



研究課題名 再生可能資源有効利用に向けた触媒的結合開裂反応の開発

東京大学・大学院工学系研究科・教授

のざき きょうこ
野崎 京子

研究課題番号：18H05259 研究者番号：60222197

キーワード：再生可能資源、触媒、還元、結合開裂、金属—配位子協働作用

【研究の背景・目的】

化学産業は、枯渇性資源である化石資源（石炭・石油・天然ガスなど）を原料として用い、種々の有用物質へと変換する手法を開発してきた。特に石油から得られるナフサをクラッキングして得られる炭素数が2～5の留分、BTX（ベンゼン・トルエン・キシレン）などの単純な構成要素から、ほしいものへと組み立てていく合成化学が主流である。また、化石資源は炭素の単体あるいは炭化水素であり、従来の化学産業の多くは、これら高還元状態の炭素化合物を酸化する物質変換である。

一方、再生可能な炭素資源であるリグニン・油脂などのバイオマスは、化石資源に代わる炭素資源として魅力的である。これらの再生可能資源は一般に多くの酸素原子を含み、炭素が高酸化状態が存在していることが多い。したがって、再生可能資源から基礎化成品を得るためには、高酸化状態にある炭素を還元する必要がある。また、再生可能資源は複雑な構造の化合物の混合物で得られることも多く、巨大分子を扱いやすい小分子へと変換するいわば「分解化学」の発想が必要となる。

本研究は再生可能炭素資源の有効利用を考えたときに必要になる、触媒的結合開裂反応の開発を目的とする。

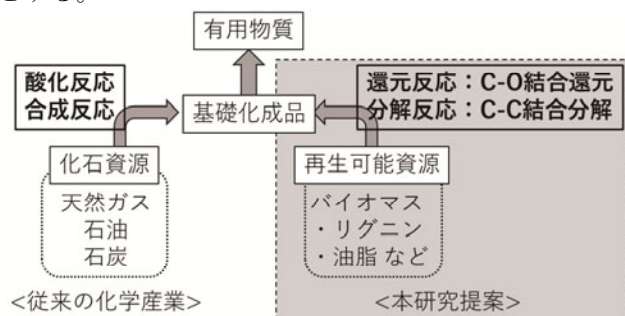


図1 本研究の目的

【研究の方法】

上記の目的を達成するため、下記の二つのアプローチをとる。

1. 高酸化状態の資源の還元に至る炭素—酸素結合の還元的開裂：特にリグニンからの芳香族炭化水素およびその類縁体合成に向け、リグニンの部分構造に多くみられるフェノール、アリールメチルエーテルに注目し、炭素—酸素結合の選択的加水素分解触媒の開発を目指す。
2. 複雑な構造の分解に至る炭素—炭素結合の開裂：脂肪酸カルボン酸の分解に注目し、カルボン酸の脱炭酸脱水素化に焦点を当てる。また、類似の反応として脂肪酸アルデヒド、アルコールからの脱水素・

脱カルボニル化にも取り組む。併せてリグニンの部分構造である1,3-ジオール構造からのレトロアルドール反応を含む結合開裂反応も検討する。これらの反応を総合し、バイオマス等の再生可能資源から、BTX、フェノール、直鎖1-アルケンなどの基礎化成品を得るための科学を拓く。

触媒開発は、「金属—配位子協働作用」に焦点を当てて進める。本研究では水素分子の不均等開裂に実績のある触媒に着目する。これまで実績のある均一系触媒に加え、不均一系触媒についても共通の概念で研究を進める。

