

Aquatic Functional Materials News



July 2020 ▶ No. 3

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1回領域会議 開催報告

開催日: 2020年6月15日(月) - 16日(火)

主催: 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」総括班

6月15日から16日にかけて第1回領域会議をオンラインにて開催いたしました。当初は、大阪大学豊中キャンパスにての第1回公開シンポジウムならびに領域会議の開催を企画しておりましたが、新型コロナウイルスの関係で、やむなく現地での開催は見送りと致しました。オンライン開催ではありましたが、すべての評価委員の御臨席のもと、計画研究者、公募研究者に御参加頂き、活発な議論がかわされる盛況な領域会議となりました。特に、評価委員の國武先生(九州大学高等研究院・特別主幹教授)からは、「水の特性を活用すれば、非常にユニークな構造体・機能を生み出すことが期待できます。水と材料を絡めた本新学

術領域の方向性は非常に重要であると考えられます。また、本領域には物理的な精密測定法が集中して揃っています。構造の解明と機能の解明、これらが一体となったグループは世界にも例がありません。新しい領域を拓くことができると信じています。」との過分なお言葉を頂戴致しました。昨今の社会情勢の関係で、対面での打ち合わせが難しいところではありますが、本領域会議を皮切りに、計画研究者と公募研究者の交流が始まっております。新たな価値観の創造によって世界にインパクトを与える領域として、本領域の発展へのスタートを成功裏に切れました。参加者の皆様に深く御礼申し上げます。

(阪大高等研・院理 高島義徳)

代表挨拶



領域代表

加藤 隆史 東京大学
大学院工学系研究科・教授

本領域も2年目に入り、新たに加わった公募研究の37名の研究代表者のおかげですます活発になりました。計画班・公募班・評価委員の先生方と第1回の領域会議(非公開)を6月15日～16日に開催いたしました。合成・構造構築、シミュレーション、機能開拓の各分野から、水を統一テーマとして多彩な発表があり、今後これらの研究を融合させて、新しい水圏機能材料学の創成を推進していく所存です。

今年の公開シンポジウムは、オンライン開催となりました公益社団法人日本化学会主催の第10回CSJ化学フェスタ2020(10月20日～22日)において、公開企画(参加無料・登録制)として行うべく準備を進めています。ぜひともご参加ください。よろしく願いいたします。

本領域には「A01分子・材料構築班」、「A02先端計測・シミュレーション班」、「A03機能開拓班」の3つの研究項目があります。本号では、A03の紹介をします。次号でA01およびA02の紹介をする予定です。

A03-1 水圏機能材料の電子・イオン機能開拓

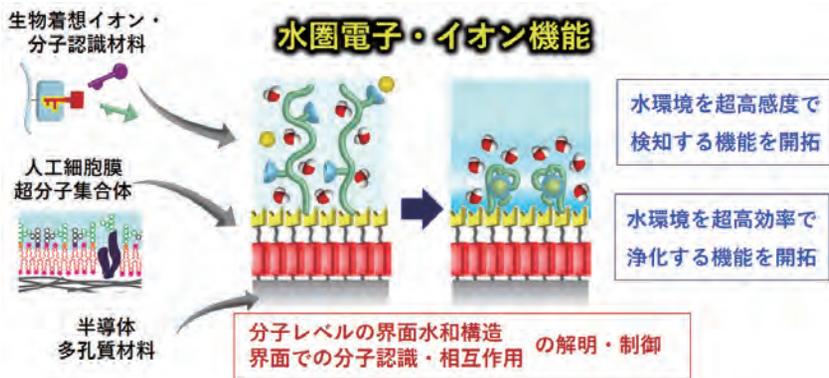
研究代表者：田中 求（京都大学高等研究院・ハイデルベルク大学物理化学研究所 教授）

