

第34回「研究費の助成」研究結果概要

No.	所属／役職	申請者	研究課題
20101	九州大学大学院工学研究院 助教	石松亮一	電気化学発光における高励起状態の速度論的生成法の確立
	同学大学院生	山口雄輝	
	研究目的	研究結果	
20101	電極反応で生成する酸化還元種間の電子移動によって発光材料の励起状態が形成され、発光が観測される。溶液系の場合では、ラジカルイオン種間での電子移動であり、電気化学発光として知られている。通常、有機化合物であればS1状態から発光が観測される。我々はごく最近、近赤外領域で発光するaza-BODIPY類縁体の電気化学発光効率が高いことを見出した。さらに、マーカーのモデルに基づく速度論的解析を行ったところ、S2状態が電子移動によって直接形成することが原因であることを明らかにした。これは、S2状態が電気化学発光に寄与する最初の例である。本研究では、発光性材料の電子状態と振動状態に基づく電子移動の分子論的理解を深めるとともに、より多くの発光性材料において、電子移動によってS2などの高励起状態を速度論的に制御する手法を確立させることを目的としている。	電気化学発光(ECL)における速度論的な高励起状態の形成において、非常に重要な因子の一つである電子移動カップリング定数(T)について、量子化学計算の1種であるlinear combination molecular orbital fragment molecular orbital (LCMO-FMO)法を行い、その値を明らかにした。S2状態を形成するTは、S1状態の200分の1程度と非常に小さいことが分かった。また、近年、注目を集めている3重項-3重項消滅(TTA)の場合と比較を行った。ECLでもTTAでも、電子移動の後に形成するS1状態の近傍にS0状態が存在する。これによってエキシマーを形成しやすくなる。実験および計算結果に基づき、ペリレンのエキシマー形成のメカニズムを新たに提案した。	
20102	東北大学学際科学フロンティア研究所 助教	梨本裕司	患者由来がん組織の血管化および電気化学的代謝評価システムの開発
	京都大学大学院医学研究科 教授	井上正宏	
	研究目的	研究結果	
20102	癌細胞を凝集させた癌スフェロイドは、固形腫瘍に近い性質を有することから、薬剤評価の生体予見性を改善するツールとして、注目されている。近年、申請者らは、スフェロイドの培養環境をより生体内に近づけるため、癌スフェロイド内は、薬剤送達、栄養供給の経路となる血管網を再現するデバイスの開発に成功した(Y. Nashimoto, et.al, Biomaterials 2020)。本研究提案では、患者由来のがん組織を開発したデバイス内で培養し、個別化医療実現に向けた評価プラットフォームを検討する。また工学的ながん組織の活性評価技術として、電気化学的な評価手法を検討する。	本研究提案では、患者由来のがんサンプルを血管網と統合し、生体と同様の血管周囲の微小環境を有するがんの代謝活性を評価するシステムの開発を目指した。その結果、要素技術となる、走査型電気化学顕微鏡(SECM)による酸素代謝計測、患者由来がん組織の培養、マイクロ流体デバイスによる対象への血管導入に関して、基礎的な評価を終えることができた。今後は、開発した要素技術を統合し、患者由来のがん組織への血管化、および血管化後の機能評価を行っていく予定である。	
20103	岐阜大学工学部化学・生命工学科 准教授	萬関一広	ナノ構造酸化チタンの自己組織化を利用するペロブスカイト太陽電池の技術開発
	同学 教授	杉浦 隆	
	研究目的	研究結果	
20103	ハライドペロブスカイト太陽電池の電子輸送層として汎用される酸化物半導体の製膜には、ナノ粒子の水熱合成・分散液塗布の連続プロセスや電解析法等の多様な手法が利用されている。本研究では、低分子のチタンオキソクラスタを原料とする独自の「低温重縮合」を拡張して、酸化チタン微粒子の自己組織化および薄膜化に展開する。電子顕微鏡を活用して、ハライドペロブスカイトを積層した酸化チタンハイブリッド物質の微細ナノ構造を解析し、光電変換機能との相関について明確化する。高効率電荷輸送と素子耐久性の向上を実現する次世代太陽電池用ナノ融合材料の設計指針を得る。	ハライドペロブスカイト太陽電池の電子輸送層として汎用される酸化物半導体の製膜には、ナノ粒子の水熱合成・分散液塗布の連続プロセスや多様なドライコーティング(真空製膜)が利用されている。高効率電荷輸送を実現する次世代太陽電池用ナノ材料の設計指針を得ることを目的として、本研究では低分子のチタンオキソクラスタを原料とする独自の「低温重縮合」に着目した。50°C~75°Cの反応条件下で、ルチル・アナターゼ型酸化チタンナノ結晶の選択合成が可能となることを見出した。また、酸化チタンの薄膜化に展開し、電子顕微鏡を活用して、導電性基板上に組織化した酸化チタンの微細構造を解析し、光電変換機能について明らかにした。	
