

業績

DNA コンジュゲート高分子の開発と応用展開

Syntheses and Applications of DNA Conjugate Polymers



まえだ みずお
前田瑞夫

国立研究開発法人理化学研究所開拓研究本部 本部長室長（工学博士）

前田瑞夫氏は、1978年に東京大学工学部合成化学科を卒業、1983年に同大学大学院工学系研究科合成化学専攻を修了し、工学博士の学位を授与された。同年、東京大学工学部合成化学科の助手に採用され、1988年九州大学工学部助教授に昇任し、1995年には同大学教授に昇任した。この間、1986～1987年には米国マサチューセッツ大学で客員研究員を務めた。2001年には理化学研究所の招聘主任研究員を兼務、2002年からは専任となって2021年まで前田バイオ工学研究室を主宰した。任期満了後の2021～2022年は理化学研究所副理事（研究政策審議役）となり、現在は同・開拓研究本部本部長室長を務めている。その間、2006～2022年まで東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻の連携教授を兼務した。

前田氏は学位取得後から一貫して、生体高分子・合成高分子複合材料の開発と応用展開について研究を続けてきた。とくにDNA コンジュゲート高分子について先駆的な研究を展開し、ナノバイオ技術や医療診断へとつながるユニークな業績を挙げている。すなわち、DNAを一成分とするグラフト共重合体やブロック共重合体の合成法を確立するとともに、DNA鎖の分子認識を高分子電解質の観点から考察し、DNA複合材料間の相互作用をコロイド・界面科学的に解明している。さらにそれを基礎に、イオンや分子、タンパク質などの選択的センシングシステムを多数開発している。高分子化学の視点からDNAに取り組むという同氏の姿勢が、ソフト界面科学という新分野の開拓につながった。同氏のおもな業績は以下のとおりである。

1. DNA担持ナノ粒子の特異なコロイド挙動の発見と解析

本研究で合成されたDNAとポリ(N-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAAm) からなる複合高分子はその水溶液中において、PNIPAAmの相転移温度(曇点)以上でポリマーミセルを形成することを見いだした。次いで、このDNA二重鎖を表面に密生させたナノ粒子は、そのコロイド分散安定性が分散媒(水)とDNA層との境界に位置するDNA末端の塩基対構造に明敏に応答するというユニークな現象を発見した。この新奇コロイド現象に、大型放射光施設を用いた小角X線散乱

法、表面力測定装置、光ピンセットなどの先端計測手法を適用することで、その自己組織化機構を明らかにしている。

2. DNA コンジュゲート高分子の遺伝子診断・バイオセンシングへの応用

DNA担持ナノ粒子が、DNA末端のわずか一塩基の違いを誤りなく見分けてオンオフ的に応答するという現象は、遺伝子診断はもとよりさまざまなセンサへの応用が可能であることを明らかにした。すなわち、同原理は遺伝子一塩基多型(SNPs)の精密診断に応用されるとともに、重金属イオンや有機分子、タンパク質などのセンサに応用された。また、一本鎖DNAコンジュゲート高分子を用いて遺伝子混合物の精密電気泳動分離にも成功している。すなわちDNAコンジュゲート高分子は「弱い」アフィニティーリガンドとして働き、それまで困難であった一塩基だけ配列の異なる同鎖長遺伝子混合物のピーク分離を可能にした。

3. DNA コンジュゲート材料のナノ組織化

DNA二重鎖担持ナノ粒子を用いたナノマテリアルの自己組織化制御に成功しており、新しいナノバイオ機能材料開発へのツールとしての応用展開が期待される。すなわち、イオンや分子ないしは光などの特定の外部刺激に応じた、ナノマテリアル(ナノ粒子、ナノロッドなど)の組織化制御・相互構造変換に成功している。これらは、近年注目を集める細胞内の液-液相分離現象ないし相分離生物学のモデルともなりうるものである。

同氏は高分子学会において、高分子編集委員、男女共同参画委員会委員、高分子科学技術史研究委員会委員、バイオ・高分子研究会運営委員長などを歴任し、最近では副会長として各賞の選考委員長を務めるなど、学会運営に寄与してきた。また、文科省科研費・新学術領域研究で、高分子学会をおもな母体とする大きな研究領域「ソフトインターフェースの分子科学」(2008～2013年)を領域代表者として採択に導き、若手研究者の育成や境界領域研究の推進に尽力した。以上のように、前田氏の高分子科学および高分子学会への貢献は大きく、高分子科学功績賞にふさわしいものと認められた。

業績

超分子重合に関する先駆的研究と革新的機能材料の創成

Pioneering Research on Supramolecular Polymerization and Creation of Innovative Functional Materials



