

## セッション I : 新しい電荷注入によって創出される物性科学

ディスカッションリーダー 阿波賀邦夫 (名古屋大学物質科学国際研究センター)

【セッション紹介】 電気伝導性や磁性、光学物性といった固体電子物性を自由に操るには、単位格子あるいは1分子あたりのキャリア濃度を精緻に制御することが重要である。キャリア濃度の自由制御は分子性物質を研究する物質科学者の夢だが、固体全体の制御は依然として難しいものの、異種の物質の接合によって生まれる界面では、ある程度自由にキャリア濃度制御が可能となる方法論が近年報告され、ここでは接合前の親物質を凌駕するような新奇物性が出現している。これは、有機エレクトロニクスなどへの応用展開が期待されるほか、界面に特化した計測法や理論構築を促すだろう。本セッションでは、界面を介した新しい電荷注入によって創出される物性科学の将来を占うため、物理的な視点と化学的な視点から、二つのトピックスを集めた。岩佐義宏先生 (東京大学) には、固液界面で生じる電気二重層が生み出す強電界を通じた電荷注入から生まれる様々な物性について、また稲辺保先生 (北海道大学) には、ドナーとアクセプタの接触界面で生じる電子ならびに物質移動についてご紹介いただく。界面科学の研究は古いが、何が新しく、何が問題で、何が期待されるのか、物理と化学の視点から討論したい。

I-1 講師: 岩佐義宏 (東京大学大学院工学系研究科)

「電気二重層を用いた強電界物性」

異種材料の界面には、驚くべき物性や機能が眠っている。本講演ではイオン液体と伝導性固体の界面を用いた物性・機能について述べる。イオン液体とは、有機のカチオンとアニオンで形成される塩で、21世紀の新材料として注目されている。この最大の特徴は、室温で液体状態をとっていることで、そのため高いイオン伝導性があるが電子的には絶縁体である。一方伝導性固体は、電子伝導性はあるが通常イオン伝導性はない。これらの界面を形成し電圧を印加すると電気二重層が形成されるが、これはイオンと電子から形成されたコンデンサとみなすことができる。コンデンサの厚みは1 nm以下で、ここに数Vの電圧降下が起こるため、1 V/nm (10 MV/cm)をはるかに上回る電界が発生するとともに、非常に高い密度の電子が電気二重層に蓄積していることになる。この電界強度は従来の固体デバイスでは実現不可能な強電界であるため、これを生かした従来の固体デバイスでは実現不可能な現象や機能の発現が期待される。

界面の固体側の電子状態をプローブするためには、固体に2つの電極を取り付けた構造を作る必要がある。この構造は、電界効果トランジスタと等価であるため、我々はこのデバイスを電気二重層トランジスタ(EDLT)と名付け、固体材料として、有機半導体、ナノ炭素材料、酸化物半導体、強相関酸化物、無機層状物質など、様々な物質を対象としてイオン液体と組み合わせたEDLTを作り、そのデバイス特性や物性を測定してきた。その結果EDLTには強電界に起因する驚くべき機能が隠されていることが明らかになりつつある。その代表例は、電圧印加によって絶縁体

を超伝導や強磁性に変換する電界誘起超伝導や、電界誘起強磁性である。最近では、さらにモット転移の電界制御やスピン分極制御など、非常に広範に展開しつつある。このように電気二重層という古典的な電気化学界面が、一転して強電界物性の舞台となり急速に進展している状況をわかりやすく解説する。