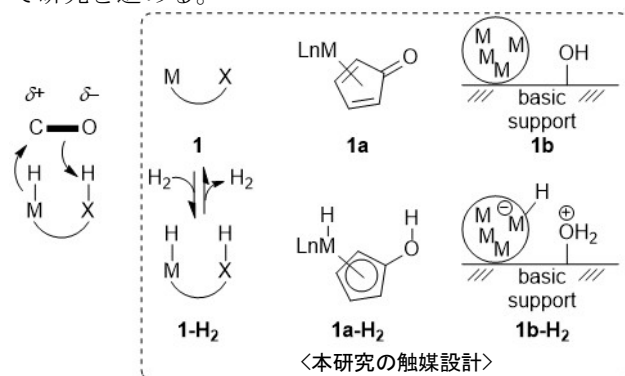


図2 本研究の方法

【期待される成果と意義】

金属—配位子協働作用という、これまで主として均一系触媒で注目されてきた触媒設計の概念を不均一系の活性中心にも拡大し、両者の相乗効果を狙うところが本研究提案の学術的独自性であり、その成功は均一系・不均一系を問わず触媒設計全般に共通の基本概念の創造につながる。また、本研究の成功は有機化学に「分解化学」という新しい領域を拓く。そして、「分解化学」における発見は、合成化学にも大きく貢献する。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- Direct and Selective Hydrogenolysis of Arenols and Aryl Methyl Ethers. S. Kusumoto, K. Nozaki *Nat. Commun.*, **2015**, *6*, 6296.
- The Retro-Hydroformylation Reaction. S. Kusumoto, T. Tatsuki, K. Nozaki *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8458.

【研究期間と研究経費】

平成30年度—34年度
147,900千円

【ホームページ等】

<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nozakilab/>



研究課題名 マルチスケール界面分子科学による革新的機能材料の創成

東京大学・大学院工学系研究科・教授

あいだ たくぞう
相田 卓三

研究課題番号：18H05260 研究者番号：00167769

キーワード：超分子化学、複合材料・物性、物理的摂動、表面・界面

【研究の背景・目的】

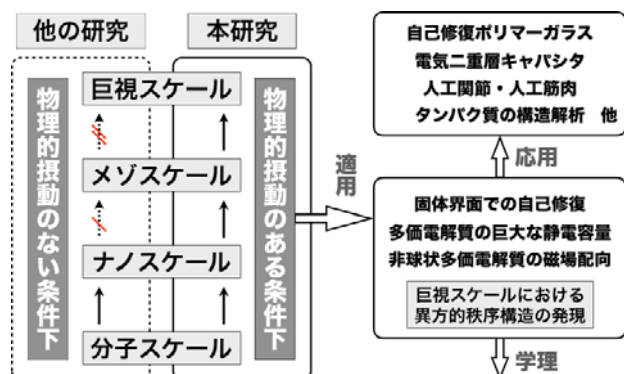
生体組織は、構造的に著しく異方的である。より厳密にいうと、分子からナノスケールを超え、メゾ・巨視スケールにいたる「階層的異方構造」からなり、この特異構造が、多様かつ特異な物性・機能の発現を担う。この「階層的異方構造」の形成プロセスは、「熱力学平衡支配の組織化」とは本質的に異なり、イオン勾配、浸透圧、流束、剪断力といった生体内の様々な「物理的摂動」を巧みに利用している。

超分子化学の目覚ましい発展により、ナノスケールまでの分子組織化は、今や化学の標準的ツールになっている。しかし、ナノ構造がさらに組織化してできる巨視スケール構造の予測・制御は、組織化の階層があがるにつれて可逆的な熱力学平衡支配から不可逆的な速度論支配に移行するため、一般に不可能である。これはボトムアップ材料設計の Missing Link であり、超分子化学の応用展開を著しく妨げている。

本プロジェクトでは、生体内の組織化に学び、「物理的摂動下での組織構造の形成」に焦点をあて、分子スケールからナノ・メゾスケールを超え、巨視スケールにいたる高度に制御された階層的異方構造からなるソフトマテリアルを設計するとともに、その異方性に由来する格別な物性・機能の開拓をめざす。

【研究の方法】

物理的摂動として電場・磁場などを用いた配向制御材料はすでに知られている。しかし、本研究プロジェクトでは、工学的・物理的側面の強いそれらの研究とは一線を画し、新たに「表面・界面」を「組織化の自由度を三次元から二次元下げる物理的摂動」として用いるとともに、研究代表者がこれまで



