

**(独) 科学技術振興機構
創造科学技術推進事業
追跡評価用資料**

**ERATO
相田ナノ空間プロジェクト
(2000-2005 年度)**

2011 年 7 月 27 日

目次

要旨	1
1. プロジェクトの概要	1
2. プロジェクト終了から現在に至る状況	3
3. プロジェクト成果の波及と展望	5
プロジェクトの展開状況（まとめ図）	7
第1章 プロジェクトの概要	8
1-1 ERATO 相田ナノ空間プロジェクトの背景	8
1-2 ERATO プロジェクトの概要	9
(1) ナノ構築グループ	10
(2) ナノリアクターグループ	12
(3) ナノ光・エレクトロニクスグループ	14
第2章 プロジェクト終了から現在に至る状況	18
2-1. 各研究テーマの現在の状況	18
(1) 超分子グラファイトナノチューブに関する発展研究	19
(2) 有機半導体液晶における分子配列制御と光電子機能	23
(3) カーボンナノチューブ複合体を用いたフレキシブルエレクトロニクス	25
(4) 新規機能性高分子・超分子・ゲルの開発	26
2-2. プロジェクトメンバーの活動状況	31
(1) 江東林氏	31
(2) 有賀克彦氏	31
(3) 福島孝典氏	32
第3章 プロジェクト成果の波及と展望	33
3-1. 科学技術への波及と展望	33
(1) 後継プロジェクトの展開状況	33
(2) 研究コミュニティへの影響	33
(3) 次代の研究リーダーの輩出	36
(4) その他	36
3-2. 社会経済への波及と展望	37
(1) 超分子グラファイトナノチューブの展望	37
(2) バッキーゲルの実用化	38
(3) アクアマテリアルの実用化	39
(4) バイオメテックナノ材料の創成	40

要旨

1. プロジェクトの概要

ERATO 相田ナノ空間プロジェクト（以下、ERATO プロジェクト）は、相田卓三東京大学大学院工学系研究科教授を総括責任者として、2000年10月から2005年9月の5カ年にわたって実施されたものであり、「分子間相互作用を高度に制御することにより、分子のもつ特性を引き出し、新たな機能を導く」という基本戦略をもとに、化学と他分野の境界領域を開拓することを目的としたプロジェクトである。ERATO プロジェクトでは、有機・無機を問わず、ナノスケールの空間の新しい使い方に着目し、これまでになかった新しいナノ空間を構築し新しい機能を見出した。

本プロジェクトで取り上げたナノ空間としては、デンドリマー¹、メソポーラスシリカ²、ペプチドナノ空間、カーボンナノチューブ、超分子グラファイトナノチューブなどがあり、それぞれにおいて画期的な成果を創出した。

(1) 体制・マネジメント

境界領域の開拓をめざす ERATO プロジェクトには、異なる専門性を有する研究者の参入が重要であり、事実、有機化学、高分子化学、物理化学、光化学、表面化学、無機化学、生物化学など、専門分野の異なる研究者が随時情報交換を行えるように一箇所に集結して研究を行った。1) ナノ構築グループ、2) ナノリアクターグループ、3) ナノ光・エレクトロニクスグループの三つのグループを柱に、ナノ空間の合成・化学・物理を研究し、機能材料の開拓にむけての新たな方向性の模索に取り組んだ。

(2) 成果

ERATO プロジェクトの研究テーマと主な成果をグループ別にまとめると次のとおりである。

1) ナノ構築グループ

ナノ構築グループでは、車輪状ポルフィリンデンドリマー、共役ポリマーを内包した水溶性デンドリマー、ピラゾールデンドリマーのカラム状集積体を創出し、光の捕集とそれに続くデンドリマー中心部への光の運搬、磁性状態や化学反応の制御等に関する画期的な機能を明らかにした。

¹ デンドリマー (dendrimer) : 中心から規則的に分岐した構造を持つ樹状高分子。

² メソポーラスシリカ (mesoporous silica) : 二酸化ケイ素 (シリカ) を材質として、均一で規則的な細孔 (メソ孔) を持つ物質。

2) ナノリアクターグループ

ナノリアクターグループでは、オリゴペプチドとポルフィリンからできた環状構造を基本とするソフトな不斉ナノ空間を構築し、不斉情報の伝達や制御の機構を明らかにし、光学分割を可能にした。

3) ナノ光・エレクトロニクスグループ

ナノ光・エレクトロニクスグループでは、従来の方法では困難であったカーボンナノチューブの均一分散がイオン性液体の中では可能であることを偶然にも見出しカーボンナノチューブとイオン性液体のハイブリッド（バッキーゲル）を創出した。また、グラフェンシートの部分構造に相当するヘキサベンゾコロネン（HBC）を原料として自己組織化による超分子グラファイトナノチューブを見出した。さらに、メソポーラスシリカ複合体に基づくナノマテリアルを構築した。

これらの研究成果は2006年に実施された事後評価において「いずれの研究成果も獨創性に富み、その多くは画期的である。レベルの高い雑誌に多くの論文として発表していることにもそのことが窺える。研究成果は質量とも十分である。」と述べられている^{*3}。それらの中でも①光捕集 dendrimer、②バッキーゲル、③超分子グラファイトナノチューブは世界的レベルに於いて際立った成果と言える。

光捕集 dendrimer に関しては、さきがけ（PRESTO）の相田教授の研究成果を発展的に継承したものであり、高度に分子設計された車輪状 dendrimer は、光を捕集し、非車輪状 dendrimer（20%の励起エネルギー移動効率）に比べはるかに高い励起エネルギー移動効率（70%）で、その励起エネルギーを分子の中央部に運ぶことを明らかにした^{[1],[2]}。この成果を含んだ応用展開として、共役ポリマーを内包したロッド状の水溶性 dendrimer が、太陽光をエネルギー源とする水の還元による水素発生において破格に高効率な光増感剤としてはたらくことを見いだした。反応全体の量子効率は13%にも達した。

バッキーゲルに関しては、実用性の観点から特に際立った成果であると言える。カーボンナノチューブは高い強度、耐熱性、耐薬品性を有し、電子デバイス素材としての応用も期待されている次世代先端材料であるが、成形加工が難しく、実用化の障害になっていた。バッキーゲルの発見により、カーボンナノチューブの成形加工性が大幅に改善されるとともに、プラスチックなどへの均一混合が可能となったため、高強度材料や電子材料用途に向けて研究が鋭意進められている。その結果として、カーボンナノチューブの均一混合によってプラスチックの強度が400%も向上するなどが分かって来た。

超分子グラファイトナノチューブに関しては、電気の通るチューブをデザインできた世界初の事例である。2004年に Science 誌に掲載された論文^[3]は、2010年12月1日現在で305件の引用となっており世界的に注目の高さが窺える。

^{*3} <http://www.jst.go.jp/erato/evaluation/20060228/aida.pdf>

2. プロジェクト終了から現在に至る状況

ERATO プロジェクト終了後には、その成果を発展的に継承した SORST「分子プログラミングによる電子ナノ空間の創成と応用（2005-2010）」（以下、SORST プロジェクト）や科学研究費補助金による研究が実施されている。

(1) 各研究テーマの現在の状況

ERATO プロジェクトにおいて、将来、新しい技術の潮流を生み出し大きな発展が期待される成果として、自己組織化による超分子グラファイトナノチューブの創出を挙げることができる。SORST プロジェクトでは、この超分子グラファイトナノチューブの研究を集中的に行い、電子活性な分子のデザインとその配列制御による機能の発現に関する基礎原理の解明、超分子グラファイトナノチューブの光電子機能化・構造安定化・構造制御に関する基礎技術の構築を目指し研究を行った。

SORST プロジェクトにおける主な研究成果をあげると次の通りである。

- 超分子グラファイトナノチューブの機能化を行い、そのらせん構造と光・電気・磁気等の物性の相関を明らかにし、その用途展開の一つとして「ナノチューブ太陽電池」の可能性を示した。
- 有機半導体液晶の分子配列を制御し光電子機能を発現させた。
- バッキーゲル、および、これを固形化することで得られるバッキープラスチック等のカーボンナノチューブ複合体を用いてフレキシブルエレクトロニクスへの用途展開を進めた。
- 粘土と dendrimer からなる高含水ハイドロゲル「アクアマテリアル」、dendrimer ポルフィリン車輪による光補修とエネルギー移動システム、パイ電子が高密度に集積したらせん状分子、光伝導性なファイバー等に代表される新規機能性高分子・超分子・ゲルを開発した。

これらの研究と ERATO プロジェクトの成果との関係は次のように解釈できる。

1) ERATO ナノ光・エレクトロニクスグループ

本グループによる研究成果である「超分子グラファイトナノチューブの創出」は、「光伝導性グラファイトナノチューブ」へと継承され、さらに SORST プロジェクトの中で「ナノチューブ太陽電池」の研究へとつながった。

また、本グループによる研究成果である「カーボンナノチューブとイオン性液体からなるバッキーゲル」は、「カーボンナノチューブ複合体を用いたフレキシブルエレクトロニクス」に継承された。

2)ERATO ナノ構築グループ

本グループの研究成果である「光エネルギーを化学エネルギーに変換するためのデンドリマーナノ空間」は、SORSTにおける「デンドリマーポルフィリン車輪による光捕集とエネルギー移動システムの構築」の研究へと発展的に継承された。また、デンドリマー研究の知見は「アクアマテリアル」の分子デザインにも結びついている。

(2)プロジェクトメンバーの活動状況

ERATO プロジェクトに参画した研究者、特に、超分子グラファイトナノチューブやバッテリーを見出した**ナノ光・エレクトロニクスグループの研究者**の多くはSORSTプロジェクトに引き続き参画し、大いに研究を進展させ世界レベルの研究成果を輩出している（本件、前述した通り）。一方、SORSTプロジェクトに参画しなかったりSORSTプロジェクトの途中で異動した研究者についても、自己組織化を活用したナノテクノロジーの研究領域で高いレベルの研究を継続していることが下記事例より窺える。

1)江東林氏

ナノ構築グループのグループリーダーであった江東林氏（現・自然科学研究機構 分子化学研究所 物質分子科学研究領域 准教授）は、平成 17 年度にさきがけ（PRESTO）研究領域の「構造制御と機能」に研究課題名「樹木状金属集合体を用いたスピン空間の創出と機能開拓」で採択されている。

2)有賀克彦氏

ナノ光・エレクトロニクスグループにおける初期のグループリーダーであった有賀克彦氏（現・独立行政法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点主任研究者）は、平成 21 年度にCREST 研究領域の「プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出」に研究課題名「ナノとマクロをつなぐ動的界面ナノテクノロジー」で採択され、研究代表者を務めている。

3)福島孝典氏

ナノ光・エレクトロニクスグループにおける後期グループリーダーを務め、SORST ナノソフトマテリアルグループの前記グループリーダーであった福島孝典氏は（独）理化学研究所における「グリーン未来物質創成研究領域」－「機能性ソフトマテリアル研究グループ（グループディレクター：相田教授）」において「エネルギー変換研究チーム」のチームリーダーを務めた。2010 年 11 月に、光を運動エネルギーに変える新高分子素材の開発に成功し、注目を集めている。また、2010 年 12 月に東京工業大学資源化学研究所の教授に着任した。

3. プロジェクト成果の波及と展望

(1) 科学技術への波及と展望

ERATO プロジェクト以降発表された関連研究の海外査読付論文数は 165 本に、また、これらに対する被引用回数は 2010 年 12 月 1 日現在、累計約 4,500 回となっており、本研究成果を世界の研究者が非常に注目していることが分かる。

一方、ERATO プロジェクトの期間内とその後の論文数、および、被引用回数を比較すると、論文数は期間内が 83 本、その後が 82 本、被引用回数は期間内が 3,200 回、その後が 1300 回となっている。ERATO プロジェクト期間内により注目を集める画期的な論文が出され、それが SORST プロジェクトに継承され研究が発展、展開されているためその後の論文数が高いレベルで推移しているものと考えられる。

全米化学会誌 JACS (Journal of the American Chemical Society)、Science 誌、Nature 誌などの一流誌での掲載が多く、研究コミュニティに与えるインパクトは非常に大きいものがある。

(2) 社会経済への波及と展望

本プロジェクトと SORST プロジェクトを通じて、今後の実用化が期待される研究成果の波及と展望をとりまとめる。

1) 超分子グラファイトナノチューブの展望

ナノチューブ太陽電池

電子供与体と電子受容体からなる異なる分子層が一つのチューブ状ナノ構造体の中でヘテロ接合した「光電導性同軸ケーブル」の開発、それに続く、電子とホールを同時に流す超分子グラファイトナノチューブの開発は、ナノチューブを使った太陽電池の基礎技術創出において大きな貢献を果たした。ナノチューブの内外表面、すなわち、非常に薄く、非常に広い面積で電荷分離を行うと言う画期的な特徴を持ち、原材料の容易な入手性や簡易な塗工プロセスの適用性等のコスト面の優位性をも有しているナノチューブ太陽電池は興味深い技術と言える。

2) バッキーゲルの実用化

バッキーゲルの高い電気伝導性と柔軟性、伸縮性を併せ持つ電気回路の作成を可能にした。また、バッキーゲルをプラスチック・フィルム上に塗布することで、電気回路を作成し、伸縮自在の有機 EL さえも作成できることを示した。ロボットや機械の可動部での電子回路の実装を可能にしたり、特殊なディスプレイを作成するのに役立つことが期待される。また、プリントド・エレクトロニクス材料としても有望である。

バッキーゲルアクチュエーターは、産業技術総合研究所との共同研究により、世界最薄のフィルム状点字ディスプレイの開発に結びついている。

3) アクアマテリアルの実用化

誰でも安価に作成でき、含水率 98%のアクアマテリアルは次のような製品用途が考えられており、外資系を含む多くの企業が興味を示している。また、アクアマテリアルは酵素によって分解可能であるため、究極の環境材料として注目を集めている。