20104	岐阜大学工学部化学・生命工学科 准教授	植村一広	マンガニルテニウム強磁性異種金属一次元鎖錯体の合成
	同学 大学院自然科学技術研究科 大学院1年	青木友佑	
	研究目的	研究結果	
20104	本研究では、異種金属一次元鎖錯体を単一次元鎖磁石にすることを目標に、2種類の常磁性金属を直接の金属結合で規則的に並べ、強磁性化することを目的とする。具体的には、対電子を2つ有するルテニウム複核錯体(Ru2)と、高スピンd5金属のMnを含む白金-マンガニル三核錯体(Pt-Mn-Pt)を用いて、Ru2-Pt-Mn-Ptと並んだ一次元鎖錯体を合成する。Ru2上とMn上の対電子はフェリ磁性的に配列し、残った3つの対電子同士が強磁性的に整列することが期待される。また、有機配位子と結晶中のアニオンを系統的に変え、多くの類似化合物を合成する。金属結合を介した強い電子間相互作用を利用して、単一次元鎖磁石における活性化障壁エネルギーの上昇を狙う。	異種金属一次元鎖錯体を単一次元鎖磁石にすることを目標に、2種類の常磁性種を金属結合で繋げた一次元鎖化を目指した。アミダート配位子がぶら下がった白金単核錯体と塩化マンガニルを混合して、S = 5/2のPt-Mn-Ptと並んだ三核錯体を得た。三核錯体中のマンガニルはTd配位とOh配位の2種類が含まれていた。もう1種類の金属錯体と混合して、種々の溶媒とアニオンを加えながら一次元鎖化を検討した。酢酸ロジウムと混合して、-Pt-Mn-Pt-Rh-Rhと並んだ異種金属一次元鎖錯体を得た。磁化率測定と各物性測定の結果、マンガニルには5つの対電子が局在化し、隣接マンガニルと約14 Åの金属結合を介し、J = -0.28 cm ⁻¹ の反強磁性的相互作用が働くことがわかった。	
20105	横浜国立大学大学院工学研究院機能の創生部門 准教授	伊藤 傑	機械的刺激に応答するON/OFF型発光スイッチング材料の創製
	研究目的	研究結果	
	20105	「こする」や「つぶす」などの機械的刺激により光励起時の発光特性が変化するメカノクロミック発光材料は、高精細な圧力センサーやウェアラブル端末などへの応用が期待され、近年大きな注目を集めている。機械的刺激にตอบสนองして発光色(波長)が変化する例は多数報告されているが、「ON/OFF型」の発光スイッチングが起こる材料の設計指針は確立されていない。本研究では、独自に開発した二成分系メカノクロミック発光材料の創製手法を応用し、機械的刺激により発光強度が劇的に変化するON/OFF型の発光スイッチング材料を合理的に創製する。本手法を確立することで、従来のメカノクロミック発光材料とは異なる応用の道を開拓する。	機械的刺激により光励起時の発光特性が変化するメカノクロミック発光材料は、圧力センサーなどへの応用が期待されることから近年注目を集めている。機械的刺激にตอบสนองして発光色(波長)が変化する例は多数報告されているが、発光強度が大きく変化する材料の設計指針は確立されていない。本研究では、メカノクロミック発光を示すドナー・アクセプター型ベンゾチアジアゾール誘導体を銅フタロシアニンと混合することで、機械的刺激によるON→OFF型の発光スイッチングを実現した。また、ピリジル基を有するイミダゾール誘導体を塩酸蒸気に曝露すると消光するが、機械的刺激を加えることで、OFF→ON型の発光スイッチングが起こることを見出した。
20106	東京都立大学都市環境学部環境応用化学科 准教授	柳下 崇	ポーラスアルミナを用いたナノインプリントプロセスによる新生特性を有する超撥水表面の創製
	研究目的	研究結果	
