

戦略的創造研究推進事業
CREST(チーム型研究)
追跡評価用資料

研究領域

「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」
(2008年度～2015年度)

研究総括: 入江 正浩

2022年3月

目次

要旨	1
第 1 章 研究領域概要.....	2
1.1 戦略目標.....	2
1.2 研究領域の目的.....	2
1.3 研究総括.....	2
1.4 領域アドバイザー.....	3
1.5 研究課題および研究代表者.....	3
第 2 章 追跡調査	6
2.1 追跡調査について.....	6
2.1.1 調査の目的.....	6
2.1.2 調査の対象.....	6
2.1.3 調査方法	6
2.2 追跡調査概要.....	8
2.2.1 研究助成金.....	8
2.2.2 論文	16
2.2.3 特許	19
2.2.4 受賞	20
2.2.5 招待講演	23
2.2.6 報道	24
2.2.7 共同研究や企業との連携.....	24
2.2.8 実用化・製品化.....	24
2.2.9 ベンチャー.....	24
2.3 研究成果から生み出された科学技術や社会・経済への波及効果.....	25
2.3.1 研究領域の展開状況(展開図).....	25
2.3.2 研究成果の科学技術の進歩への貢献.....	27
2.3.3 研究成果の社会・経済への貢献.....	41
2.3.4 その他の特記すべき事項(新たな展開や分野間融合).....	44
第 3 章 各研究課題の主な研究成果.....	45
3.1 2008 年度採択研究課題	45
3.1.1 研究課題 生体分子情報-構造-機能統合ナノシステムの構築 (杉山 弘) .	46
3.1.2 研究課題 溶解カーボンナノチューブ高機能ナノシステムのデザイン (中嶋直敏)	47
3.1.3 研究課題 動的応答特性を有するナノ構造体の構築と精密バイオ機能化 (浜地 格)	48

3.1.4	研究課題 自己組織化超分子ポリマーの動的機能化 (原田 明)	49
3.1.5	研究課題 階層的 3 次元構造・粒子形態制御による高機能ナノ構造体の創出 (水野 哲孝)	50
3.2	2009 年度採択研究課題	51
3.2.1	研究課題 ナノとマクロをつなぐ動的界面ナノテクノロジー (有賀 克彦)	52
3.2.2	研究課題 酸・塩基複合型超分子動的錯体を鍵とする高機能触媒の創製 (石原 一彰)	53
3.2.3	研究課題 ホウ酸エステルの動的自己組織化に基づく高次機能の開拓 (岩澤 伸治)	54
3.2.4	研究課題 キラルナノ分子ロッドによる機能の階層的不斉集積と組織化 (杉野目 道紀)	55
3.2.5	研究課題 多核金属クラスター分子の構造制御によるナノ触媒の創製 (真島 和志)	56
3.2.6	研究課題 ナノシートから構築する高機能ナノ構造体 (松本 泰道)	57
3.3	2010 年度採択研究課題	58
3.3.1	研究課題 高速フォトクロミック分子の高性能化と新機能創成 (阿部 二郎)	59
3.3.2	研究課題 ナノラジカル界面からの電子機能発現 (阿波賀 邦夫)	60
3.3.3	研究課題 磁気化学を基盤とした新機能ナノ構造物質のボトムアップ創成 (大越 慎一)	61
3.3.4	研究課題 ソフト π マテリアルの創製と機能発現 (山口 茂弘)	62
3.3.5	研究課題 超分子化学的アプローチによる環状 π 共役分子の創製とその機能 (山子 茂)	63

要旨

本報告書は、戦略的創造研究推進事業の CREST(チーム型研究)の研究領域「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」(2008年度～2015年度)において、研究終了後一定期間を経過した後、副次的効果を含めて研究成果の発展状況や活用状況等を明らかにし、国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)事業及び事業運営の改善等に資するために、追跡調査を実施した結果をまとめたものである。

本研究領域は、ナノテクノロジーを活用したプロセスの高度化と統合化を進めることによって、バイオとエレクトロニクスが融合したナノシステム、ナノ構造による化学反応場を利用したシステム、自律的に機能する分子システムなど、MEMS(NEMS)等を含む次世代ナノシステムの創製を目指した。

本戦略目標では、従来からの技術的蓄積のあるトップダウンプロセスと、今後の発展が大いに期待されるボトムアッププロセスについて、それぞれの高度化を一層推進するとともに、それらプロセス技術の様々な組み合わせを試みることで、次世代ナノシステムの創製をはかることを目的とした。

研究期間中、およびその後の発展で次のような成果を挙げることができ、これらの成果については、日本化学会賞を受賞した。

- (1) 杉山による DNA オリガミ構造体と高速 AFM による 1 分子解析法の開発。
- (2) 浜地による超分子ヒドロゲルと酵素等を組み合わせることで、酵素で生じた反応が、ヒドロゲルの物性変化というマクロな現象に繋がることの発見。
- (3) 石原による酸・塩基複合型超分子動的錯体によるエナンチオ選択的付加反応等の開発。
- (4) 真島による多核金属クラスター触媒によるエステル交換反応等の開発。
- (5) 大越によるサブミクロンサイズのフェライト棒磁石の開発。
- (6) 水野による金属酸化物クラスターを基盤とした高機能触媒の開発

また、原田によるシクロデキストリン(CD)を組み込んだポリマーの光応答性による人工筋肉の実現は、自己修復性エラストマーによる製品化(モデル臓器)に結びついた。

上記以外にも様々な成果が得られた。本研究領域のその後の研究進展を、以下のような目次に沿って、本報告書をまとめる。

第 1 章は戦略目標、本研究領域の目的等について述べる。

第 2 章は追跡調査について述べ、論文等の追跡調査の概要を述べた後、研究成果から生み出された科学技術や社会・経済への波及効果を述べる。

第 3 章は各研究課題の主な研究成果について述べる。

第 1 章 研究領域概要

1.1 戦略目標

本研究領域は、ナノテクノロジーを活用したプロセスの高度化と統合化を進めることによって、バイオとエレクトロニクスが融合したナノシステム、ナノ構造による化学反応場を利用したシステム、自律的に機能する分子システムなど、MEMS (NEMS) 等を含む次世代ナノシステムの創製を目指した。

本戦略目標では、従来からの技術的蓄積のあるトップダウンプロセスと、今後の発展が大きいと期待されるボトムアッププロセスについて、それぞれの高度化を一層推進するとともに、それらプロセス技術の様々な組み合わせを試みることで、次世代ナノシステムの創製をはかることを目的とした。

1.2 研究領域の目的

本研究領域は、自己組織化に代表される従来のボトムアッププロセスの一段の高度化をはかることによる新規高機能ナノ構造体の創出を目指す研究を対象とする。ここで創出されるナノ構造体は、トップダウンプロセスとの融合によって、戦略目標に定める次世代ナノシステム創製において、システムに組み込まれる際のキー構成要素となるものである。具体的には、自己組織化や自己集積化などのボトムアッププロセスに、自己構造化や自己修復などの新たな手法を取り込むことにより、これまでに蓄積されてきた分子レベルでの精緻な機能を利用可能な技術として実現するための道筋をつけ、高度な機能を有するナノ構造体を創出することを目指す研究を対象とする。これらの高機能ナノ構造体は、必要に応じてさらに集積されて、アクチュエータやモーターなど、高機能ナノシステムの構成要素となることを念頭において研究をすすめた。

1.3 研究総括

研究総括の入江正浩(九州大学名誉教授)は、フォトクロミズム(分子光スイッチ)、光応答性分子結晶、単一分子フォトニクス、光応答性高分子、など有機化学、高分子化学を基礎とする広範な分子光化学分野で卓越した研究成果を挙げ、2007年にはこれらの成果に対し紫綬褒章を受章している。また、2009年の「宮中講書始の儀」において、ご進講者を務めている。さらに、ドイツ化学会(GDCh)からテオドル・フェルスター賞、欧州・米州光化学協会からポーターメダル、ボルドー大学から名誉博士号を授与されるなどその活躍の場と評価は世界に広がっている。

また、光化学協会会長の他、日本化学会の監事、理事、副会長など学会の要職を歴任、さらには、旧通産省プロジェクト次世代産業基盤技術開発「光反応材料」の推進委員長をはじめ、多数の国際シンポジウムを組織委員長として成功させている。

1.4 領域アドバイザー

本研究領域は、従来からの技術的蓄積のあるトップダウンプロセスと、今後の発展が大いに期待されるボトムアッププロセスについて、それぞれの高度化を一層推進するとともに、それらプロセス技術の様々な組み合わせを試みることで、次世代ナノシステムの創製をはかることを目的に研究を進める。この研究領域の概要に沿って研究を行うため、11人の領域アドバイザーを定め、研究者の指導にあたった。表 1-1 に領域アドバイザーを示す。

表 1-1 領域アドバイザー

領域アドバイザー	所属	役職	任期
相田 卓三	東京大学大学院工学系研究科	教授	2008.6.6～2016.3.31
井上 隆	山形大学大学院理工学研究科	客員教授	2008.6.6～2016.3.31
岩本 正和	中央大学研究開発機構	教授	2008.6.6～2016.3.31
上田 充	山形大学大学院理工学研究科 神奈川大学工学部	特任教授 客員教授	2008.6.6～2016.3.31
大須賀 篤弘	京都大学大学院理学研究科	教授	2008.6.6～2016.3.31
岡野 光夫	東京女子医科大学	特任教授	2008.6.6～2016.3.31
河田 聡	大阪大学大学院工学研究科	教授	2008.6.6～2016.3.31
小島 秀子	早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構	客員教授	2008.6.6～2016.3.31
西村 紀	神戸大学大学院質量分析総合センター	客員教授	2008.6.6～2016.3.31
橋本 和仁	国立研究開発法人物質・材料研究機構 東京大学大学院工学系研究科	理事長 教授	2008.6.6～2016.3.31
吉川 研一	同志社大学生命医科学部	教授	2008.6.6～2016.3.31

(注)所属と役職は本研究領域終了時点

1.5 研究課題および研究代表者

表 1-2 研究課題と研究代表者(第1期、第2期、第3期)

期 (採択 年度)	研究課題	研究代表者	採択時の所属・職 位	終了時の所属・職 位	追跡調査時の所 属・職位
第1期 (2008 年10月 ～ 2014年 3月)	生体分子情報-構造- 機能統合ナノシステム の構築	杉山 弘	京都大学大学院理 学研究科教授	京都大学大学院理 学研究科教授	京都大学大学院理 学研究科化学専攻 教授
	溶解カーボンナノチュ ーブ高機能ナノシステ ムのデザイン	中嶋 直敏	九州大学大学院工 学研究院教授	九州大学大学院工 学研究院教授	九州大学 カーボ ンニュートラル・ エネルギー国際研 究所特任教授
	動的応答特性を有する ナノ構造体の構築と精 密バイオ機能化	浜地 格	京都大学大学院工 学研究科教授	京都大学大学院工 学研究科教授	京都大学大学院工 学研究科合成・生 物化学専攻教授
	自己組織化超分子ポリ マーの動的機能化	原田 明	大阪大学大学院理 学研究科教授	大阪大学大学院理 学研究科教授	大阪大学産業科学 研究所特任教授
	階層的 3次元構造・ 粒子形態制御による高 機能ナノ構造体の創出	水野 哲孝	東京大学大学院工 学系研究科教授	東京大学大学院工 学系研究科教授	東京大学大学院工 学系研究科応用化 学専攻特任教授

期 (採択 年度)	研究課題	研究代表者	採択時の所属・職 位	終了時の所属・職 位	追跡調査時の所 属・職位
第2期 (2009 年10月 ～ 2015年 3月)	ナノとマクロをつなぐ 動的界面ナノテクノロ ジー	有賀 克彦	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	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	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
	酸・塩基複合型超分子 動的錯体を鍵とする高 機能触媒の創製	石原 一彰	名古屋大学大学院 工学研究科教授	名古屋大学大学院 工学研究科教授	名古屋大学大学院 工学研究科化学・ 生物工学専攻教授
	ホウ酸エステルの動的 自己組織化に基づく高 次機能の開拓	岩澤 伸治	東京工業大学大学 院理工学研究科教 授	東京工業大学大学 院理工学研究科教 授	東京工業大学理学 院化学系教授
	キラルナノ分子ロッド による機能の階層的な 不斉集積と組織化	杉野目 道紀	京都大学大学院工 学研究科教授	京都大学大学院工 学研究科教授	京都大学大学院工 学研究科合成・生 物化学専攻教授
	多核金属クラスター分 子の構造制御によるナ ノ触媒の創製	真島 和志	大阪大学大学院基 礎工学研究科教授	大阪大学大学院基 礎工学研究科教授	大阪大学大学院基 礎工学研究科物質 創成専攻教授
	ナノシートから構築す る高機能ナノ構造体	松本 泰道	熊本大学大学院自 然科学研究科教授	熊本大学大学院自 然科学研究科教授	熊本大学理事・副 学長
第3期 (2010 年10月 ～ 2016年 3月)	高速フォトクロミック 分子の高性能化と新機 能創成	阿部 二郎	青山学院大学理工 学部化学・生命科 学科教授	青山学院大学理工 学部化学・生命科 学科教授	青山学院大学理工 学部化学・生命科 学科教授
	ナノラジカル界面から の電子機能発現	阿波賀 邦夫	名古屋大学大学院 理学研究科教授	名古屋大学大学院 理学研究科教授	名古屋大学大学院 理学研究科教授
	磁気化学を基盤とした 新機能ナノ構造物質の ボトムアップ創成	大越 慎一	東京大学大学院理 学系研究科化学専 攻教授	東京大学大学院理 学系研究科化学専 攻教授	東京大学大学院理 学系研究科化学専 攻教授
	ソフト π マテリアルの 創製と機能発現	山口 茂弘	名古屋大学大学院 理学研究科教授	名古屋大学大学院 理学研究科教授	名古屋大学 物質 科学国際研究セン ター(WPI)教授
	超分子化学的アプロー チによる環状 π 共役分 子の創製とその機能	山子 茂	京都大学化学研究 所教授	京都大学化学研究 所教授	京都大学化学研究 所 材料機能化学 研究系教授

表 1-3 各研究チームの主たる共同研究者リスト

研究代表者	主たる共同研究者
杉山 弘	森井 孝(京都大学エネルギー理工学研究所 教授) 森 泰生(京都大学大学院地球環境学堂 教授)
中嶋 直敏	中澤 浩二(北九州市立大学国際環境学部 教授) 川口 稔(福岡歯科大学口腔医学部 講師)
浜地 格	竹内 昌治(東京大学生産技術研究所 准教授)
有賀 克彦	篠田 哲史(大阪市立大学大学院理学研究科 教授)
石原 一彰	赤倉 松次郎(愛知教育大学教育学部 准教授)
岩澤 伸治	植草 秀裕(東京工業大学大学院理工学研究科 准教授)
真島 和志	大嶋 孝志(九州大学大学院薬学研究院 教授)
松本 泰道	栗原 清二(熊本大学大学院自然科学研究科 教授) 井原 俊博(熊本大学大学院自然科学研究科 教授) 坂田 真砂代(熊本大学大学院自然科学研究科 准教授) 田上 幸治(DOWA エレクトロニクス(株)機能材料研究所 主席研究員)
阿波賀 邦夫	稲辺 保(北海道大学大学院理学研究員 教授) 坂本 一之(千葉大学大学院融合科学研究科 准教授)

研究代表者	主たる共同研究者
山口 茂弘	Irle Stephan(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)
山子 茂	真嶋 哲朗(大阪大学産業科学研究所 教授) 鈴木 敏泰(自然科学研究機構分子科学研究所 准教授)

第 2 章 追跡調査

2.1 追跡調査について

2.1.1 調査の目的

追跡調査は研究領域終了後、一定期間を経過した後、副次的効果を含めて研究成果の発展状況や活用状況を明らかにし、JST(科学技術振興機構)の事業および事業運営の改善に資するために行うもので、研究終了後の研究者の研究課題の発展状況等を調査した。

2.1.2 調査の対象

本追跡調査は、CREST 研究領域「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」(2008 年度～2015 年度)を対象とする。表 2-1 に調査対象と調査対象期間を示す。

表 2-1 調査対象と調査対象期間

	CREST 研究期間	CREST 終了後の調査対象期間	研究課題数
第 1 期	2008 年 10 月～2014 年 3 月	2014 年 4 月～2020 年 調査終了月	5
第 2 期	2009 年 10 月～2015 年 3 月	2015 年 4 月～2020 年 調査終了月	6
第 3 期	2010 年 10 月～2016 年 3 月	2016 年 4 月～2020 年 調査終了月	5

第 1 期の杉山、中嶋、原田は、1 年間延長され、2015 年 3 月に終了した。水野は、最先端研究開発支援プログラム(FIRST)に採択されたため、2011 年 3 月で終了した。

第 2 期の石原は、1 年間延長され、2016 年 3 月で終了した。

2.1.3 調査方法

(1) 研究助成金

調査対象期間は、本研究領域の期間中を含めて調査対象月とし、本研究領域の研究代表者が研究の代表を務める研究助成金を調査した。その中から、原則、研究助成金の総額が 1 千万円/件以上のものを抽出した。

ただし、各研究課題の開始後に研究助成を受け、当該研究課題が終了する前に、その助成期間が終了してしまう事案および当該研究課題終了と同年度に助成期間が終了する事案に関しては対象外とする。