- ・ 消火剤
- ・ 人工関節（軟骨）の成分
- ・ 傷口をふせぐ材料
- ・ 化粧品
- ・ 建築材料

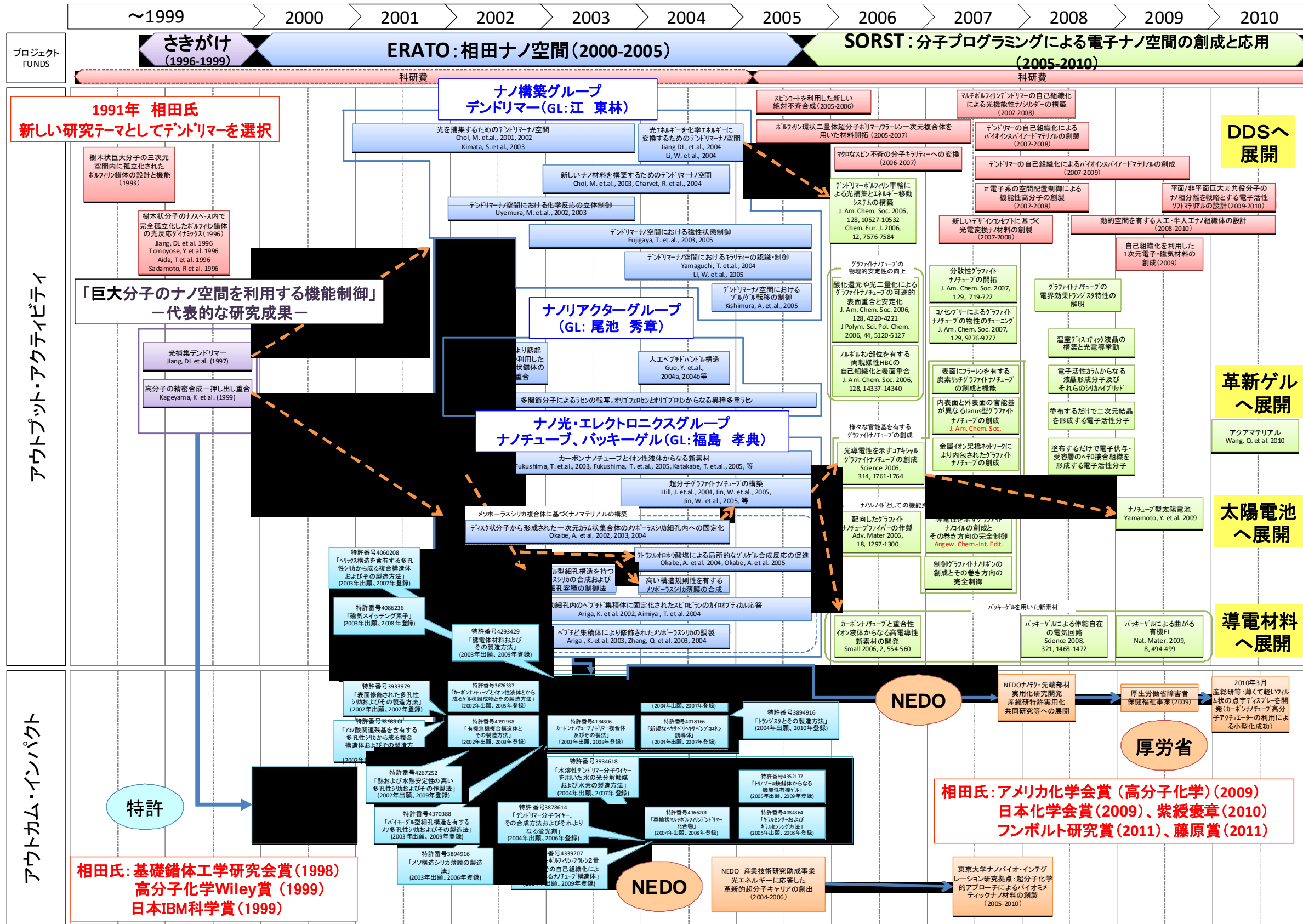
(4) バイオミメティックナノ材料の創成

デンドリマーやナノチューブの応用展開としてバイオナノマテリアルの開発が開始された。本バイオマテリアルを用いることで薬剤の安定性や活性をコントロールし、高度の信頼性を持つドラッグデリバリーシステム（DDS）の開発が行われている。医療技術として実現すれば、低コストで人体にも負荷を掛けず、国民の QOL の向上に資するものとなる。

参考文献

- [1] Choi, MS; Aida, T; Yamazaki, T; Yamazaki, I. “A Large Dendritic Multiporphyrin Array as a Mimic of Bacterial Light-Harvesting Antenna Complexes: Molecular Design of an Efficient Energy Funnel for Visible Photons”, *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, Vol.40, 3194-3198, 2001.
- [2] Choi, MS; Aida, T; Yamazaki, T; Yamazaki, I. “Dendritic Multiporphyrin Arrays as Novel Light-Harvesting Antennae”, *Chemistry – An European Journal*, Vol.8, 2667-2678, 2002.
- [3] Hill, JP; Jin, WS; Kosaka, A; Fukushima, T; Ichihara, H; Shimomura, T; Ito, K; Hashizume, T; Ishii, N; Aida, T., Self-assembled hexa-peri-hexabenzocoronene graphitic nanotube”, *SCIENCE*, vol.304, No., pp.1481-1483, 2004.

プロジェクトの展開状況 (まとめ図)



第1章 プロジェクトの概要

1-1 ERATO 相田ナノ空間プロジェクトの背景

ERATO 相田ナノ空間プロジェクト（以下、ERATO プロジェクト）の総括責任者である相田卓三東京大学大学院工学系研究科教授は、1994年までは金属ポルフィリン錯体の高分子の精密合成に関する研究に携わっていた。この間、1984年に井上研究奨励賞、1988年に日本化学会進歩賞、1993年には高分子学会賞を受賞するなど活躍したが、1996年の教授昇進を機に研究の方向性を一変させた。その具体的なきっかけとなったのが、さきがけ PRESTO の研究領域「場と反応」で採択された『巨大分子のナノ空間を利用する機能制御（1996－1999）』である。

さきがけプロジェクトでは、「光捕集 dendrimer^[4]」や「押し出し重合による高分子の精密合成^[5]」等の代表的な学術的成果を残した。2005年度に実施された『戦略的創造研究推進事業個人型研究（さきがけタイプ）追跡調査報告書－「場と反応」領域（1994年度発足）^{*4}』では、相田教授を含む6名について、複数のアドバイザーが「萌芽的・挑戦的課題」と評価しており、「その後の活躍に対する評価がきわめて高く、さきがけの趣旨どおりに進展した代表例である」としている。こうした業績を評価され、1998年には「SPACC Award」を、1999年には「Wiley 高分子化学賞」、「日本 IBM 科学賞」を受賞している。


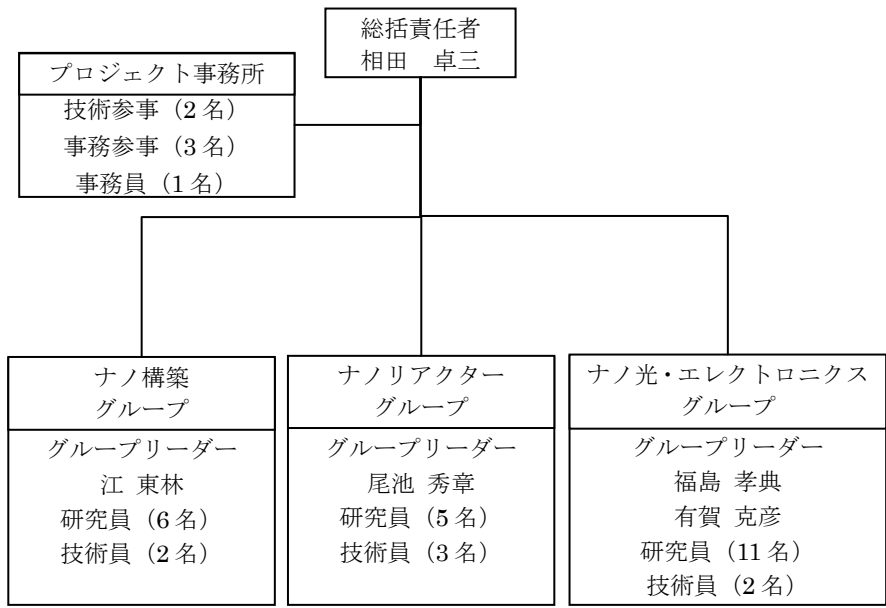
^{*4} http://www.jst.go.jp/kisoken/presto/seika/h6_tsuiseki/h6tuiseki_ba.pdf

1-2 ERATO プロジェクトの概要

ERATO プロジェクトは、相田教授のさきがけプロジェクト等での実績を評価され、2000年10月から2005年5月の5カ年にわたって実施されたものである。その目的は、「分子間相互作用を高度に制御することにより、分子のもつ特性を引き出し、新たな機能を導く」という基本戦略をもとに、化学と他分野の境界領域を開拓することである。

表1に本プロジェクトの概要を示す。

表1 ERATO 相田ナノ空間プロジェクトの概要

研究実施機関	独立行政法人 科学技術振興機構 相田ナノ空間プロジェクト (所在地) ○日本科学未来館研究棟 4F 〒135-0064 東京都江東区青海 2-41
総括責任者	 相田 卓三 東京大学大学院 工学系研究科化学生命工学専攻 教授
研究期間	2001年1月1日～2005年12月31日 (5年間)
研究体制	<div style="text-align: center;">  <pre> graph TD A[総括責任者 相田 卓三] --- B[プロジェクト事務所 技術参事 (2名) 事務参事 (3名) 事務員 (1名)] A --- C[ナノ構築グループ グループリーダー 江 東林 研究員 (6名) 技術員 (2名)] A --- D[ナノリアクターグループ グループリーダー 尾池 秀章 研究員 (5名) 技術員 (3名)] A --- E[ナノ光・エレクトロニクスグループ グループリーダー 福島 孝典 有賀 克彦 研究員 (11名) 技術員 (2名)] </pre> </div> <p>※人数はのべ人数</p>

ERATO プロジェクトの「ナノ空間」とは、一義的に定まった空間に分子を孤立するための微小空間である。ナノメートルスケールのホスト空間に特定の分子を閉じこめ、外部との相互作用を高度に制御することにより、新たな機能を発現させる。すなわち、「ナノ空間」とは「分子機能の空間的制御」ともいえる新しい概念といえる。

本プロジェクトでは、このような基本思想に基づき、有機・無機を問わず、ナノスケールの空間の新しい使い方に着目し、これまでになかった新しいナノ空間を構築し新しい機能を見出した。

境界領域の開拓をめざす本プロジェクトには、異なる専門性を有する研究者の参入が重要であり、事実、有機化学、高分子科学、物理化学、光化学、表面化学、無機化学、生物化学など、専門分野の異なる研究者が随時情報交換を行えるように一箇所に集結して研究を行った。プロジェクトで取り上げたナノ空間オブジェクトとしては、主に dendrimer、mesoporous silica、peptide nanospace、carbon nanotube、超分子 graphitic nanotube があり、(1) ナノ構築グループ、(2) ナノリアクターグループ、(3) ナノ光・エレクトロニクスグループの三つのグループを柱に、これらのナノ空間の合成・化学・物理を研究し、機能材料の開拓にむけての新たな方向性の模索に取り組んだ。

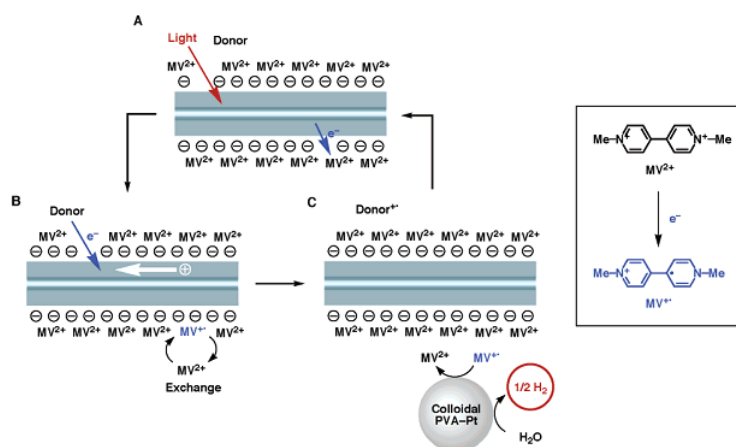
(1) ナノ構築グループ

ナノ構築グループでは、車輪状ポルフィリン dendrimer、共役ポリマーを内包した水溶性 dendrimer、ピラゾール dendrimer のカラム状集積体に関する研究が展開された。

(1-1) 光エネルギーを化学エネルギーに変換するための dendrimer ナノ空間

本研究では、共役ポリマーを内包したロッド状の水溶性 dendrimer 分子ワイヤーを設計・合成し、その機能を検討した^{[6],[7]}。各ユニットが協同作用して光誘起電子移動反応を促進し、破格に高効率な光増感剤として働き、太陽光をエネルギー源として 13% の量子収率で水を還元して水素を発生させることを世界に先駆けて見出し、その特性明らかにした。

(図 2) 均一長の分子ワイヤーは分子エレクトロニクスやフォトニクス分野での応用が考えられる。

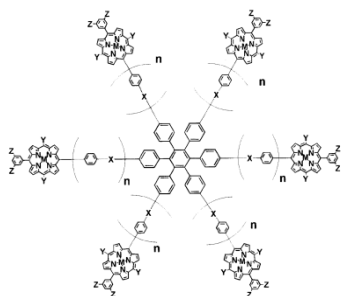


出所: http://www.jst.go.jp/erato/project/ank_P/

図2 光エネルギーを化学エネルギーに変換するための dendrimer ナノ空間

(1-2) 光を捕集するための dendrimer ナノ空間

本研究では、光合成細菌や植物などが持つ車輪状光捕集アンテナ系に匹敵する巨大な球状マルチポルフィリンアレイを人工系で作ることに成功し、その機能特性を明らかにした [8]。可視光を捕集するアンテナ系の構築は太陽エネルギーの有効利用や、分子デバイスへなどへの応用に繋がると考えられる。



出所: <http://patent.astamuse.com/ja/granted/JP/No/4166201>

図3 車輪状マルチポルフィリン dendrimer 化合物の化学式

(1-3) 新しいナノ材料を構築するための dendrimer ナノ空間

本研究では、新しいポルフィリン・フラーレン・ナノチューブ構造を開発し、その電荷特性等を明らかにした [9]。太陽電池に利用可能なナノ材料となり得る。

(1-4) dendrimer ナノ空間における化学反応の立体制御

本研究では、dendrimer 組織の中に高活性なコバルト鉄錯体を導入し、高い選択性と高い活性を持ち合わせた触媒系、ビタミン B12 人工補酵素を構築し、その機能を検討した [10],[11]。このような人工酵素は天然の酵素が活性を示さない条件でも触媒作用を示し、酵素の欠点を克服した環境適合型触媒と考えられる。

(1-5) dendrimer ナノ空間におけるゾル/ゲル転移の制御

本研究では、11 族遷移金属^{*5}間相互作用からなるピラゾール dendrimer のカラム状集積体が、ゾル/ゲル転移にシンクロナイズして発光色を変化させるソフト発光体材料として機能することを見いだした [12]。この成果は紫外光の下でのみ情報を読み取ることができる書換え可能なセキュリティペーパーのような製品の開発に応用することができる (図 4)。



出所: http://www.jst.go.jp/erato/project/ank_P/

図4 紫外光下でのみ印刷情報が読み取れるセキュリティペーパー(左:室内光, 右:紫外光)

*5 遷移金属 (transition metals): 周期表で第 3 族元素から第 11 族元素の間に存在する元素。一般に高い融点と硬さを有する金属。

(1-6) デンドリマーナノ空間における磁性状態制御

本研究では、磁性状態が制御された相転移型スピנקロスオーバートリアゾール鉄錯体を開発した^[13]。開発した試料はナノ空間における光・電子・磁気の相互作用の解明につながるものと考えられる。

(1-7) デンドリマーナノ空間におけるキラリティーの認識・制御

本研究では、スピンコーティングの回転方向を超分子キラリティー^{※6}として記憶するデンドリマーポルフィリン薄膜および不斉物質の絶対配置を高感度でセンシングするマルチポルフィリンデンドリマーを開発した^[14]。

(2) ナノリアクターグループ

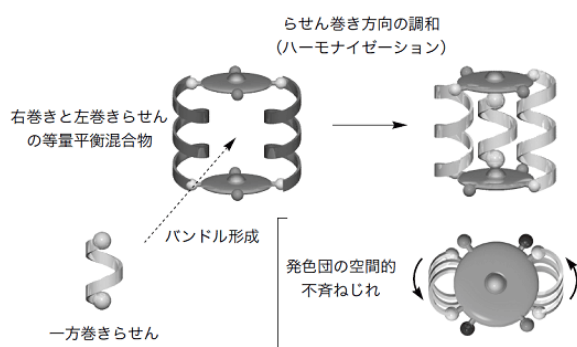
本研究グループでは、オリゴペプチドとポルフィリンからできた環状構造を基本とするソフトな不斉ナノ空間を構築した。このナノ空間は、ゲストとして加えたオリゴペプチドを空間内に取り込み、鎖間の相互作用によりゲストのらせんの向きを読み取り、信号を発し、かつ記憶することができる。類似のコンセプトをもとに、ポリプロリンとヘテロ三重らせんを形成するオリゴマーを開拓した。

これらの研究はナノリアクター、キラルセンシング、金属ナノクラスターなどの新材料・デバイスへの応用が考えられる。

(2-1) 人工ペプチドバンドル構造

本研究では、超分子化学を基盤とするらせん状ナノペプチド組織体を用いる立体化学情報の不斉光学的読み出しと光学分割に関する研究が行われた。

1. らせん分子の動的らせん^{※7}とのハーモナイズによる立体情報の不斉光学的読み出し



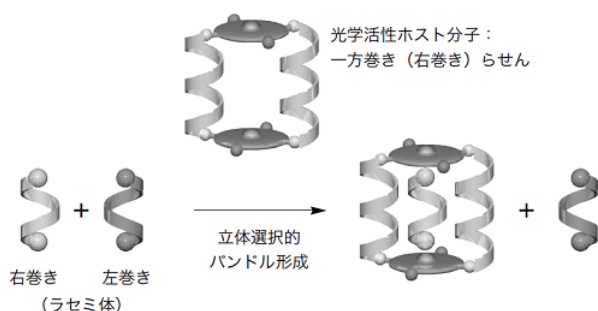
出所: http://www.jst.go.jp/erato/project/ank_P/

