

自在に切り貼りできるナノチューブ —電子の出し入れでナノチューブとリング構造を切り替える—

1. 発表者：

相田卓三（東京大学大学院 工学系研究科 化学生命工学専攻 教授、
理化学研究所 創発物性科学研究センター 副センター長）
吹野耕大（東京大学大学院 工学系研究科 化学生命工学専攻 学術支援専門職員）

2. 発表のポイント：

- ◆電子を奪うと巨大な輪っか（リング）に切断され、電子を再注入するとチューブに戻るようなナノ構造体を開拓した。
- ◆ナノ構造体の構築に用いられている複数の分子接着様式のうち、特定の様式のみを変化させることに成功し、「ナノスケールの切り貼り」の可能性を初めて実証した。
- ◆電子の出し入れでナノチューブとリング構造に切り替えられるシステムは、次世代エレクトロニクス分野での応用が期待される。

3. 発表概要：

医薬品のような複雑な有機分子の構築には化学結合（共有結合、注1）を自在に切り貼りできる技術は必須である。しかし、共有結合とは異なる分子レベルの弱い接着様式（非共有結合性相互作用、注2）を利用するナノスケール（注3）の構造体（ナノ構造体）の合成では、一旦組み上がった構造体をその構成要素に解体したり、逆に構成要素を再び貼り合わせたりする「ナノスケールの切り貼り」はできなかった。それは、ナノ構造体で使われている複数の接着様式のうち特定のもののみを弱めたり、強めたりして、これらの接着を自在に操作することは大変難しいと考えられてきたからである。

今回、東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻の相田卓三教授（理化学研究所 創発物性科学研究センター 副センター長を兼任）、同大学院工学系研究科 学術支援専門職員の吹野耕大氏は、これまでの常識を覆し、自在に切り貼りできる新しいナノ構造体の開拓に成功した。本研究で開拓されたナノ構造体はチューブ構造をしており、チューブ構造の電子が奪われる（酸化される）とその構成要素であるリングに自発的に切断され、電子が再注入される（還元される）と、リングが規則正しく重なりあって自発的にチューブを再構成する。また、このリングは正電荷を帯びているため別の物質の表面に貼り付く性質を持つ。

本研究によって示された「ナノスケールの切り貼り」という物質合成の新戦略は、より複雑・高機能なナノ構造体に関する科学技術の進歩と次世代エレクトロニクス分野での応用に大いに貢献すると期待される。

4. 発表内容：

分子の自己集合・自己組織化（注4）は、私たちの体の中のいたるところで日常的に起きている現象である。例えば、2本のDNA鎖は互いを認識して自発的に二重らせん構造を形成

し、また構造の異なる複数のタンパク質分子が集合してできる生体組織は、集合構造に特有の高度な機能を発揮する。近年、この自己集合・自己組織化の考え方を「ナノスケールのものでづくり」に応用しようとする研究が盛んである。人工分子を使ったナノ構造体の構築においては、原料の分子を、それらが特定の位置・方向で互いに接着するように設計することが重要である。うまくデザインされた分子は、まるで玩具の組立ブロックが勝手に組み上がるかのごとく、自発的に集合してナノ構造体を作り上げる。過去数十年の研究によって自己集合・組織化に対する理解が格段に深まってきたにもかかわらず、人工的にデザインできるナノ構造体は、生体システムが作り上げるナノ構造体に比べ、構造の複雑さと機能のどちらをとっても足下にも及ばない。生体システムにせまるナノ構造体を構築するには、一旦組み上がった構造体をその構成要素に解体したり、構成要素を再び貼り合わせたりすること、すなわち「ナノスケールの切り貼り」ができる必要があるが、これまで成功例はない。それはナノ構造体を特定の構成要素ごとに「切り貼り」するには、ナノ構造体の構築に用いられている複数の接着様式の中の特定の接着様式を選択的に弱めたり、強めたりするといった著しく困難な要求を満たす必要があるからである。特別な戦略がなければ、ナノ構造体はその構成要素である小分子にまでバラバラに解体してしまう。