あい だ たく ぞう
相田卓三

理化学研究所創発物性科学研究センター 副センター長、東京大学 卓越教授・特別荣誉教授・名誉教授 (工学博士)

相田卓三氏は1984年に東京大学工学部にて工学博士の学位を取得し、同年同学部の助手として研究活動を開始した。その後、同大学講師(1988年)、助教授(1991年)を経て、1996年教授に昇進した。その間、1986年にIBM Almaden研究所に招聘研究者として短期滞在し、異文化を経験する重要な機会を得た。1997年に科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業さきがけ研究の研究者に選ばれ、2000年同ERATO研究総括責任者、2005年同ERATO-SORST研究総括責任者を歴任した。2007年に理化学研究所基幹研究所物質情報変換化学研究グループ グループディレクターに就任し、2013年に同研究所創発物性科学研究センター副センター長として現在に至る。2022年に東京大学にて定年を迎え、名誉教授、特別荣誉教授の称号を授与されたが、同年、同大学の卓越教授に就任し、東京大学と理化学研究所にて研究教育活動を継続している。相田氏は、教授に就任する1996年まで伝統的な高分子合成化学の分野にて精密重合の開拓に力を注いだ。教授就任後に研究の方向性を大きく変え、「モノマー同士が可逆的な非共有結合相互作用で結びついた超分子ポリマーの開拓」に焦点を当て、研究を再構築した。

1. 超分子ポリマーの開拓

相田氏は世界に先立ち、超分子ポリマーのプロトタイプを発表し、可逆的な非共有結合でモノマー分子を接合させることにより一次元の分子集合体(超分子ポリマー)が生成することを示した。その後、初のホモキラル超分子重合を見だし、その結果としてSelf-Sortingしたキラルポリマーの光学異性体を分子量の違いで光学分割できることを実証した。また、Sergeant-Soldier機構による立体選択的超分子重合、分子グラフェンの超分子重合によるグラファイト型導電性超分子ナノチューブの合成、分子内水素結合/分子間水素結合がスイッチする機構を利用した連鎖成長型リビング超分子重合、加熱あるいは冷却しなければ進行しない超分子重合、固相自己触媒超分子重合など、多くの世界初を達成し、超分子ポリマーの重要性を国の内外に示した。

2. 革新的ソフトマテリアルへの展開

相田氏は超分子重合の基本コンセプトを大きく拡張し、

さまざまな革新的ソフトマテリアルを開発した。たとえば、イオン液体がカーボンナノチューブ(CNT)を高濃度に分散させ、ゲル化することを見だし、バッキーゲルと命名した導電性イオノゲルを、初の空中駆動アクチュエータやCNTベースの伸縮性導体の共同開発につないだ。また、ほぼ水からなるにもかかわらず自立する「アクアマテリアル」と命名したヒドロゲル、力学的に堅牢にもかかわらず室温付近で自己修復するポリマーガラス、ATPやGTPなど疾病により部位特異的に過剰発現する内因性物質に応答して解重合し薬物放出を行う「生体内分子機械」をモノマーとする超分子ポリマー、電場に高速応答するにもかかわらず与えられたメゾ構造を電場非印可下にて長時間維持するコア/シェルカラムナー液晶、高速脱塩を可能にするフッ素化超分子ナノチューブなどを開拓した。

3. その他の研究

相田氏は、これらの研究以外に、光捕集 dendrimer、メソポーラスシリカを用いた押し出し重合による高強度ポリエチレンナノファイバーの合成、キラルメモリ分子、光で駆動する分子ペンチ、世界初の強誘電性カラムナー液晶、オキシアニオンとの多重塩橋形成により生体分子/生体組織の表面に強力に接着するグアニジニウム塩をペンダントとして有する分子糊、多孔性自己修復結晶、グラフィティックカーボンナイトライド薄膜、カテナンを有機配位子とする金属-有機フレームワーク弾性体など、従来の常識を破るさまざまな新しい物質群を開拓した。

以上の成果は、国の内外で注目を集め、相田氏は1993年の高分子学会賞をはじめ、米国化学会賞(2009年)、日本学士院賞(2018年)などこれまでに30件近くの荣誉を受賞し、国際会議における基調講演や海外の著名大学での冠講義を数多く行っている。また、2020年にはオランダ王立芸術科学アカデミー、2021年には米国工学アカデミー(2021年)の国際会員に選出されている。相田氏は、高分子学会の多くの委員会において委員長を務め、学会の発展に大きく貢献した。以上のように、相田氏の高分子科学・工学への貢献はきわめて大きく、高分子科学功績賞に値すると認められた。