図5 らせんのハーモナイゼーションを利用したらせん巻き方向の読み取り

2. 人工ペプチドバンドル形成におけるらせん間の立体化学的相互作用を利用したヘリカルオリゴペプチドの光学分割

^{※6} 複数の分子が集合することによって発現するキラリティー (鏡像異性体)

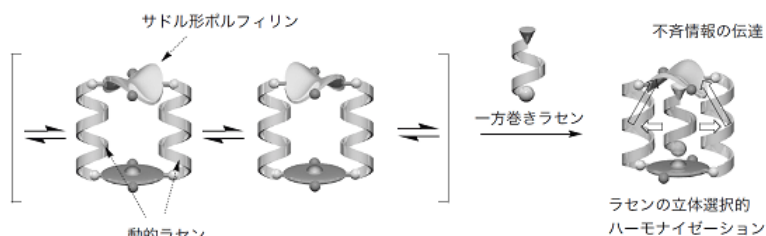
^{※7} 動的らせん: らせん高分子のらせん構造が溶液中で容易にらせん方向の変換が起こる現象



出所: http://www.jst.go.jp/erato/project/ank_P/

図5 らせんナノ空間によるらせん分子の光学分割

3. らせんのハーモナイゼーションを利用したサドル形ポルフィリンの遠隔不斉制御

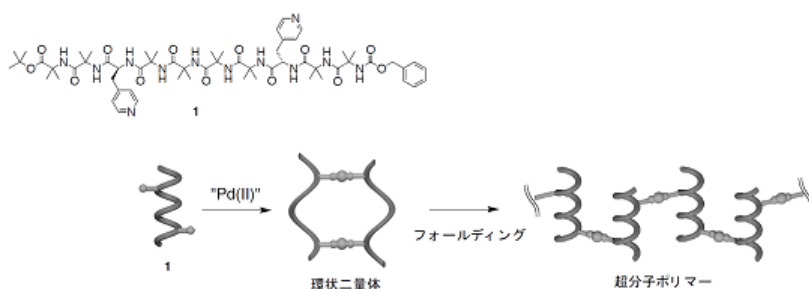


出所: http://www.jst.go.jp/erato/project/ank_P/

図6 らせんの立体選択的ハーモナイゼーションによる不斉の遠隔制御

(2-2) らせんフォールディングにより誘起される分子内歪みを利用したペプチド-遷移金属環状錯体の超分子環拡大重合

本研究では、らせんフォールディング^{*8}により分子内歪みを誘起することで進行する超分子反応を設計した。オリゴペプチド-パラジウム錯体がらせんフォールディングを起こすと、20 量体以上の高分子量体を生成する (図6)。



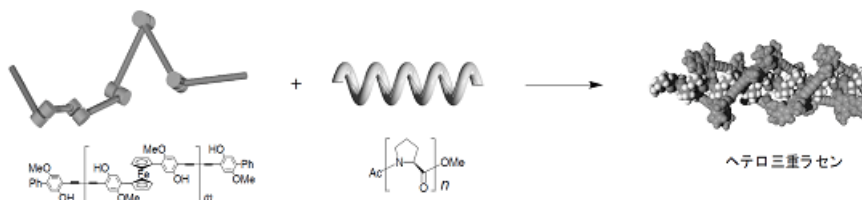
出所: http://www.jst.go.jp/erato/project/ank_P/

図7 オリゴペプチドのらせんフォールディングを利用した超分子重合

(2-3) 多関節分子によるらせんの転写—オリゴフェロセンとオリゴプロリンからなる異種多重らせん—

*8 タンパク質やポリペプチドなどの生体高分子がらせん構造状に折りたたまれること (規則的集合化)。

本研究では、それ自体では決まった構造をとることのない自由度の高い分子を用いてらせんを認識した。結果、テンプレートとなるラセンに巻き付くようにして三重ラセンを形成させることに成功した（図8）。



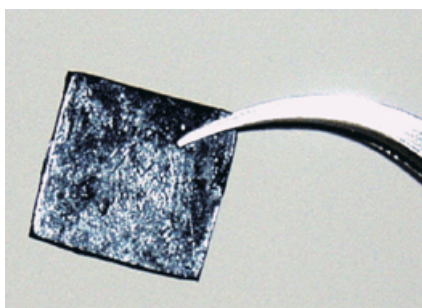
出所: http://www.jst.go.jp/erato/project/ank_P/

図8 オリゴフェロセンのオリゴプロリン認識によるヘテロ三重ラセン形成

(3) ナノ光・エレクトロニクスグループ

ナノ光・エレクトロニクスグループでは、バッキーゲル、バッキープラスチックを偶然に発見し、その特性を明らかにした。分子設計した超分子グラファイトナノチューブの開発は、機能材料としての展開が産業界から期待されている。

(3-1) カーボンナノチューブとイオン性液体からなる新素材



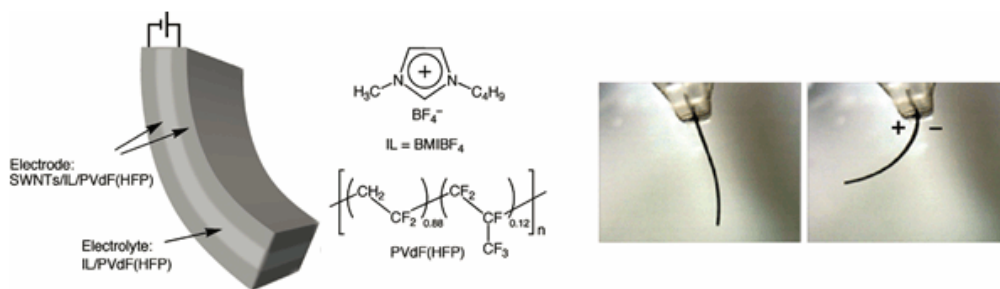
出所: http://www.jst.go.jp/erato/project/ank_P/

図9 バッキープラスチック

本研究では、イミダゾリウム系イオン液体^{*9}に単層カーボンナノチューブを加え、懸濁液を乳棒・乳鉢を用いてすりつぶすと、系がゲル化（バッキーゲル Bucky Gel）することを偶然に見出した^[15]。ゲル化は僅か0.5%の単層カーボンナノチューブの存在で起ることが分かり、蒸気圧を持たないイオン液体の特徴により、高真空下、高温においても揮発せず、安定的であった。さらに、重合性のイオン液体をゲル化の媒体として用いると、カーボンナノチューブにより補強された導電性高分子複合材料、バッキープラスチック

(Bucky Plastic) が得られた。バッキープラスチックは高強度のポリマーフィルムとして応用が考えられる。また、バッキーゲルを利用したアクチュエータを開発した（図10）。

^{*9} イオン液体：イオンのみ（アニオン、カチオン）から構成される「塩」であり、特に液体化合物をイオン液体という。

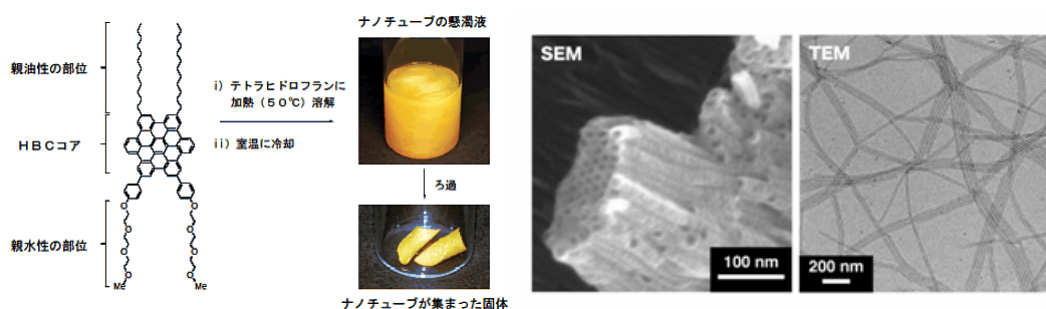


出所: http://www.jst.go.jp/erato/project/ank_P/

図 10 バッキーゲルアクチュエータの素子構造と電圧印加による屈曲運動

(3-2) 超分子グラファイトナノチューブの構築

本研究では、世界で初めて導電性を示す人工ナノチューブの開発に成功した(図 11) [3]。グラファイトの最小単位であるヘキサベンゾコロネン (HBC) を両親媒性化^{※10}させると自己組織化し、チューブ構造が得られることを発見した。このグラファイトナノチューブの長さは 0.05mm にも達し、カーボンナノチューブにも匹敵する。また、外径は 20nm で、カーボンナノチューブのおよそ 10 倍に相当し、カーボンナノチューブの穴には入らないような大きな物質をチューブ内部に充填することが可能となる。チューブの表面は親水性を有しており、酵素やタンパク質などの水中に存在する物質も取り込むことが可能である。



出所: JST プレスリリース資料

図 11 HBC 誘導体の化学構造式とナノチューブの合成法(左)、グラファイトナノチューブの顕微鏡写真(右)

超分子グラファイトナノチューブ自体は絶縁体であるが、酸化反応によって導電性が発現する。分子で微小な電子配線を作成する研究(分子エレクトロニクス)は世界が競って研究を行っているナノテクの最重要課題であるが、カーボンナノチューブよりも製造が容易で扱いやすい超分子グラファイトナノチューブは、このような微小電子回路の開発研究を始めとしてナノテクノロジーの進歩に大いに貢献することが期待されている。

(3-3) メソポーラスシリカ複合体に基づくナノマテリアルの構築

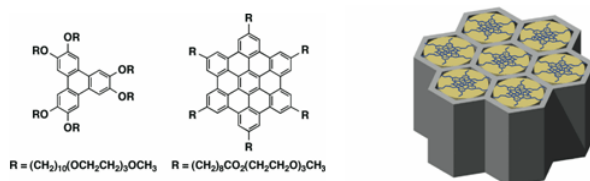
本研究では、有機機能団を有する界面活性剤ミセル^{※11}を鋳型としたメソポーラスシリカ

※10 両親媒性分子: 1つの分子内に水に馴染む「親水基」と油に馴染む「疎水基」を持つ分子。界面活性剤やリン脂質などの生体内分子や両親媒性高分子がある。

※11 界面において物質が粒状に会合している構造をミセル (micelle) と呼ぶ。

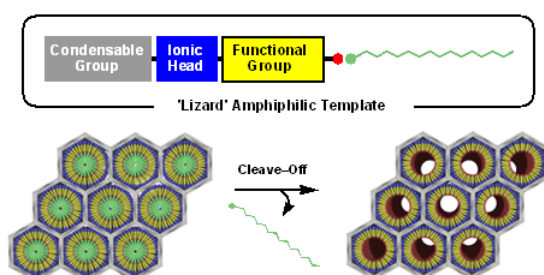
※12の合成方法を基に、多孔質粒子(ナノポア)内にて π 電子系ディスクが規則正しくスタックした新規なナノハイブリッドを開発した(図12) [16]。また、内壁がペプチドで完全にコーティングされたメソポーラスシリカの合成(図13)と機能に関する研究も展開された。

また、メソポーラスシリカ薄膜の調製プロセスに於いて、塗布直後の薄膜を適量のエタノールとともに密閉容器中に封入したところ、得られた薄膜の構造規則性が顕著に向上することを発見した[17]。この知見から、従来よりも簡便なメソポーラスシリカ薄膜の製造方法を考案した(図14) [18]。



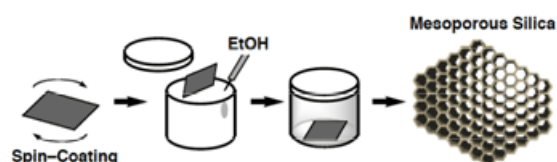
出所: http://www.jst.go.jp/erato/project/ank_P/

図12 鋳型分子の構造とメソポーラスシリカ複合体



出所: http://www.jst.go.jp/erato/project/ank_P/

図13 ペプチド集積体により修飾されたメソポーラスシリカの調製



出所: http://www.jst.go.jp/erato/project/ank_P/

図14 メソポーラスシリカ薄膜の合成

これらの研究成果は2006年に実施された事後評価において「いずれの研究成果も独創性に富み、その多くは画期的である。レベルの高い雑誌に多くの論文として発表していることにもそのことが窺える。研究成果は質量とも十分である。」と述べられている※13。特に際立った成果を挙げると、①光捕集 dendrimer、②カーボンナノチューブとイオン性液体のハイブリッド、③超分子グラファイトナノチューブ、である。

※12 メソポーラスシリカ (mesoporous silica) : 二酸化ケイ素 (シリカ) を材質として、均一で規則的な細孔 (メソ孔) を持つ物質

※13 <http://www.jst.go.jp/erato/evaluation/20060228/aida.pdf>

光捕集 dendrimer に関しては、さきがけ (PRESTO) の相田教授の研究成果を発展的に継承したものであり、高度に分子設計された車輪状 dendrimer は、光を捕集し、非車輪状 dendrimer (20% の励起エネルギー移動効率) に比べはるかに高い励起エネルギー移動効率 (70%) で、その励起エネルギーを分子の中央部に運ぶことを明らかにした。また、分子化学研究所の北川禎三教授が、ERATO プロジェクトとの共同研究において、ラマン分光によって対称性の高い巨大な dendrimer ポルフィリンに赤外線を照射するとコアポルフィリンの特定の結合の温度が上がることを明らかにした^[19]。この成果を含んだ応用展開として、共役ポリマーを内包したロッド状の水溶性 dendrimer が、太陽光をエネルギー源とする水の還元による水素発生において破格に高効率な光増感剤としてはたらくことを見いだした。反応全体の量子効率は 13% にも達した。

バッキーゲルに関しては、実用性の観点から特に際立った成果であると言える。カーボンナノチューブは高い強度、耐熱性、耐薬品性を有し、電子デバイス素材としての応用も期待されている次世代先端材料であるが、成形加工が難しく、実用化の障害になっていた。バッキーゲルの発見により、カーボンナノチューブの成形加工性が大幅に改善されるとともに、プラスチックなどへの均一混合が可能となったため、高強度材料や電子材料用途に向けて研究が鋭意進められている。その結果として、カーボンナノチューブの均一混合によってプラスチックの強度が 400% も向上するなどが分かって来た。実際、この研究成果の発表の際、相田教授のもとには 50 社以上の民間企業からコンタクトがあったという^{*14}。2003 年に Science 誌に論文が発表され^[15]、2007 年に相田教授が書かれた総説には^[20]、他の研究者による多くの関連論文が紹介されており関心の高さを知ることができる。

超分子グラファイトナノチューブに関しては、電気の通るチューブをデザインできた世界初の事例である。2004 年に Science 誌に掲載された論文^[3]は、2010 年 12 月 1 日現在で 305 件の引用となっており世界的に注目されている。超分子グラファイトナノチューブの研究については SORST でも発展的に継続しており、電子とホールを同時に流すグラファイトナノチューブなどの開発に結びついている^[21]。

*14 相田教授へのインタビュー (2010 年 11 月 5 日実施) による。

第2章 プロジェクト終了から現在に至る状況

2-1. 各研究テーマの現在の状況

ERATO プロジェクト終了後、その成果を発展的に継承した SORST「分子プログラミングによる電子ナノ空間の創成と応用（2005-2010）」（以下、SORST プロジェクト）や多くの科学研究費補助金による研究等が実施されている。

SORST プロジェクトでは、ERATO プロジェクトで得られた成果を発展的に引き継ぎ、有機薄膜太陽電池、有機電界効果トランジスタ、有機エレクトロルミネッセンスデバイス、フレキシブルディスプレイなど、軽量・柔軟・高効率な次世代のエネルギー変換デバイスや表示記録デバイスの開発に関連し、その根幹を担うことが期待される「革新的基礎科学」を開拓することを目標として研究開発がすすめられた。