に独自に開拓してきた「メッセージ性の強い」モチーフを投入し、「化学と物理を橋渡しする学際的な材料科学研究」を展開する。具体的には、(1) 自己修復ポリマーガラス、(2) 巨大な静電容量を示すイオン液体多価電解質、(3) チタニアナノシートをはじめとする非球状多価電解質の磁場配向など、表面・界面が深く関わる材料科学に注目し、研究を進める。

【期待される成果と意義】

本研究で開拓される新学理は、基礎科学的な重要性に加え、人々の生活を一変させる応用技術にも直結する。(1) 自己修復ポリマーガラスの開拓により、硬いと自己修復しないという、高分子科学の常識を打ち破る。柔らかいゴムに加え、硬いプラスチックが広く自己修復可能となり、持続可能社会実現への大きな一歩となる。(2) 多価電解質が示す巨大な静電容量は、高機能電気二重層キャパシタの開発に繋がり、大容量蓄電デバイスとしての社会実装が期待できる。(3) チタニアナノシートに代表される剛直な異方的多価電解質が物理的摂動のある条件下で示す特異な配向挙動は「異方性コロイド科学」を開拓するとともに、伝統的な構造材料の分野に大きな一石を投じるものであり、今なお当該分野の夢である「人工関節・人工筋肉」をより現実的なものにする。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- Y. Yanagisawa *et al.* Mechanically robust, readily repairable polymers via tailored noncovalent cross-linking, *Science* **359**, 72–76 (2018).
- M. Matsumoto *et al.* Ultrahigh-throughput exfoliation of graphite into pristine ‘single-layer’ graphene using microwaves and molecularly engineered ionic liquids, *Nature Chem.* **7**, 730–736 (2015).
- M. Liu *et al.* An anisotropic hydrogel with electrostatic repulsion between cofacially aligned nanosheets, *Nature* **517**, 68–72 (2015).

【研究期間と研究経費】

平成 30 年度－34 年度
148,800 千円

【ホームページ等】

<http://macro.chem.t.u-tokyo.ac.jp/>
aida@macro.t.u-tokyo.ac.jp

研究課題名 ホウ素 π 電子系の化学：平面固定化により拓く新機能

名古屋大学・トランスフォーマティブ生命分子研究所・教授

やまぐち しげひろ
山口 茂弘

研究課題番号：18H05261 研究者番号：60260618

キーワード：ホウ素、 π 電子系、平面固定化、超分子重合、ラジカル

【研究の背景・目的】

π 共役骨格への典型元素の導入により、特異な電子構造をもつ分子系を創出できる。多様な元素の中でも特に興味深いのが、ホウ素である。その一番の特長は空の p 軌道に由来した電子欠損性であり、ホウ素の π 骨格への導入により電子受容性を付与できる。例えば、トリフェニルボランはトリフェニルメチルカチオンの電荷中性版と捉えられ、また、グラフェンへのホウ素の導入により半導体特性を付与できる。一般にホウ素化合物は、ルイス酸性が高く不安定であり、安定な材料として用いるにはかさ高い置換基によるホウ素の立体保護がなされてきた。これに対し我々は、トリアリールボラン骨格を「平面」に「固定化」することにより、十分に安定化できることを報告した。「ホウ素の安定化には立体保護が必須」というそれまでのホウ素材料の設計指針を覆すものであり、この考え方をもとに、一連の平面ホウ素 π 電子系を合成し、特異な物性を明らかにしてきた。

ホウ素ドーブグラフェンのモデル研究とも捉えられるこれまでの研究を第1ステージとすれば、第2ステージの化学として何をなすか。この観点から本研究で挑むのが、単なるモデルの域を超え、ホウ素の平面固定化により達成する、他の分子系では実現が難しい物質機能の獲得である(図1)。平面ホウ素 π 電子系の光・電子物性の追求と、超分子重合による高次構造制御の実現をもとに、有機エレクトロニクスや生命科学の発展に資する物質機能の開拓に挑む。