研究助成資金の獲得状況の調査については、主に以下の WEB サイトを利用した。

- ・ 調査対象研究代表者所属大学の研究者データベース
- ・ 調査対象研究代表者の所属する研究室、本人の WEB サイト
- ・ 競争的研究資金の機関データベース

(科学研究費助成事業データベース、厚生労働科学研究成果データベース)

- ・民間女性研究成果概要データベース(学術研究データベース・リポジトリ 国立情報学研究所[https://dbr.nii.ac.jp/infolib/meta_pub/CsvSearch.cgi])
- ・公益財団法人助成財団センター
(http://www.jfc.or.jp/grant-search/ap_search.php5)
- ・日本の研究.com(<https://research-er.jp/>)

(2) 論文

論文の抽出は、文献データベースとして Scopus を用い、文献タイプ Article, Review, Conference Paper の文献を基本対象とした。研究期間中は研究代表者及び主たる共同研究者(あるいは研究終了報告書の成果論文で責任著者となっている研究者)が著者になっている論文、研究終了後は研究代表者が著者になっている論文を著者名検索により抽出し、リストを作成した。①CREST の成果と認められるもの、②CREST の発展と認められるもの、③CREST と無関係と考えられるものに分類した。①は終了報告書に記載の論文及び、著者所属先と、助成金情報(謝辞)に CREST の記載のある論文とした。②は、論文の内容を検討の上、CREST の成果の発展の記載論文を分類し、研究代表者に確認の上、確定した。その後、論文数、及び CREST の成果および発展に関する論文について、研究代表者が責任著者となっている論文数を求めた。同時にエルゼビアより、それぞれの論文の被引用数及び、FWCI とそれに基づいたパーセントタイル(TOP%情報)を入手し、付与した。

(3) 特許

PATENT SQUARE を用いて検索を行った。補完的に Espnet も利用し、出願日(もしくは優先権主張日)が研究課題開始以降で、研究代表者が発明者になっている特許を抽出した。それぞれの特許については、発明の名称及び、抄録を確認し、関連の有無を検討し、研究代表者に確認の上、確定した。

(4) 受賞、招待講演、報道、共同研究や企業との連携等

受賞、招待講演は、アンケートにより、入手した情報及び、検索により求めた情報で作成した。報道は、日経テレコンの検索により、入手した。共同研究や企業との連携等は、研究代表者のアンケートからの情報と、論文、特許等の共願、共著の関連から調べた。

どの情報も研究代表者の確認を行い、それにより確定した。

研究 代 表 者	研究 期 間 (年度)	研究種目	研究課題	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	金額 (1000 万円)		
				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0	0
				8	9	0	1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	
	2012～ 2021	文科省 (ナノテ クノロジ ー共用基 盤ネット ワーク)	九州大学分 子・物質合成 プラットフォ ーム																			18.0 ～ 27.0	
	2016～ 2020	科研費 (基盤研 究(A))	エコロジーエ ネルギー、環 境社会構築の ためのナノカ ーボン素材の 先端材料デザ イン																				4.2
浜 地 格	2008～ 2013	JST (CREST)	動的応答特性 を有するナノ 構造体の構築 と精密バイオ 機能化																			28.8	
	2012～ 2014	科研費 (基盤研 究(A))	細胞夾雑系で も有効なタン パク質そのま ま有機化学の 開拓																				4.5
	2013～ 2018	JST (CREST)	生細胞有機化 学を基軸とし たタンパク質 その場解析の ための分子技 術																				15.0 ～ 49.8
	2017～ 2021	科研費 (新学術 領域研究 (研究領 域提案 型))	分子夾雑下で の生命分子の 直接修飾/機能 解析を実現す る有機化学																				20.9
	2017～ 2021	科研費 (新学術 領域研究 (研究領 域提案 型))	分子夾雑の生 命化学																				17.3
	2018	JSPS (外国人 招へい研 究者)	ナノボディと リガンド指向 性化学との共 創による生細 胞蛋白質標識 の拡張																				-
	2018～ 2023	JST (ERATO)	浜地ニューロ 分子技術プロ ジェクト																				120.0
原 田 明	2008～ 2014	JST (CREST)	自己組織化超 分子ポリマー の動的機能化																			35.8	

研究 代表 者	研究 期 間 (年 度)	研究種目	研究課題	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	金額 (1000 万円)
				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
				8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5
	2014～ 2018	ImPACT	超薄膜化・強 靱化「しなや かなタフポリ マー」の実現 (PM:伊藤耕三)																		485.0
	2017～ 2019	科研費 (基盤研 究(B))	ナノメータサ イズの揃った 空孔を有する 超薄膜の調製																		1.8
水野 哲孝	2008～ 2010	JST (CREST)	階層的3次元 構造・粒子形 態制御による 高機能ナノ構 造体の創出																		13.6
	2009～ 2011	科研費 (基盤研 究(B))	新規な金属水 酸化物を前駆 体とした担持 触媒の開発																		1.8
	2009～ 2013	JSPS (FIRST)	高性能蓄電デ バイス創製に 向けた革新的 基盤研究																		284.3
	2012～ 2014	科研費 (基盤研 究(B))	高機能ポリオ キシメタレー ト触媒の開発 ー分子触媒か らナノ構造体 触媒までの展 開ー																		1.8
	2015～ 2019	科研費 (新学術 領域研究 (研究領 域提案 型))	高難度選択酸 化反応のため の高機能分子 触媒の開発																		4.3
有賀 克彦	2009～ 2014	JST (CREST)	ナノとマクロ をつなぐ動的 界面ナノテク ノロジー																		24.4
	2016～ 2020	科研費 (新学術 領域研究 (研究領 域提案 型))	動的界面にお けるキラリテ ィー機能制御																		4.7
	2020～ 2024	科研費 (基盤研 究(A))	認識リレード ーピングによ る高感度セン サー																		4.4

研究 代表 者	研究 期 間 (年 度)	研究種目	研究課題	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	金額 (1000 万円)		
				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0	0
				8	9	0	1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	
石原 一 彰	2009～ 2015	JST (CREST)	酸・塩基複合 型超分子動的 錯体を鍵とす る高機能触媒 の創製																			26.9	
	2015～ 2019	科研費 (新学術 領域研究 (研究領 域提案 型))	超分子反応場 による立体選 択性制御法の 開拓																				4.3
	2015～ 2019	科研費 (基盤研 究(S))	高機能酸塩基 複合ナノ触媒 の開発																				20.0
	2016	JSPS (外国人 招へい研 究者)	グリーン&サ ステイナブル化 学を指向した 高効率かつ高 選択的触媒の 設計																				—
	2020～ 2022	科研費 (挑戦的 研究(開 拓))	アクリル酸エ ステル・オリ ゴペプチドの 革新的触媒低 温縮合法の開 発																				
岩澤 伸 治	2009～ 2014	JST (CREST)	ホウ酸エステ ルの動的自己 組織化に基づ く高次機能の 開拓																				24.1
	2010～ 2015	科研費 (新学術 領域研究 (研究領 域提案 型))	高機能性反応 活性種の創出 に基づく炭化 水素類の効率 的分子変換																				5.1
	2012～ 2016	科研費 (基盤研 究(A))	実用化を指向 した二酸化炭 素固定化反応 の高度化																				4.5
	2013～ 2017	JST (ACT-C)	機能性遷移金 属錯体の創製 に基づくエチ レン及びアセ チレンと二酸 化炭素からの アクリル酸合 成法の開拓																				4.0～ 30.0

研究 代表 者	研究 期間 (年度)	研究種目	研究課題	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	金額 (1000 万円)	
				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0
				8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	
	2015～ 2019	科研費 (新学術 領域研究 (研究領 域提案 型))	多座配位子の 創出に基づく 金属錯体反応 場の構築と新 反応開発																		11.6	
	2017～ 2021	科研費 (基盤研 究(S))	二酸化炭素資 源化反応の新 展開																			21.0
杉 野 目 道 紀	2009～ 2014	JST (CREST)	キラルナノ分 子ロッドによ る機能の階層 的不斉集積と 組織化																		26.0	
	2014～ 2019	JST (CREST)	キラリティの スイッチング と増幅を特徴 とする次世代 キラル触媒シ ステムの創製																		15.0 ～ 49.8	
	2015～ 2019	科研費 (新学術 領域研究 (研究領 域提案 型))	らせん高分子 を用いた新キ ラル反応場の 創出																		3.5	
	2018	JSPS (外国人 招へい研 究者)	キラリティ可 換高分子をベ ースとするル イス酸性ホウ 素触媒による 不斉合成																			-
	2020～ 2023	科研費 (基盤研 究(A))	非結合性/可逆 結合性キラル 相互作用を不 斉源とする触 媒的不斉合成 システムの開 発																			1.3
	2020～ 2024	科研費 (基盤研 究(S))	動的な不斉転 写に基づく高 度な不斉増幅 を可能にする 動的キラル高 分子触媒の開 発																			19.9
	2009～ 2014	JST (CREST)	多核金属クラ スター分子の 構造制御によ るナノ触媒の 創製																			24.9
真 島 和 志	2014～ 2017	科研費 (基盤研 究(A))	金属間協奏作 用を活かした 均一系多核金																		4.1	

研究 代表 者	研究 期間 (年度)	研究種目	研究課題	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	金額 (1000 万円)
				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
			属錯体触媒の創成																			
	2015～2018	JSPS (日独共同大学院プログラム)	環境調和を指向した生物および化学プロセスに関する共同大学院教育プログラム																			6.0 (最大)
	2015～2019	科研費 (新学術領域研究 (研究領域提案型))	高難度物質変換反応の開発を指向した精密制御反応場の創出(国際活動支援班)																			8.2
	2015～2019	科研費 (新学術領域研究 (研究領域提案型))	金属間相乗作用を活かした多核金属クラスター反応場の創出																			11.6
	2015～2019	科研費 (新学術領域研究 (研究領域提案型))	高難度物質変換反応の開発を指向した精密制御反応場の創出(総括班)																			5.0
	2016	JSPS (外国人招へい研究者)	オレフィンメタセシス及び有機合成反応に優れた遷移金属錯体触媒の開発																			-
	2018	JSPS (外国人招へい研究者)	超分子触媒の合理的な設計に基づく新触媒反応の開発研究																			-
	2018	JSPS (外国人招へい研究者)	固体表面への金属種導入によるシングルサイト不均一系触媒の創出																			-
	2019	JSPS (外国人招へい研究者)	希土類金属多核錯体の合成と反応性に関する研究																			-
	2020	JSPS (外国人招へい研究者)	不斉水素化反応および不斉合成反応に優れた遷移金属錯体触媒の開発																			-
松本 泰道	2009～2014	JST (CREST)	ナノシートから構築する高機能ナノ構造体																			28.6

研究 代表 者	研究 期間 (年度)	研究種目	研究課題	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	金額 (1000 万円)		
				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0	0
				8	9	0	1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	
阿部 二朗	2010～ 2015	JST (CREST)	高速フォトク ロミック分子 の高性能化と 新機能創成																			28.2	
	2014～ 2018	科研費 (新学術 領域研究 (研究領 域提案 型))	高速フォトク ロミズムを基 盤とする実働 分子マシン開 発																				10.3
	2018～ 2022	科研費 (基盤研 究(S))	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																				19.5
阿波賀 邦夫	2010～ 2015	JST (CREST)	ナノラジカル 界面からの電 子機能発現																			26.7	
	2011～ 2017	JSPS (博士課 程教育リ ーディン グプログ ラム)	グリーン自然 科学国際教 育研究プロ グラム																				175.0 (最 大)
	2013～ 2017	JSPS (研究拠 点形成事 業)	強相関分子系 の新しい有機 エレクトロニ クス																				9.0 (最 大)
	2016	科研費 (基盤研 究(A))	分子性2次電 池と電気化学 バレンス制御 の発展																				4.6
	2016～ 2020	科研費 (基盤研 究(S))	固体電気化学 プロセスから 発現する新し いエネルギー および情報変 換																				18.6
	2020～ 2024	科研費 (特別推 進研究)	分子性強等方 性構造の化学 構築と機能開 拓																				55.4
大越 慎一	2010～ 2015	JST (CREST)	磁気化学を基 盤とした新機 能ナノ構造物 質のボトムア ップ創成																			32.6	
	2015～ 2019	科研費 (特別推 進研究)	光・電磁波に 相関する相転 移物質の創成 と新機能																				48.7

研究 代 表 者	研究 期 間 (年 度)	研究種目	研究課題	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	金額 (1000 万円)		
				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0	0
				8	9	0	1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	
	2018～ 2023	JST (A-STEP)	IoT 社会を支えるミリ波センシング用ノイズ対策部材の開発																			49.8 (最大)	
	2020～ 2023	科研費 (基盤研究(A))	物理化学に立脚した長期蓄熱固体の創出と学理																				4.4
山口 茂 弘	2010～ 2015	JST (CREST)	ソフトπマテリアルの創製と機能発現																			25.3	
	2012～ 2016	科研費 (新学術 領域研究 (研究領 域提案 型))	電子欠損型感応性π電子系の構築と機能																				3.2
	2014～ 2018	JSPS (研究拠 点形成事 業)	革新的触媒・機能分子創製のための元素機能攻究																				9.0 (最大)
	2015～ 2017	科研費 (基盤研 究(A))	ホウ素ドーブナノグラフェンの機能開拓																				4.2
	2016	JST (ACCEL)	有機蛍光分子技術の基礎科学と応用展開																				1.0 (最大)
	2017	JSPS (外国人 招へい研 究者)	ホウ素ドーブナノグラフェンの創製と応用																				約 619.4
	2018	JSPS (外国人 招へい研 究者)	特異π電子系の自己組織化による機能創出																				約 619.4
	2018	JSPS (外国人 招へい研 究者)	ホウ素化合物の構造化学と機能創出																				約 619.4
	2018～ 2020	科研費 (基盤研 究(A))	平面ホウ素π電子系の創製と機能開拓																				4.4
	2018～ 2022	科研費 (基盤研 究(S))	ホウ素π電子系の化学：平面固定化により拓く新機能																				19.4
	2019	JSPS (外国人 招へい研 究者)	凝集誘起発光ナノ粒子を用いた蛍光イメージングおよびセラノステイクス																				約 619.4
	2020	JSPS (外国人	分子配向の精密制御を基軸																				-

研究 代表 者	研究 期間 (年度)	研究種目	研究課題	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	金額 (1000 万円)		
				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0	0
				8	9	0	1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5
		招へい研究者)	と ^π した超分子 ポリマー化学 の新展開																			
山 子 茂	2010～ 2015	JST (CREST)	超分子化学的 アプローチに よる環状 ^π ;共 役分子の創製 とその機能																			29.7
	2012～ 2016	科研費 (新学術 領域研究 (研究領 域提案 型))	高周期元素ラ ジカルの高次 制御法の開拓 と応用																			3.3
	2013～ 2017	JST (NexTEP)	新規リビング ラジカル重合 剤による高付 加価値高分子 材料																			50.0
	2016	科研費 (基盤研 究(A))	曲面 ^π 共役分 子の新しい有 機化学																			4.6
	2016～ 2020	科研費 (基盤研 究(S))	曲面状 ^π 共役 分子の新しい 有機化学と材 料科学																			

2020年4月28日調査
2020年11月16日更新
2020年1月確認

2.2.2 論文

表 2-3 に本研究領域の成果、および発展の論文の状況について、記載する。

表 2-3 CREST の成果および発展の論文(原著論文)数

期 (採択 年度)	研究 代表者	①CREST の成果							②CREST の発展						
		論文 数	責任 著者 論文 数	平均 FWCI 値	TOP%論文				論文数	責任 著者 論文 数	平均 FWCI 値	TOP%論文			
					10%	1%	0.1%	0.01%				10%	1%	0.1%	0.01%
第 1 期 (2008 年度)	杉山 弘	239	42	1.61	40	3	0	0	119	30	0.98	6	1	0	0
	中嶋 直敏	85	35	1.35	14	0	0	0	62	34	0.87	3	0	0	0
	浜地 格	31	22	2.55	11	1	0	0	76	45	1.38	9	0	0	0
	原田 明	62	53	3.72	19	7	0	0	58	29	1.57	11	3	0	0
	水野 哲孝	35	21	2.18	11	1	0	0	66	46	1.90	16	1	0	0
第 2 期 (2009 年度)	有賀 克彦	202	9	1.99	51	4	0	0	112	46	2.47	42	5	0	0
	石原 一彰	71	58	2.00	18	1	0	0	54	41	1.46	5	0	0	0
	岩澤 伸治	12	11	1.05	1	0	0	0	11	9	1.07	0	0	0	0

期 (採択 年度)	研究 代表者	①CRESTの成果							②CRESTの発展						
		論文 数	責任 著者 論文 数	平均 FWCI 値	TOP%論文				論文 数	責任 著者 論文 数	平均 FWCI 値	TOP%論文			
					10%	1%	0.1%	0.01%				10%	1%	0.1%	0.01%
	杉野目 道紀	25	20	1.51	3	0	0	0	22	8	0.90	0	0	0	0
	真島 和志	72	41	1.23	5	0	0	0	39	10	1.06	3	0	0	0
	松本 泰道	89	4	1.05	10	0	0	0	21	0	0.95	3	0	0	0
第3期 (2010 年度)	阿部 二郎	36	33	1.75	3	1	0	0	30	22	1.05	0	0	0	0
	阿波賀 邦夫	85	13	1.10	13	0	0	0	31	6	0.55	1	0	0	0
	大越 慎一	77	35	1.49	11	2	0	0	75	37	0.89	7	0	0	0
	山口 茂弘	138	21	1.94	34	2	0	0	31	8	1.55	8	0	0	0
	山子 茂	26	13	2.94	15	0	0	0	16	4	1.08	2	0	0	0
領域全体		1282	431	1.77	259	22	0	0	823	375	1.34	116	10	0	0
		(3)													