ERATO プロジェクトの際立った成果として、超分子グラファイトナノチューブの開発が挙げられるが、SORST プロジェクトでは、この研究を集中的に展開し、電子活性な分子のデザインとその配列制御による機能発現に関する基礎科学を開拓し、超分子グラファイトナノチューブの光電子機能化・構造安定化・構造制御に関して積極的に研究を進めた。

SORST プロジェクトにおける主な研究成果をあげると次の通りである。

- 超分子グラファイトナノチューブの機能化と構造・物性制御
- 有機半導体液晶における分子配列制御と光電子機能
- カーボンナノチューブ複合体を用いたフレキシブルエレクトロニクス
- 新規機能性高分子・超分子・ゲルの開発

これらの研究と ERATO 時の成果との関係は次のように解釈できる。

1) ERATO ナノ光・エレクトロニクスグループ

本グループによる研究成果である「超分子グラファイトナノチューブの創出」は、「光伝導性グラファイトナノチューブ」へと継承され、さらに SORST プロジェクトの中で「ナノチューブ太陽電池」の研究へとつながった。

また、本グループによる研究成果である「カーボンナノチューブとイオン性液体からなるバッキーゲル」は、「カーボンナノチューブ複合体を用いたフレキシブルエレクトロニクス」に継承された。

2) ERATO ナノ構築グループ

本グループの研究成果である「光エネルギーを化学エネルギーに変換するための dendritic ナノ空間」は、SORST における「dendritic ポルフィリン車輪による光補集とエネルギー移動システムの構築」の研究へと発展的に継承された。また、dendritic ナノ空間研究の知見は「アクアマテリアル」の分子デザインにも結びついている。

以下では、研究テーマ毎の発展状況をとりとまとめる。

(1) 超分子グラファイトナノチューブに関する発展研究

超分子グラファイトナノチューブに関する発展研究として、様々な分子部位を親水側鎖末端に付与することにより、超分子グラファイトナノチューブの高機能化を試みている。以下に代表的な研究成果を取り上げる。

1) 光伝導性グラファイトナノチューブ

本研究では、超分子グラファイトナノチューブの自己組織化条件をうまく制御することにより、HBC-TNF（ヘキサベンゾコロネートトリニトロフルオレノン）からなる直径16nmのナノチューブが形成されることを見出した^[22]。このチューブは電子受容能を有するTNFが、電子供与能を有するHBC層をラミネートした同軸構造が実現している（図15）。そのため、光誘起電子移動を介して、HBC層にホール（正孔）を、TNF層に電子を生成させることによって、光伝導特性や光起電力特性を持つことになる。また、ナノチューブ表面のTNFの割合を減らすと、光伝導性が大幅に増大することも見出した^[23]。

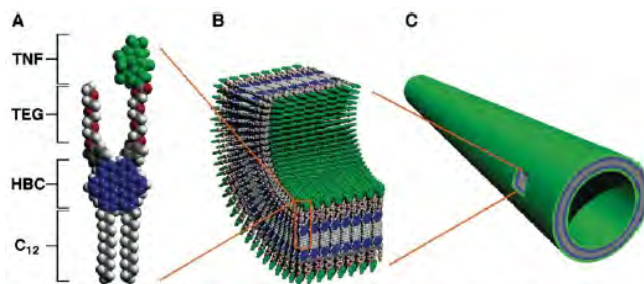


Fig. 2. Self-assembly of HBC-TNF 1. (A) Space-filling model of 1. C₁₂ dodecyl chain. (B) Schematic representation of the nanotube wall. (C) Schematic representation of the nanotube with a coaxial donor-acceptor configuration. A molecular layer of electron-accepting TNF (green) laminates an electron-donating graphitic layer of π -stacked HBC (blue).

出所: Yamamoto, Y. et al. Science 314, (2006)

図15 HBC-TNFからなる光伝導性同軸ナノチューブの階層構造の模式図

2) 水分散性グラファイトナノチューブ

超分子グラファイトナノチューブの応用分野として、ドラッグデリバリーシステム(DDS)^{※15}に代表される生体関連機能材料が考えられる。そのためには水分散性(水溶性)能を有することが必要となる。研究では、水に溶けるナノチューブの構築に成功した^[24]。

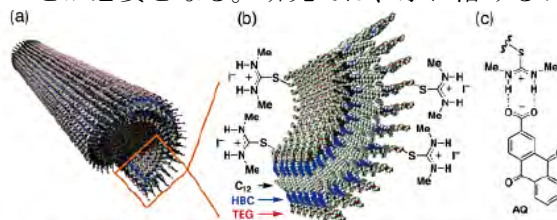


Figure 1. Schematic illustrations of (a) the graphitic nanotube from HBC 1 and (b) its bilayer wall (C₁₂; dodecyl chain), and (c) a possible binding mechanism for the complexation with AQ.

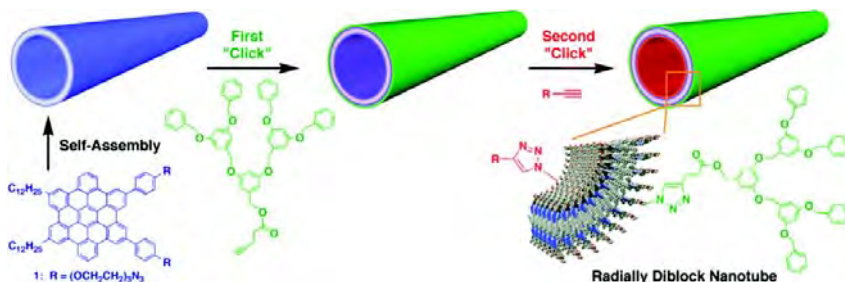
出所: Zhang, G. et al. J. Am. Chem. Soc. 129, (2007)

図15 水分散性グラファイトナノチューブ(a)、その表面構造の模式図(b)、アニオン補足機構(c)

※15 DDS(Drug Delivery System): 体内の薬物分布を量的・空間的・時間的に制御し、コントロールする薬物伝達システム

3) Janus 型グラファイトナノチューブ

研究では、クリックケミストリー^{*16}を用いてナノチューブの内表面と外表面の官能基が異なる Janus 型グラファイトナノチューブを生成した (図 16)。これにより、ナノチューブ内部への選択的なゲスト分子の導入や、外表面への選択的な物質吸着、機能化などが可能となる。

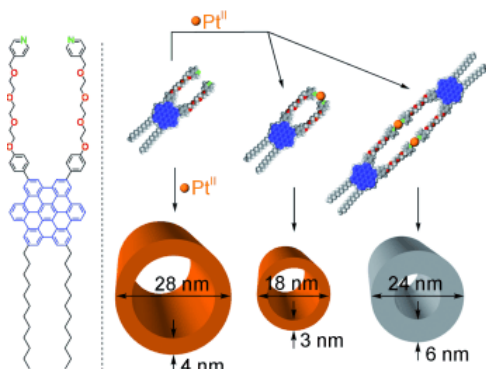


出所: Mynar, J.L. et al. J. Am. Chem. Soc. 130, (2008)

図 16 クリックケミストリーを用いた Janus 型グラファイトナノチューブ

5) 金属コートグラファイトナノチューブ

ナノチューブ表面への金属の集積化は、触媒、センサー、水素やエネルギー貯蔵、エレクトロニクスの観点から重要なテーマとなっている。研究では、ナノチューブをナノスケールの Scaffold (足場) としての有機-無機ハイブリッドナノチューブを設計し、自己組織化したナノチューブを得ることに成功した (図 17) [25]。得られたナノチューブは表面を白金で覆うことにより触媒機能などを発現することが期待できる。



出所: Zhang, W et al., Angew. Chem. Int. Ed. 48, (2009)

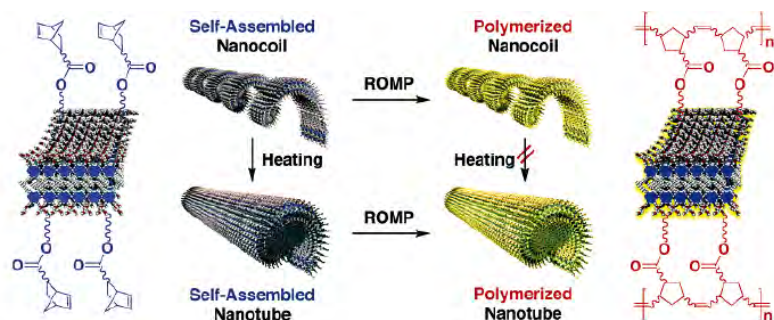
図 17 金属イオン架橋ネットワークにより形成する直径や集積構造の異なる自己組織化グラファイトナノチューブ

6) 超分子グラファイトナノチューブの構造安定化

構造が脆弱な超分子集合体を安定化させる手法の開発は、ソフトマテリアルの応用的観点から重要な研究課題である。本研究では、1)酸化還元や光二量化による超分子グラファイトナノチューブの可逆的表面重合と安定化、2)ノルボルネン部位を有する両親媒性 HBC の自

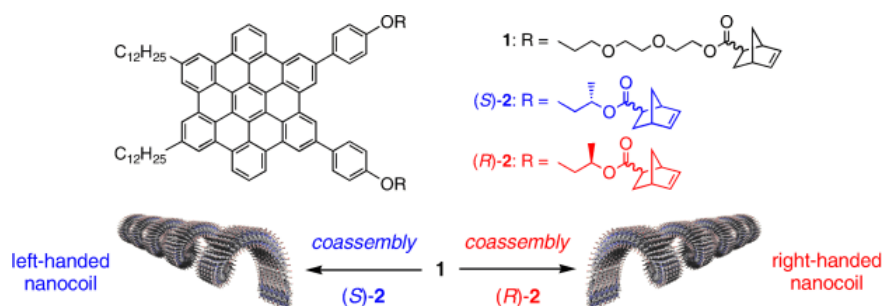
^{*16} クリックケミストリー(Click Chemistry): 様々な機能性物質 (医薬候補化合物、バイオプローブ、ソフトマテリアルなど) 創製を目指した、大局的な化学研究スタイル。簡便に強固な結合をつくれる高化学選択的・高収率・高速反応を基盤技術として用いることが特徴。

己組織化と表面重合、などの研究が行われた。後者の研究は、ノルボルネン官能基をトリエチレングリコール (TEG) 末端に導入した HBC の自己組織化により、条件の違いによって、ナノチューブとナノコイルが選択的に得られることを発見したものである (図 18) [26]。この研究をさらに発展させ、ナノコイルの巻き方向の制御方法を検討し、HBC 部位の部分的酸化によってナノコイルが半導体的な導電特性を示すことを明らかにした (図 19) [27]。この一連の研究は、SORST プロジェクトにおける研究目標である、超分子グラファイトナノチューブによる分子ソレノイドの実現に大きく資する研究であった。



出所: Yamamoto, T. et al. J. Am. Chem. Soc. 128, (2006)

図 18 ノルボルネンを有する両親媒性 HBC の自己組織化と ROMP による構造安定化

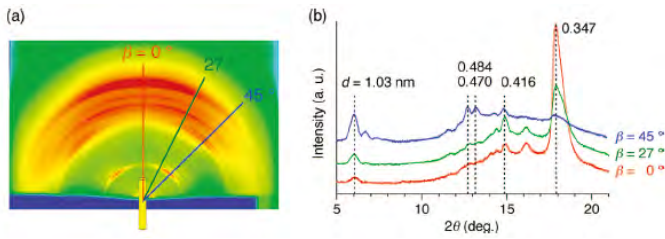


出所: Yamamoto, T. et al. Angew. Chem. Int. Ed., 47, (2008)

図 19 導電性を示すグラファイトナノコイルの構築

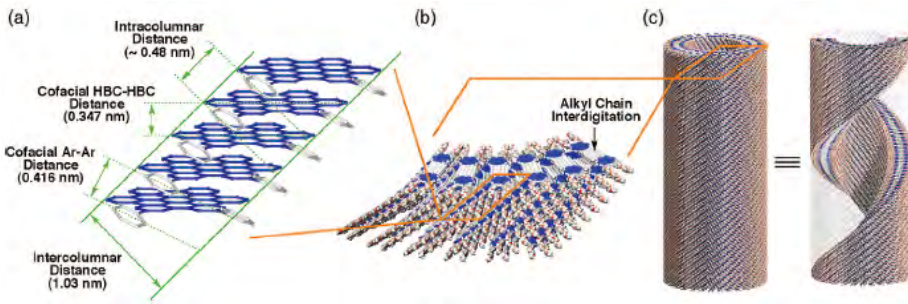
7) 超分子グラファイトナノチューブ形成のための分子構造パラメータと集積構造の解明

分子集合体における詳細な分子配列構造を解明することは機能・物性を追求していく上で不可欠であるが、測定が難しく、詳細に構造を決定することが困難であった。ERATO プロジェクトでは、キラル部位を有する HBC 部位誘導体を用いることにより、自己組織化で生成するほぼすべてのナノチューブを一方巻きにできることを既に見い出していた[28]。この性質を利用してナノチューブが一方方向に配向した長さ数センチのマクロスコピックなファイバー (配向性 HBC ナノチューブ試料) を作製することに成功した[29]。Spring-8 でのシンクロトロン放射光を用いた配向性 HBC ナノチューブ試料の X 線回折測定から (図 20)、ナノチューブを形成する分子の詳細な配列構造の決定に成功し、HBC 平面同士が少しずつずれながら積層してらせんを形成していることが実験的にも明らかとなった (図 21) [30]。



出所: Jin, W. et al. J. Am. Chem. Soc. 130, (2008)

図 20 Spring-8 による 2 次元 X 線解析とその断面プロファイル

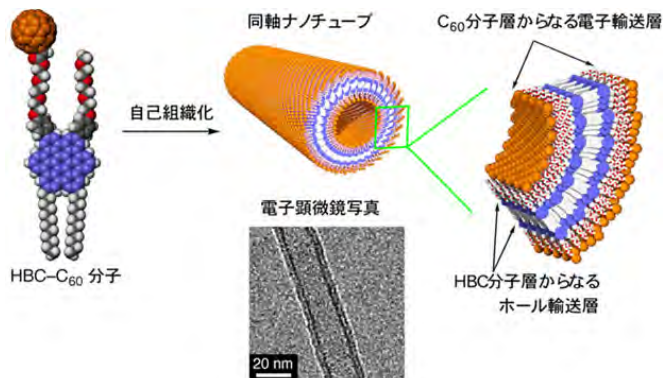


出所: Jin, W. et al. J. Am. Chem. Soc. 130, (2008)

図 21 グラファイトナノチューブにおける分子配列構造の模式図

8) 電子とホールを同時に流す超分子グラファイトナノチューブ(ナノチューブ太陽電池)の開発

本研究では、TNF より優れた電子輸送能を持つフラーレン誘導体を電子受容性ユニットとして導入した HBC-C₆₀ を設計し、その自己組織化を検討して、表面にフラーレンが高密度で集積した同軸グラファイトナノチューブの構築に成功した (図 22)。このナノチューブは有機太陽電池に必要な構成要素 (電子輸送層、ホール輸送層および絶縁層) をすべて一本のナノチューブに兼ね備えている。電界効果トランジスタ*17による測定から、このナノチューブは電子とホールを同時に流す性質があることが明らかになった[21]。

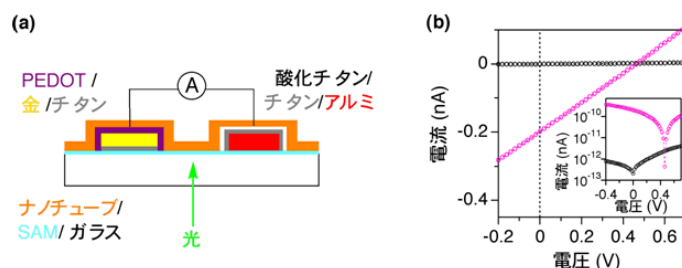


出所: JST プレスリリース資料

図 22 HBC-C₆₀ からなる同軸型ナノチューブの模式図と透過型電子顕微鏡写真

*17 ソース、ドレイン、ゲートからなる 3 端子デバイスで、ゲート電圧を加えることによりソース・ドレイン間に電流を流すことができる電子素子。電流のスイッチや増幅に用いられる。