研究分担者：中畑雅樹（大阪大学基礎工学研究科 助教）・研究協力者：山本暁久（京都大学高等研究院 助教）

有機材料科学の分野では近年、非晶質シリコンに比肩しうるキャリア移動をもつような高機能有機半導体材料が次々に創出されています。一方で、元来疎水性である有機半導体材料の水圏での応用はまだ未開拓であり、水圏で多彩な機能を発揮する材料と有機電子材料を『つなぐ』ことは簡単ではありません。そこで我々は、生物の持つ高感度で選択的な『賢い』機能を、強靱かつ安定な人工材料で実現し、水と電子材料を界面でつなぐ水圏電子・イオン機能材料を創製するための学術的基礎を確立することを目指します。

我々は、植物においてカドミウムなど水中の有害重金属イオンを捕捉・無毒化するタンパク質であるファイトケラチンに着想を得て、中畑（研究分担者）が重金属イオン認識能を持つ人工高分子の設計・合成を行いました。

山本（研究協力者）はこの高分子を人工細胞膜モデル¹⁾の表面に固定し、有害重金属イオンの選択的捕捉が界面ポテンシャルの変化²⁾として数値化できることを見出しました。またブレーメン大との国際共同研究では、田中求（研究代表者）が得意とする無機半導体材料である窒化ガリウム二次元電子ガスの表面機能化技術³⁾を最大限に活かし、水圏環境下における分子の超高感度認識に成功しています。現在、A02と協力して放射光赤外分光や高エネルギーX線反射率（ハイデルベルク大との国際共同研究）といった大型機器を用いた精密計測を行い、分子認識による水和構造変化の相関を計測している他、A01との連携により無機半導体だけでなく有機半導体材料の水圏での安定作動や液晶超分子材料との融合といった、新たなテーマにも取り組んでいます。



生物に着想を得た水中のイオンや分子を選択的に認識する人工高分子材料と、半導体電子材料や多孔質材料を、人工細胞膜のような分子集合体でつなぎ、(1) 水環境を超高感度で検出する機能や (2) 水環境を超高効率で浄化する機能の開拓を行います。

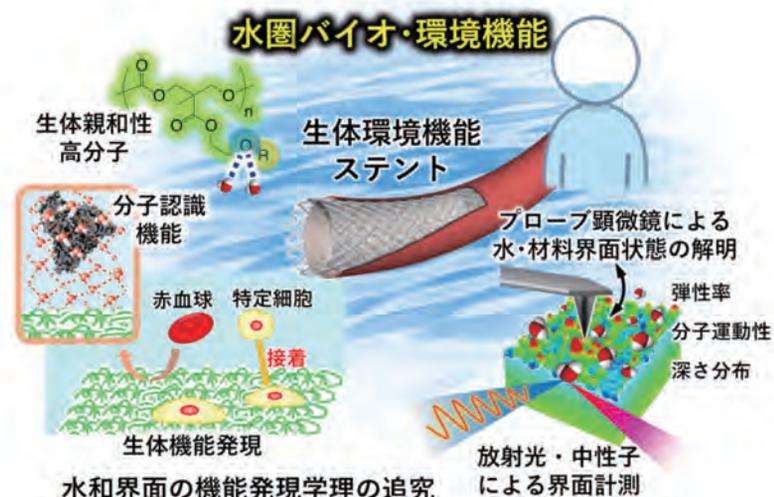
- 1) M. Tanaka, E. Sackmann, *Nature* **2005**, 437, 656.
- 2) Y. Higaki, B. Fröhlich, A. Takahara, M. Tanaka et al. *J. Phys. Chem. B.* **2017**, 121, 1396.
- 3) S. Mehlhose, M. Eickhoff, S. Kimura, M. Tanaka et al. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1704034.