- 1 各研究代表者の論文数は重複論文を含むため、領域全体の論文数の合計数は一致しない。()中の数値は重複論文数。領域全体の論文数には重複論文数は含めない。重複論文の概要(関係する研究代表者名)を注釈に記す。山口、阿波賀の重複が①で3報、山口①、阿波賀の②での重複が1報あった。
- 2 責任著者とはCorresponding Authorと同義(Scopusの連絡先)。
- 3 平均FWCI値は、調査最終年マイナス1年まで(今回の調査では2019年末まで)の論文を対象とし、FWCI値が得られる論文(FWCI値=0含む)で平均した数値とする。
- 4 TOP%値はFWCI値ベースとする。またTOP%論文は「論文数」でリストアップした論文を対象とする。
- 5 各TOP%論文数は“以内”を意味し、例えばTOP10%の欄には1%以下も含む件数をカウントする。

2020年5月23日検索

2020年10月17日更新

2021年3月12日確定

被引用数、FWCI、TOP% CiteScoreは2020年11月25日

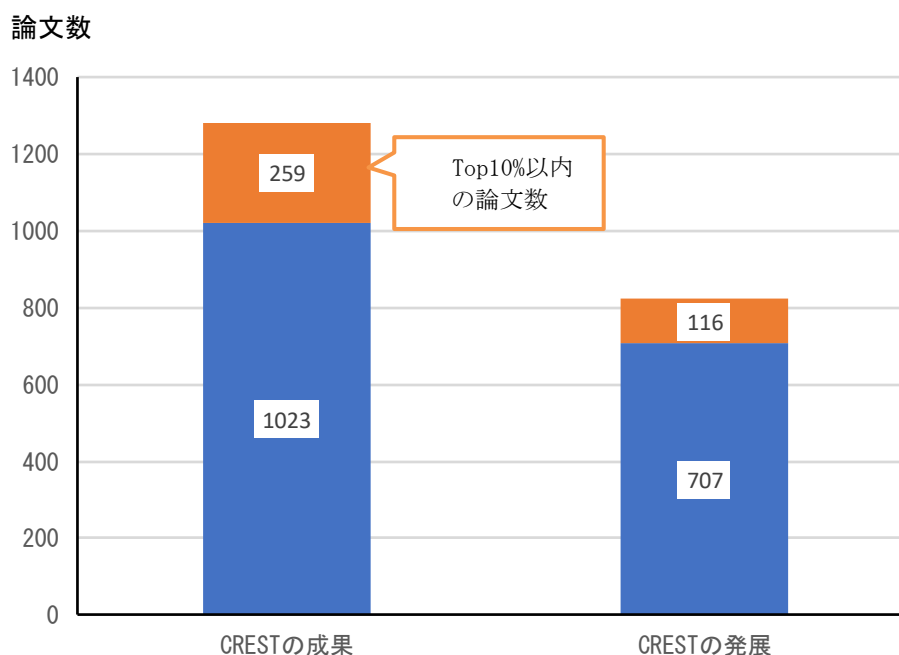


図 2-1 CRESTの成果および発展に関する論文数

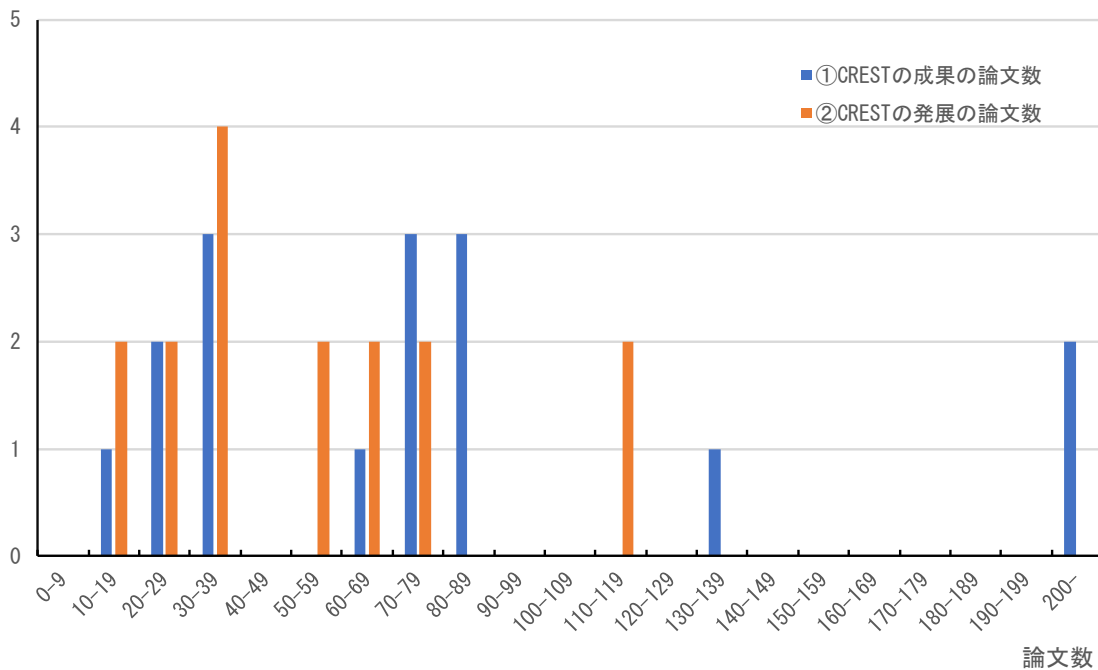


図 2-2 各研究代表者の論文数分布

本研究領域全体では、研究期間中 1282 報（このうち TOP10%以内は 259 報）であり、研究終了後は 823 報（このうち TOP10%以内は 116 報）であった。各研究代表者の論文数分布は、ばらつきはあるが、全体として研究終了後も活発に研究活動が展開されている様子が見える。また論文数 20 報以上の研究代表者数は、研究期間中 15 名、研究終了後 14 名である。

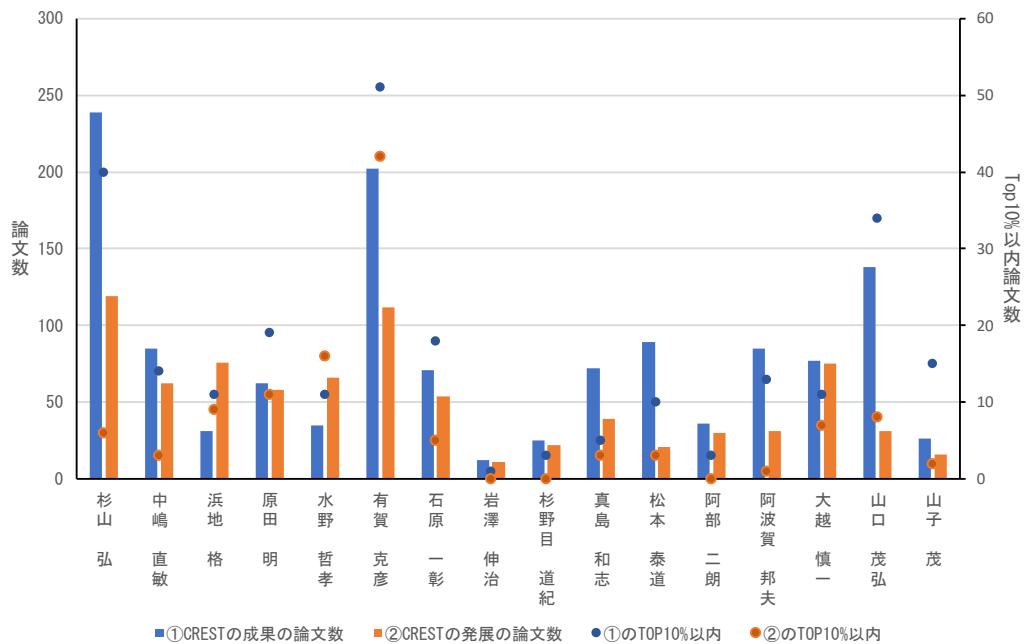


図 2-3 各研究代表者の研究期間中・終了後の論文数

研究代表者別では、各研究代表者間でばらつきはあるが、本研究領域の研究成果の論文を最も多く発表したのは、第1期の杉山で239報、次いで第2期の有賀が202報、第3期の山口が138報であった。また、本研究領域の研究成果の継続と発展の論文に関しては、第1期の杉山が119報で最も多く、次いで第2期の有賀の112報であった。一方、CRESTの研究成果の継続と発展に関して、TOP10%以内の論文数は、有賀が42報、水野が16報、原田が11報と多い。

2.2.3 特許

特許は基礎研究から産業への貢献を分析する指標となるので、研究代表者毎に特許の出願や登録件数を表2-4にまとめた。

表2-4 研究期間中・終了後の特許の出願と登録状況

期 (採択 年度)	研究代表者	研究期間中				研究終了後			
		出願件数		登録件数		出願件数		登録件数	
		国内	海外	国内	海外	国内	海外	国内	海外
第1期 (2008 年度)	杉山 弘	4	1	3	1	2	2	0	0
	中嶋 直敏	6	4	4	2	1	0	0	0
	浜地 格	4	3	3	1	1	1	0	0
	原田 明	5	4	5	4	15	11	5	1
	水野 哲孝	1	1	0	0	6	2	5	0
第2期 (2009 年度)	有賀 克彦	20	0	18	0	0	0	0	0
	石原 一彰	23	13	17	7	1	0	1	0
	岩澤 伸治	0	0	0	0	0	0	0	0
	杉野目 道紀	0	0	0	0	1	0	0	0
	真島 和志	3	1	1	1	6	4	1	0
	松本 泰道	8	1	3	0	0	0	0	0
第3期 (2010 年度)	阿部 二郎	10	3	5	2	3	1	0	0
	阿波賀 邦夫	6	2	2	0	1	1	1	0
	大越 慎一	15	10	13	8	4	8	0	0
	山口 茂弘	5	2	4	1	7	5	2	0
	山子 茂	1	1	1	0	0	0	0	0
領域全体		111	46	79	27	48	35	15	1

1) PCT 出願、海外国への個別特許申請のいずれかがあれば、海外としてカウント。

- 2) 国内特許出願し PCT 出願の場合、国内移行が済みの場合は国内にも 1 報としてカウント。移行が済んでいない場合には、海外の出願としてカウント。
- 3) 本研究領域では、研究代表者同士の共願は無し。

2020 年 4 月 30 日調査
2020 年 11 月 19 日更新
2021 年 3 月 12 日確認

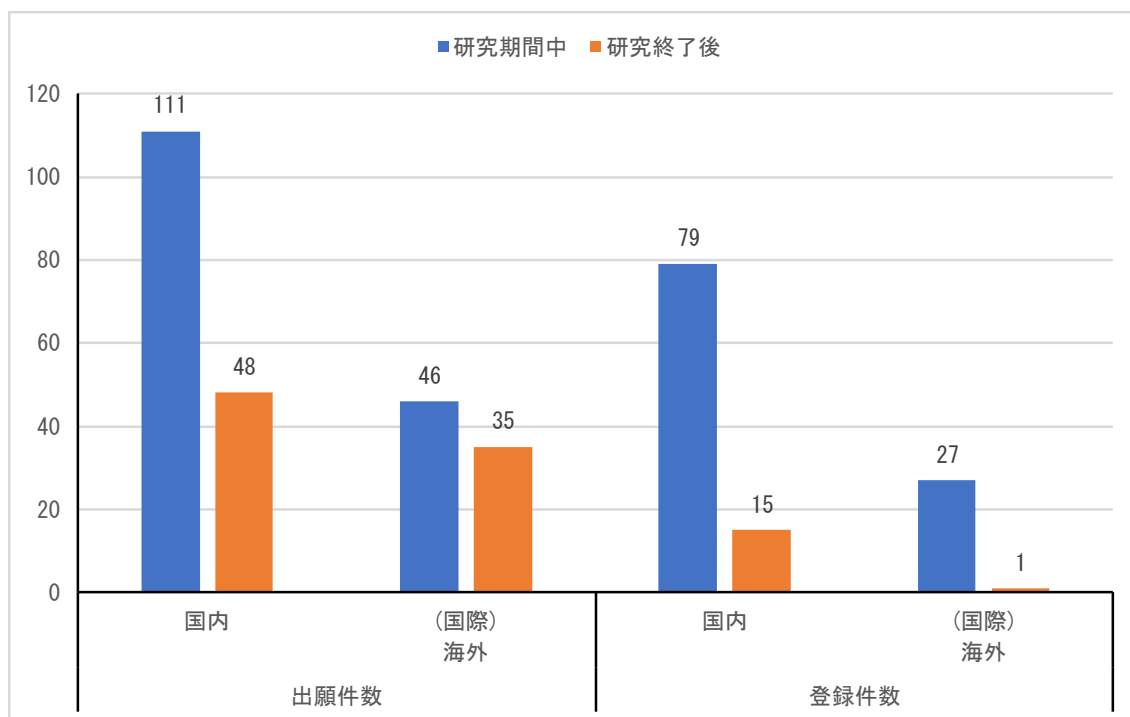


図 2.4 研究期間中・終了後の特許の出願と成立状況

研究期間中の国内出願数は 111 件、海外出願数は 46 件、研究終了後の国内出願数は 48 件、海外出願数は 35 件と積極的に出願している。一方、国内登録数は研究期間中 79 件、研究終了後 15 件、海外特許登録数は研究期間中 27 件、研究終了後は 1 件であった。

各研究代表者別では、第 2 期研究代表者の石原が、研究期間中に国内に 23 件、海外に 13 件出願し、それぞれ 17 件、7 件が登録されている。次いで第 2 期研究代表者の有賀が、研究期間中に国内に 20 件出願し、18 件が登録されている(海外出願はなし)。また、第 3 期研究代表者の大越が、研究期間中に国内に 15 件、海外に 10 件出願し、それぞれ 13 件、8 件が登録されている。

2.2.4 受賞

表 2-5 に受賞のリストを示す。

本研究領域採択後に研究代表者 7 名が「日本化学会賞」を受賞している(原田は、2011 年に受賞している)。

表 2-5 研究終了後の受賞リスト

NO	受賞者	賞の名称	授与機関	受賞年	受賞理由
1	杉山 弘	日本光医学・光生物学会賞	日本光医学・光生物学会	2017	生物・化学領域での顕著な業績
2		第 70 回日本化学会賞	日本化学会	2018	DNA の構造と機能制御に関する研究
3	中嶋 直敏	2016 年文部科学大臣表彰	文部科学省	2016	ナノカーボンの基盤特性解明および機能化に関する先導的研究
4		高分子学会功績賞	高分子学会	2016	超分子科学および可溶化カーボンナノチューブデザインを基盤とした革新的ナノ材料創製
5	浜地 格	第 70 回日本化学会賞	日本化学会	2018	細胞夾雑系有機化学の開拓
6		BASF lectureship award	University of California Berkeley/Chemistry Department	2017	Organic chemistry of natural proteins under crude conditions
7		Xingda lectureship award	Beijing University/Chemistry Department	2020	Protein organic chemistry in live cells and beyond
8	水野 哲孝	第 66 回化学会賞	日本化学会	2013	分子性金属酸化物クラスターを基盤とした高機能触媒の開発
9		石油学会賞	石油学会	2014	分子性金属酸化物クラスターを基盤とした高効率触媒反応系の開発
10		紫綬褒章	内閣府	2016	固体触媒（ポリオキシメタレート、結晶性酸化物、金属ナノ粒子など）における活性点および周辺構造を精密に設計する必要性を早くから提唱し、固体触媒を原子・分子レベルで精密設計する独自の手法を世界に先駆けて開発
11	有賀 克彦	Highly Cited Researcher (Materials Science)	Clarivate Analytics	2015	物質科学分野における TOP1%論文数が世界的基準で突出しているため
12		錯体化学会貢献賞	錯体化学会	2015	界面における超分子化学
13		Highly Cited Researcher (Materials Science)	Clarivate Analytics	2016	物質科学分野における TOP1%論文数が世界的基準で突出しているため
14		Highly Cited Researcher (Materials Science)	Clarivate Analytics	2017	物質科学分野における TOP1%論文数が世界的基準で突出しているため
15		Highly Cited Researcher (Materials Science)	Clarivate Analytics	2018	物質科学分野における TOP1%論文数が世界的基準で突出しているため