I—2 講師：高橋幸裕、稲辺保（北海道大学大学院理学研究院）

「分子結晶接触界面への電荷注入」

導電性有機結晶は一般に、 $\pi$  共役系分子であるドナーとアクセプタからなる電荷移動錯体やカチオンまたはアニオンラジカル塩のような開殻分子を含む二成分結晶である。しかし、ドナー成分とアクセプタ成分のそれぞれの単結晶を貼り合わせることで、界面が高伝導化することが最近見出された。この現象は、接触界面でのドナーからアクセプタへの単純な電荷注入だけでなく、分子種によっては電荷移動錯体形成も同時に起こっていることが判明している。従って、組み合わせる結晶の選択によって、界面に形成される錯体結晶を伝導パスにすることも、基板結晶の表面層のみに電荷注入することも可能となる。また、単成分結晶の界面だけでなく、絶縁性の電荷移動錯体結晶にドナー結晶またはアクセプタ結晶を接触させることでも高伝導化が可能であることが見出された。このような接触界面の設計には、基板結晶を構成する成分分子および接触させる結晶成分の相対的なドナー性やアクセプタ性が重要である。本講演では、この現象の詳細を解説するとともに、有機エレクトロニクスにおける電極設計の新しい可能性について紹介する。

[1] Y. Takahashi, K. Hayakawa, T. Naito, T. Inabe, What happens at the Interface between TTF and TCNQ Crystals (TTF = tetrathiafulvalene and TCNQ = 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane), J. Phys. Chem. C, 116, 700-703 (2012).

セッションII：生体分子と水素結合

ディスカッションリーダー 藤井朱鳥（東北大学大学院理学研究科）

【セッション紹介】 生命現象は非常に多彩かつ複雑な化学過程の集積であるが、その全体を貫く基調の一つは水素結合の活用である。地球環境下以外で原理を全く異とする生命現象があり得るかについては様々な議論があるが、300 K程度という熱エネルギー条件下においては、精妙で多彩な機能を実現するために生体が水素結合を利用することは必然であると言える。

水素結合は室温の熱エネルギーに対して適度に安定であり、なおかつ切断・再結合を比較的容易に行える。このことは他の化学結合では得ることが難しい水素結合の特性であり、生体が水素結合を構造・機能の鍵とする最大の理由であろう。水素結合のもう一つの特色はその選択性と多様性の優れたバランスである。1本の水素結合は主に静電相互作用に起因する高い方向性を持ち、分子間あるいは分子内の幾何構造の選択性を高める。その一方、分子は多くの水素結合サイトを

同時に持つことが出来、その組み合わせが多種多様な構造の可能性を生み出している。1本の水素結合であるならば、我々はこれを既に良く理解していると言えるかもしれない。しかし生体分子における水素結合は、常に多数が競争・協同して働いていることにその役割の本質がある。生体を機能させる水素結合はまさに究極の多体問題の一つであり、その精緻な機構を理解することは分子科学の最前線の課題であり続けている。

本セッションでは気相モデル系、実際の生体分子、そして理論計算と異なるアプローチにおいて第一線で研究されている3人の先生方に講師をお願いし、広く深い生体分子の森を分子科学の視点からご案内いただく。

## II-1 講師：神取秀樹（名古屋工業大学）

### 「光受容蛋白質の機能発現に見る水素結合の重要性」

共有結合 (>300 kJ/mol) により構成された直鎖分子である蛋白質が、熱揺らぎ (~2.5 kJ/mol) の中で機能を生み出すために、水素結合 (5~30 kJ/mol) を利用していることは容易に想像できる。水素結合は距離だけでなく向きにも敏感であるため、蛋白質のような分子マシンの機能制御にはもってこいの相互作用である。最近までに X 線結晶構造解析を用いて多くの蛋白質構造が決定され、生体系における水素結合の重要性を構造基盤のもとに考察することが可能になった。しかしながら、現状では (1) 分解能が十分ではなく水素原子が見えない、(2) 機能をもたらす水素結合の過渡変化を捉えるのが困難、といった問題点が存在する。特に後者の問題は本質的であり、機能発現の際に生成する短寿命中間体の水素結合状態をどのように捉えるかはチャレンジングである。