開発したナノチューブは、各分子層が非常に広い接触面積で接合していることから、光吸収に伴う高効率な電子とホールとの分離状態の形成が期待できる。しかし、このような1次元構造体は基板表面に横たわるため、一般的に用いられるサンドイッチ型構造の光起電力デバイスでは適切な測定を行うことができない。そこで、横方向に電気を取り出すことができる光起電力デバイス（図 23a）を開発し、このナノチューブに光を照射して電流-電圧特性を計測したところ、開放電圧 0.46V の光起電力特性を示すことを明らかにした（図 23b）^[31]。



出所: JST プレスリリース資料

図 23 HBC-C₆₀ ナノチューブ薄膜の光起電力特性

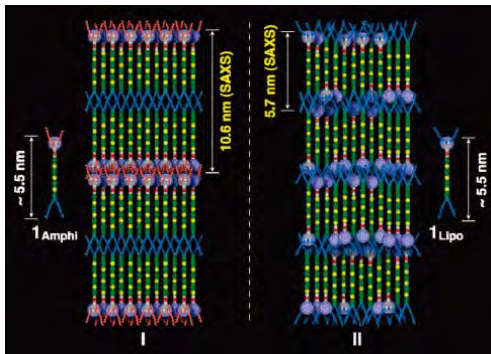
この成果は、分子集合体の精密な設計により、新しいタイプの太陽電池のような高効率光-電気変換デバイスの材料開発に向けて重要な知見を与えるものである。

(2)有機半導体液晶における分子配列制御と光電子機能

本研究テーマでは、有機半導体材料の液晶化による分子配列制御、液晶相構造制御、及び様々な新規物性の発現が目標とされた。

1)オリゴチオフェン-フラーレン連結分子からなる光伝導性液晶

電子供与体 (D:donor) と電子受容体 (A:acceptor) のナノ相分離構造は、有機半導体材料による高効率な光電変換機能を実現する上で、極めて重要である。本研究では、Dとしてオリゴチオフェン誘導体、Aとしてフラーレン誘導体を連結した分子に、左右非対称に親水性側鎖と疎水性側鎖を導入した分子を設計した。側鎖の相互不溶性を利用して、液晶中におけるDとAの分子層レベルでの配列制御を試み、分子層レベルでのD/Aナノ相分離構造を持つ液晶を作成した。本液晶（図 24 左）は、両末端に疎水側鎖を有する分子からなる液晶（図 24 右）に比べ大きな光電流と光キャリアの長寿命化を実現した^[32]。

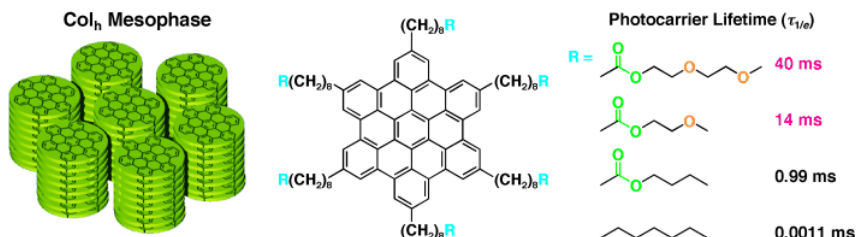


出所: Li, WS. et al. J. Am. Chem. Soc. 130, (2008)

図 24 両親媒性オリゴチオフェン-フラーレン誘導体による D/A ナノ相分離構造

2) エステル基を付与した液晶性ヘキサベンゾコロロンによる光キャリアの長寿命化

本研究では、アルキル鎖末端にオリゴキシエチルエステルを有する HBC 誘導体が室温以下まで安定に液晶を形成することを発見し (図 25)、この液晶相の光伝導挙動について調べた。その結果、エステル部位の導入により、光誘起キャリアの寿命がこれまでに報告されている HBC 誘導体よりも約 1 万倍も長くなり、数十ミリ秒にも達することが分かった^[33]。光キャリアの長寿命化は光電変換機能における重要な要素であり、本研究成果は今後の有機光電変換素子材料の設計に役立つことが期待されている。

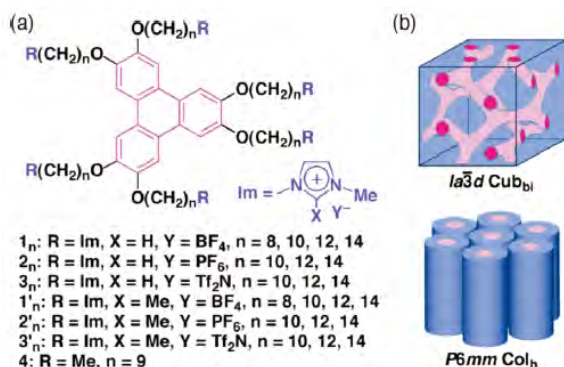


出所: Motoyanagi, J. et al. Chem. Asian J. 4, (2009)

図 25 エステル置換 HBC 誘導体とその分子構造

3) イミダゾリウム置換トリフェニレン誘導体における双連続方相の実現

本研究では、三次元的な電荷輸送経路を有する極めて珍しいディスクティック液晶相を発見する系を見出した (図 26)。ディスク状分子は積層して一次元的なカラム構造をとることがほとんどであるが、そのような場合に電子機能を得るためにはカラムをチャンネル方向に配向させる必要がある。本研究で実現した双連続立方相液晶は、等方的な電荷輸送パスを有していることから、配向制御の必要がなく、デバイス作製におけるプロセスの簡便化が期待できる系である^[34]。



出所: Alam, MA, et al. J. Am. Chem. Soc. 131, (2009)

図 26 様々なイミダゾリウム置換トリフェニレン誘導体の分子構造と、双連続方相及び六方晶絡むな一相の模式図

(3)カーボンナノチューブ複合体を用いたフレキシブルエレクトロニクス

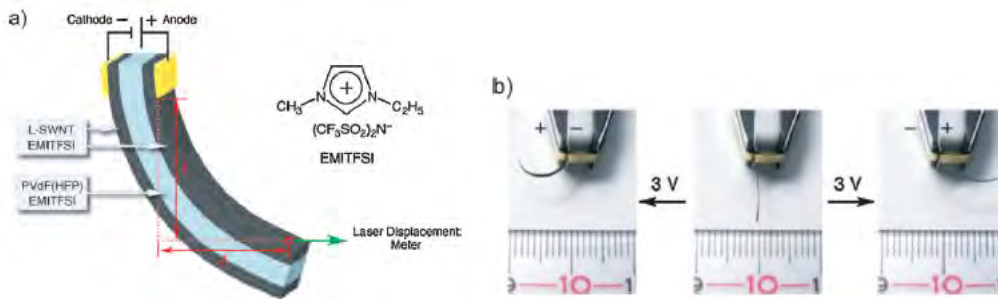
オールプラスチックエレクトロニクスの実用化のためには、柔軟で伸縮性のある電導性材料による基板や電気配線の作製が不可欠であるが、これまで高分子材料などのソフトマテリアルでその要請を満たすほどの高電導性を有する材料は存在しなかった。一方、ERATO 相田ナノ空間プロジェクトでは、カーボンナノチューブ (CNT) と混合することによりイオン液体がゲル化するという現象を見出した。この発見をより発展的に展開すべく、空中作動アクチュエーター、伸縮性集積回路シート、伸縮性有機電界発光シートなどへの応用を目指し研究が進められた。

1) バッキーゲル自立薄膜の作製と機械・電気特性

本研究では、重合部位を付与したイオン液体と CNT を乳鉢中で混合してゲル状とし、テフロンシートで挟んで薄膜状とした後、重合反応を進行させることによって自立薄膜の作製に成功した。CNT を加えずに形成したシートと比較して、シートの強度は 120 倍にも増大し、電気伝導性は 3 桁 ($10^{-4} \rightarrow 10^{-1} \text{Scm}^{-1}$) 以上向上した。

2) バッキーゲルを用いた空中作動アクチュエーター

バッキーゲルは導電性を担う CNT と電場に応じて移動可能なイオンから構成されている。この特徴を活かしてバッキーゲルのアクチュエーターとしての応用研究を行った。高誘電性のポリフッ化ビニリデン層をバッキーゲルでサンドした 3 層型素子を開発し、この素子に電圧を印加すると、3V の印加により素子の大きな変形・屈曲が発生し、10Hz 程度の周波数でも屈曲・伸張を再現よく繰り返した (図 27) [35]。

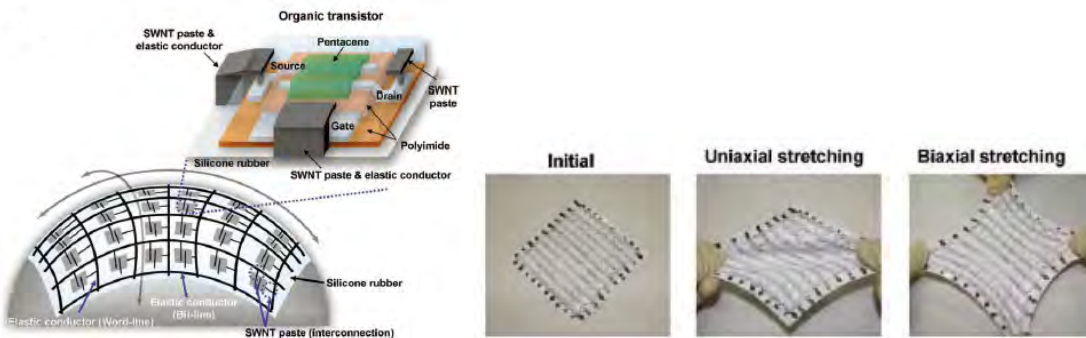


出所: Mukai, K. et al. Adv. Mater. 21 (2009)

図 27 バッキーゲルから作成した空中作動アクチュエーター

3) バッキープラスチックによる伸縮可能な有機半導体デバイス集積体の構築

バッキープラスチックは伸縮性が高く、引き伸ばした状態でも高導電性が維持される。この特徴を活かして有機トランジスタからなるアクティブマトリクス集積回路をバッキープラスチックで配線したシート状素子を開発した (図 28) [36]。この伸縮可能なフレキシブル電子回路は可動部などにも設置できるため、さまざまな応用展開が期待されている。



出所: Sekitani, T. et al. Science 321 (2009)

図 28 バッキープラスチックを用いた伸縮性有機半導体デバイスの模式図とその伸縮性

(4) 新規機能性高分子・超分子・ゲルの開発

超分子集合体による機能材料、とりわけ、自然・環境に優しい材料の開発に向けた研究を推進した。特に、粘土と dendritic binder からなり、水を主成分とする機能性水ドロゲル、高い光電変換機能を有する dendritic polyfuran、オリゴチオフェン-ペリレンジイミドナノファイバーの開発を行った。また、熱および機械的刺激に応じて結晶構造と色が劇的に変化する金属錯体集積体を発見した。

1) 粘土と dendritic binder からなる高含水水ドロゲル (アクアマテリアル) の開発

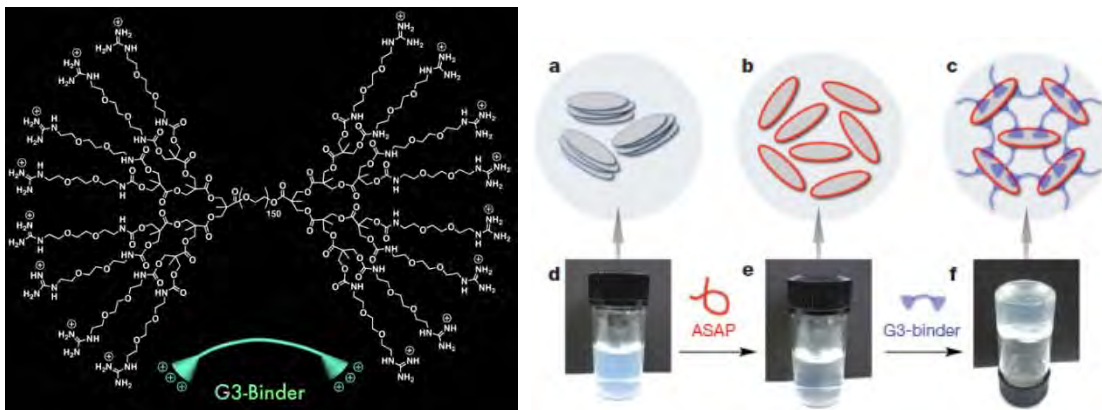
本研究では、クレイ層を親水性高分子で非共有結合的に架橋して形成される網目構造に水を保持させるというアイデアのもとに、強度のあるアクアマテリアルの開発に取り組んだ。結果、含水率 95%、0.5MPa の高剛性を併せ持ち、かつ、形状保持性と自己修復性を持つ透明なアクアマテリアルの開発に成功した (図 29) [37]。



出所: 相田教授提供資料

図 29 粘土と dendrimer binder からなる高含水水ゲル (アクアマテリアル)

アクアマテリアルは水とクレイナノシート、ポリアクリル酸ソーダ (ASAP)、両末端デンドロン化高分子 (G3-Binder) の 4 つの成分を混ぜるだけで作製できる。G3-Binder は親水性のポリエチレングリコール鎖を有するデンドロン基で修飾された高分子化合物である (図 30)。末端が指のようにクレイナノシートを結合し、3 次元の網目構造を形成して水分子を取り込み、透明な水ゲルが生成される。



出所: 相田教授提供資料、Wang, Q. et al. Nature 463 (2010)

図 30 G3-Binder の化学構造 (左)、アクアマテリアル作製手順 (右)

作製した水ゲルに強い力を加えるとゲルの構造が破壊され、擬液体状態となるが、力を取り除くと直ちに水ゲルの状態に戻り、擬液体-水ゲルの転移が繰り返されることから、この水ゲルが自己修復性を有することが明らかとなった。また、水ゲルをスライスして得た断片を約 1 分以内に貼り合わせれば容易に再形成されることも確認された。さらに、この水ゲルが生理活性のあるタンパク質を変性させることなくゲル内に取り込むことができることも明らかになった。

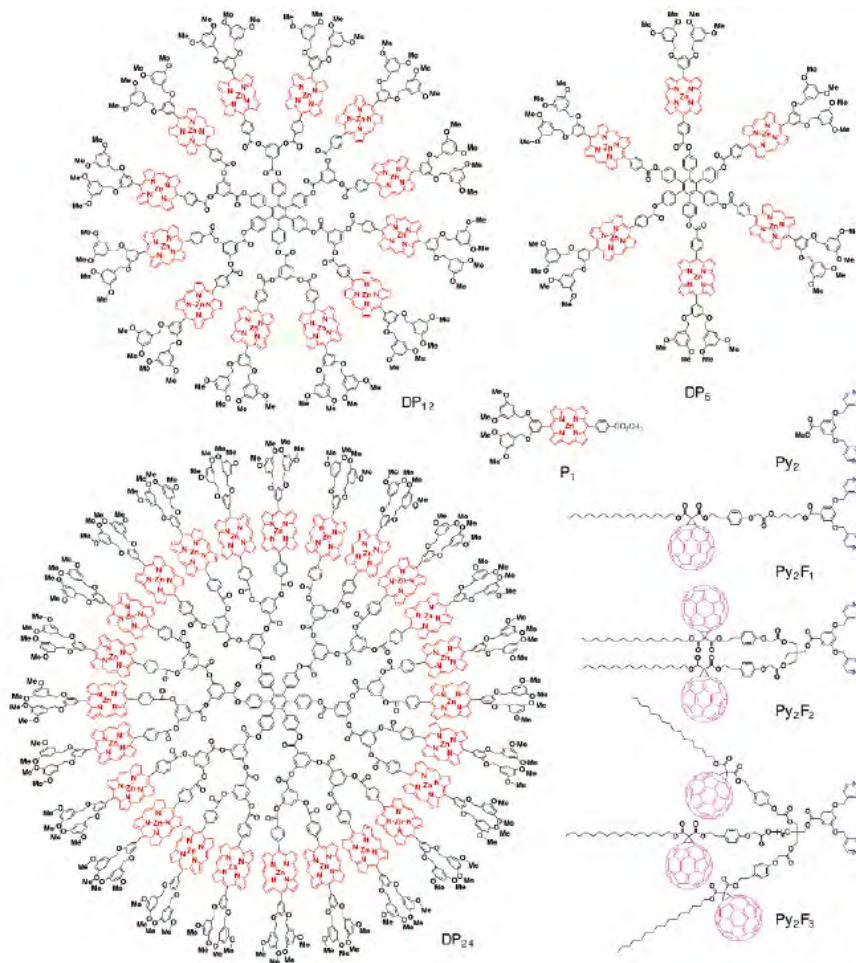
2) dendrimer porphyrin wheel による光捕集とエネルギー移動システムの構築