NO	受賞者	賞の名称	授与機関	受賞年	受賞理由
16		Highly Cited Researcher (Chemistry)	Clarivate Analytics	2018	化学分野における TOP1%論文数が世界的基準で突出しているため
17		Langmuir Lectureship Award	American Chemical Society	2019	コロイドおよび界面部会分野で世界的な業績(日本人として初受賞)
18		Highly Cited Researcher (Chemistry)	Clarivate Analytics	2019	化学分野における TOP1%論文数が世界的基準で突出しているため
19		Highly Cited Researcher (Chemistry)	Clarivate Analytics	2020	化学分野における TOP1%論文数が世界的基準で突出しているため
20	石原 一彰	2015 年度有機合成化学協会賞(学術的)	有機合成化学協会賞	2016	酸塩基複合化学に立脚する高機能触媒の創製
21		2017 年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 科学技術賞(研究部門)	文部科学省	2017	酸塩基複合化学を基盤とする高次機能触媒の創製研究
22		第 70 回日本化学会賞	日本化学会	2018	高機能酸塩基複合触媒の合理的設計
23	岩澤 伸治	平成 28 年度科学技術分野文部科学大臣表彰	文部科学省	2016	遷移金属触媒を用いる二酸化炭素の再資源化反応の研究
24	杉野目 道紀	The Humboldt Research Award	Die Alexander von Humboldt-Stiftung(フンボルト財団)	2016	CREST 研究の成果を含む、一連の優れた研究業績による Design and creation of original molecular systems for new reactions and functions
25		Molecular Chirality Award	Molecular Chirality Research Organization (分子不斉研究機構)	2020	らせん高分子触媒の開発
26		Arthur C. Cope Late Career Scholar Award	American Chemical Society (アメリカ化学会)	2020	CREST 研究の成果を含む、一連の優れた研究業績による Design of molecular systems for new reactions and functions and pioneering development of chirality-switchable, helical macromolecular scaffolds for control of chirality
27	真島 和志	第 4 回大阪大学総長顕彰(研究部門)	大阪大学	2015	大阪大学に勤務する教員のうち、教育、研究、社会・国際貢献又は管理運営上の業績が特に顕著であると認められた者を顕彰し、大学の一層の発展を期する
28		第 70 回日本化学会賞	日本化学会	2018	精密な反応機構解析に基づく新規錯体触媒反応の開拓
29		平成 30 年度文部科学大臣表彰 科	文部科学省	2018	多核金属クラスター錯体が示す特異な触媒機能に関する研究

NO	受賞者	賞の名称	授与機関	受賞年	受賞理由
		学技術賞（研究部門）			
30		Humboldt Prize	the Alexander von Humboldt Foundation	2019	Inorganic Molecular Chemistry 分野での貢献
31		5th Schlenk Lecture Award	Universität Tübingen	2019	in recognition of his outstanding contributions to the field of salt-free reduction of transition-metal complexes
32	阿波賀 邦夫	分子科学会賞	分子科学会	2020	分子科学研究分野において特に独創的で新たな研究領域の創成に結び付け質の高い研究成果を挙げ、分子科学の発展に長年寄与した研究者に授与。受賞対象研究「分子スピンスステムの化学構築と物性探索」
33		向井賞	東京応化科学技術振興財団	2017	固体物理化学に立脚した新規機能性物質の開拓
34	大越 慎一	フランス学術界貢献賞	フランス・レンヌ市	2018	2016 年からスタートしたフランス CNRS 国際共同研究所（IM-LED）の発足に貢献
35		第 71 回日本化学会賞	日本化学会	2019	固体熱力学に立脚した機能性相転移物質の創成
36		フンボルト賞	アレクサンダー・フォン・フンボルト財団	2019	相転移現象に着目した画期的な新物質の創出に関する研究
37		日本化学会学術賞	日本化学会	2016	有機典型元素材料に関する研究
38	山口 茂弘	Merck-Karl Pfister Visiting Professorship	MIT	2017	有機典型元素材料に関する研究
39		Humboldt Research Award	Humboldt Foundation	2019	有機典型元素材料に関する研究
40		Russel Lecture	Queen' s University, Canada	2019	有機典型元素材料に関する研究
41	山子 茂	2018 年度高分子学会賞	高分子学会	2018	有機テルル化合物を用いる制御ラジカル重合法の開発とその応用
42		第 43 回 井上春成賞	国立研究開発法人科学技術振興機構	2018	新リビングラジカル重合法による高機能粘着剤・分散剤の開発

2.2.5 招待講演

研究代表者の研究成果を、国際学会における招待講演として発表した件数が、研究終了後、合計 301 件に上った。特に、杉野目は 32 件、有賀は 34 件、山口は 34 件、山子は 48 件の講演を行った。

2.2.6 報道

研究終了後に報道機関から報じられた件数は、総数が 497 件に上った。研究代表者別では、大越が 86 件で最も多く、研究成果が社会的にも注目されていることを示している。次いで、水野が 68 件、原田、杉山が各 52 件となっている。

2.2.7 共同研究や企業との連携

大越は、2016 年にフランス国立科学研究センター(CNRS)と日仏の 8 大学による材料分野の国際共同研究所「IM-LED」を開設した。

杉野目は、京都大学原子炉研究所、東京大学、およびフランスラウエ・ランジュバン研究所との国際共同研究に基づく小角中性子散乱(SANS)測定により、キラルナノロッドのらせん反転における有機溶媒の関わりを明らかにした。

2.2.8 実用化・製品化

大越は、 ε - Fe_2O_3 を DOWA ホールディングス株式会社/岩谷産業株式会社とともに製品化、販売を開始した。

原田は、自己修復性高靱性化ゲル：臓器モデル等を応用分野としてユシロ化学工業株式会社から上市(ウィザードゲル[®])した。

石原は、開発した触媒・反応剤を上市(富士フイルム和光純薬株式会社 2 種、東京化成工業株式会社 3 種)し、製薬企業での研究の利便性向上に寄与している。

真島は自身が開発した、合成プロセスを刷新する画期的なカルボン酸誘導体の変換反応を広めて合成化学の進歩に貢献すべく、この反応の触媒となる Zn クラスタを富士フイルム和光純薬から販売している。

山子は、東京化成工業株式会社とシクロパラフェニレンの販売を 2017 年に開始した。

山口は、蛍光イメージング技術において近赤外領域で長時間にわたって、安定して光り続けることができる蛍光標識剤の開発に成功し、PREX710 としてフナコシ株式会社にて 2020 年から市販が開始された。

阿部は、調光レンズ材料として実用化されているフォトクロミック分子 ナフトピラン誘導体の性能を飛躍的に改善する方法論を確立し、ナフトピラン誘導体の特許に関して関東化学株式会社に実施許諾し、試薬販売を行った。

2.2.9 ベンチャー

杉山は、細胞透過性のあるピロール-イミダゾールポリアミドを利用して細胞内の 2 本鎖 DNA を標的とする分子標的薬を開発し、難病治療薬・希少疾病用医薬品の提供を目指した製薬ベンチャー企業株式会社 ReguGene を 2018 年 9 月に設立した。

2.3 研究成果から生み出された科学技術や社会・経済への波及効果

2.3.1 研究領域の展開状況(展開図)

本研究領域では、2008年から2010年にかけて合計16件の研究課題を採択し、途中で1課題が内閣府の最先端研究開発支援プログラムへの移行のために終了したが、15件の研究課題は「プロセスインテグレーションによる機能発現ナノシステムの創製」という戦略目標の下で研究を遂行した。本研究領域の展開と発展の状況を展開図として図2-5に示した。

杉山によるDNAオリガミ構造体と高速AFMによる1分子解析法の開発は、生体分子の挙動の可視化等に基づいた創薬への期待がもたれている。

浜地による超分子ヒドロゲルと酵素等を組み合わせることで、酵素で生じた反応が、ヒドロゲルの物性変化というマクロな現象に繋がることの発見は、新たな「分子夾雑系の有機化学」という分野への発展・展開に繋がっている。

石原による酸・塩基複合型超分子動的錯体によるエナンチオ選択的付加反応等の開発は様々な選択性のコントロールを可能にし、創薬への展開が期待されている。

真島による多核金属クラスター触媒によるエステル交換反応等の開発は、二酸化炭素の水素化以外の切断による資源化への展開が期待されている。

大越によるサブミクロンサイズのフェライト棒磁石の開発の発展として、ナノサイズでの相転移材料による新しい物性の発見が期待されている。

また、原田によるシクロデキストリン(CD)を組み込んだポリマーの光応答性による人工筋肉の実現は、自己修復性エラストマーによる製品化(モデル臓器)に結びついた。

戦略目標、達成目標	インプット	アクティビティ/アウトプット	アウトカム (short/mid-term)		アウトカム (long-term) / インパクト																																				
			～追跡調査時点	今後予想される展開	今後想定される波及効果																																				
<p>戦略目標： 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</p> <p>達成目標： ナノテクノロジーを活用したプロセスの高度化と統合化を進めることによって、次のシステムの創製を目指す。</p> <p>(1)バイオとエレクトロニクスが融合したナノシステム</p> <p>(2)ナノ構造による化学反応場を利用したシステム</p> <p>(3)自律的に機能する分子システムなど、MEMS(NEMS)等を含む次世代ナノシステム</p>	<p>研究総括 入江 正浩</p> <p>研究代表者</p> <table border="1"> <tr><td>杉山 弘</td></tr> <tr><td>中嶋 直敏</td></tr> <tr><td>浜地 格</td></tr> <tr><td>原田 明</td></tr> <tr><td>水野 哲孝</td></tr> <tr><td>有賀 克彦</td></tr> <tr><td>石原 一彰</td></tr> <tr><td>岩澤 伸治</td></tr> <tr><td>杉野目 道紀</td></tr> <tr><td>真島 和志</td></tr> <tr><td>松本 泰道</td></tr> <tr><td>阿部 二郎</td></tr> <tr><td>阿波賀 邦夫</td></tr> <tr><td>大越 慎一</td></tr> <tr><td>山口 茂弘</td></tr> <tr><td>山子 茂</td></tr> </table>	杉山 弘	中嶋 直敏	浜地 格	原田 明	水野 哲孝	有賀 克彦	石原 一彰	岩澤 伸治	杉野目 道紀	真島 和志	松本 泰道	阿部 二郎	阿波賀 邦夫	大越 慎一	山口 茂弘	山子 茂	<p>研究成果</p> <p>論文</p> <table border="1"> <tr> <td>①CREST研究成果の論文数</td> <td>②CREST研究成果の継続発展の論文数</td> </tr> <tr> <td>1282 (259)</td> <td>823 (116)</td> </tr> </table> <p>()の値はTop10%以内論文数</p> <p>特許申請・登録</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>期間中</th> <th>終了後</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="2">出願</td> <td>国内</td> <td>111</td> <td>48</td> </tr> <tr> <td>国際</td> <td>46</td> <td>35</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">登録</td> <td>国内</td> <td>79</td> <td>15</td> </tr> <tr> <td>国際</td> <td>27</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table> <p>マネジメント</p> <p>2008年度の戦略目標「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」のもとに発足した本研究領域を含めた3つの研究領域の合同会議を端緒とし、2013年から2015年の秋にわたって合同シンポジウムを3回開催した。</p>	①CREST研究成果の論文数	②CREST研究成果の継続発展の論文数	1282 (259)	823 (116)		期間中	終了後	出願	国内	111	48	国際	46	35	登録	国内	79	15	国際	27	1	<p>科学技術的および社会・経済的な波及効果</p> <p>DNAオリガミ構造体と高速AFMによる1分子解析法の開発。超分子ヒドロゲルと酵素等組み合わせることで、酵素で生じた反応が、ヒドロゲルの物性変化というマクロな現象に繋がることの発見。ミトコンドリア蛍光標識材の創製。</p> <p>DNAオリガミ構造体上の分子制御、生体分子の動きの可視化。超分子ヒドロゲルを用いた内在性たんぱく質のラベリング手法による分子夾雑系の有機化学への発展・展開。</p> <p>固体酸化触媒ポリオキソメタレート(POM)、ホロキシゲージによる触媒、キラルナノロッド触媒等の創製。酸・塩基複合型超分子動的錯体によるエナンチオ選択的付加反応等の開発。多核金属クラスター触媒によるエステル交換反応等の開発。</p> <p>酸、塩基を用いた超分子触媒により、様々な選択性をコントロールできることが可能となり、創薬に繋がる。多核金属クラスター触媒等によって、安定とみなされているアミド結合等の切断が可能となる。</p> <p>CDを組み込んだポリマーの光応答性による人工筋肉の実現。自己修復性エラストマーによる製品化(モデル臓器)。二次元ホウ素ドープグラフェン、Li-MOF 2次電池、高速光応答性フォトクロミックレンズ、環状π共役分子、酸化グラフェンナノシート、カーボンナノチューブハイブリッド電池触媒の創製。分子チューニングによる分子認識という新概念の開拓。サブミクロンサイズのフェライト棒磁石の開発。</p> <p>自己修復エラストマーによる接着、電子材料、医療材料等への展開。ナノサイズでの相転移材料による新しい物性の発見。</p>	<p>イノベーションを生む中核となる革新的材料・プロセス技術の創出による新たな産業の創出</p> <p>DNAオリガミ構造体、超分子ヒドロゲル等による生体分子の挙動の可視化等に基づいた創薬。</p> <p>中分子医薬のための触媒設計。二酸化炭素の水素化以外の切断による資源化。</p> <p>人工筋肉の実現。相転移材料による蓄熱材料の開発。</p>
杉山 弘																																									
中嶋 直敏																																									
浜地 格																																									
原田 明																																									
水野 哲孝																																									
有賀 克彦																																									
石原 一彰																																									
岩澤 伸治																																									
杉野目 道紀																																									
真島 和志																																									
松本 泰道																																									
阿部 二郎																																									
阿波賀 邦夫																																									
大越 慎一																																									
山口 茂弘																																									
山子 茂																																									
①CREST研究成果の論文数	②CREST研究成果の継続発展の論文数																																								
1282 (259)	823 (116)																																								
	期間中	終了後																																							
出願	国内	111	48																																						
	国際	46	35																																						
登録	国内	79	15																																						
	国際	27	1																																						
<p>展開</p> <p>人工遺伝子スイッチを用いた遺伝子発現の制御と機構の解明 (杉山) 分子夾雑の生命化学 (浜地) 高機能酸塩基複合ナノ触媒の開発 (石原) 金属間相乗作用を活かした多核金属クラスター反応場の創出 (真島) 光・電磁波に相関する相転移物質の創成と新機能 (大越)</p> <p>受賞/人材育成・成長等</p> <p>日本化学会賞(杉山、浜地、石原、真島、大越) フンボルト賞(大越、山口、真島、杉野目)、高分子学会賞(山口)、文部科学大臣賞(岩澤、真島、石原、中嶋)、Langmuir Lectureship賞(有賀)、Highly Cited Researcher(有賀)、紫綬褒章(水野)、他多数</p>																																									

図 2-5 CREST 研究領域の展開図

2.3.2 研究成果の科学技術の進歩への貢献

杉山は研究期間中に、生体分子の動的な挙動と反応を直接観測する DNA オリガミ構造体「DNA フレーム」と高速 AFM による 1 分子解析法を開発した。従来の AFM は大気圧で乾いたサンプルの測定が一般的で、測定時間が 5 分程度かかるが、金沢大学ナノ生命科学研究所の安藤敏夫¹が開発した高速 AFM では～50 フレーム/秒を測定できるので、変化を追える。また、水中で観察することができるといった特徴がある。安藤の AFM はオリンパス株式会社で製品化されている²。

研究終了後、この手法を用いて、葉緑体中の MOC-1 解離酵素³の反応機構の解明等を行った。グアニン四重鎖⁴、i-モチーフ⁵、三重鎖の形成と DNA 酵素の反応の 1 分子観察と反応機構の解明を行った。オリガミのポケット中の DNA が、酵素の作用によって構造が変化する様子を高速 AFM で観察した (図 2-6)⁶。

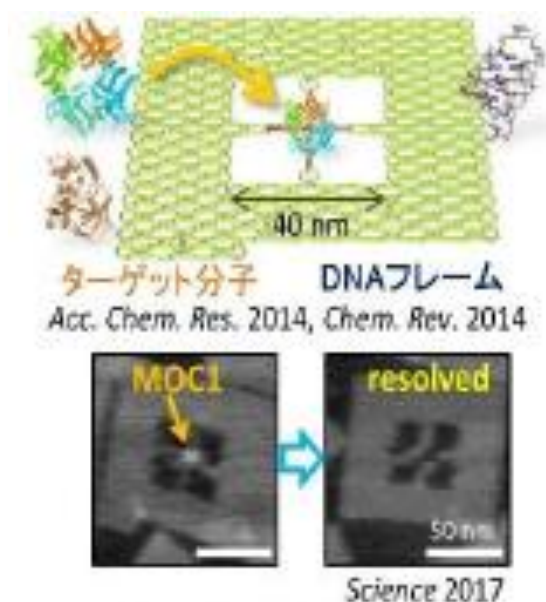


図 2-6 生体分子の反応の動態と可視化

また、DNA オリガミ構造体上に転写系を集積し、距離に依存した反応の制御やスイッチングに成功した。例えば、オリガミで作ったカプセルが、レーザー光照射で開く。そのカプセルの中に物質をいれておいて、開くと物質がでてくるといった原理を実現した。カプセルに色

¹ Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2010, 98, 12468–12472.

<https://nanolisi.kanazawa-u.ac.jp/research/researchers/toshio-ando/>

² オリンパス ニュースリリース： 動画観察が可能な「高速原子間力顕微鏡」を開発 (olympus.co.jp)

³ 葉緑体中にある MOC1 解離酵素は葉緑体 DNA に形成された。Holliday ジャンクションを解消することにより葉緑体の核様体の凝集をふせぐと考えられる。

⁴ グアニンに富む核酸配列は G-quadruplex という四重鎖構造をとることがある。この構造では 4 つのグアニン塩基が Hoogsteen 型水素結合により平面構造をなし (G-quartet、もしくは G-tetrad) が、これが積み重なって G4 構造をなす。

⁵ DNA は二重らせん構造以外に、i-モチーフという結び目をもつかのような特殊な構造がある。

⁶ Science, 2017, 356, 631–634.