【研究の方法】

トリアリールボラン骨格の平面固定化により、1) ホウ素の空の p 軌道と π 骨格の軌道相互作用が有効に生じ、高い電子受容性を実現できる、2) 立体障害がない分、ホウ素に高いルイス酸性をもたせられる、3) プロペラ構造をもつトリアリールボランでは不可能な π スタック能を付与できる。本研究では、これらの平面固定化がもたらす優位性の統合的活用により、多彩かつ秀逸な光電子特性・構造制御を実現し、それらをもとに新たな物質機能の開拓を行う。例えば、平面ホウ素骨格により安定化した π ラジカルが、単結晶FETにおいて両極性キャリア輸送を示すことを明らかにしている。この骨格をさらに造り込むことにより、特徴ある電荷輸送材料を創出する。この他にも、平面ホウ素 π 電子系骨格を活用することにより、近赤外発光特性の発現や、 π スタック構造を

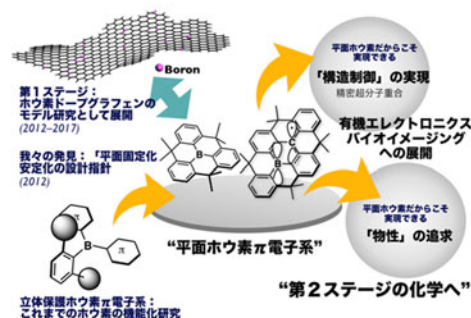


図1. 平面固定化が拓くホウ素 電子系の新機能

もつ超分子ポリマーの形成と物性について検討する。

【期待される成果と意義】

物質の特性・機能を決める特定元素の役割を理解し、有効活用することは物質科学の根源であり、挑戦し続けるべき課題である。現代の分子機能化学で求められている物性を、ホウ素の精緻な活用をもとに実現することにより、ホウ素化学や典型元素化学の域を超え、材料科学の進展に寄与できる。秀逸な π 電子系の創出とその高次構造制御による物性追求は、有機エレクトロニクス分野の根源的課題である。電子受容性ホウ素 π 電子系やホウ素安定化ラジカルの薄膜構造制御は、この課題に一つの解を与えると期待できる。また、発光性色素の蛍光イメージングや光線力学療法への応用が注目を集めている。我々の平面ホウ素 π 電子系の超分子集積化を利用したバイオ応用についても検討したい。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- T. Kushida, S. Shirai, N. Ando, T. Okamoto, H. Ishii, H. Matsui, M. Yamagishi, T. Uemura, J. Tsurumi, S. Watanabe, J. Takeya, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 14336-14339 (2017).
- Z. Zhou, A. Wakamiya, T. Kushida, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 4529-4532 (2012).

【研究期間と研究経費】

平成 30 年度－34 年度
149,000 千円

【ホームページ等】

<http://orgreact.chem.nagoya.ac.jp/olddocs/Home.html>



研究課題名 適応性空間の化学 / Chemistry of Adaptable Space

京都大学・高等研究院・物質-細胞統合システム拠点・特別教授

きたがわ すすむ
北川 進

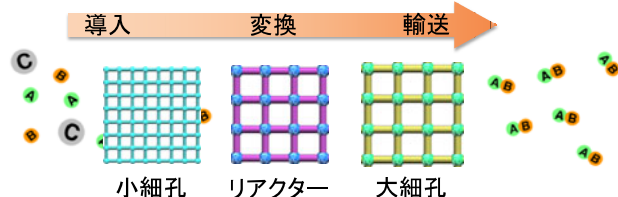
研究課題番号：18H05262 研究者番号：20140303

キーワード：多孔性配位高分子、動的機能、界面、物質輸送

【研究の背景・目的】

生物は様々な環境の変化に対し自らを適応させる。この自発的適応機能を化学の視点で捉えれば、例えば分子シグナルの授受や細胞膜内外の物質移動といったナノレベルの多重な機能を協同的に連携作用させて応答を行う「流れ」の確立にある。その機能実現にはダイナミックなナノ空間が重要な役割をしている。本課題では、生物の受容、検出、移送、変換などの基本操作を材料化学的な空間素子として設計し、それらを連携させた空間にエンコードして多様な環境変化に応答する新しい概念の多孔性物質を創出することを目指す。