	20106	生物や植物の中には、その表面幾何学構造にもとづき特異な光学特性や表面物性を示すものがある。近年、このような表面微細構造を人工的に再現することで新たな機能性表面の創成を目指した研究が注目を集めている。しかしながら、これらの表面が示す特性はその表面微細構造に大きく依存し、構造の崩壊に伴い特性が劣化するため、耐久性の向上が焦眉の課題となっている。本研究では、高規則性ポーラスアルミナをもちいたナノインプリントプロセスにもとづき積層型のナノ規則表面を形成し、剥離処理により新規な機能表面の露出が可能な新生特性を有する超撥水表面の形成と特性最適化を目指し検討を行う。	疎水性材料からなる基板の表面に微細な凹凸構造の形成を行うと、高い撥水特性を得ることができる。このような表面微細構造に基づく撥水表面は、近年、様々な応用が期待できることから注目を集めている。本研究では、このような表面で問題となる耐久性の問題を克服するため、表面微細構造が崩壊した際にも、皮膚の新陳代謝機能のように新たな表面を露出することで撥水特性の再生が可能な新生特性を有する撥水表面の作製について検討を行った。具体的には、ナノインプリントプロセスにより基板の表面にナノピラーレーの形成を行い、光硬化性樹脂を接着層として積層化した。得られた積層試料は、剥離処理を行うことによって、表面の新生化が可能であり、新たに露出した表面も高い撥水特性を示すことが示された。

20107	国立大学法人山形大学 工学部 有機エレクトロニクスイノベーションセンター 教授	硯里善幸	真空紫外光により光焼成されたポリシロキサン/ポリシラザン交互積層塗布膜のバリア特性と有機EL封止構造への応用
	研究目的 半導体集積回路製造において、熱処理過程でポリシランが酸化する問題が示唆されているが、どのような機構でポリシランがシリカへと酸化されていくのか、その機構は全く明らかにされていない。本研究では、ポリシランモデル構造の酸化過程における反応機構について量子化学計算を用いて解析した。計算の結果、ポリシランは溶存酸素分子と安定な相互作用状態を経由したのち、フェニル基部分と結合し、Si-C結合を切断することで酸化反応が進行する可能性が示唆された。またデータ解析の結果、反応律速であるSi-C切断過程はSi上の電荷やSi-C結合距離が影響を与えている可能性が高く、酸化反応抑制のための設計指針を理論的に提案することが出来た。	研究結果 当研究室では、低温・不活性雰囲気下・真空紫外光(VUV:172nm)による光緻密化反応を利用したウェットプロセスによるガラス並みのハイバリア達成を目指している。バリア膜であるポリシラザン(PHPS)膜のVUV光緻密化過程を分析・解析した結果、3つのパラメータがあり、特にVUV光による原子再配置によるポイド・自由体積の減少が重要な過程あることを明らかとした。バリア層としてポリシラザン、応力緩和層としてポリシロキサンを用い、VUV光焼成した交互積層構造では、ウェットプロセスとしては世界最高レベルのバリア性能(水蒸気透過率=3x10 ⁻⁴ g/m ² /day)を達成した。	
20108	東京理科大学薬学部生命創薬科学科 教授	青木 伸	核酸およびペプチド型テンプレートをを用いるプログラム化糖鎖合成法の開発
	研究目的 本研究では、核酸およびペプチドの鋳型上で糖ドナーを選択的に配列させて一挙にグリコシル化反応を行い、目的とする配列を持つ糖鎖の合成を目的とする。具体的には、糖と4つの核酸塩基(C, T, G, A)をチオグリコシル結合でつないだ糖供与体(nucleothioglycoside)を設計、合成する。これらの核酸塩基部分に相補的なDNA型テンプレートを用意して混合することにより、nucleothioglycosideをDNA型テンプレート上に配置させ、この状態で一挙にグリコシル化反応を行って目的糖鎖を合成する。一方、ペプチド型テンプレートも設計、合成し、鎖状型糖鎖と環状型糖鎖の合成を行う。	研究結果 本研究では「核酸やペプチド型テンプレートの配列情報を化学的に転写するプログラム化糖鎖合成法」の開発を開始した。核酸塩基をもつチオグリコシル糖供与体として設計、合成した。同時に、DNA型テンプレートの合成を試みた。また、チオールを有するアミノ酸とのチオグリコシルユニットを合成し、それらを縮合したポリペプチド上でのグリコシル化反応の開発を検討した。さらに、これらのテンプレートをを用いず、糖供与体/受容体双方の機能をもつチオグリコシルのone-potグリコシル化反応を検討し、環状オリゴ糖(ガラクトース誘導体の場合は環状三〜六、八糖、グルコース誘導体の場合は環状二〜六糖)が得られることを見出した。	
20109	中央大学理工学部応用化学科 教授	石井洋一	ビニルロジウム錯体上でのアルキンのβ炭素脱離反応の開発