我々は生物の中で光を情報やエネルギーに変換する光受容蛋白質を対象とした研究を行っている。我々の視覚やバクテリアの走光性、光駆動イオンポンプを担うロドプシンに代表される光受容蛋白質は、フェムト秒領域 (<  $10^{-12}$  sec) の光化学初期反応から秒に至る蛋白質ドメインの構造変化までが段階的・階層的に起こるため、生体分子における水素結合の重要性を実験的に捉えるのによい研究対象である。振動分光学は水素結合相互作用を捉えるのには優れた研究手法であり、我々は光誘起赤外差スペクトル法をロドプシンやフラビンを発色団とする光受容蛋白質に適用し、生体系の機能発現における水素結合変化の重要性を研究している。

本講演では、ロドプシンやフラビン蛋白質を対象とした研究の中から、最近のトピックスを話題提供したい。プロトンポンプするロドプシンの赤外分光解析からは、基底状態における水を含んだ水素結合ネットワークの中に、すでにプロトンポンプという機能情報が書き込まれていることを発見した。一方、BLUF ドメインというフラビン蛋白質は、異性化や電子移動などの化学反応を使わず、活性中心の水素結合変化だけで光情報を捉えていることが明らかになっており、我々はそのメカニズムを明らかにすべく X-H 伸縮振動領域の赤外分光解析を行っている。

【文献】神取秀樹、ロドプシンの分子科学、*Mol. Sci.* 5, A0043 (2011).

## II-2 講師：石内俊一（東京工業大学資源化学研究所）

### 「生体関連分子の気相分光」

超音速ジェット法は、分子を真空中に取り出し極低温孤立状態を実現する方法であり、これに種々のレーザー分光法を組み合わせることで、電子基底状態・励起状態の構造や化学反応を精密に研究することが可能である。ジェット分光の対象とする系は、溶媒効果や温度揺らぎがないため、量子化学計算による直接的な解析が可能である。そのため、ジェット分光と量子化学計算は車の両輪として分子科学に大きな貢献を果たしてきた。研究の進展に伴い、ジェット分光の対象はより大きな分子系へと拡大され、近年では生体分子もその対象として扱われるようになってきた。

このような研究を可能にしたのは、新しい実験技術の開発によるところが大きい。超音速ジェットを得るためにはともかく対象分子を気化させる必要があり、生体分子に適用するためには如何にそれらを非破壊的に気化するかが問題となる。これを可能にしたのが、レーザー脱離法とエレクトロスプレー法である。レーザー脱離法はもともと金属クラスターの生成法として確立した方法であるが、適当なマトリックスを混合することで、有機分子の非破壊蒸発も可能になった。レーザー脱離で生成した気相分子は非常に内部エネルギーの高い状態であるため、超音速ジェット法と組み合わせることで生体分子の極低温気相孤立状態を生成することができる。

我々のグループではレーザー脱離・超音速ジェット法を用いて、アドレナリン等に代表されるカテコールアミン神経伝達物質とそのレセプターの気相孤立状態での構造を研究している。本講演では、生体分子の気相分光の最近の動向と、我々のグループの最新の成果を紹介する。

## II-3 講師：佐藤啓文（京都大学工学研究科）

### 「水素結合構造とその理論化学」

水素結合は、特定の分子 A と B、すなわち水素原子とその近傍にある酸素や窒素原子などとの間に働く相互作用を指す。いわゆる化学結合より弱いものの、主に静電力に由来している比較的強い相互作用である。一方で 溶液・凝縮相など現実の条件下では、分子は一所に留まらずに時々刻々とその位置を変えており、相互作用している分子の組み合わせは ps 程度のオーダーで代わるとされている。つまり分子 A と B の組み合わせは、A と B' に、また A と B'' に、と変え続ける。従って、系を特徴づける上で 意味を持つのは、こうした離散集合を平均化した確率的な意味での構造を表現する分布関数であり、その時間変化である。従って水素結合は対相関関数(動径分布関数)で表現される。もちろん両者は本質的には同一の物理的背景を持つが、その分子科学的な解釈は単純ではない。後者の正確な記述には量子化学的な観点が必要であるが、前者はしばしば統計的な取り扱いの重要性が強調される。実際のプロトンはトンネル効果に象徴される量子性が比較的顕著な化学種であることから、量子化学と統計力学は互いに直接結びつき、双方を内包

