

船井情報科学振興財団 留学報告書

第9回：在宅で色々こなしています。

2020年6月
Funai Overseas Scholarship 奨学生 吉永宏佑

1. はじめに

2016年9月から Massachusetts Institute of Technology (MIT) の Department of Chemistry に進学しました、吉永宏佑と申します。2020年6月時点では在宅勤務を始めて丸3ヶ月ほどになりますが、この報告書の作成、論文の執筆、博士論文への着手、文献調査、ソフトウェアのスキル修得など、意外にやる事が多くて充実しています。しかし、皆さんも同感だと信じたいのですが、なかなか集中力が保てず苦戦しています。時の流れはそれでも止まらず、大学院4年目もついに終わりました。第9回となる今回の報告は、1月に審査があった Research Proposal の様子と、この半年の研究状況を共有します。

2. Research Proposal について

私の在籍している Organic Division では、4年目にこれまで取り組んだことのない研究内容についての計画を記す、Research Proposal の提出が義務づけられています。私はこの課題に向けて数ヶ月前から幅広い範囲の論文を読み、何か面白いアイデアを思いつこうとしたものの、なかなかピンと来るものがなく、執筆が捗りませんでした。自分が取り組むことはないにも関わらず、せっかく気合いを込めて書いたので、せめて Proposal の要約だけでも以下に記して共有したいと思います。

● Proposal の概要

π 拡張型分子は電界効果トランジスタ、半導体、フレキシブルエレクトロニクス、バイオイメージング、増感剤など、材料への応用の幅が広い骨格を有しています。 π 拡張型分子の合成の大半は Scholl 酸化縮環反応が用いられますが、この反応は強酸性下で行われるため、副反応や基質の分解が見られることがあり、全ての π 拡張型分子の合成には適しません。一方、 π 共役系高分子を合成するには、ノーベル化学賞にもなった鈴木カップリングや、Stille カップリングといったパラジウムを用いる方法が用いられますが、これらも基質選択的なため多くの前処理を経る必要があり、合成可能な π 拡張型高分子はやや限られています。そこで私はフォトレドックスおよびニッケル触媒を用いた1電子酸化還元経路をたどる穏和な条件で、Scholl 酸化とカップリング反応に置き換わる、高効率かつ汎用性の高い2つの反応の開発を提案しました。これら2つの新規反応を組み合わせ、今まで合成例の少ない均一なグラフェナノリボンの新規合成法の確立、そしてグラフェナノリボンの構造の多様化を最終的な目標に設定しました。高効率で欠陥のないグラフェナノリボンが合成できれば、理論的には高性能なデバイスの作製が可能になります。

This Proposal: Photoredox Catalyzed Reductive Polymerization and Oxidative Annulation

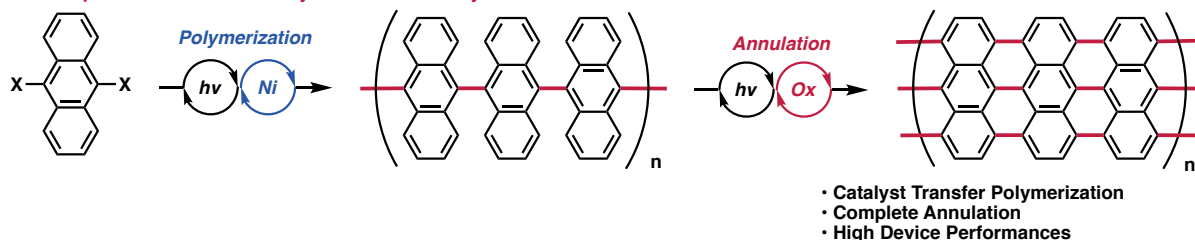


図 1：フォトレドックスおよびニッケル触媒を用いた重合および酸化縮環反応のスキーム図。最終的にはグラフェナノリボンの新規合成法の確立を目標にしている。

● Proposal 審査当日の所感

審査は Proposal 提出の約 1 週間後に 1 時間かけて行われました。指導教官の Tim Swager 先生、Thesis Chair の Jeremiah Johnson 先生、若手教授の Alison Wendlandt 先生の計 4 人で行われました。前半の 15 分は PowerPoint による Proposal の概要の口頭発表を行い、残りの時間は質疑応答でした。まずは Alison から質問する流れになりましたが、Alison はフォトレドックス触媒に精通しているので、いきなり鋭い質問がいくつか来ました。彼女の着眼点は、既存の手法との差異化についてより詳しく教えて欲しいということでした。振り返ってみても自分の説明は拙かったなと感じていますが、何とか乗り切りました。続いて Jeremiah から質問を頂きましたが、彼にはより具体的に手法の論理や研究の勝算などについて聞かれました。彼の質問にも、過去の文献の例などを挙げながら、冷静に対応できました。この Proposal の審査で不合格になることはないものの、批判されることはあると聞いていたので不安でしたが、思っていたよりも穏やかに審査は終わりました。