本研究では porphyrin dendrimer の外表面に、電子受容体 (A) としてフラレーン誘導体を超分子相互作用により導入し、多数の電子ドナー・アクセプターアレイを有するデン

ドリマーを構築した (図 31)。この dendritic のポルフィリン部位を光励起すると、フラールンへの電子移動により電荷分離状態が達成された。構築した dendritic はプラスチック太陽電池材料として期待される。

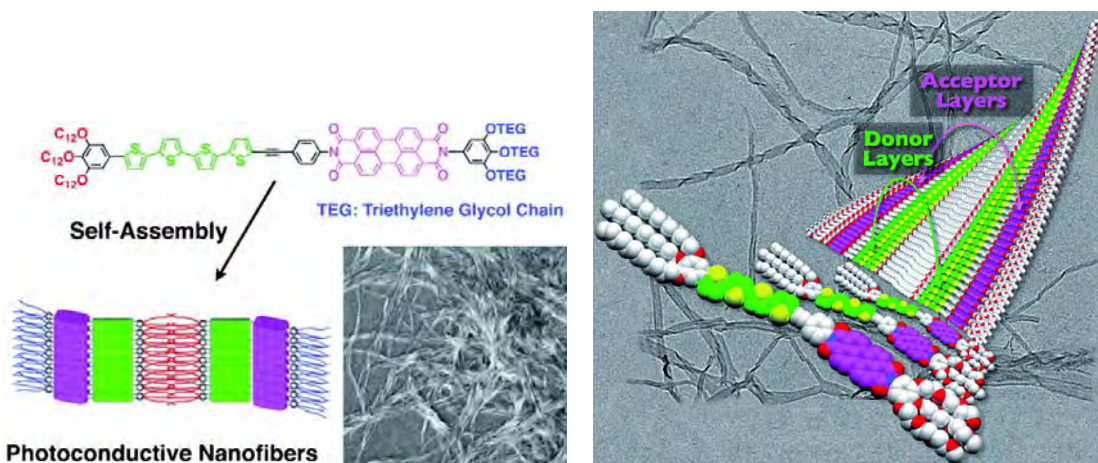
3)オリゴチオフェン-ペリレンジイミド連結分子からなる光伝導性ナノワイヤー

本研究では、電子受容層 (A) 部位にペリレンジイミドを用いて D/A のナノ相分離構造が形成されることを発見し (図 32)、新しい光伝導性ナノワイヤーの材料を開発した [38]。



出所: Li, WS. et al. Chem. Asian J. 5, (2010)

図 31 dendritic porphyrin wheel molecules and fullerene derivatives の分子構造



出所: Li, WS. et al. J. Am. Chem. Soc. 128, (2008)

図 32 両親媒性オリゴチオフェンペリレンジイミド誘導体による D/A ナノ相分離構造

4) パイ電子が高密度に集積したらせん状分子の動的挙動

バネ状の構造をした分子は、自然界のあらゆる所に存在してさまざまな機能を発現している。これらの分子バネは、エレクトロニクスや分子機械への応用の可能性を秘めており、自然界からの探索やそれを模倣した分子の開発が活発に行われている。特に、金属イオンの添加や光の照射といった外部刺激に応答してその性質が変化する分子バネは応用性が高く、大変注目されている。これまでの理論によると、電子が高密度に含まれた分子バネは、電子を出し入れすることによってその振る舞いに変化するのではないかと予想されていたが、電子を多量に含む分子バネは合成することが困難で、実験的には証明されていなかった。

研究グループは、48 個ものベンゼン環を隣の炭素の位置で結合させた分子バネ「オルトフェニレン」の合成に世界で初めて成功した。オルトフェニレンは、コンパクトに折り畳まれてベンゼン環 3 つを 1 巻きとした強固なバネ状構造を取るが (図 33)、その性質を調べたところ、意外にも溶液中では活発に動いており、らせんの巻く方向が反転を繰り返していることが分かった。しかし、このオルトフェニレンから電子を 1 つ取り去ると、バネの硬さが劇的に増し、らせんの反転速度が約 450 倍も遅くなることを突き止めた (図 34)。「硬さの変化」という今まで実現できなかった応答を示す分子バネの開発は、応答性分子の分野に新たなデザインコンセプトをもたらすものといえる。

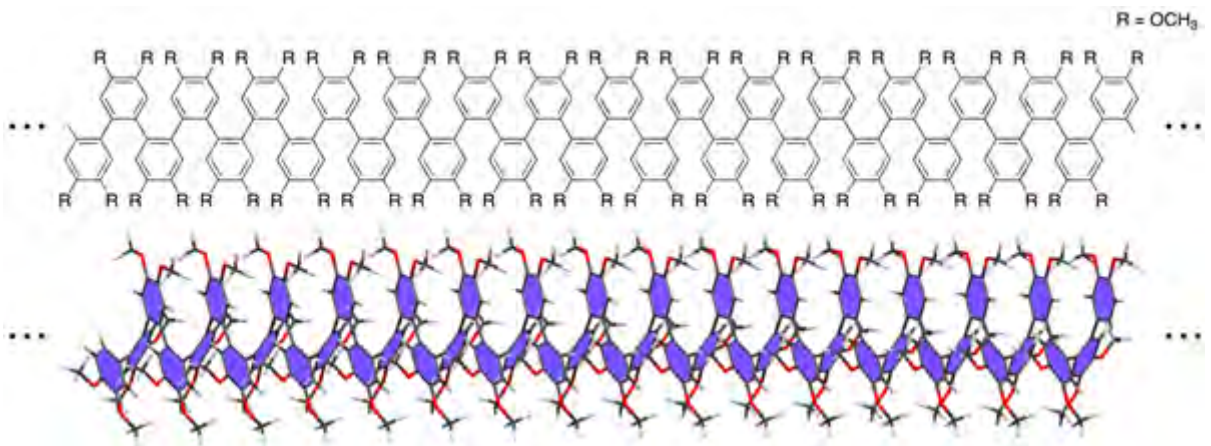


図 33 オルトフェニレンの分子構造(上)とその模式図(下)

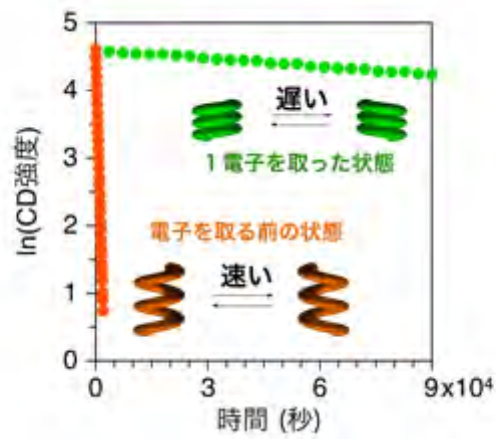


図 34 オルトフェニレンの電子を取り去る前(橙)と取り去った後(緑)のCDシグナルの減衰の違い

2-2. プロジェクトメンバーの活動状況

ERATO プロジェクトに参画した研究者、特に、超分子グラファイトナノチューブやバツキーゲルを見出したナノ光・エレクトロニクスグループの研究者の多くは SORST プロジェクトに引き続き参画し、大いに研究を進展させ、世界レベルの研究成果を輩出している（本件、前述した通り）。一方、SORST プロジェクトに参画しなかったり SORST プロジェクトの途中で異動した研究者についても、自己組織化を活用したナノテクノロジーの研究領域で高いレベルの研究を継続していることが下記事例より窺える。

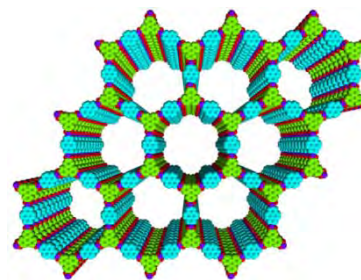
(1) 江東林氏

ナノ構築グループのグループリーダーであった江東林氏（現・自然科学研究機構 分子化学研究所 物質分子科学研究領域 准教授）は、平成 17 年度さきがけ（PRESTO）研究領域の「構造制御と機能」に採択されている。

【研究課題名】：「樹木状金属集合体を用いたスピン空間の創出と機能開拓」

【研究期間】：2005 年～2008 年

【研究概要】：共有結合性有機構造体はメソやマイクロサイズを有する結晶性高分子である。重縮合反応により合成されるため、細孔サイズが一義的に規定され、ガス吸着・貯蔵のための新しい多孔性材料として注目されている。これに対して、本研究では、共有結合性有機構造体が提供する結晶構造に着目し、共有結合性有機構造体における光・電子などの相互作用を通じて、世界に先駆けて光・電子機能性共有結合性有機構造体の創出に成功した。



開発された π 拡張共役系分子を有する新規な π 電子系共有結合性有機構造体

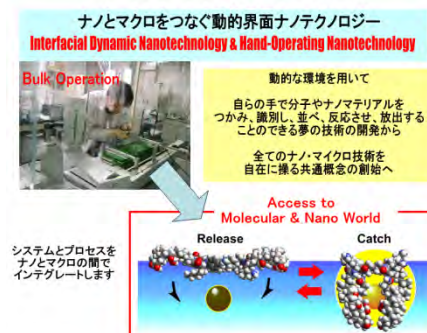
(2) 有賀克彦氏

ナノ光・エレクトロニクスグループにおける初期のグループリーダーであった有賀克彦氏（現・独立行政法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点主任研究者）は、平成 21 年度に CREST 研究領域の「プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出」に採択され、研究代表者を務めている。

【研究課題名】：「ナノとマクロをつなぐ動的界面ナノテクノロジー」

【研究期間】：2009 年～2014 年

【研究概要】：本研究では、界面環境にてバルクの刺激によって機能性分子・ナノシステムを駆動しうる「手で操るナノテク（Hand-Operating Nanotechnology）：ナノとマクロをつなぐ動的界面ナノテクノロジー」を創始する。「自らの手の動きで分子をつかむ・並べる・見分ける・放出する」という夢の

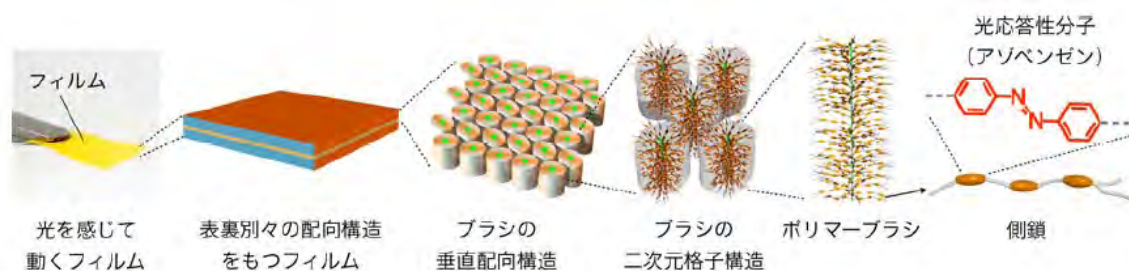


技術を実現し、あらゆるサイズで駆動するセンサー、DDS、物質分離などの革新技术の開発につなげる。

(3) 福島孝典氏

ナノ光・エレクトロニクスグループにおける後期のグループリーダーを務め、SORST ナノソフトマテリアルグループの前記グループリーダーであった福島孝典氏は（独）理化学研究所における「グリーン未来物質創成研究領域」－「機能性ソフトマテリアル研究グループ（グループディレクター：相田教授）」において「エネルギー変換研究チーム」のチームリーダーを務めた。2010年11月に、光を運動エネルギーに変える新高分子素材の開発に成功し、注目を集めている。また、2010年12月に東京工業大学資源化学研究所の教授に着任した。

【研究概要】：福島チームリーダーは光で構造が変化するアゾベンゼン分子を組み込んだブラシ状の高分子「ポリマーブラシ」を、大面積で3次元的に一挙に配列させる手法の開発に世界で初めて成功した。開発したフィルムに光を当てると、アゾベンゼン分子の構造変化が一方向に集約し、フィルムが湾曲するという巨視的変形を引き起こすことを見出した。この新しいフィルムは光エネルギーを運動エネルギーに変換する機能を持っており、新たな人工筋肉材料などへの展開が考えられている（図35）^[39]。



出所：RIKEN プレスリリース資料

図 35 ポリマーブラシが形成する階層構造の模式図

第3章 プロジェクト成果の波及と展望

3-1. 科学技術への波及と展望

(1) 後継プロジェクトの展開状況

ERATO プロジェクト終了後、相田研究室ではその成果を発展的に継承した SORST プロジェクトや多くの科学研究費補助金による研究等が実施されている。

相田研究室において獲得した科学研究費補助金は、次のようなものである。

- ・ スピンコートを利用した新しい絶対不斉合成 (2005-2006)
- ・ ポルフィリン環状二量体超分子ポリマー/フラーレン一次元複合体を用いた材料開拓 (2005-2007)
- ・ マクロなスピン不斉の分子キラリティーへの変換 (2006-2007)
- ・ マルチポルフィリン dendrimer の自己組織化による光機能性ナノシリンダーの構築 (2007-2008)
- ・ dendrimer の自己組織化によるバイオインスパイアードマテリアルの創製 (2007-2008)
- ・ dendrimer の自己組織化によるバイオインスパイアードマテリアルの創成 (2007-2009)
- ・ π 電子系の空間配置制御による機能性高分子の創製 (2007-2008)
- ・ 新しいデザインコンセプトに基づく光電変換材料の創製 (2007-2008)
- ・ 動的空間を有する人工・半人工組織体の設計 (2008-2010)
- ・ 自己組織化を利用した 1 次元電子・磁気材料の創成 (2009)
- ・ 平面/非平面巨大 π 共役分子のナノ相分離を戦略とする電子活性ソフトマテリアルの設計 (2009-2010)

(2) 研究コミュニティへの影響

ERATO プロジェクト以降発表された関連研究の海外査読付論文数は 169 本に、また、これらに対する被引用回数は 2010 年 12 月 1 日現在、累計約 4,800 回となっており、本研究成果を世界の研究者が非常に注目していることが分かる (図 36)。

一方、ERATO プロジェクトの期間内とその後の論文数、および、被引用回数を比較すると、論文数は期間内が 87 本、その後が 82 本、被引用回数は期間内が 3,548 回、その後が 1,278 回となっている。ERATO プロジェクト期間内により注目を集める画期的な論文が出され、それが SORST プロジェクトに継承され研究が発展、展開されているためその後の論文数が高いレベルで推移しているものと考えられる。

また、Hill, JP, et.al., SCIENCE (304), 2004 の超分子グラファイトナノチューブ^[3]、および、Fukushima, T, et.al., SCIENCE(300), 2003 のバッキーゲル^[15]に関する論文は各々単独

で被引用回数が 300 回を超えており、影響の大きい論文といえる (図 37)。

図 38 は Tomoson Reuter 社 ISI Web of Knowledge を用いて、2001-2010 年の相田研究室の論文について、雑誌別に集計し、被引用数が合計 50 以上のものについて図示したものである。全米化学会誌 JACS (Journal of the American Chemical Society)、Science 誌、Nature 誌などの一流誌での掲載が多く、研究コミュニティに与えるインパクトは非常に大きいものがある。