東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻の相田卓三教授（理化学研究所 創発物性科学研究センター 副センター長を兼任）、同大学院工学系研究科 学術支援専門職員（論文投稿時、博士課程在籍）の吹野耕大氏は、これまでにないタイプの自己集合分子を設計することで、これまでの常識を覆す新しいナノ構造体の開拓に成功した。新たに設計した自己集合分子は「く」の字型であり、その両端にそれぞれ二本の手を有し、それらが金属イオン（銀イオン）を介してつながり鎖状の集合体ができる。この鎖状集合体は上下の平らな面をあわせる形で互いに積み重ねることができる。「く」の字の屈曲部位に相当する場所には電子のやりとりにより正電荷をもったり中性にもどったりすることが自在にできるフェロセン（注5）を用いている。この自己集合分子の溶液に銀イオンを加え、静置すると速やかに分子の集合化が起こり、7.5 ナノメートルの均一な直径を有するナノチューブが生成した（図1）。このナノチューブの長さは2,000 ナノメートルにも達し、ナノチューブは、10個の「く」の字型分子が20個の銀イオンを介して繋がった巨大なリングが上下に積み重なった基本構造からなる。

ナノチューブを構成しているフェロセン部分から電子を抜くと、正電荷が生じる。正電荷は、自己集合分子が銀イオンを介して連結したリング構造の安定性には影響しないが、リングが上下に積み重ねる力を選択的に弱める働きがある。結果として、電子を奪う（酸化する）とチューブはリングに切断される。切断により得られるリングはその10個のフェロセン部分が正電荷を帯びるので、負電荷を有する物質の表面に静電引力でパタパタと接着する。興味深いことに、フェロセン部分に電子を再注入（還元）すると、リングが規則正しく上下に積み重なり、チューブが再構成する。身の回りの巨視的な世界でも、リングを正確に積み重ねてチューブを構築するのは容易ではない。しかし、今回開拓したナノ構造体では緻密さを有する分子の切り貼りを、電子を注入するだけで自発的にかつ無数に起こさせることができる。これまで報告されている他のナノ構造体と同様、このナノチューブも熱をかけると銀イオンがはずれ、原料の「く」の字型分子にまでバラバラに解体する。一方で電子の出し入れにより、リング同士を接着している引力が選択的に変化し、チューブとリングの双方の状態を自在に操作することができる。ナノチューブといえばカーボンナノチューブを連想するが、これは構造の可逆的な相互変換機能をもっていない点で今回開拓したナノチューブと異なる。

このナノチューブは、壁が分子レベルの厚さでできたものの中では最大級であり、その選択的な切断によって得られるリングは、過去に報告されている例よりもはるかに直径が大きい。また、より大きな「く」の字型分子を用いると、ナノチューブの直径は 13.3 ナノメートルにも達し、まさに世界最大となる。

ナノチューブという構造は、物質や情報を片端から反対側まで運ぶ極小のパイプとしての応用が期待されている。それに加えて、今回開拓した構造体は電子の出し入れという電子デバイス中で普通に行われるプロセスを用い、チューブとリングの状態を自在に操作できるため、エレクトロニクス分野でのさまざまな用途が期待される。さらに、本成果で実現された「ナノスケールの切り貼り」という新戦略は、生体システムのような複雑な分子集合システムの構築を現実のものとする可能性を秘めている。

5. 発表雑誌：

雑誌名：「Science」（オンライン版 4 月 10 日号、Science Express セクションにて）

論文タイトル：Manipulation of Discrete Nanostructures by Selective Modulation of Noncovalent Forces

著者：吹野 耕大、朱 賢鎬、久田 有希、尾花 満衣子、山岸 洋、引間 孝明、高田 昌樹、藤田 典史、相田 卓三

6. 問い合わせ先： 東京大学大学院工学系研究科 化学生命工学専攻 教授 相田 卓三

7. 用語解説：

注 1) 共有結合：原子同士を結びつける極めて強い結合。分子の骨格を形成する。

注 2) 非共有結合性相互作用：共有結合よりも弱い引力的な相互作用の総称。2 つの分子同士（あるいは分子内の別の場所同士）を結びつける効果がある。

注 3) ナノスケール：数 nm（ナノメートル）～数百 nm 程度の大きさ。1 nm は 1,000,000,000 分の 1 m（メートル）。水や酸素などの小分子（0.1～1 nm 程度）よりも大きく、細胞（1,000 nm 以上）よりも小さい領域。