A03-2 水圏機能材料のバイオ・環境機能開拓

研究代表者：田中 賢（九州大学先端物質化学研究所 教授）・研究分担者：藤井義久（三重大学大学院工学研究科 准教授）

研究協力者：小林慎吾（九州大学先端物質化学研究所 特任准教授）・小川毅彦（横浜市立大学生命医科学研究科 教授）

生体は、水が最大成分であり、水と調和しながら生体機能を最大限発揮する水圏機能材料が必要です。A03-2では、材料の化学構造と含水による物理化学的な物性変化により、界面水和構造・動態を制御することで、特定の生体分子や細胞を選択的に認識（はたらく）する水圏バイオ・環境機能材料を創製することを目指しています。田中賢（研究代表者）の専門とするバイオマテリアル合成と細胞機能制御技術¹⁾を核に、藤井（研究分担者）の物理化学的な材料物性制御技術およびプローブ顕微鏡による水・材料界面の状態解析技術²⁾により、界面水和状態を精密制御することで、生体内水圏で高機能性を発揮する生体親和性材料を創製します。（p.3に続く）



A02 の放射光・中性子計測による界面水和構造・動態の解析や、A03 との連携により金属スtent表面への高接着性材料に関する共同研究を進めています。領域全体での共同研究を推進するために、高分子の主鎖・側鎖に導入する官能基の構造が制御されたモデル高分子を合成しています³⁾。水環境における高分子のマルチスケールのシミュレーション (A02) により、高分子の水和状態と細胞接着性との関係を分子レベルで明らかにし、材料と生体との相互作用を予測できる評価方法を提案します。A01 のバイオ・環境調和分子、光機能分子との融合により、生体内水圏との親和性を発現させ、その環境を認識して応答するバイオ・環境機能材料を構築します。

- 1) M-Y. Tsai, F. Aratsu, S. Sekida, S. Kobayashi, M. Tanaka, *ACS Applied Bio Mater.* **2020**, 3, 1858.
- 2) Z. Yang, Y. Fujii, F. K. Lee, C. H. Lam, O. K. C. Tsui, *Science* **2010**, 328, 1676.
- 3) R. Koguchi, K. Jankova, M. Tanaka et al. *ACS Biomater. Sci. Eng.* **2020**, 6, 2855.

班内・班間連携により、以下の3点を重点的に取り組みます。

- (1) 血球細胞に認識されず、かつ特定の生体分子の認識性が高く、金属スtentと生体親和性高分子の接着を達成できる材料の創製 (生体環境機能スtent)。
- (2) 水圏における合成高分子の界面状態の解明。
- (3) 合成高分子に吸着した界面水の構造・動態の制御。

また、これらの重点課題を達成する過程において、水の学理構築のための専門用語の定義を行います (本ニュースレター 4 ページ参照)。

A03-3 水圏機能材料のメカノ機能開拓

研究代表者：高島義徳 (大阪大学高等共創研究院・大学院理学研究科 教授)

研究分担者：松葉 豪 (山形大学大学院有機材料システム研究科 教授)

水圏にて高分子材料の分子認識機能や力学的機能を最大限に発揮させるには、未だ理解が至らず、学理として水圏機能材料を確立させる必要があります。A03-3 では、材料-水界面の水和構造を最適化し、物理的および力学的機能などを動的に制御し、水圏メカノ機能材料の創製を目指します。

高島 (研究代表者) の専門である分子接着・超分子科学と、松葉 (研究分担者) の界面物性の先端計測を組み合わせることで、水圏環境変化に応答する水圏動的接着材料や、異種材料接着を水環境合成に展開した超高強度・高靱性水圏融合材料を共同で構築します¹⁾。

共同研究では、A01 とともに界面の分子認識機能や分子接着性を制御できる新規機能材料の合成やバイオ機能材料を作製します。A02 とは赤外分光や X 線分光法を用いて、材料の内部の水と材料構造の解析、およびシミュレーションを利用した水環境に応じた材料内部の分子運動の可視化を行っております。最近になり、A02 と共同で超分子ヒドロゲルの含水率に応じた機能評価を行い、赤外分光による材料内部の分子運動の解析と力学特性の関係を評価しました²⁻³⁾。シミュレーション解析では材料内部の水素結合を始めとする非共有結合と力学特性の関係を解明しております。さらに A03 との連携では、水と力学特性の関心に関する評価を進めております。これらの共同研究を通して、水圏機能材料のメカノ機能を開拓します。