	同学 助教	桑原拓也	
研究目的 β炭素脱離反応は、有機遷移金属錯体上において炭素-炭素結合を切断して他の結合に組み替えるための新しい方法として、近年注目されている。アルキル錯体からのアルケンの脱離、アルコキ錯体からのケトンの脱離については開発が進みつつあるが、ビニル錯体からアルキンが脱離するタイプのβ炭素脱離反応は実例もほとんどなく、未開拓な反応である。本研究ではロジウムのビニルフェニル錯体やホスフィノナフチル錯体にアルキンが挿入して生成するビニル錯体に着目し、そこからのアルキン交換反応の開発を通じて、そこに鍵反応として含まれるアルキンのβ炭素脱離がどのような条件で実施可能となるのか、実験的に解明することを目指す。	研究結果 β炭素脱離反応は、有機遷移金属錯体上において炭素-炭素結合を切断して他の結合に組み替えるための新しい手法として注目されるが、ビニル錯体からアルキンが脱離するタイプのβ炭素脱離は未開拓であった。本研究ではロジウムのフッ素置換ビニルフェニル錯体やホスフィノナフチル錯体にアルキンを挿入させたメタラサイクル錯体に着目して、アルキンのβ炭素脱離を直接観測することを試みた。その結果、実際にβ炭素脱離した錯体を他の配位子でトラップできることや、β炭素脱離を経由するメタラサイクル内のアルキン交換反応が進行することを初めて示した。さらに、本アルキン交換の化学平衡や反応速度論も明らかにした。		
20110	地方独立行政法人神奈川県立産業技術総合研究所研究開発部評価技術センター 光触媒グループ 抗菌・抗ウイルス研究グループ サブリーダー/主任研究員	石黒 斉	各種光触媒材料によるバイオフィーム形成抑制効果とその評価方法の開発
	同研究所 常勤研究員	永井 武	
研究目的 本研究は、各種光触媒材料による光触媒反応によって、細菌の増殖に伴い形成されるバイオフィームに対する抑制効果を検討し、光触媒材料による新規抗バイオフィーム性能評価試験の開発に向けた研究を行う。対象とする細菌は医学分野及び公衆衛生分野で問題となっているPseudomonas aeruginosa及びLegionella pneumophilaとし、静置系及び流水系の2種類の方法によるバイオフィーム形成及び光触媒材料によるその抑制効果を比較する。また、用いる光触媒材料については、紫外光応答形光触媒を始め、可視光応答形光触媒による効果の検討を行うことを計画しており、光触媒材料の違いによる抗バイオフィーム性の比較と性能評価方法の確立とその実用化に向けた基礎検討を行う。	研究結果 本研究で、光触媒反応により、バイオフィームの抑制効果について検討を行った。手法として、試験片を静置した状態で細菌液に浸漬する静置系、及び試験片を静置、細菌液に浸漬した後、攪拌を行う流水系の2つの方法で検討を行った。また、当初予定であった細菌から、Staphylococcus eidermidisを用いることとして、検討を進めた。その結果、全体的に流水系は静置系と比較して、バイオフィームの形成能が低い傾向となった。一方静置系では、暗所条件において、きれいなバイオフィーム形成が確認された。更に、紫外光照射を行うことで、光触媒加工試験片では、有意にバイオフィーム形成を抑制することが出来た。一方で、紫外線強度を上げた場合には、無加工試験片と光触媒加工試験片の間に有意な差が認められず、強い紫外線強度によって細菌が障害を受け、バイオフィーム形成能が抑制されている可能性が示唆された。		
20111	東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻 助教	木下卓巳	金属ハライドペロブスカイト内の分子拡散に関する研究
	研究目的 有機金属ハライドペロブスカイトは、ペロブスカイト太陽電池に用いられる半導体として世界中から注目を集めている。太陽電池材料としてはIGSやCdTe、多結晶Siなどの半導体と同等かそれらを上回る性能を示しており、しかも溶液プロセスで結晶成長できることが特色である。本研究代表者は、有機金属ハライドペロブスカイトの基礎物性や結晶製膜に関する研究を行い、新材料開発や高効率デバイスを実現してきた。本研究では、ペロブスカイト材料の基礎的な結晶構造と物性に関する理解を深めると共に、結晶と物質界面における物質の振る舞いについて解析を進め、ペロブスカイト太陽電池の高性能化に向けた研究を行う。	研究結果 次世代太陽電池として注目を集めるペロブスカイト太陽電池は、電子・正孔輸送層でペロブスカイト材料を積層した構造をしている。ペロブスカイト太陽電池のエネルギー変換効率向上には、これらヘテロ界面制御が重要である。申請者らは有機電子輸送層と金属ハライドペロブスカイト界面における熱処理の効果に着目し、ヘテロ界面の動的構造について顕微鏡時間分解蛍光や顕微ラマン分光などを用いて分析した。その結果、有機電子輸送層とペロブスカイトが成す界面は熱処理により構造変化を起こすことが示唆され電荷分離効率が向上することを明らかにした。この結果は電荷分離メカニズムの解明やデバイス性能向上において重要な知見になると考えられる。	