素、クエンチャーをつけておき、カプセルが開くと色素、クエンチャー間隔が開くようにしておく。光を照射してカプセルが開くとクエンチャーがはずれることによって色素の吸収が大きくなることで、カプセルが開くことを確認した(図 2-7)。光以外をスイッチとして使える可能性があり(がん細胞の分泌物等)、株式会社ファンケルと共同研究を進めたが、原理確認の段階である。

ドラッグデリバリー(例えば、カプセルの中に日焼け止めをいれる)へ応用は期待できるが、杉山はコストの問題が実用化の障害と考えている。オリガミで機能を埋め込むことが設計できるので、多くの研究者が関心を持つことで実用化へつながる可能性がある⁷。

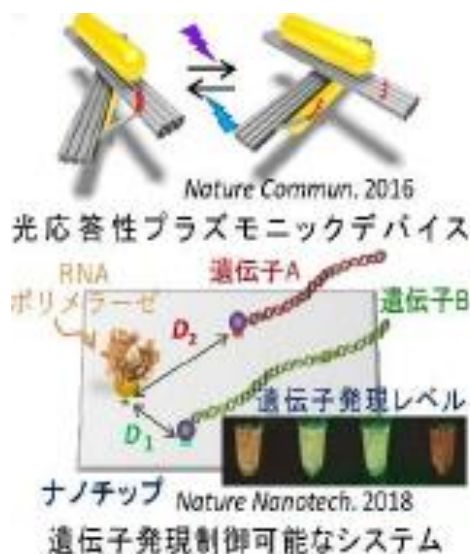


図 2-7 制御可能な分子システム/デバイス

浜地は、研究期間中に超分子ヒドロゲルと酵素等を組み合わせることで、酵素で生じた反応が、ヒドロゲルの物性変化というマクロな現象に繋がることを見出した。

研究終了後は、細胞を構成する細胞骨格を模倣した超分子ヒドロゲル繊維によって構築、解析し、2種類の自己組織化する超分子繊維が混ざることなく self-sorting する現象をリアルタイムイメージングすることに世界で初めて成功した(図 2-8)。細胞骨格には3種の繊維(アクチン、マイクロチューブ、中間体)があり、細胞の自律的な動きを制御するが、性質の異なるアクチン、マイクロチューブは混ざらない。この研究は、細胞が自立運動する仕組みの解明、人工細胞(ソフトロボティクス)の構築に向けて重要な示唆を与える。この研究は、共焦点顕微鏡がこのようなナノ構造体のリアルタイムイメージングの強力な解析手法になることが広く認識されるきっかけとなり、他の多くの研究者によって同様のアプローチがなされるようになってきている⁸。

⁷ Nature Nanotechnology, 2018, 13, 933-940

⁸ Nature Chemistry, 2016, 8, 743-752.

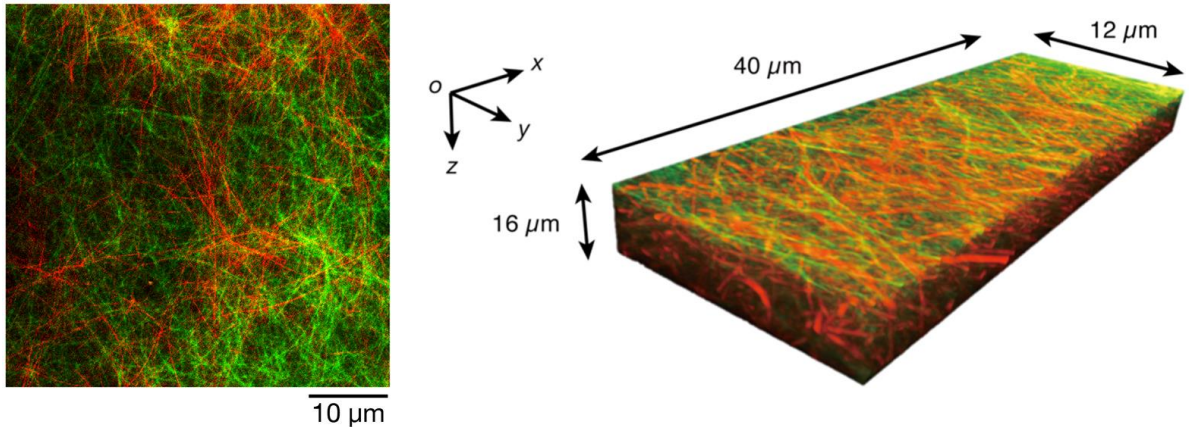


図 2-8 超分子ヒドロゲルの共焦点顕微鏡 (CLSM) 像

また、高分子ヒドロゲルを複合化することによって、超分子ヒドロゲルの多機能な応答性を保ちながら機械的強度を補うことで、抗体などのタンパク質に応答する超分子/高分子ヒドロゲル複合体の開発に成功した(図 2-9)⁹。浜地はこれらが、バイオセンサーや埋め込み型薬剤放出システムなどへ発展すると期待している。

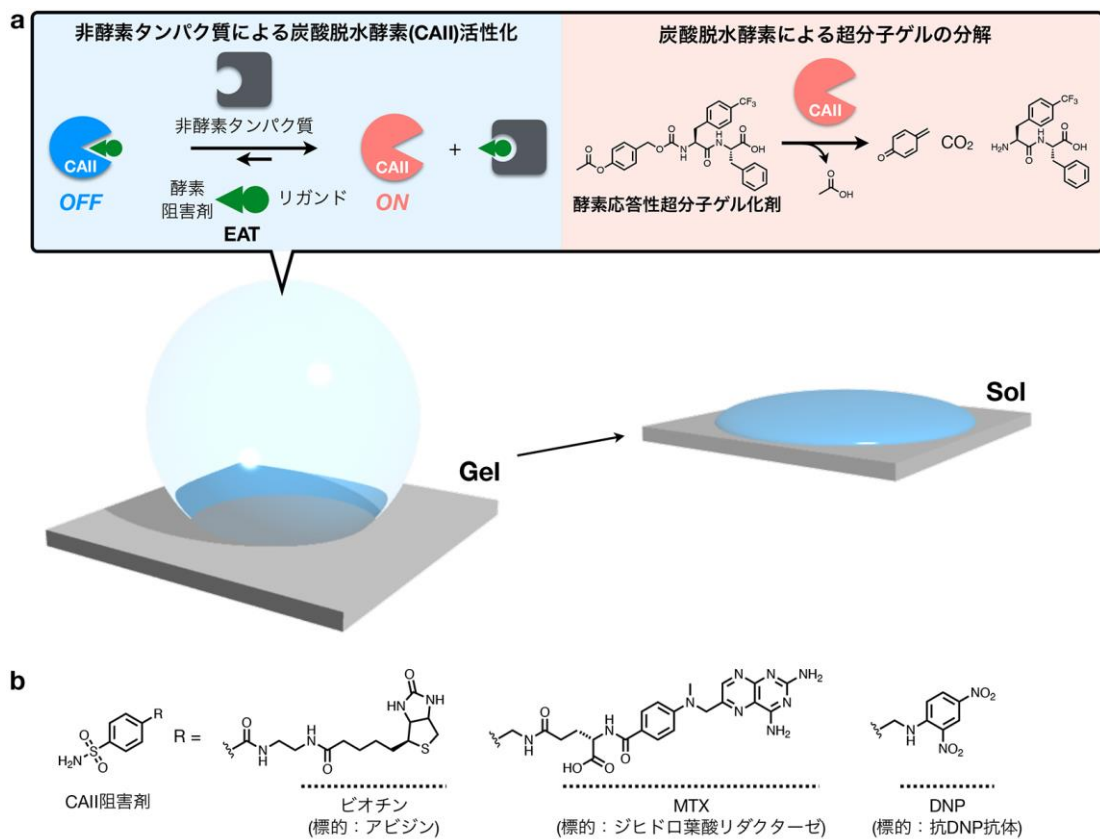


図 2-9 非酵素的蛋白応答性超分子ヒドロゲルのデザイン

a, 非酵素的蛋白応答性超分子ヒドロゲルの動作の概念図 b, それぞれの化学構造

⁹ Nature Communications, 2020, 11, 3859.

また、浜地は研究期間中に細胞内に存在する内在性タンパク質の遺伝子操作を必要としない化学ラベル化手法を世界で初めて開発した¹⁰。従来のタンパク質ラベリングでは、蛍光タンパク質を遺伝子操作で導入していたため、遺伝子操作を行うことの影響を排除することは難しかった。この技術は、その後、様々な内在性タンパク質へ標的を広げることが可能となり、生細胞のような分子夾雑環境における天然タンパク質の高選択的な化学修飾、イメージングや機能制御を実現し、「分子夾雑系の有機化学」といえる新しい領域を創成しつつある。

水野は、研究期間中に自己組織化によって構築したタングステンクラスターの分子鋳型の欠損部位に、活性触媒金属を導入した人工無機酵素とも呼べる固体酸化触媒ポリオキシメタレート(POM)を創製し、シクロアルカンの2級C-H結合をヒドロキシル化するなどこれまでにない特異な反応選択性を見出した。

研究終了後、POMの展開として、Keggin型POMを用いて柔軟な有機-ポリオキシメタレート複合イオン結晶を合成し、この材料がCO₂/C₂H₂選択吸着に非常に高い選択性を示すことを見出した(図2-10)¹¹。アセチレン(C₂H₂)は様々なファインケミカルや電子材料の主要な出発物質であるが、アセチレンは主に炭化水素の熱分解によって生成されCO₂を含む大量の副産物を生成するため、CO₂の除去によるC₂H₂の精製は技術的に非常に重要である。本材料の高い選択性の鍵は、結晶構造が柔軟性を有することに加えて、構造中のカリウムイオンによるCO₂への高い親和性にあると考えられる。

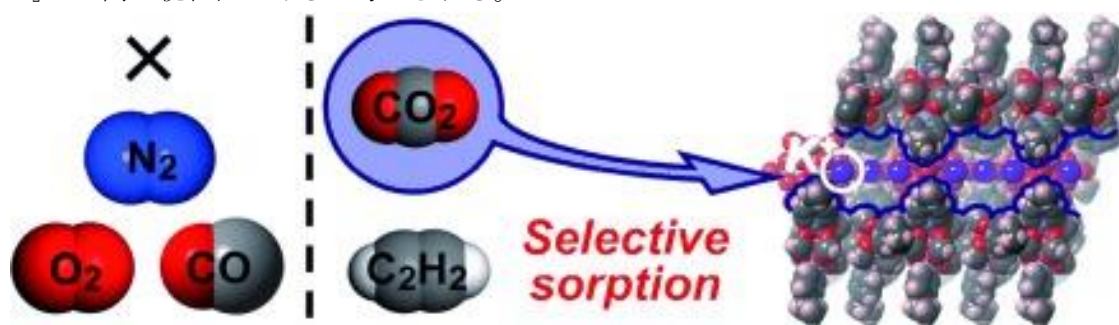


図 2-10 柔軟な有機-ポリオキシメタレート複合イオン結晶における CO₂/C₂H₂ 選択吸着

岩澤は、研究期間中にボロン酸エステル形成を利用する動的自己組織化に関する研究を行い、多様なボロン酸を合成してその自己組織化挙動を解明しその基盤を確立すると共に、その生成物を利用して高次構造体の構築を行い、触媒機能をはじめとするさまざまな機能発現を実現した。

¹⁰ Nature Communications, 2017, 8, 14850.

¹¹ Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 1635-1639.

K^+ -promoted Diels-Alder reaction

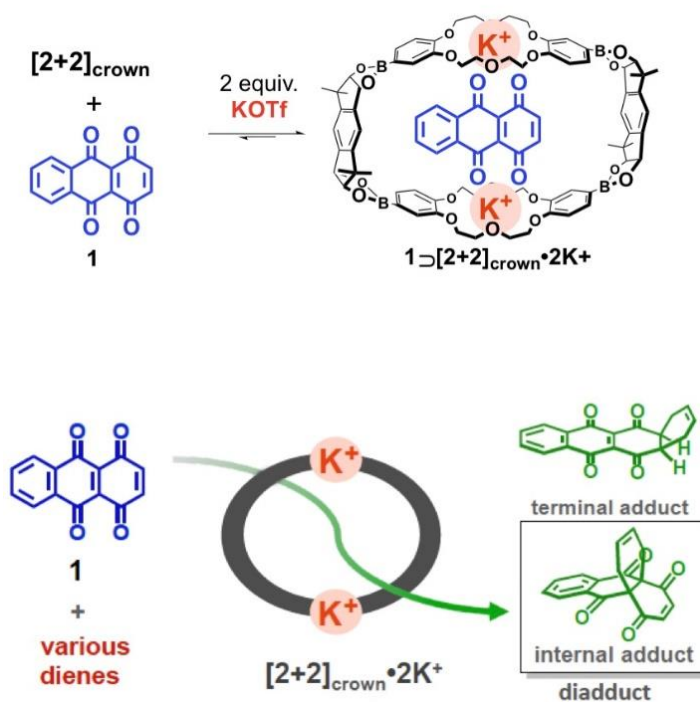


図 2-11 カリウムカチオンによる Diels-Alder 反応

研究終了後、適切な空間配置を有するジボロン酸を設計・合成し、その脱水三量化反応により最大級の巨大空孔を有するボロキシケージ¹²を構築することに成功し、ピリジンを添加することでケージ構造を動的に変換させることに成功した。さらに、構築した各種の大環状ボロン酸エステルを用いて、 π - π 相互作用に基づくアルドール反応¹³の活性化、カリウムカチオンによる Diels-Alder 反応¹⁴の加速、電荷移動相互作用を利用する光触媒反応の開発に成功した(図 2-11)¹⁵。

杉野目は、研究期間中に、らせん高分子を主鎖とするキラルナノロッド¹⁶に様々な官能基を直交するように(オルソゴナルに)集積することにより、溶媒や温度によってらせんキラリティの自在スイッチングが可能なキラル触媒や円偏光発生材料を開発した。このキラル

¹² ボロキシケージは、ジボロン酸からのボロキシ形成反応により構築されるかご状分子。

¹³ アルドール反応 (aldol reaction) は α 位に水素を持つカルボニル化合物が、アルデヒドまたはケトンと反応して β -ヒドロキシカルボニル化合物が生成する反応で、求核付加反応のひとつ。

¹⁴ Diels-Alder reaction は、共役ジエンにアルケンが付加して 6 員環構造を生じる有機化学反応。

¹⁵ Chem. Sci. 2019, 10, 7627-7632.

¹⁶ らせん型の微細構造を有し、全体の形状がロッド状(棒状)の高分子。ある分子が「キラル」であるとき、その分子には鏡像異性体が存在する。

反転が可能なキラルナノロッド触媒系は、不斉反応¹⁷において高い選択性で両鏡像異性体(エナンチオマー)を生成させることが可能であり、触媒機能に新しい概念を加えた。

研究終了後、京都大学原子炉研究所、東京大学、およびフランスラウエ・ランジュバン研究所との国際共同研究に基づく小角中性子散乱(SANS)測定と計算科学的手法を組み合わせることにより、キラルナノロッドのらせん反転における有機溶媒の関わりを明らかにした(図 2-12)。具体的には、トリクロロエタンのような貧溶媒中では、高分子の側鎖が主鎖に沿ってコンパクトに縮まり左巻き構造をとり、良溶媒である THF(テトラヒドロフラン)を用いた場合は、溶媒と側鎖の相互作用によって大きく広がり右巻き構造をとることを初めて明らかにした¹⁸。

また、40 年以上にわたって様々な試みが続けられながら解決の糸口が得られていなかった、キラル溶媒を不斉源として用いる高選択的不斉反応を、キラルナノロッドを触媒として用い、天然に豊富に存在するリモネンを溶媒とすることで、初めて実現した。

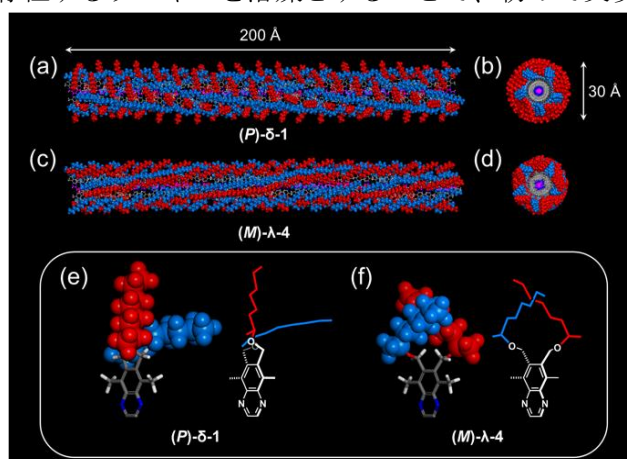


図 2-12 キラル側鎖を有するキラルナノロッドの構造：
(a, c, e) THF 中での右巻き構造；(b, d, f) 1, 1, 2-トリクリロロエタン中での左巻き構造

石原は、研究期間中に、酸塩基複合化学を基盤に酸・塩基複合型超分子動的錯体を精密に設計し、高難度な反応の立体選択性を制御することに成功した。

研究終了後、科研費基盤研究(S)等を使って、キラル Lewis 酸(ボロン酸エステル)と嵩高い Lewis 酸($B(C_6F_5)_3$)からなる超分子不斉触媒を *in situ* で調製し、プロパルギルアルデヒドと環状ジエンとのエナンチオ、ジアステレオ¹⁹、位置、配向、基質選択性をマルチに制御する Diels-Alder 反応の開発に世界で初めて成功した。通常の小分子触媒でのアルキンの Diels-Alder 反応では、所望の生成物のアルケン部位と共役ジエンとの間で、さらに 2 回目の Diels-Alder 反応が起こってしまうため、1 回目の反応で止めることが難しい。本研究で

¹⁷ 光学異性体(鏡像異性体)の一方を選択的に与える化学反応をさす。少量のキラル触媒によって実現される不斉反応を「触媒的不斉反応」といい、不斉反応を行う上で最も効率の高い方法として精力的に研究が進められている。

¹⁸ J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 2722-2726.