した考え方が求められる。生体分子における水素結合も基本的には同様な考え方が必要である。加えて、例えば蛋白質内部 ならば周囲の残基等との相互作用や、空間的な制約そのものがネットワーク構造に直接の影響を 与える。またプロトンが系に一つ加わることでネットワーク構造そのものも変わってしまう。

こうした背景の下、これまで我々は分子論的に水溶液を特徴付けるとともに、生体分子内における水素結合ネットワーク構造に着目して研究を進めてきた。本講演ではこうした最近の成果に基づきながらその特性を考える。

### セッションⅢ：元素戦略：分子科学からのアプローチ

ディスカッションリーダー 佃達哉（東京大学大学院理学系研究科）

【セッション紹介】 「第3期科学技術基本計画」の重点推進4分野のひとつであるナノテク・材料分野において、「資源問題解決の決定打となる希少資源の代替材料革新技術」の開発が戦略重点科学技術に挙げられました。これを受け、内閣府・文部科学省・経済産業省・JST・NEDOは、希少元素の使用を大幅に削減又は完全に代替する技術開発に関する研究プロジェクトを平成19年度から推進してきました。特に、文部科学省が実施する「元素戦略プロジェクト」では、元素の性質を探求し、物質・材料の機能・特性の発現機構を明らかにすることで、希少元素や有害元素を使うことなく、高い機能をもった物質・材料を開発することが目的として掲げられています。この取り組みは、持続可能な社会の実現に資するだけでなく、日本発の物質観・科学戦略を世界に向けて発信することで科学技術立国としての日本のプレゼンスを示すという側面を持ち合わせています。元素戦略で掲げられた目標は、分子科学の主要研究テーマそのものといっても過言ではありません。すなわち、元素戦略が目指すゴール地点から我々が果たすべき役割を見つめることで、元素戦略に対してより実質的な貢献ができるのではないのでしょうか。本セッションでは、特に触媒開発という出口を見据えながら元素戦略に取り組んでおられる3名の講師をお招きしました。永島先生には均一系触媒、清水先生には担持触媒について、実例を交えながら、汎用金属（鉄・銀・ニッケルなど）を利用した触媒の設計思想をお話いただきます。江原先生には、理論化学の立場から、触媒機能の解明から設計指針の確立にむけた展望をお話いただきます。本シンポジウムの議論が、参加者にとって新たな基礎学術の芽や問題意識を持つ機会となれば幸いです。

#### Ⅲ—1 講師：永島英夫（九州大学先導物質化学研究所）

##### 「金属触媒の分子科学と元素戦略」

金属錯体を用いる溶液系での触媒反応は、野依らの不斉合成、Grubbsらのメタセシス、鈴木、根岸らのクロスカップリングの3つのノーベル化学賞が授与されている分野であり、また、白川らのポリアセチレン合成のきっかけとなったことで有名である。[1]通常の有機合成手法では達成

できない分子骨格の構築や官能基変換が可能であるために、実験室から工業規模での有機化合物の合成に大きな力を発揮している。均一系触媒の利点として、金属あたりの触媒活性、高い反応選択性、反応機構に根ざした容易な触媒設計、触媒反応設計、が上げられるのに対し、触媒金属種の生成物からの分離工程が必要であること、触媒の繰り返し再利用が困難であることは、とくに実用プロセスにおいては古くからコスト面で解決すべき問題点となっている。[2]一方、近年の環境負荷、生体安全性への感心の高まりは触媒分離、回収の重要性を再認識させた。2005年のChem.Eng.News.はこの問題を端的にとりあげ、医薬品中の金属残留量の許容量についての試算をあげ、その解決を達成する科学の進展を促している。[3]元素戦略は、元素代替、元素減量、元素循環、元素規制の4つのキーワードからなるが、均一系触媒ではそれぞれ、多用されている貴金属から鉄等の生元素へのシフト、触媒量の低減、触媒の回収・再利用、安全な元素を用いるプロセスの実現、に対応する。均一系触媒の触媒活性種が分子であることから、分子の構造や電子構造を制御することによるアプローチ、均一系触媒が溶液中の化学変換であるために、斬新な溶液反応プロセスの開発によるアプローチ、これらはいずれも「分子の科学」の理解が必須である。分子を繰る科学技術の粋を集めた「元素戦略」の達成について、研究例の紹介をおこない、今後の展開についての議論をおこないたい。