具体的には、機能開拓の舞台として多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymers: PCP, Metal-Organic Framework: MOF) を主として用いる。特に、異なる機能を有する PCP を融合させる界面の化学を深化させ、その制御・創製の基盤技術を確立し、外部刺激・環境変化といったシグナルを増幅・伝搬する流れを生み出し、高次に応答する空間システムを創出することで「適応性空間の化学」の学理を構築する。

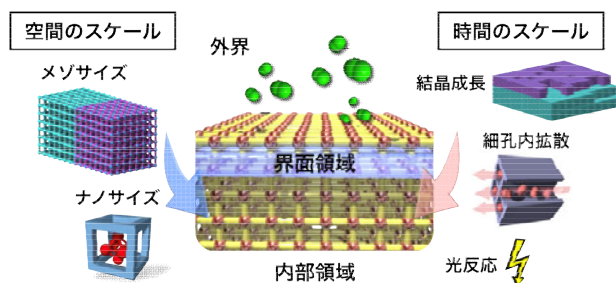


【研究の方法】

本研究が掲げる適応性空間の創出にあたり重要な課題は、動的空間を有する PCP の設計に加え、各 PCP の有機的な融合法の開拓である。すなわち、ナノ空間の化学、結晶界面の自在操作（構造構築・表面修飾、および複合化）手法の開発といった、サイズスケール、電荷、分子運動などの総合的な視点をふまえた物質科学が不可欠である。

本研究は、空間のサイズスケールを横断した PCP の精緻な合成化学的設計に加え、時間スケールを考慮した PCP 結晶表面および界面の化学を積極的に開拓し、PCP 結晶の接合や細孔チャネル内の拡散制御、ひいてはナノ空間での一方向物質移動（反応・輸送）を実現する方法論を開発する。

空間ドメインの接合および融合技術には、異種 PCP のエピタキシャル成長法¹や溶融 PCP²の原理を応用する。異なる細孔径を非対称的に有するアシンメトリックな PCP 単結晶を合成し、細孔内でのポテンシャルに勾配をデザインすることで刺激やシグナルを伝搬・伝達する流れの実現を目指す。



【期待される成果と意義】

適応性空間の化学を確立することで、(1)排ガス、バイオガス等の混合ガス中の CO₂, CO, CH₄, O₂ などの成分ガス種の濃度に応答して分離、捕捉、変換を行う多孔性材料や、(2) Li⁺, Na⁺, Ca²⁺, NH₄⁺ などのイオン種を、外環境（温度・光など）に適応して透過性を自発的に制御するメンブレンといった高機能素材開発の基盤技術につながる。すなわち、本課題の成果は個別の物質機能では決して得ることのできない相乗的物質・情報変換機能を有する材料の創製につながると期待される。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

1. "Sequential Functionalization of Porous Coordination Polymer Crystals." Hirai, K.; Furukawa, S.; Kondo, M.; Uehara, H.; Sakata, O.; Kitagawa, S. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2011**, *50*, 8057–8061.
2. "Reversible Solid-to-Liquid Phase Transition of Coordination Polymer Crystals" Umeyama, D.; Horike, S.; Inukai, M.; Itakura, T.; Kitagawa, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 864–870.

【研究期間と研究経費】

平成 30 年度－34 年度
149,500 千円

【ホームページ等】

<http://www.kitagawa.icems.kyoto-u.ac.jp>



研究課題名 インコヒーレント非線形光スイッチ分子の学術基盤創生

青山学院大学・理工学部・教授

あべ じろう
阿部 二郎

研究課題番号：18H05263 研究者番号：70211703

キーワード：フォトクロミズム、光化学、非線形応答

【研究の背景・目的】

準安定状態を含む複数の状態間を光照射により可逆的に変換できるフォトクロミック分子は、材料科学や生命科学分野における光応答システムを構築するための重要な基盤である。従来のフォトクロミック分子では、少なくとも一方向の変換には、物質深部には到達しにくく、また物質の光劣化をもたらすエネルギーの大きな紫外光照射が必要であり、可視光駆動が可能な分子系の開発が渴望されていた。さらに、微弱光でも光反応が進行してしまうため、ノイズとして作用する背景光の影響を避けることが難しかった。