● Proposal の執筆・審査から得た助言など

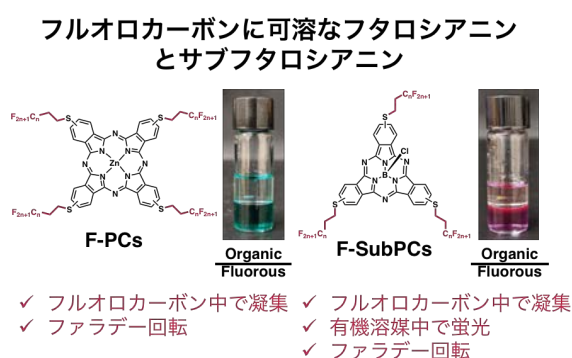
随所で Proposal の良かった点や改善点を教授陣に指摘して頂いたので、忘備録としてここに記します。皆さんの研究を進める上でも参考になれば幸いです。まず、先行研究についての記述を、図を用いながら多めにスペースを取って具体的に示すことが大事だと学びました。そうすることで、読者の背景知識をしっかりと構築でき、自分の着眼点が明快に相手に伝わります。また、アカデミアの企画書のような長期の計画では、先行研究より優れている点を押し出すよりも、その先をも見据えた独創的な企画書が望まれるでしょう。先行研究より自分のアイデアが優れていることは前提ともいえるので、目標達成後、それを独創的に展開できるか、ワクワク感を伝えられるかがカギでしょう。最後に、今回の私の場合、図表やグラフィックスが参考にした文献に寄ってしまっていたので、自分の独立性・オリジナリティを出すために、それらの論文の図に似すぎない方が良いというアドバイスも頂きました。これら 3 つの助言を記憶にとどめ、今後の文書の執筆に活かしていきたいです。

3. 研究について

MIT では新型コロナウイルスの感染拡大前の 3 月にはキャンパスを閉鎖したので、以降はリモートで研究を遂行してきました。実験化学を専門とする私がリモートでできる研究は非常に限られていますが、本来なら実験に充てていた時間を利用して、査読用の論文や博士論文の執筆をしてきました。その甲斐もあって、第 1 著者の論文が 1 報、共同研究で共著の論文が 1 報出版されたので、論文の概要と解説を記していきます。直接論文を読みたい方はそれぞれのリンク先からどうぞ！

● フルオロカーボンに可溶性なフタロシアニン・サブフタロシアニンの合成¹

第 6 回報告書ではフルオロカーボンに可溶性なペリレンビスイミドを報告しましたが、他の色素骨格でもフルオロカーボン中で特異な物性が見られるのではないかと思います。文献調査を行いました。フタロシアニン・サブフタロシアニンは有機トランジスタ、有機 EL、太陽電池、非線形光学材料、光線力学療法などの数多くの材料で応用されている有用な色素骨格です。これらのフルオロカーボン中の振る舞いを調べたく、フッ素含有量が少し異なるフタロシアニン・サブフタロシアニンを 3 つずつ合成し、その物性の分析を行いました。



これらのフタロシアニン・サブフタロシアニンも前回に似たように、独特な光学物性を持つことがわかりました。たとえば、フタロシアニンはフルオロカーボン中では凝集する様子が見られました。サブフタロシアニンもフルオロカーボン中では凝集しましたが、有機溶媒中では凝集せず、しかも蛍光を発するということがわかりました。もともとこれらの分子を合成しようと思った理由の一つは、[第5回報告書](#)で記したファラデー回転性を示すことが見込まれるためでした。この凝集する性質がファラデー回転を増幅させるのではないかと考えましたが、むしろファラデー回転を減衰させることが残念ながらわかりました。これは期待に反する結果でしたが、この知見を次の材料合成に活かしていきます。

● [動的エマルジョンを用いたリステリア菌の検出](#)²

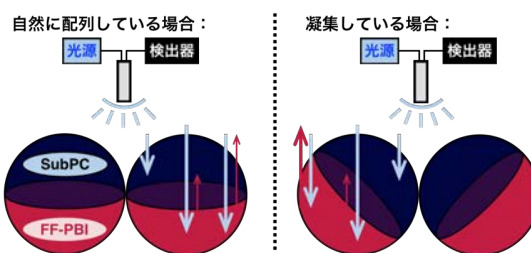
上記のサブフタロシアニンを利用した共同研究も無事形になりました。[第7回報告書](#)では、先行研究の動的エマルジョンとそれを利用したセンサーについて記しました。そのセンサーに改良を加え、リステリア菌の検出デバイスがつい先日発表されました。リステリア菌は他の菌と異なり冷蔵庫内の低い温度でも増殖でき、食中毒を引き起こすため注意が必要です。センサーの原理としては、エマルジョン作製に用いられる界面活性剤に抗体を付加し、その抗体がリステリア菌に結合することでエマルジョンの凝集を誘発し、定性的には視覚的に、定量的には蛍光強度に変化が見られます。