¹⁹ 片方の鏡像体だけを選択的に化学合成する(不斉合成)場合、分子内不斉誘導(ジアステレオ選択的)、分子間不斉誘導(エナンチオ選択的)がある。

は、超分子触媒を用いて狭く深い鍵穴を作って反応が1回で止まるように制御した。さらにエナンチオ選択性も制御することで、マルチに制御することができた。図 2-13 中の赤色の丸で示した B が活性中心であるが、この活性中心を取り巻く U 字型(筒状)のポケットがポイントで、原料を取り込んで反応を行う。計算化学等を使い、そのポケットの形やサイズを見積もり調整することで、様々な選択性をマルチに制御することができた。当初は環状の鍵穴を検討していたが、触媒の立体配座が硬く、取り込んだ分子を反応後に排出するのが難しく、十分な触媒活性が発現しなかった。このため、U 字型にすることで柔軟性を付与した(図 2-13)。

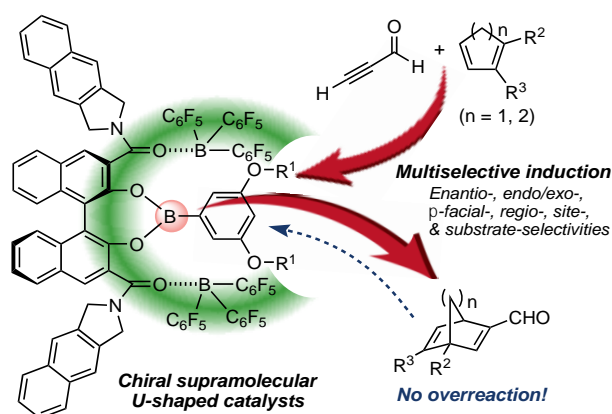


図 2-13 キラル超分子 U 字型 Lewis 酸触媒

また、3,3'位に嵩高い置換基を有するキラル 1,1'-ビナフチル-2,2'-ジスルホン酸、Mg(OEt)₂、KOt-Bu の 3 成分から *in situ* で調製される超分子塩がアルジミンへのスチレンのエナンチオ選択的付加反応の不斉触媒として機能し、高いエナンチオ選択性を発現することを見出した。この反応の不斉触媒としては世界初の成功例である。検討の結果、キラル 1,1'-ビナフチル-2,2'-ジスルホン酸、Mg(OEt)₂、KOt-Bu の 3 成分を 3:1:3 のモル比で混ぜて調製されるキラル超分子 Brønsted 酸に最も高いエナンチオ選択性を発現する機能があることがわかった。図 2-14 には 3:1:4 のモル比から調製される超分子錯体の X 線結晶構造を示す。なお、エナンチオ選択的付加反応の生成物は 2 つの不斉炭素を有する環状化合物であり、加水分解により、光学活性 β-アミノアルコールに変換できるため、光学活性医薬品の合成上、有用なキラルシントンとなる(図 2-15)²⁰。

²⁰ J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 8424–8427.

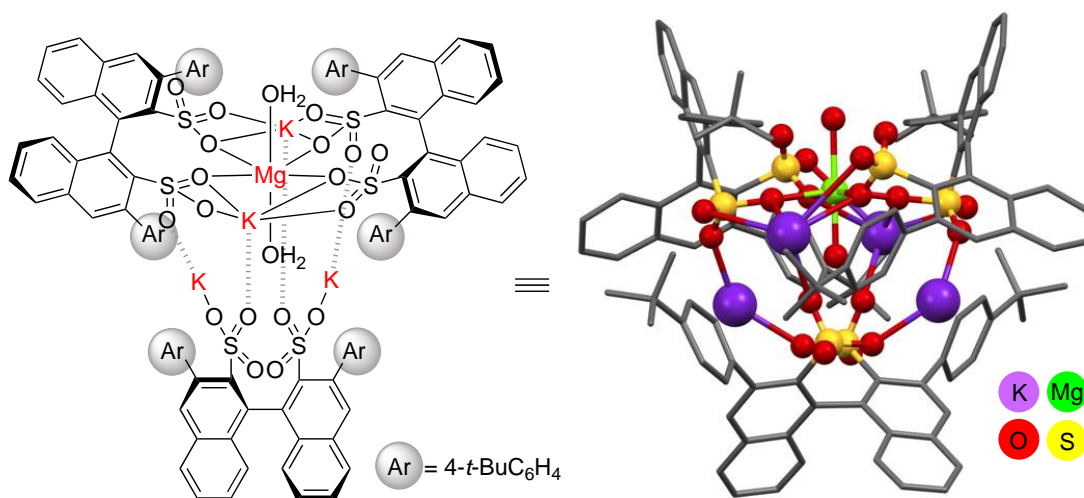


図 2-14 キラル超分子 Brønsted 酸

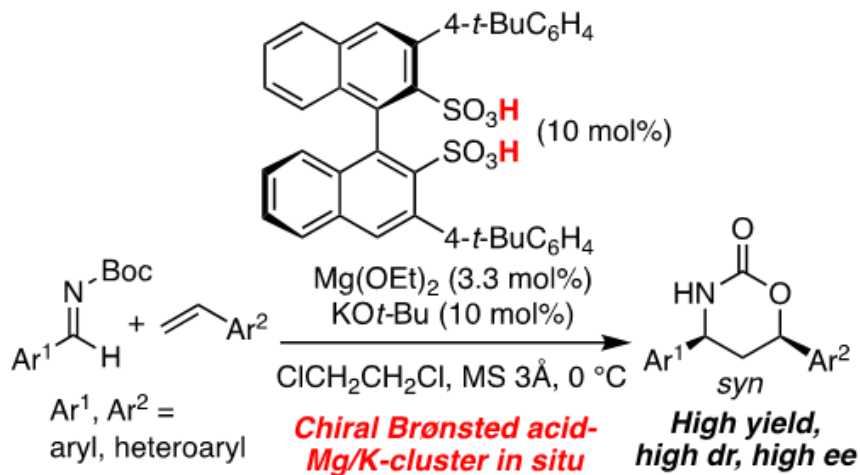


図 2-15 キラル超分子 Brønsted 酸触媒によるアルジミンへのスチレンのエナント選択的付加反応

石原は、開発したキラル 1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジスルホン酸などの触媒・反応剤を上市（富士フイルム和光純薬 2 種、東京化成工業 3 種）し、製薬企業での研究の利便性向上に寄与している。

真島は、カルボン酸、アミドの交換反応は、生体内で Zn、Mn、Co（それらの組み合わせ）等が入った金属酵素が行っており、温和な条件でアミドの切断反応を進めている。真島は、このことにヒントを得て、研究期間中に Zn クラスター、Co クラスター等による触媒的エステル交換反応の開発、Zn クラスターを用いる二酸化炭素固定化反応の開発を行った。

研究終了後、第一遷移金属のアルコキシ架橋 4 核キュバン型錯体にフェナントロリン誘導体を配位子として添加することで、安定な 3 級アミドをエステルに変換する手法を発見

した。さらに、Mn 錯体に K 塩を添加することで、Mn-K 異種二核錯体が生成し、より活性の高い触媒として機能することを見出した (図 2-16)²¹。

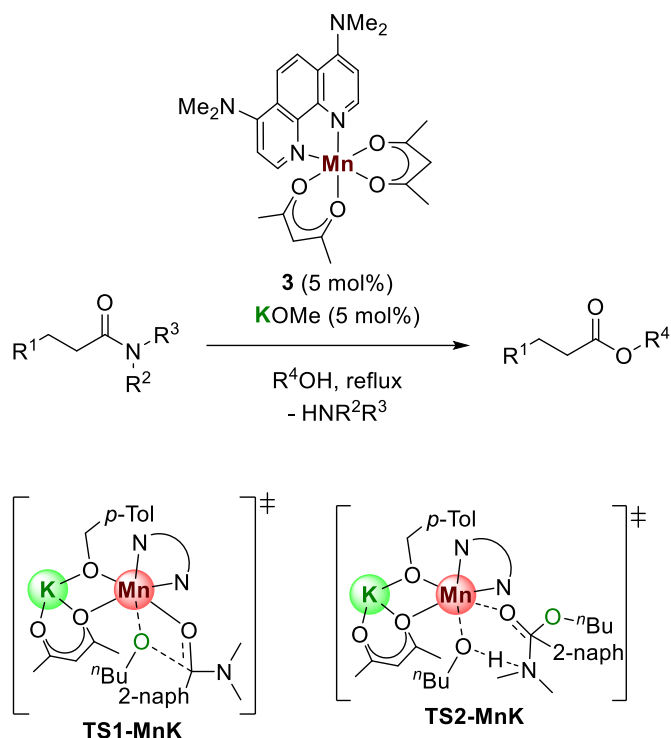


図 2-16 卑金属複核錯体による安定な第三級アミドのエステル化反応の開発

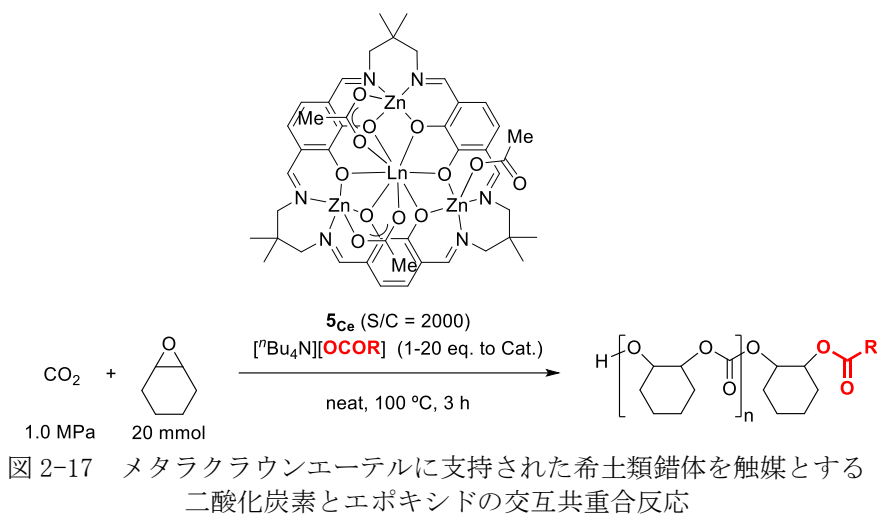
このような多核金属クラスター触媒については、3つの Zn と Ce を有する錯体が、CO₂ とエポキシドの交互共重合反応の高い活性を示すことを見出した。さらに、錯体のアセテートアニオンと外部のカルボキシレートアニオンが素早く交換する現象を利用し、連鎖移動反応²²を達成した(図 2-17)²³。また、複数個の Ce を含むオキソ-ヒドロキソ架橋 Ce クラスターが青色 LED 光照射下で光触媒として作用し、カルボン酸の脱炭酸-酸化反応に高い触媒活性を示すことを見出した。

真島は自身が開発した、合成プロセスを刷新する画期的なカルボン酸誘導体の変換反応を広めて合成化学の進歩に貢献すべく、この反応の触媒となる Zn クラスターを富士フィルム和光純薬から販売している。

²¹ Chem. Sci. 2019, 10, 2860-2868.

²² 連鎖移動反応は、ラジカル重合において、成長ポリマー鎖のラジカルが別の分子(溶媒分子)に移動する反応である。

²³ Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 2492-2496.



原田は、研究期間中、シクロデキストリンポリマー (CD) と、様々なゲスト分子ポリマーとの分子レベルでの相互作用の違いが、巨視的な動きに反映されることを明らかにした。また、CD を用いた人工重合酵素は、一つの CD がクランプとなり、重合鎖がその輪を通して、もつれなくもう一つの CD でエステル交換反応し、重合が進んでいくというもので、生物の酵素の役割を解明することに繋がることも考えられ、海外でも高く評価されている。

研究終了後、分子認識を利用して、デイジーチェーン分子(ホストゲストが二重に入れ込んだ分子)を合成し、その分子を組み込んだポリマーを合成した。このポリマーは、紫外光を照射することで収縮し、可視光を照射することで伸張する(図 2-18)²⁴。

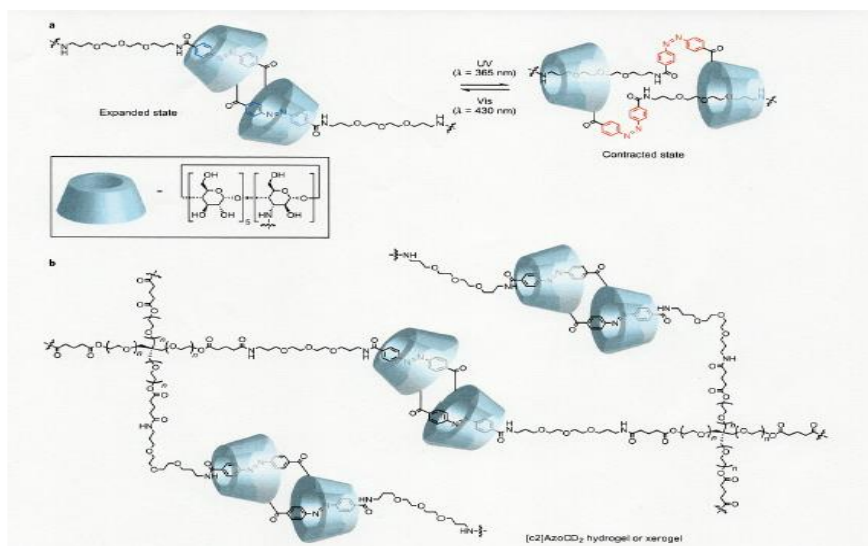


図 2-18 光応答特性を持ったポリマー的ゲルの化学構造

- a 軸方向にアゾベンゼン誘導体を有する α CD 基盤の [c2] デイジーチェーン分子
b [c2] アゾ CD2 ハイドロゲルの化学構造、ポリエチレングリコールの 4 本の腕を持つキセロゲルの化学構造

²⁴ Nature Chemistry, 2016, 8, 625-632.

この光応答性を利用することにより、巨視的に伸縮する人工筋肉を実現した(図 2-19)。

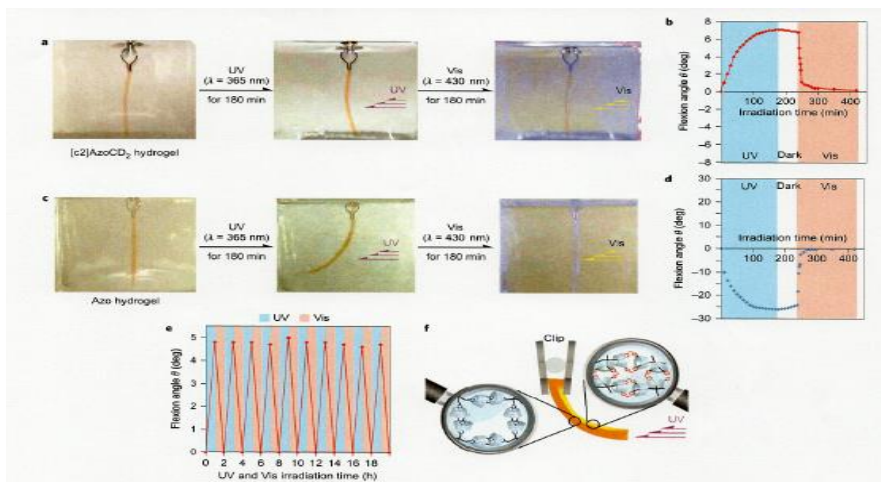


図 2-19 水中での光応答性ハイドロゲルアクチュエーター

阿波賀は、研究期間中に金属有機構造体(MOF)を正極活物質とする Li-MOF 2 次電池を創出した。

研究終了後、多孔性 COF (covalent organic framework) に炭酸塩を含浸させ、それを煅焼²⁵することによってヘテロ元素ドープ炭素を得た。これに酸素と窒素をドープして得たポラスヘテロ原子ドープドカーボン(ONC-T1s)は、非常に大きな表面積を持つことが分かった。さらに ONC-T1s をキャパシタ電極として用いたところ、高いキャパシタンス、非常に速い充放電速度、安定性等優れた特性が得られた(図 2-20)²⁶。この研究の結果はポラスヘテロ原子ドープドカーボンを用いたスーパーキャパシタの高いポテンシャルを示した。

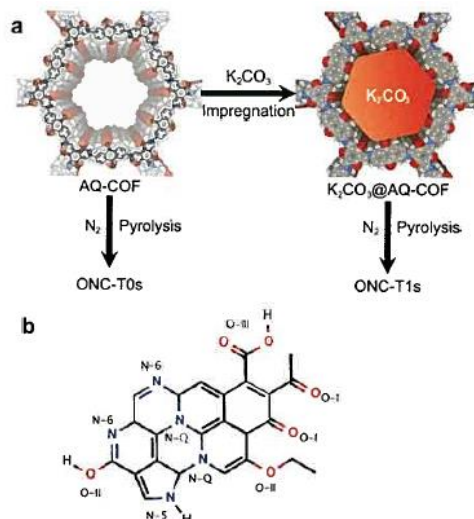


図 2-20 多孔性光ヘテロ元素炭素材料の合成²

- a) ONC-T1s、ONN-T0s(炭酸塩を含浸させないもの)の作製スキーム
b) ONCs の酸素、窒素含有機能基の化学構造

²⁵ 煅焼(かしょう)とは、鉱石などの固体を加熱して熱分解や相転移を起こしたり、揮発成分を除去したりする熱処理プロセスである。通常その物質の融点より低い温度で行う。

²⁶ J. Mater. Chem., 2019, 7, 26645-27188.