われわれは、二つの高速フォトクロミック部位を有するバイフォトクロミック分子において、インコヒーレント連続光の強度変化に敏感に応答して色調が劇的に変化する段階的二光子フォトクロミック分子を開発した。これらの分子では、照射光強度が弱い時に起きる一光子反応では短寿命着色体を生成するが、照射光強度が強い時には、一光子反応生成物がさらに一光子反応を起こす段階的二光子反応により長寿命着色体を生成し、溶液の色変化を目視で確認することができる。

本研究では、可視光でのスイッチが可能で、入力光強度に閾値を有する可視光非線形応答を示すフォトクロミック分子を開発する。本研究で創製する背景光に影響されない非線形光スイッチ分子は、「生体の窓」領域の近赤外光にまで感度を持ち、材料科学分野だけでなく、生命科学分野でも新しい可能性を切り開く。さらに、二光子フォトクロミズムを考究することで、インコヒーレント光を用いた非線形光スイッチ分子の学術基盤の創生を目指す。

【研究の方法】

本研究では、われわれがこれまでに実現した3つの要素技術（①高速逆フォトクロミズム、②段階的二光子フォトクロミズム、③高励起状態を介した段階的二光子フォトクロミズム）を融合させることにより、「可視光励起」と「選択的光励起」を実現する革新的な可視光応答非線形光スイッチシステムを創成する。最終的に、650 nm よりも長波長の「生体の窓」領域の近赤外光で実現できる非線形フォトクロミック分子を創出する。第一ステージでは要素技術①、②を融合し、400～600 nm のインコヒーレント連続可視光で作動する非線形フォトクロミック分子を創製する。第二ステージでは要素技術③を発展さ

せ、650 nm よりも長波長の赤色光、及び近赤外光領域のパルスレーザー光で作動する非線形高速フォトクロミック分子を創製する。

【期待される成果と意義】

入射光強度に対して非線形的に着色する分子は、光強度が弱い時には入射光を透過し、光強度が強くなるほど入射光を強く吸収する。逆に、非線形的に消色する分子は、光強度が弱い時には入射光を吸収し、光強度が強くなるほど入射光を透過する。このような現象は、これまでは高強度パルスレーザーでしか実現できなかったが、本研究で開発する非線形フォトクロミック分子を用いることで、通常の連続光で可能となる。このような特徴を持つ光学材料は、光の回折限界を超える非線形光学フィルターとして利用でき、インコヒーレント光源を用いた高分解能フォトリソグラフィや、新たな超解像蛍光顕微鏡、大面積光アイソレーターなど、多様な光学デバイスや光制御技術の開発が期待される。このように、本研究で取り組む可視光非線形応答型高速フォトクロミック分子の創製は、学術的に大きな波及効果をもたらすだけでなく、社会的・産業的な要請に適う光応答性材料である。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- ・ Y. Kobayashi, T. Katayama, T. Yamane, K. Setoura, S. Ito, H. Miyasaka, J. Abe, “Stepwise two-photon induced fast photoswitching via electron transfer in higher excited states of photochromic imidazole dimer”, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 5930-5938 (2016).
- ・ K. Mutoh, Y. Nakagawa, A. Sakamoto, Y. Kobayashi, J. Abe, “Stepwise two-photon-gated photochemical reaction in photochromic [2.2]paracyclophane-bridged bis(imidazole dimer)”, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 5674-5677, (2015).

【研究期間と研究経費】

平成 30 年度－34 年度
149,700 千円

【ホームページ等】

<http://www.chem.aoyama.ac.jp/Chem/ChemHP/phys3/top/abe.html>



研究課題名 光受容タンパク質の量子的分子動力学シミュレーションによる遍在プロトンの機能解明

早稲田大学・理工学術院・教授 なかい ひろみ
中井 浩巳

研究課題番号：18H05264 研究者番号：00243056

キーワード：光受容タンパク質、量子的分子動力学法、遍在プロトン、分割統治型密度汎関数強束縛法

【研究の背景・目的】

生体分子には、長年にわたる進化の産物として精巧な機能発現機構がそれぞれ備わっている。原子レベルでは、プロトンは生体分子系の至る所にあらゆる形態で存在し、周囲の電子状態変化や構造変化に伴って複雑多様な動態を示す。その結果生じる無数のプロトン移動反応は、生命現象を司る機能発現機構において本質的な役割を果たしている。したがって、生体分子系における機能発現機構を原子レベルで解明するためには、遍在するプロトン（遍在プロトン）の動態を正しく把握する必要がある。