[1] H. Shirakawa, *ibid.*, 40, 2574 (2001), R. Noyori, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 2008 (2002); R. H. Grubbs, *ibid.*, 45, 3760 (2006); A. Suzuki, E. Negishi, *ibid.*, 50, 6722, 6738 (2011).

[2] B. Cornils, W. A. Herrmann, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, 2<sup>nd</sup> ed." Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2002).

[3] A. Thayer, *Chem. Eng. News.*, 83, 40 (2005).

### Ⅲ—2 講師：清水研一（北海道大学触媒化学研究センター）

#### 「自動車排ガス浄化と Green 有機合成に有効な非白金族固体触媒の開発」

稀少な金属資源の使用量を最小限に抑えて環境浄化と環境調和型物質合成を実現させることは化学の最重要テーマの1つである。例えば、自動車触媒は白金族系金属の需要の大半を占めるが、新興国における自動車の急激な普及を考慮すると、安価な代替触媒の開発が急務である。一方、選択的有機合成には有機配位子と白金族元素を用いて精密分子設計された錯体触媒を用いるのが常識的であるが、実用性や環境調和性の向上には非白金族系固体触媒への代替化が必須である。本講演では、非白金族（Ag, Ni）系触媒が自動車排ガス浄化、有機合成において白金族触媒を超える高性能を示す例を紹介し、触媒設計に向けての作業仮説を議論したい。

[1] K. Shimizu, K. Sawabe, A. Satsuma, Self-regenerative silver nanocluster catalyst for CO oxidation, *ChemCatChem*, 3, 1290-1293 (2011).

K. Shimizu, K. Sawabe, A. Satsuma, Unique catalytic features of Ag nanoclusters for selective NO<sub>x</sub> reduction and green chemical reactions, *Catal. Sci. Technol.*, 1, 331-341 (2011).

### Ⅲ—3 講師：江原正博（分子科学研究所 計算科学研究センター）

#### 「理論・計算科学による元素戦略」

触媒化学における元素戦略では、汎用元素による触媒の高機能化が求められている。分子科学は反応を分子レベルで解析することから、元素戦略に大きく貢献できる分野であり、理論・計算科学の役割も重要である。これまで量子化学計算や第一原理計算等によって多くの触媒反応のメカニズムが解明されてきた。しかし、固体触媒や微粒子触媒を理論的に解析する際には、表面のモデル化が鍵であり、必ずしも容易ではない。金属表面と吸着子の相互作用や電子状態、電荷、スピン状態などを正しく表現する必要がある。また界面における複雑な現象を記述することも要求される。これらは理論的に困難な事柄が数多くあり、触媒反応は理論・計算科学にとって挑戦的な課題である。元素戦略では、元素の性質を上手く利用した触媒設計が必須であり、理論による解析・設計が重要となる。また、理論と実験が協力することによって、より効率的で合理的な元素戦略へのアプローチが可能となる。固体触媒や微粒子触媒における最近の理論アプローチや元素戦略に関連する理論研究の動向を紹介し、元素戦略に理論化学が如何に貢献できるかについて議論したい。

K. Bobuatong, R. Fukuda, M. Ehara, H. Sakurai et al., Theoretical study on aerobic oxidation of methanol to formic acid on  $Au_{20}^-$  cluster, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 3103-3111 (2012).