注 4) 分子の集合・組織化：複数の分子が互いに相互作用することで、高い秩序をもつ構造が自発的に形成される現象。

注 5) フェロセン：2 枚の炭素 5 員環が 1 つの鉄原子を挟み込んだ構造をもつサンドイッチ化合物。有機物としての性質と遷移金属イオンとしての性質を併せ持つ。

8. 添付資料：

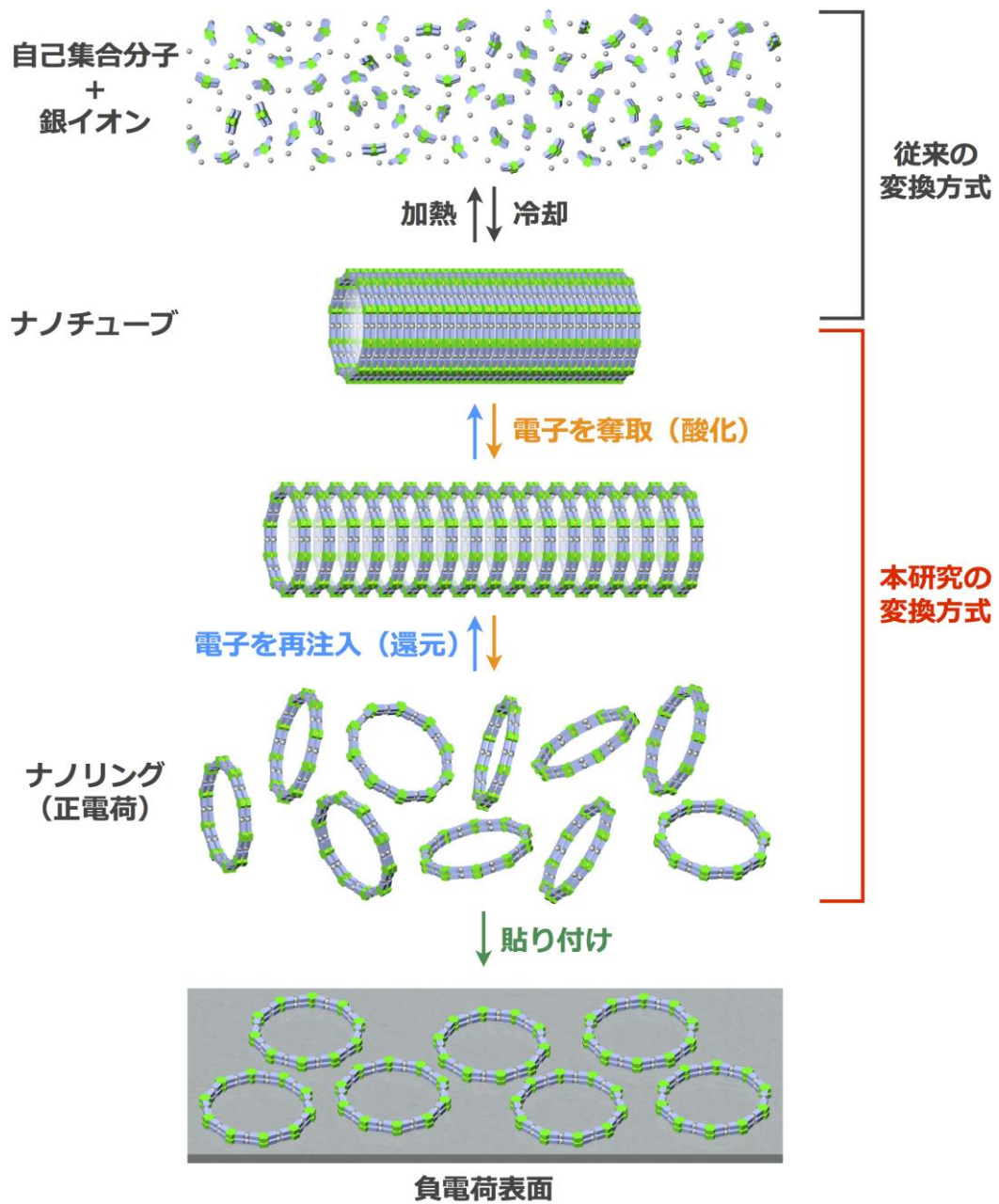


図1: 自己集合分子、ナノチューブ、ナノリングの相互変換、及びナノリングの貼り付けの模式図。