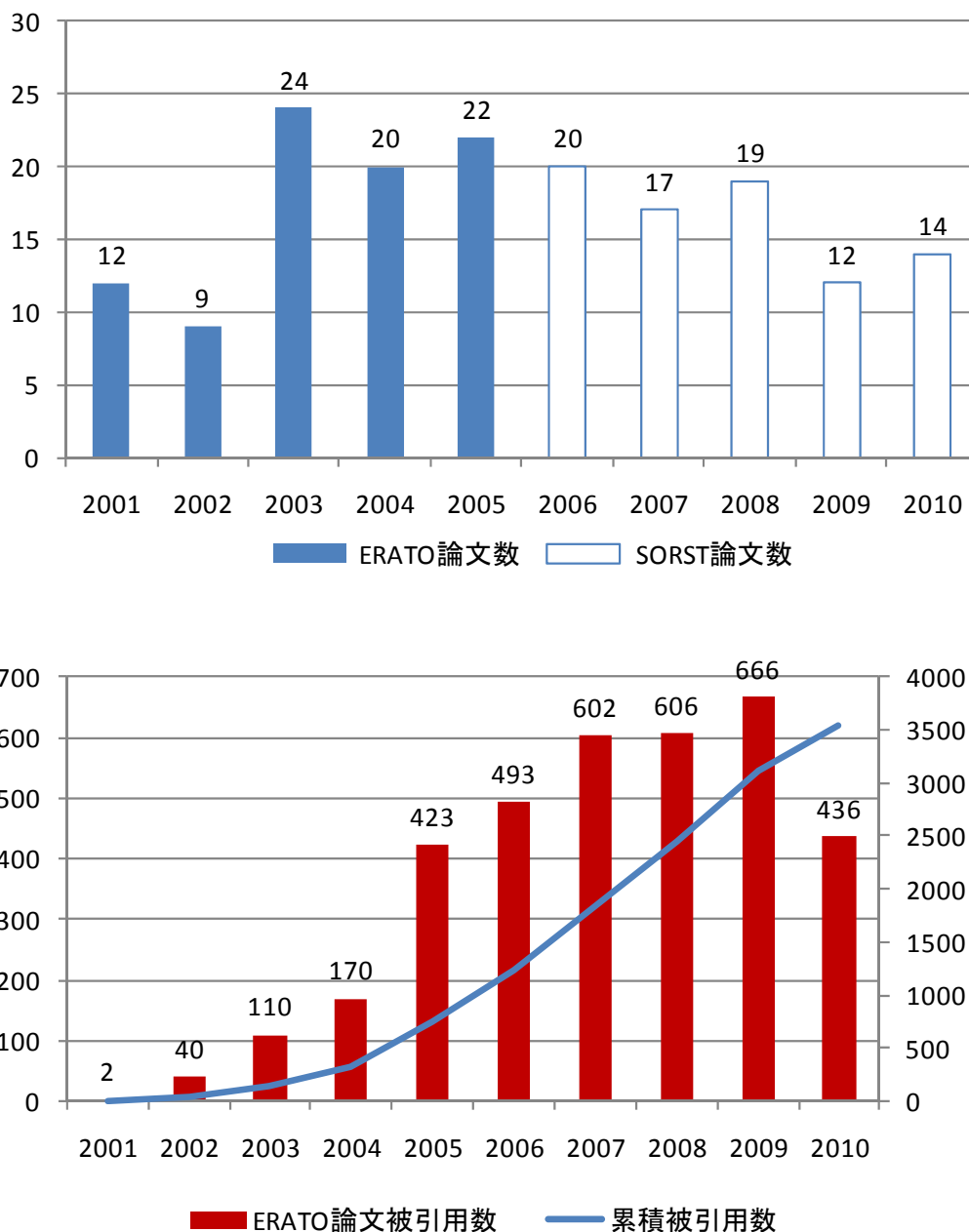


図 36 ERATO 論文(上)とその被引用数の推移(下)

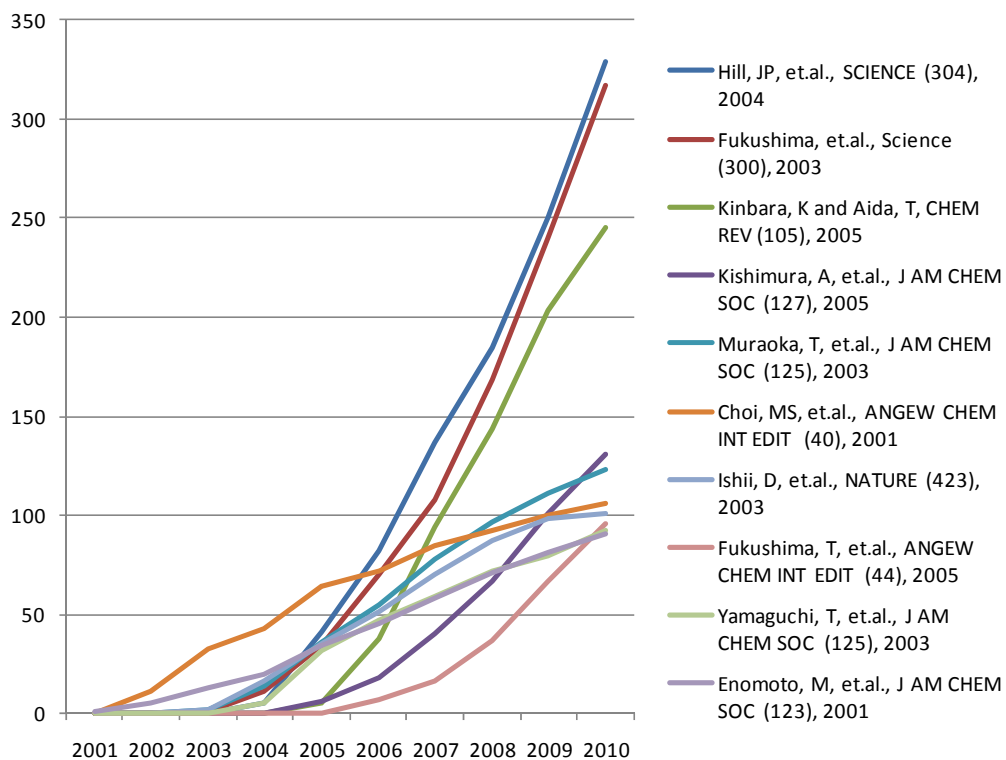


図 37 被引用回数 Top10 の論文の被引用回数の推移

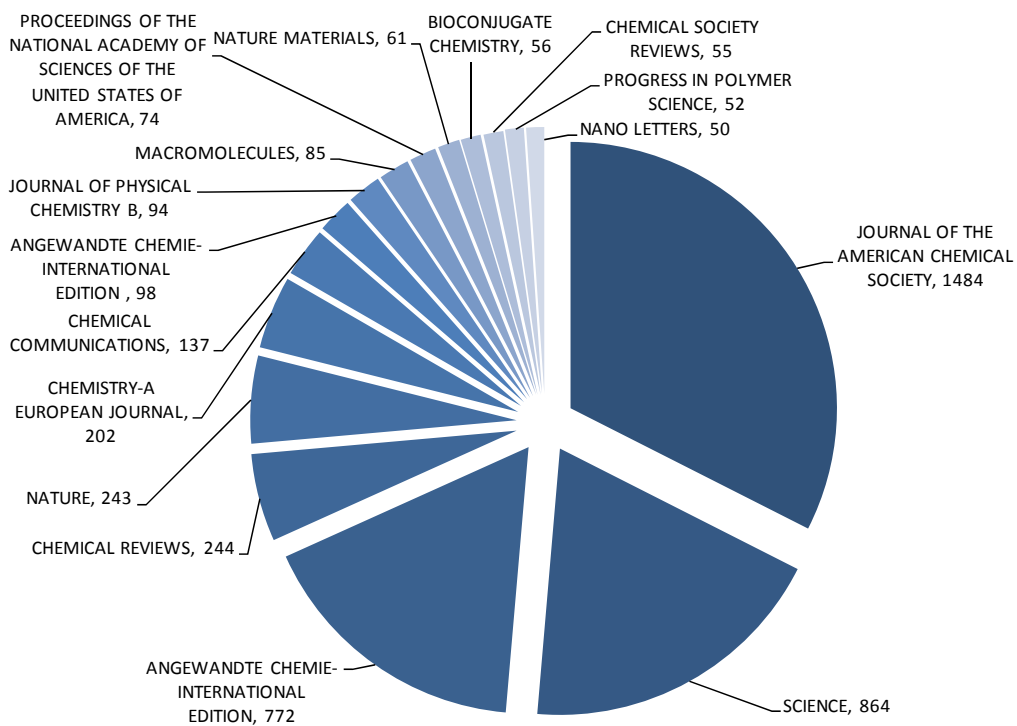


図 38 掲載雑誌別被引用回数 (50 回以上の雑誌のみ)

(3) 次代の研究リーダーの輩出

ラボからは次代の研究リーダーが輩出されている。ERATO から SORST に至るまで一貫してプロジェクトに関与しているメンバーでは、福島孝典氏（現東京工業大学資源化学研究所教授）、有賀克彦氏（(独) 物質・材料研究開発機構 国際ナノアーキテクニクス研究拠点 主任研究者）、山本洋平氏（現筑波大学大学院数理物質科学研究科准教授）らを輩出している。

(4) その他

ERATO プロジェクトの研究成果に対する受賞としては、相田教授が 2005 年にアメリカ化学会 Arthur K. Doolittle Award (PMSE) や 2009 ACS Award in Polymer Chemistry 等を、グループリーダーの福島孝典氏が 2005 年に高分子学会 Wiley 賞や 2008 年文部科学大臣表彰若手科学者賞を受賞している。2010 年には山本洋平氏が日本化学会の進歩賞を受賞している。他の研究員の受賞歴については、添付資料 E にとりまとめた。

3-2. 社会経済への波及と展望

(1) 超分子グラファイトナノチューブの展望

ナノチューブ太陽電池

化石燃料や放射性物質を必要としないクリーンなエネルギー変換デバイスの開発は21世紀の科学技術の最重要課題であり、太陽電池には熱い視線が注がれている。現在、無機材料からなるアモルファスシリコン太陽電池が実用化されているが、近年、その軽量化、低コスト化、大面積化を目指すと共に、次世代のプラスチックエレクトロニクスの手として、有機薄膜を使用した太陽電池の実現に世界中で研究開発競争が行われている。

有機太陽電池を動作するには、電子供与体 (D: Donor) と電子受容体 (A: Acceptor) とが、光の吸収に応答して電子をやりとりするプロセスが必要となるが、この際、両者が互いに混ざり合わないようになノメートルスケールで分離し、かつ、広い接触面積で接合させることが、移動した電子の逆戻りの抑制、ひいてはエネルギー変換効率の大幅な向上につながると予想される。しかし、正反対の性質を有する電子供与体と電子受容体は、互いに引き合い、混ざりやすい性質のために、分離 (ナノ相分離) と接合 (ヘテロ接合) の実現は容易でないと考えられていた。SORST プロジェクトでは、D と A からなる異なる分子層が一つのチューブ状ナノ構造体中でヘテロ接合した「光電導性同軸ケーブル」の開発に成功した^[22]。続けて、電子とホールを同時に流すグラファイトナノチューブの開発に成功した^[21]。これらの基礎技術はナノチューブ太陽電池の要素技術として有用である。

現在までのところ、有機材料を使った太陽電池はシリコン系に比べて、変換効率や耐久性を将来的にも上回ることは難しいと考えられている。しかしながら、安価でかつ、無尽蔵にある有機材料を使ったナノチューブ太陽電池の基礎技術を開発しておくことは非常に重要である。

また、現在のコンピュータ回路は光を使ってシリコンなどの固い半導体材料に微細な構造を刻むことで設計されている (トップダウン方式)。しかしながら、回路の配線幅が 100nm を下回るようになり、加工に使う光の波長よりもはるかに短くなってきているため、このトップダウン方式による製造プロセスは限界に近付いている。超分子グラファイトナノチューブの研究は、自己組織化を制御し構成分子を組み上げて微細な構造を創りだすボトムアップ方式であり、光の波長による制約を受けない。また、CNT と比較して生成条件が常温で良いなど、その製造方法は極めて低コストとなる可能性が指摘されている。

分子デザインの研究開発手法がプラスチックエレクトロニクス領域を今後主導していくことが予想される中で、超分子グラファイトナノチューブは他の材料と比して、全く新しい産業技術へ発展する可能性が高いものといえる。

(2) バッキーゲルの実用化

ERATO プロジェクトで開発したバッキーゲルはカーボンナノチューブをイオン性液体中で均一に分散できた世界で初めてのゲルである^[15]。バッキーゲルの高い電気伝導性と柔軟性は、伸縮可能な電気回路の作成に役立つ^[36]。これをプラスチック・フィルム上に塗布することで、電気回路を作成し、伸縮自在の有機 EL さえも作成できることを示した^[40]。こうした電子部品はロボットや機械の可動部での電子回路の実装を可能にしたり、特殊なディスプレイを作成するのに役立つことが期待される。

また、バッキーゲルは大面積で印刷することができるため、製造プロセスの簡略化、低コスト化の観点からも有望な材料として期待されている。

これらの知見は、来年度から展開される経済産業省の研究開発事業「次世代プリントドエレクトロニクス材料プロセス・基盤技術開発」の意見公募（NEDO POST 3）にも反映されており、実用化研究の推進が期待されている（図 39）。

NEDO POST 3 平成22年度新規/拡充研究開発プロジェクト(案) 概要 NEDO

研究テーマ名 次世代プリントドエレクトロニクス材料プロセス・基盤技術開発

研究目的

背景、目的、必要性(政策的な位置付け、市場ニーズ、技術ニーズ)

①背景: 高度情報社会構築への期待が高まる中、生活に密接に組み込まれた情報端末機器において、その低消費電力化動作や電力制御に寄与する電子ペーパー、デジタルサイネージなどのヒューマンインターフェース入出力デバイスや、圧力センサーなどの入力シートデバイス等の普及が切望されており、今後その生産量の増大が予想される。

②必要性: 上記デバイスを広く一般に大量普及させるために、真空や高温を駆使して多量のエネルギーを消費する既存のデバイス製造プロセスからの脱却を図り、製造プロセスの低コスト化・省エネ化・省資源化・高生産性化を目指すことが急務となっている。

③目的: 少エネ・省資源・高生産性や軽量・フレキシブル性などの特徴を有する印刷エレクトロニクス技術及び製造法を確立する。これにより、印刷エレクトロニクス関連産業の新規市場を創出と産業競争力強化を目的にプロジェクトを実施する。当面の出口ターゲットとして、電子ペーパー、圧力センサーなどのディスプレイ、センサーデバイス関連市場を目指す。

プロジェクトの規模

○事業費と研究開発期間
 研究開発期間 平成22年度～27年度
 事業総額 97 億円(予定)

研究内容概略

○研究開発項目(目的達成のための技術課題)

研究開発項目① 印刷技術による高度フレキシブル電子基板の連続製造技術開発
 研究開発項目② 高度TFTアレイ印刷製造のための材料・プロセス技術開発
 研究開発項目③ 印刷技術による電子ペーパーの開発
 研究開発項目④ 印刷技術によるフレキシブルセンサの開発

○キーテクノロジー、ブレークスルーのポイント、オリジナリティ(課題を解決するためのポイントおよびその現状)

我が国はプリントドエレクトロニクス分野において、材料・印刷・プロセス・デバイス技術で各々世界トップレベルの技術を有している。産学官及び、材料からデバイスまでの企業垂直連携体制により、これらの技術の融合・組み合わせを行い、差別化された連続製造技術、高度TFTアレイを開発する。さらに本技術を適用した電子ペーパー、フレキシブルセンサを実現する。

