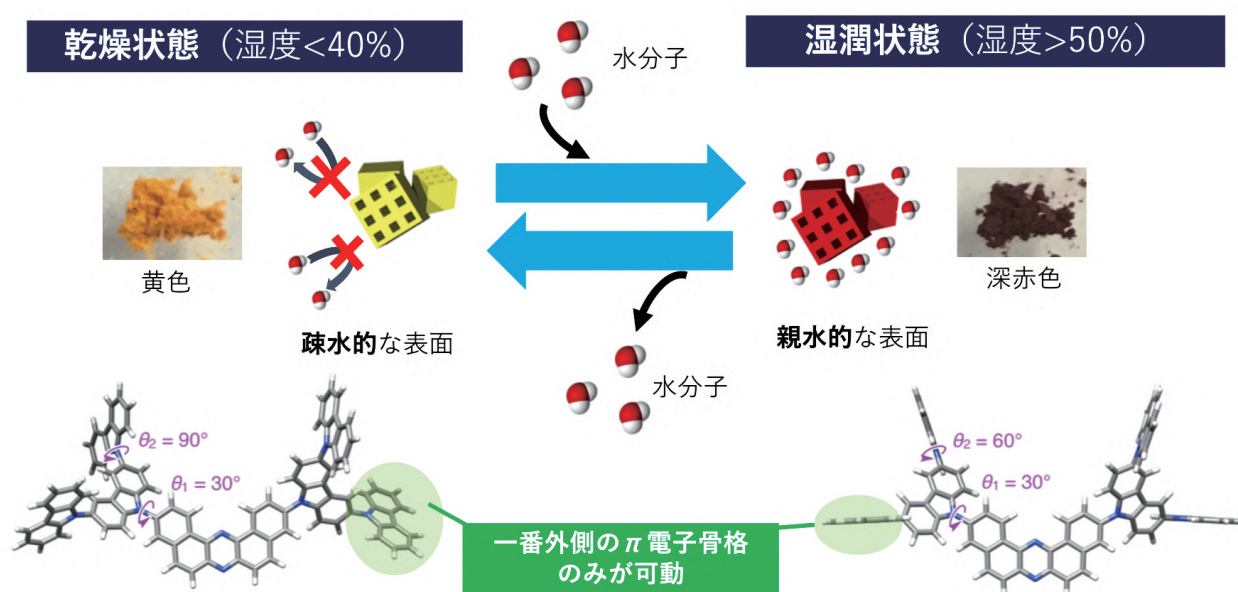
「水分子に反応して色変化を示す分子性多孔質有機結晶」



大阪大学 准教授
武田洋平 (A01-2 研究分担者)

大気中の蒸気成分を検出する手法の一つに、「ベイポクロミズム」と呼ばれる、物質が特定の蒸気の取り込みや、蒸気との反応により色が変化する現象を活用する方法が知られています。例えば、身近な例として、吸湿により青色から赤色へと変化するシリカゲルが知られています。近年では、分子サイズの非常に小さな孔を含んだネットワーク構造を有する金属有機構造体 (MOF) や共有結合性有機構造体 (COF) のベイポクロミズム特性が

盛んに研究されています。一方、これらの多孔質結晶は、水分子の吸着により配位結合や水素結合などの分子間のネットワークが切断されやすく、湿気の高い環境中では徐々に劣化してしまう欠点がありました。本研究では、弱い分子間相互作用であるファンデルワールス力のみで π 電子から成る分子が自己集合化した構造体を形成させることで、水分子の吸脱着により顕著に色変化を示す多孔質結晶材料の創製に成功しました。 (阪大院工・武田洋平)



この多孔質結晶は、大気中の水分子をその細孔へ可逆的に取り込んだり放出することができ、乾燥状態（湿度 40% 以下）では材料は黄色、湿潤状態（湿度 50% 以上）では深赤色になります。水分子の取り込みに伴う結晶の色変化について、各種スペクトル測定（大型放射光施設 SPring-8 の BL43IR で実施）および X 線解析測定により詳細に解析したところ、色変化は、室温において湿度 50% 付近を境に、急激に起こることが明らかとなりました。また、色変化の際、結晶構造はほとんど変化しないことがわかりました。スペクトル情報とその解析から、以下のような分子の挙動が示唆されます。もともと多孔質結晶の孔の表面は疎水的であるため、本来、水分子の取り込み効率は高くありません。ところが、湿度が上昇すると、孔の表面に存在するプロペラ部位の

π 電子ユニットが回転し、親水的な表面へと変化します。その結果、この結晶は大気の湿度が一定の値を越えると急速に水分子を取り込み、それに伴い発色が変化すると考えられます。

本研究では、これまで微細孔構造を安定化するために必要不可欠とされてきたネットワーク構造をもたない材料設計に成功しました。これは、耐水性の低さという従来の有機多孔質結晶が抱えていた欠点を本質的に解決する技術であり、材料設計の自由度を大きく広げる重要な知見といえます。

本研究は本新学術領域内の共同研究 (A01-2 武田・A02-1 池本) として行われ、Communications Chemistry¹⁾ より 8 月 17 日にオンライン公開され、筑波大学、大阪大学、九州大学、東京大学、高輝度光科学研究センターから共同プレスリリースされました。

1) H. Yamagishi, S. Nakajima, J. Yoo, M. Okazaki, Y. Takeda, S. Minakata, K. Albrecht, K. Yamamoto, I. Badía-Domínguez, M. M. Oliva, M. C. R. Delgado, Y. Ikemoto, H. Sato, K. Imoto, K. Nakagawa, H. Tokoro, S.-i. Ohkoshi, Y. Yamamoto, *Commun. Chem.*, **2020**, 3, 118.



Aquatic Functional Materials

文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究 (研究領域提案型) (No. 6104) 令和元年-5年度

「水圏機能材料:環境に調和・応答するマテリアル構築学の創成」

ニュースレター第4号(2020年10月発行)

■編集・発行 「水圏機能材料」総括班

〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

東京大学大学院工学系研究科 加藤研究室内

〒650-0047 神戸市中央区港島南町 7-1-28

兵庫県立大学大学院シミュレーション学研究科 鷺津研究室内

<https://www.aquatic-functional-materials.org>