実験的には、X線結晶構造解析やクライオ電子顕微鏡などによって多数の生体分子の立体構造が決定されているが、時間・空間解像度の制約のためプロトンの位置や移動過程は解明されていない。理論的には、量子的分子動力学（QMD）法によって化学反応の解析が行われているが、計算コストの制約のため量子的に取り扱うことが可能な原子数が高々数百原子程度に限定される。したがって、生体系における遍在プロトンの動態を解明することは、実験的にも理論的にも極めて困難な挑戦的課題である。

本研究では、研究代表者らが独自に開発した大規模 QMD 法の更なる改良により、光受容タンパク質全体を量子力学的に取り扱い、遍在プロトンの動態を網羅的に解析する。これにより、生命現象の微視的機構を理論的に解明することを目指す。

【研究の方法】

研究代表者らが開発した分割統治型密度汎関数強束縛分子動力学（DC-DFTB-MD）法を GPU アクセラレータに対応させることにより、更なる大規模化・高速化を実現する。また、本手法を励起状態も取り扱える手法に発展させる。

DC-DFTB-MD 法の光受容タンパク質への応用として、光駆動プロトンポンプ機能を持つバクテリオロドプシン（BR）における遍在プロトン移動の解析を行う。本手法により脂質二重膜・水溶媒を含む BR 全系（図 1）を量子的に取り扱った上で、光反応サイクル上での多段階のプロトン移動反応を実際に観測するとともに、一方向的かつ能動的プロトン輸送機能を実現する電子状態変化・構造変化を具体的に特定する。これにより、生体中に遍在するプロトンのダイナミクスが光エネルギー変換機能の発現メカニズムにおいてどのような役割を果たしているかを分子・原子レベルで解明する。

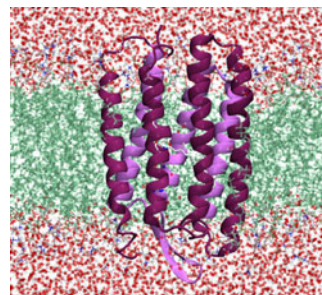


図 1. BR の全原子モデル（約 50,000 原子）。

BR 以外の応用例として、イオン輸送機能を持つ微生物型ロドプシンや ATP 合成酵素なども対象とし、多様な機能発現機構の微視的起源を遍在プロトンの観点から解明する。

【期待される成果と意義】

本研究により、生体分子系における遍在プロトンの動態を解明する理論的基盤が構築されるとともに、化学反応を伴う生命現象の本質的理解へと繋がる微視的知見の獲得と、生体分子由来の高効率な材料開発に向けた設計指針の確立が期待される。また、生命現象に限らず遍在プロトンが関与するあらゆる現象へと波及効果をもたらすことが期待される。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- “Three pillars for achieving quantum mechanical molecular dynamics simulations of huge systems: Divide-and-conquer, density functional tight-binding, and massively parallel computation” H. Nishizawa, Y. Nishimura, M. Kobayashi, S. Irle, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **37**, 1983 (2016).
- “Rigorous pKa Estimation of Amine Species Using Density-Functional Tight-Binding-Based Metadynamics Simulations” A. W. Sakti, Y. Nishimura, and H. Nakai, *J. Chem. Theory Comput.*, **14**, 351 (2018).