20112	東京学芸大学(教育学部・基礎自然科学講座・分子化学分野) 教授	國仙久雄	環境負荷が低くエコロジカルな金属イオン分離系構築に関する基礎検討
	同学 研究員	神崎 愷	
	研究目的	研究結果	
	<p>溶媒抽出法はエネルギー消費量の小さなエコロジカルなレアメタルの分離回収法で、大量の金属イオンを分離回収することが可能であるが、ハロゲン化炭化水素などの環境負荷の大きな有機溶媒を用いている。このような有機溶媒は抽出される金属錯体の溶解度が大きいために大量の処理を可能にする。一方、環境負荷の小さな非ハロゲン性の有機溶媒は溶解度が低く、用いられることは少ない。申請者らは、環境負荷の小さな有機溶媒にアルキル基で表面修飾した疎水性シリカゲルを添加すると抽出能と選択性が向上することを見出した。</p> <p>本申請では、疎水性シリカゲルを添加した、低環境負荷で、金属イオン分離回収能の高い抽出系の抽出機構の解明を行う。</p>	<p>溶液中の金属イオンの分離回収法としての溶媒抽出法は他の分離法に比べ、大量の目的金属イオンを効率よく分離回収できる。しかし、用いられる有機溶媒は環境負荷が大きいことが問題視されている。</p> <p>本研究では、オクタデシルシリル基の修飾率を変化させた ODS シリカゲルを、溶媒抽出系に添加させて抽出能の向上させた抽出系の抽出機構を明らかにした。</p> <p>中性抽出化学種の抽出ではシリカゲル上のシリノール基とのイオン交換反応は起こらず、シリカゲル表面への Langmuir 型吸着と分配のみが起こっている。一方、正電荷抽出化学種の抽出では、それらに加えてシリノール基とのイオン交換反応も起こっている可能性が見られた。</p>	
20113	大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻化学工学分野 教授	齊藤文靖	5nm CMOS テクノロジーに向けた高融点金属炭窒化物系セラミックス極薄配線層の構造制御による低抵抗化
	研究目的	研究結果	
	<p>低い抵抗率と電子の平均自由行程の短さで次世代配線材料の候補である MAX 化合物 ($M_{n+1}AX_n$ (Ti_2AlC や Ti_3SiC_2 など)) の典型である $TiAlC$、$TaAlC$、$TaSiC$ 等をパルスレーザー製膜で薄膜化する (厚み: ~ 50 nm)。その後、ターゲット組成、製膜条件やアニール条件が膜の配向性、表面形態、シート抵抗に与える影響を調べる。結晶構造、微細構造や組成を X 線回折、走査型電子顕微鏡、X 線光電子分光などで評価する。配線パターン (幅: ~ 200 nm) を形成し、電気抵抗と膜質の関係を考察する。また、エレクトロマイグレーション特性とアニールによる SiO_2 膜への拡散状態を飛行時間型二次イオン質量分析法で評価する。その結果から、電気特性に秀でて、信頼性の高い MAX 化合物の製膜指針を明らかにする。</p>	<p>本研究では反応性スパッタリングを用いて、MAX 化合物 (M: 遷移元素, A: Aグループ元素, X: 炭素及び窒素) である $TiSiC$ 薄膜を形成し、各種物性を評価した。TiC / Si ターゲットを用いて Al_2O_3 基板に製膜を行う際に、基板を $400^\circ C$ に加熱すると、室温で製膜した時に比べて試料の結晶性が向上し、膜の体積比抵抗が減少した。また、スパッタ時に窒素ガスを加えることによって膜の体積比抵抗が増加した原因として、膜の非晶質化が考えられる。TiC の結晶相を確認できたが、$Ti_4Si_3N_3$ の結晶相は確認できなかった。製膜試料の膜組成においては Si が占める比率が目標比率である 12.5% よりも 4.2% 以上小さいため、ターゲット上の Si 面積を増加させて最適化する必要がある。</p>	