阿部は、研究期間中に高速フォトクロミック分子²⁷の高性能化を目指し、ビスイミダゾール分子群を対象として、合成手法までも含めた性能・機能の向上に取り組み、高速調光材料、セキュリティ材料、実時間ホログラム材料などに応用できることを実証した。

ナフトピラン誘導体は調光レンズ材料として実用化されているフォトクロミック分子として知られているが、照射後に残る残色の問題(図 2-21:TC 体から変化する TT 体が色化するのに時間がかかる)があった。研究終了後、3H-ナフトピランの 10 位にアルコキシ基を導入すると、TC 体ではアルコキシ基の酸素原子とオレフィン水素の相互作用により TT 体の生成につながる C=C 結合軸の回転が抑制されることを見いだした²⁸。このように、分子内水素結合を利用することで、これまで困難とされてきた長時間残存する TT 体の生成を大幅に抑制することが容易になり、室内に戻ったときに速やかに消色する次世代ナフトピランの分子設計指針を確立した。この成果を踏まえ、ナフトピラン誘導体の特許に関して関東化学株式会社へ実施許諾し、試薬販売を行った。本研究の成果は、高速光応答性フォトクロミックレンズや高速光スイッチング用途への応用に有用である。

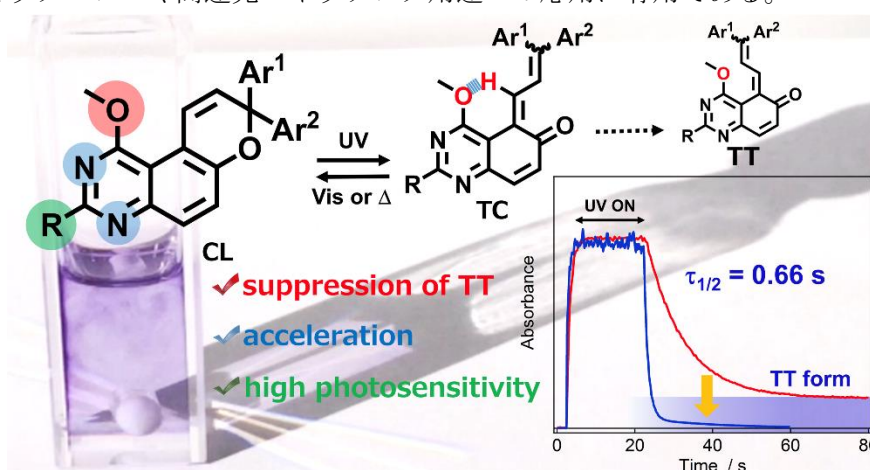


図 2-21 ナフトピラン誘導体

山子は、研究期間中にアームチェアカーボンナノチューブの最小構成単位であるシクロパラフェニレン(CPP)を中心として、新しい環状π共役分子を創出する合成法を開発すると共に、その基礎物性である酸化還元挙動、光物性、ホスト-ゲスト作用の解明により、これらの分子の有機ナノエレクトロニクス材料等への利用の可能性を明らかにした。

研究終了後、10、8 個のベンゼン環からなる[10]、[8]CPP やそれら誘導体のグラムスケール合成に成功すると共に、産学共同研究により試薬としての製品化に成功した。さらに、その方法を応用することで、世界最大の[21]CPP を含めた環サイズの大きな CPP や、ヘテロ元素を含む誘導体の短工程での合成に成功した(図 2-22)²⁹。さらに、入手容易となった CPP

²⁷ 光の作用により色の異なる 2 つの状態を可逆的に生成する分子。

²⁸ J. Am. Chem. Soc., 2017, 139(38), 13429-13441.

²⁹ J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 18480-18483.

の歪んだ π 結合や σ 結合の反応性の解明を行い、その反応性を利用することで、様々な単置換、多置換 CPP 誘導体の合成や新しい環状 π 共役分子の合成に成功した。

Scheme 2. Synthesis of [10]CPP and Tetraalkoxy[10]CPP Derivatives

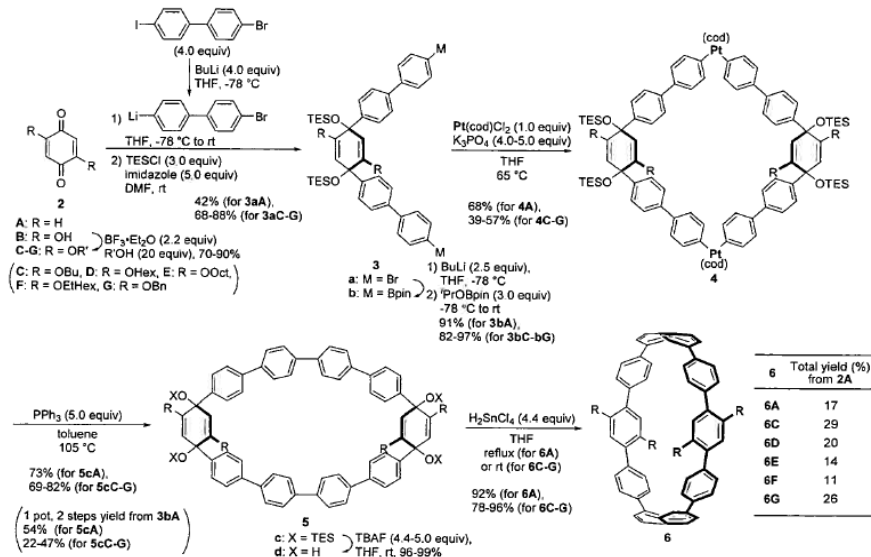


図 2-22 [10]CPP の合成

松本は、研究期間中に二次元材料であるナノシートの合成と機能性の評価を行い、酸化グラフェン(GO)ナノシートの光還元、それらのプロトン、電子プロトン混合伝導、それらの膜厚依存性等の発見と機構解明に成功した。

研究終了後、硫酸を層間に挿入(インターカレート)したGOをセパレーターおよび電解質として用い、両極が還元GOからなるキャパシタによって、GOを用いたキャパシタの中では、最高値である 14.5 mFcm^{-2} の電気容量を得た(図 2-23)³⁰。硫酸をインターカレートしたGOの高いイオン濃度、高いイオン伝導度と偽キャパシターサイトを提供するCH欠陥の多いことが起因していると考えている。

また、高いプロトン伝導度を持つGOナノシートセンサーが、室温下空気中のppm濃度の水素に対応した起電力を示すことを見出した。このことは、GOが水素漏出のオンラインモニターに使える可能性を示している。これらの成果は、環境にやさしい電力技術につながる可能性がある。

³⁰ ACS Applied Materials and Interfaces, 2017, 9, 26151-26160.

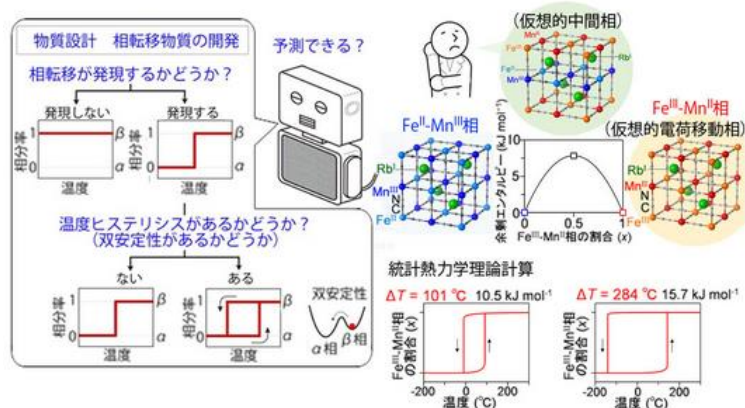


図 2-25 固体物質の相転移の予測手法³²

2.3.3 研究成果の社会・経済への貢献

原田は、研究期間中に分子認識によって、自己修復性が示されることを明らかにした。

研究終了後、ゲルにホスト-ゲスト相互作用を組み込むことにより、自己修復が可能なゲルを構築した(図 2-26)。

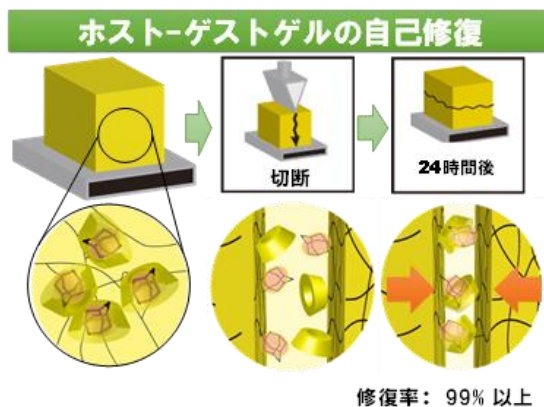


図 2-26 自己修復ゲル

このゲルは、手術や処置の手技トレーニングに使用する心臓や皮膚のモデルとしての用途が期待されており(図 2.27)、ユシロ化学工業からウィザードゲル®として上市された³³。

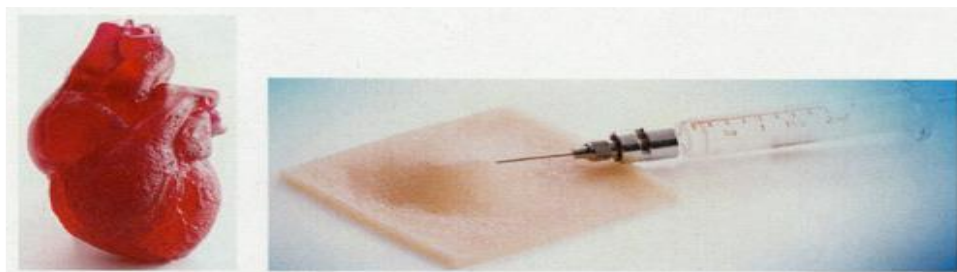


図 2.27 ウィザードゲルで作製した医療研修モデル(左: 心臓、右: 皮膚)

³² Scientific Reports, 2018, 8, 63.

<https://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/ssphys/summary.html>

³³ https://www.nanotechexpo.jp/2019/main/nano_insight_japan/190116_yushiro.html

さらに、これまでの自己修復ゲルとは異なり、水などの溶媒を用いず、モノマーを溶媒として、ホスト-ゲストモノマーを重合することにより、自己修復が可能な疎水性エラストマーを合成した。このことは、水などの溶媒が実用化の障害や壁となるので、応用という点でもインパクトがあり、接着、電子材料、医療材料等幅広い分野で期待されており、ユシロ化学工業からウィザードエラストマーとして上市された。

中嶋は、研究期間中に溶解カーボンナノチューブ (CNT) を素材とした次世代のナノカーボンハイブリッド高性能ナノ構造体の創出を目的に研究を行った。

研究終了後は、科研費基盤研究 (A) 「エコロジーエネルギー、環境社会構築のためのナノカーボン素材の先端材料デザイン」で、本研究課題の成果を活かし、アルカリ環境下での酸素還元反応のための燃料電池用非白金触媒として、フタロシアニン鉄 (II) 錯体 (FePc) 担持 CNT について検討した。多層 CNT の高い結晶性を持つ黒鉛状表面に付着した FePc のマイクロ構造を調整することで、Pt/C に匹敵あるいは、それを上回る 4 電子酸素還元能を示すことを見出した (図 2-28)³⁴。また、ニッケル/コバルトスピネル酸化物のナノ結晶を CNT に固定した触媒が、高性能酸素還元反応、並びに酸素発生反応を示すことを示した。これらは、次世代のエコエネルギー社会が求める安価な非白金型の燃料電池触媒開発に対して重要な成果である。

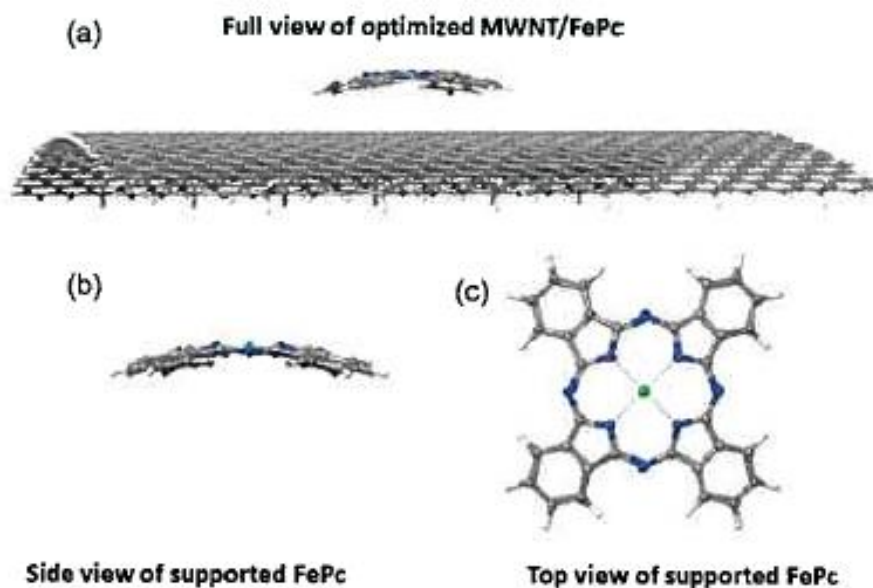


図 2-28 多層 CNT 表面上に担持された FePc 構造

大越は、逆ミセルゾルゲル法³⁵を用いることにより、 ϵ -Fe₂O₃ からなる単磁区構造を持つ単結晶のサブミクロンサイズのフェライト棒磁石を開発した (図 2-29)。外部磁場、電流に

³⁴ J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 1184-1191.

³⁵ ゼルゲル法とは、セラミックス原料粉末の調製法の中で液相法に分類されるものの一つである。コロイドの一種であるゾルを濃縮や重合反応によってゲル化する手順を経るためこの様に呼ばれる。逆ミセル法は、ナノサイズの水滴を反応場として利用することで、粒度分布の幅が狭いナノ微粒子を凝集せずに孤

対しても安定なことから、磁気力顕微鏡プローブ(株式会社日立ハイテクと共同研究)への応用が進められている。また、高周波ミリ波吸収材としてIoTに貢献する新素材としても注目され、国立ロンドン科学博物館にて特別展示された。さらに、 ϵ - Fe_2O_3 磁性粒子は、S/N比が良いという特徴から、磁気テープ材料として注目を集め、テープ業界のロードマップに次世代テープ材料として記載されている。

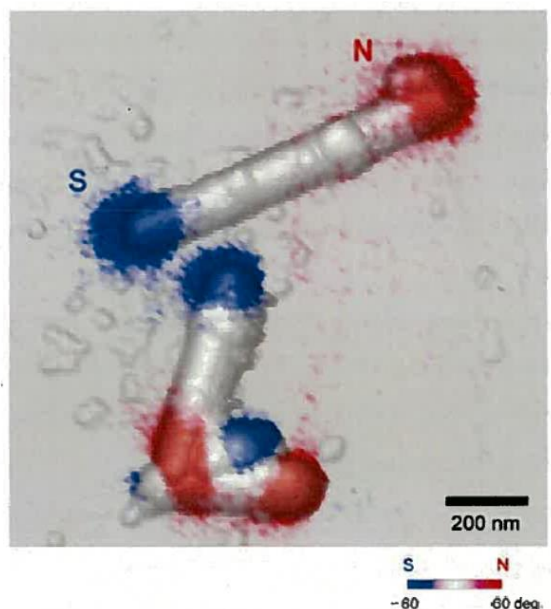


図 2-29 ϵ - Fe_2O_3 からなる単磁区構造を持つ単結晶のサブミクロンサイズのフェライト棒磁石

大越は、 ϵ - Fe_2O_3 を DOWA/岩谷産業株式会社とともに製品化、販売を開始した。

山口は、研究期間中に次世代の有機エレクトロニクス技術の発展の礎となりうる優れた π 共役骨格の創出とその凝集構造の制御により、特異な物性や機能の実現に取り組んだ。

研究終了後、この技術を生かし、蛍光イメージング技術において近赤外領域で長時間にわたって、安定して光り続けることができる蛍光標識剤の開発に成功した(図 2-30)。開発した蛍光プローブは PREX710(図 2-31)としてフナコシ株式会社で 2020 年から市販が開始された。

立・分散した状態で生成する方法。この両者を組み合わせることによってサブミクロンサイズの粉末を作製する。

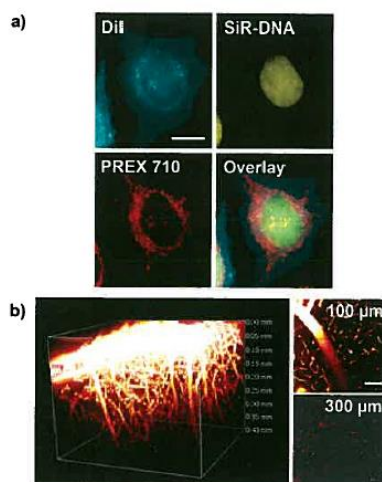


図 2-30 a) 細胞膜等の生きたヒラー細胞の異なる染色剤による染色像
b) 本研究染色剤で染色した 3D マウス脳細胞³⁶

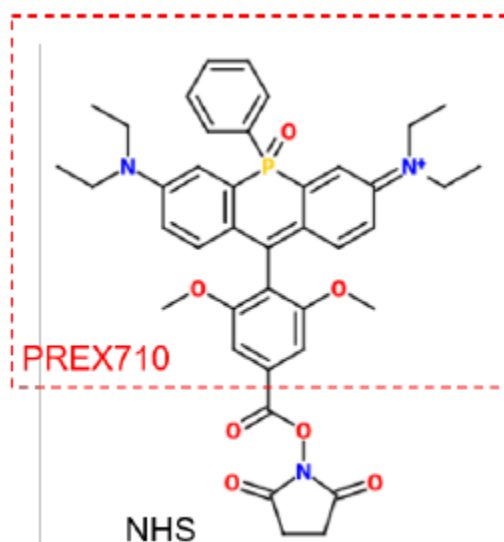


図 2-31 PREX710 色素に *N*-ヒドロキシスクシンイミド(NHS) が付与した構造で市販

2.3.4 その他の特記すべき事項(新たな展開や分野間融合)

松本は研究終了後、2015年に熊本大学理事・副学長に就任した。

³⁶ Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57, 10137-10141.