班内・班間連携により、以下の3点を重点的に取り組みます。

- (1) 水分子の性質を利用した、接着性や材料強度を制御できるメカノ機能材料の創製。
- (2) 水圏メカノ機能材料の分子スケールでの材料物性と構造、分子運動との相関の解明。
- (3) 水分子と水圏機能材料の間に働く相互作用の制御。

上記の重点課題は、A03-3 だけで達成できる内容ではなく、班内・班間連携を地道に進めることで、水と材料の学理に繋がります。



- 1) J. Park, G. Matsuba, Y. Takashima et al. *Eur. Polym. J.* **2020**, 134, in press. (doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109807)
- 2) R. Ikura, Y. Ikemoto, Y. Takashima et al. *Polymer* **2020**, 196, in press. (doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122465)
- 3) M. Osaki, Y. Ikemoto, Y. Takashima et al. *Eur. Polym. J.* **2020**, 135, in press. (doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109806)

「材料界面の水の分類と用語について」

共著：九大先導研・田中 賢, 東大物性研・原田慈久, KEK 物構研・瀬戸秀紀

水圏機能材料で着目する界面水は、結合水（強結合水および弱結合水）、束縛水、構造水、凍結可能な水、ガラス状の水、氷様水、不凍水、中間水、自由水、層間水、秩序水など、実に様々な用語が用いられています。これは界面水の問題が定まっていなかったためではなく、対象となる材料や、材料の機能に合わせて用いられる分析手法に概念が強く依存するためです。例えば「Aquatic Functional Materials News No. 2」では、瀬戸がリン脂質膜に水和した水を「強結合水」「弱結合水」「自由水」の3種類に分類して説明しています。リン脂質の場合、水が水和するのはリン脂質分子の親水基部分であることが明確なこともあって、多くの文献でこの用語が使われています。また中性子準弾性散乱を用いると、3種類の水のうち最も遅い水の運動状態がリン脂質分子と同様であることから、強結合という概念がしっくりきます。一方、世界のバイオマテリアル学を牽引した鶴田禎二東京大学名誉教授や田中賢らは、核磁気共鳴（NMR）分光測定と示差走査熱量計（DSC）測定で得られる情報を組み合わせることで、生体親和性のような機能が比較的良く説明されることを見出しました。これに

基づいて、材料と相互作用する水を「不凍水」「中間水」「自由水」の3種類に分類し、材料と相互作用しない水は「バルク水」と呼んで区別しています[1]。上記の中性子、NMR、DSCによる分類に熱膨張測定による分類などを加えて、様々な界面水の用語とその関係をまとめたものが2017年に報告されています[2]。

本領域では、従来の界面水の分類の中から、対象となる材料の評価に適切なものを選びつつ、必要であれば新たな概念と用語を提唱し、水圏機能材料の機能を評価する指標を確立することを目指しています。例えば生体親和材料では、DSCによる発熱・吸熱という熱力学的指標、NMR・中性子による回転緩和・並進拡散等の動力学的指標が主に使われますが、これに加えて水の水素結合の特徴的な構造や、特定の官能基と相互作用する水の存在なども評価指標になる可能性があります。このように、界面水の構造的、動力学的、熱力学的性質の中から材料の機能に強く影響する評価指標を見出し、それに見合った界面水の分類を行い、材料設計にフィードバックする知見を蓄積して「水圏機能材料構築学」を創成します。

[1] T. Tsuruta, *J. Biomater. Sci.* **2010**, 21, 1831; 田中 賢, *高分子* **2019**, 68, 311.

[2] M. A. Bag and L. M. Valenzuela, *Int. J. Mol. Sci.* **2017**, 18, 1422.



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3号（2020年7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

〒650-0047 神戸市中央区港島南町 7-1-28

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

東京大学大学院工学系研究科 加藤研究室内

兵庫県立大学大学院シミュレーション学研究所 鷺津研究室内