業績

界面での分子協同作用に基づく光機能高分子システムの研究

Studies on Photofunctional Polymer Systems Based on Molecular Cooperative Actions at Interfaces

せき たかひろ
関 隆広

名古屋大学 名誉教授 (工学博士)

関 隆広氏は、1979年東京工業大学工学部高分子工学科を卒業後、1983年同大学院理工学研究科博士後期課程を中途退学し、同年同大学工学部高分子工学科助手に着任した。1986年に工学博士の学位を取得し、同年に通商産業省工業技術院繊維高分子材料研究所の研究員として着任し、同研究所主任研究官、物質工学工業技術研究所主任研究官を経て、1995年より東京工業大学資源化学研究所の助教授を務めた。2002年から名古屋大学大学院工学研究科・教授を務め、2022年に名古屋大学を定年退職し、同大学から名誉教授の称号が授与された。同年より立教大学未来分子研究センター客員研究員と中央大学研究開発機構客員教授を兼務している。

関氏は一貫して高分子組織化薄膜や光応答液晶高分子システムの開発を行い、多くの成果を挙げた。とくに、アゾベンゼンを用いた界面での増幅的な応答機能を有する高分子や液晶システムの研究では、この分野の黎明期から携わり、多くの光制御ソフトマテリアル系を提案・実証して当分野を先導し、その発展に大きく貢献した。これらの成果は光機能性高分子界面の研究分野の科学と技術に新たな潮流をもたらした。同氏のおもな業績は以下のとおりである。

1. 光配向手法の拡張

液晶ディスプレイの製造に用いられる光配向技術は、基板上に設けられた光反応高分子薄膜に偏光照射や斜め照射を施すことで高分子膜に適切な分子配向を誘起し、それと接する液晶分子の配向を誘起するものである。関氏はこの原理を以下に述べる多様な階層構造の配向制御へと拡張し、展開した。

関氏は基板表面からの開始反応に基づいて側鎖型液晶高分子の高密度ブラシの調製を行い、この手法でメソゲンを基板に平行に配向させ、直線偏光照射により高い面内配向特性を発現する液晶高分子膜系を実現した。さらに、アモルファス高分子に少量添加した液晶性ブロック共重合体を表面偏析させ、熱的な自己集合化に基づく簡便かつ精密な高密度液晶高分子ブラシの形成手法も提案した。

ブロック共重合体のマイクロ相分離構造を意のままに配向させる手法の開発はナノ材料技術において重要である。関氏はアゾベンゼンを有する液晶性ブロック共重合体を用いて、直線偏光照射によるマイクロ相分離構

造の光配向とその光再配向を実現した。また、放射光X線施設を利用してリアルタイムで構造変化を観測し、階層構造の再配向機構を明らかにした。さらに、有機無機ハイブリッド材料の表面光配向にも成功し、メソポーラス薄膜の光配向を実現した。そして、ディスクチック組織体と界面との相互作用を利用して垂直配向メソポーラス薄膜を得ることに成功した。

2. 高感度物質移動の実現と展開

1995年にアゾベンゼン高分子膜に干渉させたレーザー光の照射によって膜物質が移動して、干渉パターン表面レリーフ構造が形成されることが発見された。関氏は2000年に液晶高分子膜では適切な条件できわめて高感度に物質移動が起こることを見だし、液晶高分子系ではそれまで知られた非晶質系の移動とは異質のメカニズムで移動して表面レリーフが形成されることを見いだした。さらに、超分子系や無機材料等のレリーフ形成にも適用し、当該分野の適用範囲を拡張させた。最近になり、それまで光物質移動で考慮されなかった表面張力勾配を駆動力とするマランゴニ効果の寄与の重要性を指摘した。そして、膜表面のみに光応答層を設けて、パターン露光にて効率的に表面レリーフが形成させる新たな手法を提案した。

3. 自由界面利用手法の創出

液晶分子の表面光配向現象はこれまで固体基板表面を介して行われてきた。これに対して関氏は、基板に塗布した液晶高分子膜の空気側の表面(自由界面)にアゾベンゼン高分子の光応答スキン層を熱的に表面偏析させることで、この界面から可逆的に分子配向を誘起し、配向パターンニングを施すことができる手法を開発した。また、関氏はアゾベンゼンの側鎖型高分子膜の表面に表面張力の異なる高分子をインクジェットで描画し、紫外光照射による膜の大幅な粘性の低下によってマランゴニ対流を発生させ、描画箇所を選択的に光表面加工するプロセスも提案した。

高分子学会においては、東海副支部長、支部長、本部理事、第67回高分子学会年次大会運営委員長、高分子学会副会長(第34期と第35期)、日本化学連合の高分子学会理事などを務めた。以上のように、関氏の長年にわたる高分子科学および高分子学会への貢献は大きく、高分子科学功績賞に値するものと認められた。

業績

有機EL材料及びデバイスの先駆的研究と実用化

Research and Development of Organic Light-Emitting Materials and Devices


 き ど じ ゅん じ
 城戸淳二

山形大学大学院有機材料システム研究科 卓越研究教授 (Ph.D.)