その他関連図表



電子ペーパー

【実用化技術開発】
研究開発項目③ 電子ペーパー



イメージセンサ

【実用化技術開発】
研究開発項目④ フレキシブルセンサ



TFTアレイ

【基盤技術開発】 研究開発項目①・② 連続製造技術 材料・プロセス技術



回路基板

技術戦略マップ上の位置付け

技術戦略マップにおいて、以下の技術が位置付けられている

- ・ナノテクノロジー分野において有機半導体(重要技術)
- ・エネルギー分野において省エネ型情報機器(重要技術)

出所: NEDO 技術開発機構 Web サイト

図 39 NEDO POST 3 次世代プリントドエレクトロニクス材料プロセス・基盤技術開発の概要



出所: (独)産業技術総合研究所 Web サイト

図 40 カーボンナノチューブ高分子アクチュエーターを用いた薄くて軽いフィルム状の点字ディスプレイ

一方、バッキーゲルを利用したアクチュエーターの開発は、産業技術総合研究所との共同研究に発展し^{*18}、その成果として、視覚障害者の助けになる薄くて軽いフィルム状点字ディスプレイの開発につながった (図 40)。従来は素子サイズの大きいソレイド式、もしくは圧電式アクチュエーターが使用されており、携帯性に難があった。この点字ディスプレイを PC 等に接続することで視覚障害者のアクセシビリティを高めることが可能となる。また、点字ディスプレイの開発コストが安くなれば、視覚障害者から要望の高い銀行等 ATM、タッチパネル式の携帯電話や家電製品をはじめ、創造力を育てる玩具類や教科書バリアフリー法の施行で期待が高まっている電子教科書へも点字ディスプレイを搭載することができ、視覚障害者の社会参加がより容易になることが期待される。

(3) アクアマテリアルの実用化

これまで知られているゲルが有機物を 10%以上含んでおり、また、ゲル化するために架橋反応が必要なため専門家でないと思えなかったのに対し、デンドリマー研究の発展上に開発されたアクアマテリアルは、普通の水にわずか 0.2%の有機物を加えて 3 秒ほど混ぜるだけで簡単に作成できる。「水からプラスチックを作った」と揶揄されるように、魔法のような新素材である。

その応用例としては、高い含水率 98%の特徴を活かした消火剤としての用途が考えられる。例えば、消防庁からは以下のような相談があった。高層ビルの消火活動には 1 機のヘリコプターから 4 トンを散水するが、1 トンほどしか消火には利用されない。残り 3 トンは空中に飛散して無駄になってしまう。これをアクアマテリアルに置き換えると、確実に炎上部に着床させ、消火を効果的に行うことができる。

また、アクアマテリアルは人体に有害な物質を含んでいないため、医療や美容に活用が可能である。たとえば、アクアマテリアルは手術中にも簡単に作れるため、傷口をふさぐ材料に使ったり、人工関節の成分 (軟骨) として使ったりできる。大腸がんの手術では、5 人に

^{*18} 厚生労働省障害者保健福祉推進事業 (障害者自立支援機器等研究開発プロジェクト) 「携帯電話にも装着可能な、軽量で薄い (薄さ 1mm) 点字デバイスの開発」

1～2人はメスで切った後の縫合が不完全で、体液が漏れる場合がある。アクアマテリアルを用いれば効果的に傷口をふさぐことができるため外科手術器材としての重要性は非常に高い。さらに、保水性が高いため外科手術器材のみならず化粧品としての利用も検討されている。現在、N社と共同研究(毒性分析など)を行っており、その他、L社やJ社などの外資系を含む多くの企業が興味を示している。

アクアマテリアルはそのまま用いた場合、水分が徐々に蒸発してしまう。ポリマーなどでコーティングするように分子デザインを施せば、蒸発が抑制されその強度を活かして建設材料にも使用可能である。構成部材である dendrimer は酵素によって分解可能なので、究極の低環境負荷マテリアルとして様々な用途への展開を考えることができる。

(4) バイオミメティックナノ材料の創成

現在、東京大学ナノバイオ・インテグレーション研究拠点に相田教授が参画し、 dendrimer やナノチューブの応用として、バイオナノマテリアルの開発に焦点が当てられている^{*19}。研究では、生体系に匹敵する高度な機能を発揮する分子集合体群を、バイオナノマシンの化学修飾、自己組織化を利用した分子集積化という2つのアプローチを駆使することにより創製し、次世代のバイオナノマテリアル開発へと積極的に展開することを目的としている。このような分子集合体群を用いて、薬剤を中心とした機能性有機分子の取り込み・放出を制御することで、高度信頼性を持つドラッグデリバリーシステム(DDS)の開発を目指す。

DDSのメリットとしては一般に、1)薬物作用の分離、2)薬理効果の増強、3)副作用の軽減、4)使用性の改善、5)経済性の向上が挙げられている。これらのメリットを通じて、現在よりも患者に負担の少ない、かつ、医療費の掛からない医療が実現でき、QOLの向上にも結びつくことが期待されている。

*19 http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/CNBI/member/mem_aida.html

参考文献

- [4] Jiang, DL; Aida, T. "Photoisomerization in dendrimers by harvesting of low-energy photons", *Nature*, Vol. 388, 454-456, 1997.
- [5] Kageyama, K; Tamazawa, J; Aida, T. "Extrusion Polymerization: Catalyzed Synthesis of Crystalline Linear Polyethylene Nanofibers Within a Mesoporous Silica", *Science*, Vol.285(5346), 2113-2115, 1999.
- [6] 特開 2005- 232293, 「水溶性デンドリマー分子ワイヤーおよびその合成方法」, 発明者: 江東林、相田卓三, 出願人: JST, 出願年 2004.
- [7] 特開 2005-246188, 「水溶性デンドリマー分子ワイヤーを用いた水の光分解触媒および水素の製造方法」, 発明者: 江東林、相田卓三, 出願人: JST, 出願年 2004.
- [8] 特許 4166201, 「車輪状マルチポルフィリンデンドリマー化合物」, 発明者: 李維実, 江東林, 砂有紀, 相田卓三, 出願人: JST, 出願年 2004.
- [9] 特開 2006-56838, 「両親媒性ポルフィリン-フラーレン 2 量体及びその自己組織化により形成されるナノチューブ構造体」, 発明者: R. Charvet、江東林、砂有紀、相田卓三, 出願人: JST, 出願年 2004.
- [10] Uyemura, M; Aida, T. "Steric Control of Organic Transformation by a Dendrimer Cage: Organocobalt Dendrimer Porphyrins as Novel Coenzyme B12 Mimics", *J. Am. Chem. Soc.* Vol.124, 11392-11403, 2002,.
- [11] Uyemura, M; Aida, T. "Characteristics of Organic Transformation in a Confined Dendritic Environment: Studies on AIBN-initiated Reaction of Dendrimer Cobalt(II) Porphyrins with Alkynes", *Chem. Eur. J.*, Vol.9, 3492-3500, 2003.
- [12] Kishimura, A; Yamashita, T; Yamaguchi, K; Aida, T. "Rewritable Phosphorescent Paper by the Control of Competing Kinetic and Thermodynamic Self-Assembling Events", *Nature Material*, Vol.4, 546-549. 2005.
- [13] 特開 2005-187413, 「新規な相転移型スピントロニクスオーバートリアゾール鉄錯体」, 発明者: 江東林、藤ヶ谷剛彦、相田卓三, 出願人: JST, 出願年 2003.
- [14] 特開 2006-242809, 「キラルセンサーおよびキラルセンシング方法」, 発明者: 江東林、李維実、砂有紀、相田卓三, 出願人: JST, 出願年 2005.
- [15] Fukushima, T; Kosaka, A; Ishimura, Y; Yamamoto, T; Takigawa, T; Ishii, N; Aida, T. "Molecular Ordering of Organic Molten Salts Triggered by Single Walled Carbon Nanotubes", *Science*, Vol. 300, 2072-2074, 2003.
- [16] 特開 2003-252818, 「有機無機複合構造体とその製造方法」, 発明者: 岡部晃博、福島孝典、有賀克彦、相田卓三, 出願人: JST, 出願年 2002.
- [17] Okabe, A; Niki, M; Fukushima, T; Aida, T. "Ethanol Vapor-Mediated Maturing for the Enhancement of Structural Regularity of Hexagonal Mesoporous Silica Films", *Chem. Commun.* 2572-2573, 2004.
- [18] 特開 2005-104808, 「メソ構造体シリカ薄膜の製造法」, 発明者: 岡部晃博、仁木真紀子、福島孝典、有賀克彦、相田卓三, 出願人: JST, 出願年 2003.
- [19] Mo, YJ; Jiang, DL; Uyemura, M; Aida, T; Kitagawa, T, "Energy funneling of IR photons captured by dendritic antennae and acceptor mode specificity: Anti-stokes resonance

- Raman studies on iron(III) porphyrin complexes with a poly(aryl ether) dendrimer framework”, *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, vol.127, pp.10020-10027, 2005
- [20] Fukushima, T; Aida, T “Ionic liquids for soft functional materials with carbon nanotubes”, *CHEMISTRY-A EUROPEAN JOURNAL*, vol.13, No., pp.5048-5058, 2007.
- [21] Yamamoto, Y; Zhang, GX; Jin, WS; Fukushima, T; Ishii, N; Saeki, A; Seki, S; Tagawa, S; Minari, T; Tsukagoshi, K; Aida, T, “Ambipolar-transporting coaxial nanotubes with a tailored molecular graphene-fullerene heterojunction”, *P NATLACAD SCI USA*, vol.48, 4747-4750, 2009.
- [22] Yamamoto, Y; Fukushima, T; Suna, Y; Ishii, N; Saeki, A; Seki, S; Tagawa, S; Taniguchi, M; Kawai, T; Aida, T, “Photoconductive coaxial nanotubes of molecularly connected electron donor and acceptor layers”, *Science* Vol.314, 1761-1764, 2006.
- [23] Yamamoto, Y; Fukushima, T; Saeki, A; Seki, S; Tagawa, S; Ishii, N; Aida, T, “Molecular engineering of coaxial donor-acceptor heterojunction by coassembly of two different hexabenzocoronenes: Graphitic nanotubes with enhanced photoconducting properties”, *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, Vol.129, 927-9277, 2007.
- [24] G; Jin, W; Fukushima, T; Kosaka, A; Ishii, N; Aida, T, “Formation of water-dispersible nanotubular graphitic assembly decorated with isothiuronium ion groups and its supramolecular functionalization”, *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, Vol.129, 719-722, 2007.
- [25] Zhang, W; Jin, WS; Fukushima, T; Ishii, N; Aida, T, “Metal-Ion-Coated Graphitic Nanotubes: Controlled Self-Assembly of a Pyridyl-Appended Gemini-Shaped Hexabenzocoronene Amphiphile”, *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION*, Vol.48, 4747-4750, 2009.
- [26] Yamamoto, T; Fukushima, T; Yamamoto, Y; Kosaka, A; Jin, W; Ishii, N; Aida, T, “Stabilization of a kinetically favored nanostructure: Surface ROMP of self-assembled conductive nanocoils from a norbornene-appended hexa-peri-hexabenzocoronene”, *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, Vol. 128, 14337-14340, 2006.
- [27] Yamamoto, T; Fukushima, T; Kosaka, A; Jin, W; Yamamoto, Y; Ishii, N; Aida, T, “Conductive one-handed nanocoils by coassembly of hexabenzocoronenes: Control of morphology and helical chirality”, *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION*, Vol. 47, 1672-1675, 2008.
- [28] Jin, W; Fukushima, T; Niki, M; Kosaka, A; Ishii, N; Aida, T, “Self-assembled graphitic nanotubes with one-handed helical arrays of a chiral amphiphilic molecular graphen”, *Proc. Natl. Acad.Sci. USA*. Vol.102, 10801–10806, 2005.
- [29] Yamamoto, Y; Fukushima, T; Jin, WS; Kosaka, A; Hara, T; Nakamura, T; Saeki, A; Seki, S; Tagawa, S; Aida, T, “A glass hook allows fishing of hexa-peri-hexahenzocoronene graphitic nanotubes: fabrication of a macroscopic fiber with anisotropic electrical conduction”, *ADVANCED MATERIALS*, Vol. 18, 1297-1300, 2006.
- [30] Jin, W; Yamamoto, Y; Fukushima, T; Ishii, N; Kim, J; Kato, K; Takata, M; Aida, T, “Systematic studies on structural parameters for nanotubular assembly of hexa-peri-hexabenzocoronenes”, *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, Vol.130, 9434-9440, 2008.

- [31] Yamamoto, Y; Jin, W; Fukushima, T; Minari, T; Tsukagoshi, K; Saeki, A; Seki, S; Tagawa, S; Aida, T, “Charge Transport Properties of Hexabenzocoronene Nanotubes by Field Effect: Influence of the Oligoether Side Chains on the Mobility”, *CHEMISTRY LETTERS*, Vol.38, 888-889, 2009.
- [32] Li, WS; Yamamoto, Y; Fukushima, T; Saeki, A; Seki, S; Tagawa, S; Masunaga, H; Sasaki, S; Takata, M; Aida, T, “Amphiphilic molecular design as a rational strategy for tailoring bicontinuous electron donor and acceptor arrays: Photoconductive liquid crystalline oligothiophene-C-60 dyads”, *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, Vol.130, 8886+, 2008.
- [33] Motoyanagi, J; Yamamoto, Y; Saeki, A; Alam, Md.; Kimoto, A; Kosaka, A; Fukushima, T; Seki, S; Tagawa, S; Aida, T. “Unusual Side-Chain Effects on Charge-Carrier Lifetime in Discotic Liquid Crystals”, *Chemistry – An Asian Journal*, Vol. 4, 876-880, 2009.
- [34] Alam, MA; Motoyanagi, J; Yamamoto, Y; Fukushima, T; Kim, J; Kato, K; Takata, M; Saeki, A; Seki, S; Tagawa, S; Aida, T. “Bicontinuous Cubic Liquid Crystalline Materials from Discotic Molecules: A Special Effect of Paraffinic Side Chains with Ionic Liquid Pendants”, *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, Vol.131, 17722-17723, 2009.
- [35] Mukai, K; Asaka, K; Sugino, T; Kiyohora, K; Takeuchi, I; Terasawo, N; Futoba, DN; Hata, K; Fukushima, T; Aida, T. “Highly Conductive Sheets from Millimeter-Long Single-Walled Carbon Nanotubes and Ionic Liquids: Application to Fast-Moving, Low-Voltage Electromechanical Actuators Operable in Air”, *ADVANCED MATERIALS*, Vol.21, 1582-1583, 2009.
- [36] Sekitani, T; Noguchi, Y; Hata, K; Fukushima, T; Aida, T; Someya, T. “A rubberlike stretchable active matrix using elastic conductors”, *SCIENCE*, Vol.321, 1468-1472, 2008.
- [37] Wang, Q; Mynar, JL; Yoshida, M; Lee, E; Lee, M; Okuro, K; Kinbara, K; Aida, T. “High-water-content mouldable hydrogels by mixing clay and a dendritic molecular binder”, *Nature*, Vol. 463, 339-343, 2010.
- [38] Li, WS; Saeki, A; Yamamoto, Y; Fukushima, T; Seki, S; Ishii, N; Kato, K; Takata, M; Aida, T, “Use of Side-Chain Incompatibility for Tailoring Long-Range p/n Heterojunctions: Photoconductive Nanofibers Formed by Self-Assembly of an Amphiphilic Donor-Acceptor Dyad Consisting of Oligothiophene and Perylenediimide”, *CHEMISTRY-AN ASIAN JOURNAL*, Vol.5, 1566-1572, 2010.
- [39] Hosono, N; Kajitani, T; Fukushima, T; Ito, K; Sasaki, S; Takata, M; Aida, T. “Large-Area Three-Dimensional Molecular Ordering of a Polymer Brush by One-Step Processing”, *Science*, Vol.330, 808-811, 2010.
- [40] Sekitani, T; Nakajima, H; Maeda, H; Fukushima, T; Aida, T; Hata, K; Someya, T. “Stretchable active-matrix organic light-emitting diode display using printable elastic conductors”, *NATURE MATERIALS*, Vol.8, 494-499, 2009.