【研究期間と研究経費】

平成 30 年度－34 年度
151,100 千円

【ホームページ等】

<http://www.chem.waseda.ac.jp/nakai/>
nakai@waseda.jp



研究課題名 最も先進的な計測と理論の協奏による革新的界面研究の推進

理化学研究所・開拓研究本部・主任研究員

たはら たへい
田原 太平

研究課題番号：18H05265 研究者番号：60217164

キーワード：界面、非線形分光、超高速分光、分子動力学計算、分子科学

【研究の背景・目的】

界面は広範な科学・技術の分野で重要な役割を果たしているにも関わらず、その分子レベルでの理解はあまり進んでいません。本研究では界面研究の実験と理論で独自の方法論を開発してきた研究者が連携し、界面研究を強力に推進します。液体界面の基礎現象から応用に近い複雑現象までの静的・動的分子過程を明らかにし、それら界面現象の背景にある機構を解明して「界面分子はバルクの分子と何が異なるのか、またその違いがどのように界面特有な現象を引き起こしているのか」を明らかにします。

【研究の方法】

位相制御した界面選択的非線形分光と分子動力学計算を有機的に用いて以下の3つを骨子とした研究を展開します。

(1) 液体界面の超高速振動ダイナミクスの解明

超高速現象の解明は物理化学・化学物理のフロンティアです。中でも水素結合の動的挙動の解明は最も重要な液体である水の性質を理解するために本質的です。バルクの水の水素結合の揺らぎや組み替えなどの超高速ダイナミクスは精力的に研究されてきましたが、界面でのダイナミクスは分かっています。位相制御した振動和周波発生分光のフェムト秒時間分解測定とそれを発展させた界面選択的二次元分光を用いてこれを解明します。

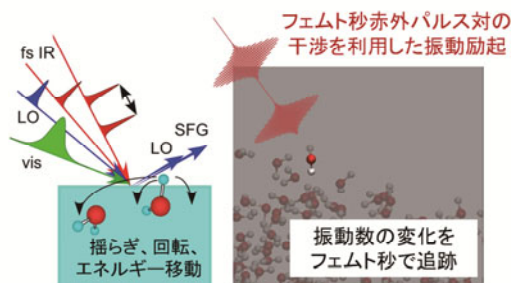


図1 液体界面の超高速振動ダイナミクスの観測

(2) 液体界面構造と界面分子の反応性の解明

液体界面での反応は溶液中の反応とは異なると考えられていますが、その実際は分かっています。そこで、液体界面で溶質は如何に溶媒和され、それがどのように分子の反応性に影響し、結果として界

面反応が溶液反応とどう異なるのかを明らかにします。溶質の存在がどのように液体界面構造を変化させるのかを調べ、界面で進む反応過程を位相制御した界面選択的非線形分光で直接観測します。

(3) 埋もれた界面への展開と現実界面の解明

未踏領域である固/液などの“埋もれた界面”の構造を分子レベルで明らかにします。最も基本的な固/液界面であるシリカ/水などの酸化物/水界面を始めとして、実社会で広く利用されている電極界面などの現実界面における基礎過程を解明します。

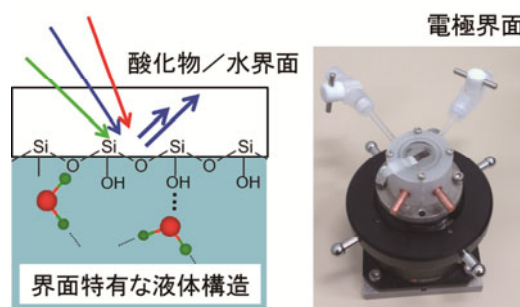


図2 埋もれた界面と現実界面の解明

【期待される成果と意義】

本研究で得られる知見は界面科学を飛躍的に進歩させるだけでなく、界面現象が大きな役割を果たす環境化学、電気化学、材料化学など広い範囲の科学・技術にそれらの基礎となる知的基盤を提供します。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. Ultrafast dynamics at water interfaces studied by vibrational sum-frequency generation. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 10665-10693.
- Ishiyama, T.; Imamura, T.; Morita, A. Theoretical studies of structures and vibrational sum frequency generation spectra at aqueous interfaces. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8447-8470.

【研究期間と研究経費】

平成30年度－34年度
148,400千円

【ホームページ等】

<https://spectroscopy.riken.jp/tahei@riken.jp>