特筆すべき改良点は、蛍光を出さず光を遮るサブフタロシアニン色素を有機層に加えることで、最大 8 倍もシグナルを増幅できた点です。また、濃度が 100 CFU/mL でも最短 2 時間でリステリア菌の検出が可能です。また、背反な溶解性を利用して色素を入れ替え、私が合成したサブフタロシアニン色素をフルオロカーボン層で用いることでも同様に最大 6 倍近くシグナルが増幅されました。私の合成した分子は吸光係数が低かったため、期待以上にシグナルを増幅することはできませんでしたが、ほぼ同様の結果が得られました。これらの結果をまとめた特許も申請中で、実用化を目指した動きもあります。

4. おわりに

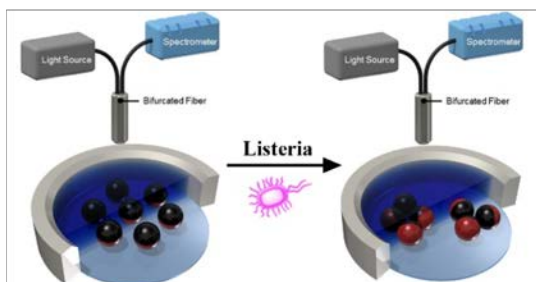
以上、近況を共有致しました。今回の報告書を書きながら、研究内容が少しずつまとまりつつあるなど実感できました。卒業に向けてあと少し、頑張っていきますので、応援よろしくお願い致します！今回も最後まで読んで頂き、本当にありがとうございます。

センサーの光路と原理：

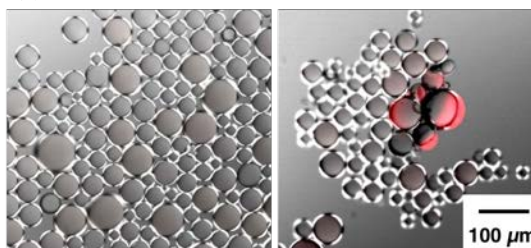


- 蛍光が遮られる原理：
- 励起光（青矢印）がSubPCにより吸収
 - FF-PBIの蛍光（赤矢印）もほぼSubPCにより吸収
 - エマルジョン凝集時、観測される蛍光強度が高い

センサーのイラスト：



顕微鏡でサンプルを上から見た図：



横から見たエマルジョンのイメージ図：

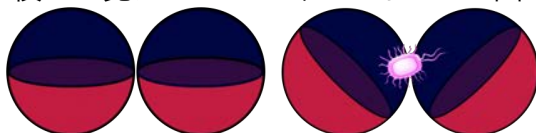


図 3：（上から）センサーの光路と原理の説明、センサーのイラスト、顕微鏡でサンプルを上から見た図（リステリア菌によりエマルジョンが凝集し、傾くことで下層の赤色が見える）、顕微鏡のサンプルを横から見たエマルジョンのイメージ図。

5. おまけ

在宅での作業は一時期飽きが来てしまっていました。今では時間が足りないと感じるくらいに充実しています。同時期に化学ポータルサイトの Chem-Station でも海外研究記で[私の記事](#)が投稿されたので、興味ある方はぜひご覧ください。他にも仕事面では様々な文書の作成にまだ追われていますが、それ以外では、Duolingo でスペイン語の勉強、自重で筋トレ、テレビ・動画鑑賞、ゲーム、料理などに取り組んでいます。以前ならば言語の勉強と筋トレは長続きしませんでした。アプリの通知が来る度にこなすため日課になりました。特に筋トレの成果は言葉の通り体感できるようになってきました。最近よく昔の写真を見返し、思い出に浸っています。12 月には台北と長崎に旅行しましたので、その時の写真を共有します。一日でも早く外出できる日が来ることを願って、皆さんも全力で家に居ましょう。



図 4：台北 101 で鼎泰豊に立ち寄った際の写真。台北にいる Swager 研の OB と再会し、2 時間並んでやっと食事にあつた。



図 5：台北の龍山寺。中国とは少し異なる建築様式の有名な観光地だが、現地の人もお参りでよく利用している模様。



図 6：長崎にある平和祈念像。12 月では鳥が像の指先に止まれるほど平和だった。平和な日々がいち早く戻ってくることを願う。



図 7：世界新三大夜景と認定されている長崎の夜景。長崎は坂の街であるため、立体的に光が見える。

6. 実績など

- (1) K. Yoshinaga, L. Delage-Laurin, T. M. Swager, *J. Porphy. Phthalocyanines*, 2020, DOI: [10.1142/S1088424620500182](https://doi.org/10.1142/S1088424620500182).
- (2) J. Li, S. Savagatrup, Z. Nelson, K. Yoshinaga, T. M. Swager, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2020, DOI: [10.1073/pnas.2002623117](https://doi.org/10.1073/pnas.2002623117).