城戸淳二氏は、1984年早稲田大学理工学部応用化学科を卒業後、1989年ポリテクニク大学(現ニューヨーク大学)大学院にて博士課程を修了し、Ph.D.の学位を授与された。山形大学工学部高分子化学科に助手として着任、1995年同大学助教授、2002年同大学工学部機能高分子工学科教授に昇任した。2010年からは同大学大学院理工学研究科有機デバイス工学専攻卓越研究教授、2016年から同大学有機材料システムフロンティアセンター長を務める。

城戸氏は、有機電子・光機能材料に関する研究を行っているが、とくに有機エレクトロルミネッセント素子(有機EL素子)の研究に注力し、有機発光材料や半導体材料の研究からデバイス化、そして工業化に至るまで幅広い分野で独創的な成果を挙げた。その業績により、高分子学会賞を授与されている。以下に同氏のおもな業績を紹介する。

1. 希土類金属錯体の電界発光

同氏は、希土類金属イオンが輝線スペクトルを有し、高効率発光を示すことに着目し、テルビウムやユロピウム錯体を用いた有機EL素子の研究を行った。これら希土類金属錯体の発光が、f-f遷移由来の励起多重項状態からの発光であることから、有機EL素子の内部量子効率の理論上限が100%であると初めて予測し、現在では重原子効果を利用したイリジウム錯体などリン光材料などを用いて、内部量子効率100%の高効率素子が開発されるに至っている。

2. 電荷輸送高分子材料

p型の有機半導体では、ポリシランやポリNビニルカルバゾール(PVK)のような既知の高分子材料を有機ELへ応用するばかりでなく、アリールアミンを側鎖や主鎖に有する正孔輸送性の高分子材料を開発し、塗布膜と蒸着膜を組み合わせた素子構造を提案した。たとえば、PVK中に、蛍光色素を分子分散することによる発光色の変調や、青、緑、赤の3色を混合することにより、世界初の白色発光素子の開発にも成功した。その後、白色有機ELでは、高分子分散型、低分子積層型などの種々の素子構造で白色発光を実現し、先駆的な研究を行った。

3. 化学ドーピングによる低駆動電圧化

有機EL素子の低電圧駆動、すなわち省電力化に対

しても、多くの重要な研究を行っている。その一つが、電荷輸送性の有機半導体を電子受容材料や供与材料でドーピングする化学ドーピング法であり、とくに電極界面でオーミック接合を実現することにより、低い電圧で発光する素子構造の開発に成功した。また、n型ドーパンとして、アルカリ金属に変わる金属錯体系も考案し、今では実用化されているディスプレイの陰極界面に広く使用されている。

4. タンデム素子構造の開発

同氏は、発光ユニットを多段化してタンデム構造にすることにより、低い電流密度でも高い輝度を得ることを可能にした。とくに発光ユニット間を接続する中間層を、電子供与性材料と電子受容性材料を積層して電荷発生層とする技術は、今や高輝度化には不可欠の技術となり、同氏の照明用白色有機ELパネルや大型有機ELディスプレイの実用化に対する貢献は絶大である。

5. オール塗布型素子の開発

次世代の有機EL素子として、オール塗布型素子の開発に対しても積極的に取り組んでいる。印刷手法のみでの高性能有機EL素子の実用化に必要な基盤技術の研究を行っており、とくに、先に述べたタンデム型の素子においては、積層する薄膜の総数が多く、これまでは真空成膜でのみ可能と考えられてきた。しかし、同氏は有機半導体材料の溶解性を分子量により制御し、さらには酸化亜鉛などの無機微粒子などを組み合わせることにより積層化を可能にし、塗布型タンデム素子を世界に先駆けて開発している。また、最近ではペロブスカイト量子ドットを発光材料として用いた無機/有機ハイブリッド発光素子においても先駆的な研究を行っている。

高分子学会においては、有機EL研究会の設立にかかわり、運営委員長を2003年~2011年まで務め、2011年から高分子エレクトロニクス研究会と統合し有機エレクトロニクス研究会となってからは現在まで運営委員を務めている。また、学会賞選考委員や高分子学会フェローを務めるなど、高分子学会の活動にも大きく貢献してきた。以上のように、同氏の高分子科学および高分子学会への貢献は大きく、高分子科学功績賞に値するものと認められた。