第 3 章 各研究課題の主な研究成果

3.1 2008 年度採択研究課題

- ・研究課題 生体分子情報－構造－機能統合ナノシステムの構築（杉山 弘）
- ・研究課題 溶解カーボンナノチューブ高機能ナノシステムのデザイン（中嶋 直敏）
- ・研究課題 動的応答性を有するナノ構造体の構築と精密バイオ機能化（浜地 格）
- ・研究課題 自己組織化超分子ポリマーの動的機能化（原田 明）
- ・研究課題 階層的 3 次元構造・粒子携帯制御による高機能ナノ構造体の創出（水野 哲孝）

生体分子情報—構造—機能統合ナノシステムの構築

杉山 弘(京都大学大学院理学研究科・教授)

研究期間 2008 年 10 月～2015 年 3 月

展開している事業:

科研費(基盤研究(S))、AMED(ibimed [AMED])

他 3 件

CREST の成果:

- 1 生体分子の動的な挙動と反応を直接観測する DNA オリガミ構造体「DNA フレーム」と高速 AFM による 1 分子解析法を開発した。
- 2 DNA 構造体上に機能性分子を集積する手法、及び DNA 分子機械を可動・制御・可視化できるナノシステムを開発した。
- 3 DNA オリガミ構造体の配列のプログラムと外部制御可能な自己集合系を開発した。



発展:

1. DNA オリガミ構造体および高速 AFM を用いた、酵素と DNA 構造変化の動的な 1 分子観察と反応機構の解明¹

DNA フレーム観察系と高速 AFM を用いて、葉緑体中の MOC-1 解離酵素の反応機構の解明等を行った。グアニン四重鎖、i-モチーフ、三重鎖の形成と DNA 酵素の反応の 1 分子観察と反応機構の解明を行った。オリガミのポケット中の DNA が、酵素の作用によって構造が変化する様子を高速 AFM で観察した(図 1)。

2. ナノスケール空間での核酸構造体の安定性と折り畳み特性の 1 分子計測と物性の解明²

DNA の特殊な構造であるグアニン四重鎖や i-モチーフがナノ空間内で安定化され、その形成に影響することを、光ピンセットを使った 1 分子計測で明らかにした(図 2)。これらの分子の安定性が DNA オリガミ法で作った空間サイズの減少にしたがって増加すること、それが空間内の水の活量の低下によってもたらされることを明らかにした。

3. 脂質二重膜上での大規模 DNA オリガミ集合体の形成・集積法の開発とその形成過程の 1 分子観察³

2 次元格子構造を形成する DNA オリガミ構造を組み立てるための脂質二重膜上での自己組織化の方法を開発した(図 3)。脂質膜表面をオリガミ構造が移動し自己集合することでマイクロメートルサイズの格子構造を形成した。高速 AFM により格子構造の成長と再構成などの動的なプロセスを可視化した。さらに集積されたナノデバイス作成への応用も示唆された。

4. DNA ナノ構造上への分子機能の集積と制御可能な分子システムと分子デバイスの開発⁴

DNA オリガミ構造体上に転写系を集積し、距離に依存した反応の制御やスイッチングに成功した。受容体とチャネルタンパクを DNA 構造体上に集積しその反応の制御に成功。光応答性分子を DNA 構造体上に集積し、分子の運動や構造体の運動を制御した。

特記事項

株式会社ファンケルとの DNA 構造体の細胞デリバリーへの応用での共同研究。

2018 年日本化学会賞受賞(DNA の構造と機能制御に関する研究)。

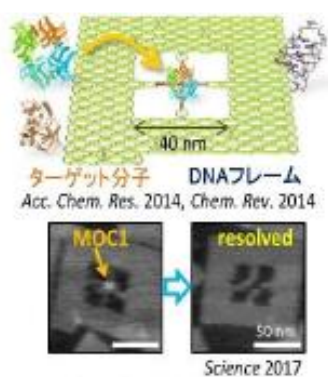


図 1.生体分子の反応の動態と可視化¹

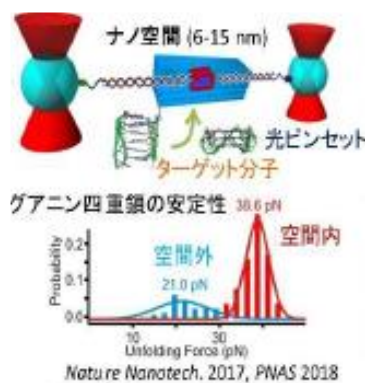


図 2.ナノ空間での 1 分子物性測定²

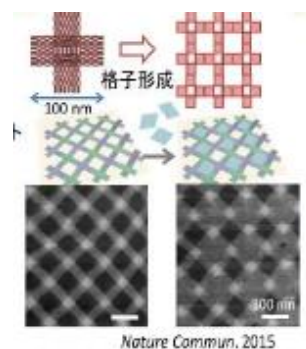


図 3.マイクロメートル自己集合と集積³

¹ Science, 2017, 356, 631–634. ² Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2018, 115, 9539–9544. ³ Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 7061–7065. ⁴ Nature Nanotechnology, 2018, 13, 933–940.

3.1.2 研究課題 溶解カーボンナノチューブ高機能ナノシステムのデザイン (中嶋 直敏)

溶解カーボンナノチューブ高機能ナノシステムのデザイン

中嶋直敏(九州大学、カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 (I2CNER)・特任教授)

研究期間 2008 年 10 月～2015 年 3 月

展開している事業:

科研費(基盤研究(A))、文科省(ナノテクノロジー共用基盤ネットワーク)

CREST の成果:

溶解 CNT を素材とした次世代のナノカーボンハイブリッド高性能ナノ構造体の創出を目的に研究を展開し、15 種のカイラリティをもつ単層カーボンナノチューブ(SWNT)の電子準位を決定すると共に、電子準位の経験則を提案した。

発展:

1. 次世代のエコエネルギー社会が求めるイモータル(不死身)燃料電池触媒の創成¹

フタロシアニン鉄(II)錯体担持 CNT(合成条件を最適化)が、Pt/C に匹敵あるいは上回る 4 電子酸素還元能を示すことを見出した(図 1)。

2. 半導体性単層カーボンナノチューブ(SWNT)と金属性 SWNT の分離法開発²

計算化学手法、速度論、平衡論を駆使して、フラビン類縁体を用いた半導体 SWNT と金属性 SWNT 分離のメカニズムの解明を進め、効率的な半導体 SWNT と金属性 SWNT 分離に対するフラビンの化学構造の重要性を見出した。

3. ナノハイブリッド材料創製に基づくクリーンアルコール合成システムのデザインと構築

Ir ナノ粒子が TiO₂ ナノロッド上に均一に固定された 3D 超構造を持つ新規の Ir ベース触媒を開発した。

4. 非白金型で高性能のカーボンナノチューブハイブリッド電池触媒をデザイン、構築した³。

ポリベンジミダゾールで、多層カーボンナノチューブ(MWNT)を被覆した後に、Ni_xCo_{3-x}O₄ のナノ結晶を均質に固定させることで耐久性の良いハイブリッド触媒を得ることができた(図 2)。

特記事項

非白金型で高性能のカーボンナノチューブハイブリッド電池触媒のデザイン、構築について A 社と共同研究を進めている。

2016 年文部科学大臣表彰(ナノカーボンの基盤特性解明および機能化に関する先導的研究)

2016 年高分子学会功績賞(超分子科学および可溶性カーボンナノチューブデザインを基盤とした革新的ナノ材料創製)

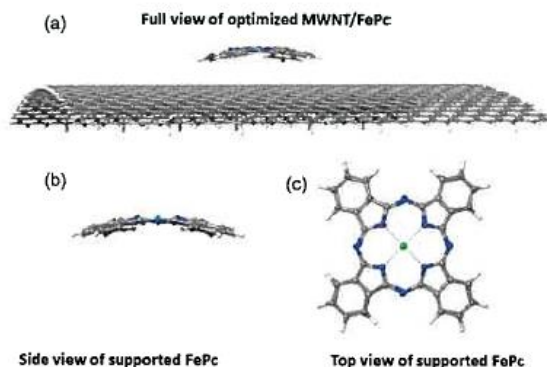


図 1. MWNT 表面上に担持された FePc 構造¹

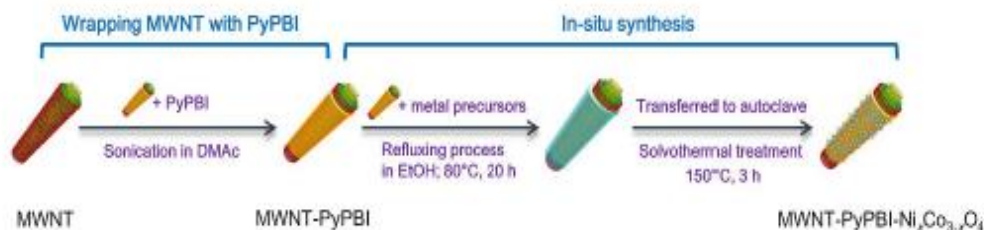


図 2. 非白金型カーボンナノチューブハイブリッド触媒の調製方法³

¹ J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 1184–1191. ² Bull. Chem. Soc. Jpn. 2019, 92, 1679–1683. ³ Sci. Rep., 2017, 7, art.no.45384.

動的応答特性を有するナノ構造体の構築と精密バイオ機能化

浜地格(京都大学大学院工学研究科・教授)

研究期間 2008 年 10 月～2014 年 3 月

展開している事業:

CREST、ERATO 等 他 4 件

CREST の成果:

1. 超分子ゲルと酵素を複合化してバイオマーカーに応答する材料作製に成功。
2. 標的タンパク質の認識によってナノ会合体が選択的崩壊することを利用した、完全なスイッチオン型の磁気共鳴イメージングに展開可能な新しい原理の発見。
3. 細胞内に存在する内在性タンパク質の遺伝子操作の不要な化学ラベル化手法を世界で初めて開発。

発展:

1. 超分子ヒドロゲルのリアルタイム可視化法¹

2 種類の自己組織化する超分子繊維が混ざることなく self-sorting する現象を、共焦点レーザー顕微鏡(CLSM)を用いて、リアルタイムイメージングすることに世界で初めて成功した(図 1)。

2. 酵素包埋超分子ヒドロゲルの作製法²

超分子ヒドロゲルへの幾つかの酵素固定化およびセミウエットチップ作製のプロトコルを完成させて公開した。

3. 複数の外部環境変化に柔軟に応答できる超分子ヒドロゲルの開発³

異なる外部刺激に柔軟に応答して、力学特性を増強したり、減弱させることが可能な 2 成分非混合型の超分子ヒドロゲルの設計指針を示した(図 2)。

4. 抗体などのタンパク質に応答する超分子/高分子ヒドロゲル複合体の開発⁴

抗体などのタンパク質に応答する超分子/高分子ヒドロゲル複合体の開発に成功した。これらは埋め込み型薬剤放出システムなどへ発展すると期待される。高分子ヒドロゲルとの複合化によって、超分子ヒドロゲルの多機能な応答性を保ちながら機械的強度を補うことが可能となった。

特記事項

2018 年日本化学会賞受賞(細胞夾雑系有機化学の開拓)

2017 年 BASF lectureship award 受賞

2014 年～2019 年さきがけ「統合 1 細胞解析のための革新的技術基盤」領域研究総括

2018 年から、ERATO「浜地ニューロ分子技術プロジェクト」研究総括。

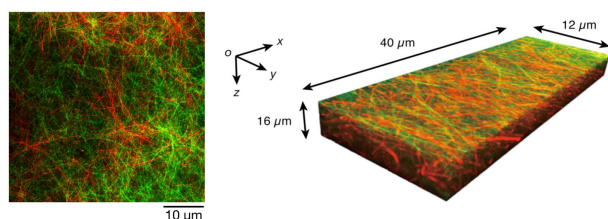


図 1. 超分子ヒドロゲルの CLSM 像¹

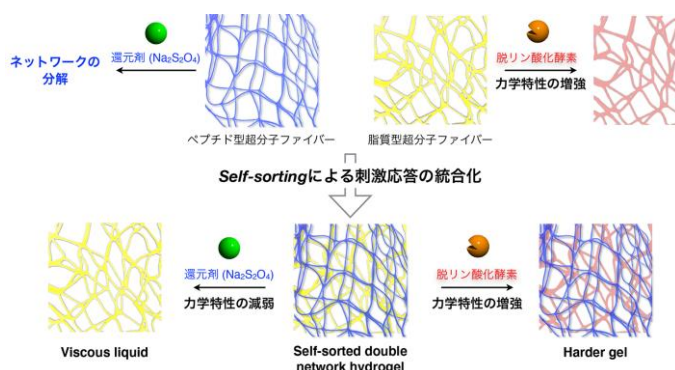


図 2. 超分子ヒドロゲルの刺激に対する挙動³

¹ Nature Chemistry, 2016, 8, 743–752. ² Nature Protocol, 2016, 11, 1744–1756. ³ Nature Nanotechnology, 2018, 13, 165–172. ⁴ Nature Communications, 2020, 11, 3859.

自己組織化超分子ポリマーの動的機能化

原田 明(大阪大学産業科学研究所・特任教授)

研究期間 2008年10月～2015年3月

展開している事業:

科研費(基盤研究(B))

CREST の成果:

1. シクロデキストリンポリマー(CD)と、様々なゲスト分子ポリマーとの分子レベルでの相互作用の違いを利用した分子認識による、「もの」の巨視的自己組織化。
2. β CD とアダマンタンによる分子認識による自己修復性の確認、制御。
3. CD を用いた人工重合酵素の構築。



発展:

1. 人工筋肉の構築¹

分子認識を利用して、デジチェーン分子(ホストゲストが二重に入れ込んだ分子)を合成し、その分子を組み込んだポリマーを合成することにより、巨視的に伸縮する人工筋肉を実現した(図1)。

2. 巨視的自己組織化(金属選択性と光学分割)²

ホスト-ゲスト相互作用を利用して、アミノ酸の一つであるトリプトファンをゲストとしたゲルがシクロデキストリンのゲルにより、そのD体とL体を巨視的に完全に分割することができた(図2)。

3. 自己修復ゲルの構築³

ゲルにホスト-ゲスト相互作用を組み込むことにより、自己修復が可能なゲルを構築した(図3)。

4. 自己修復エラストマーの構築⁴

これまでの自己修復ゲルとは異なり、水などの溶媒を用いず、モノマーを溶媒として、ホスト-ゲストモノマーを重合することにより、自己修復が可能な疎水性エラストマーを合成した。このことは、溶媒が実用化の障害や壁となるので、応用という点でもインパクトがあり、接着、電子材料、医療材料等幅広い分野で期待されている。

特記事項

自己修復性高靱性化ゲル: 臓器モデル等を応用分野としてユシロ化学工業株式会社から上市(ウィザードゲル)⁵。

自己修復エラストマー: ユシロ化学工業から販売。現在、10社程度と共同研究中。

2013年度高分子学会功績賞受賞(高分子認識による超分子マテリアルの創成)。

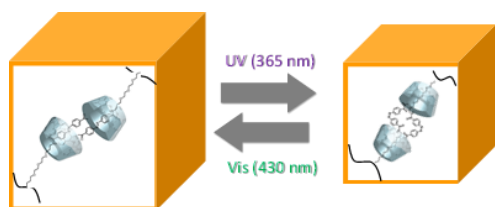


図1. 人工筋肉¹

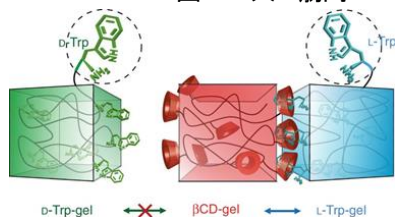


図2. 巨視的自己組織化²

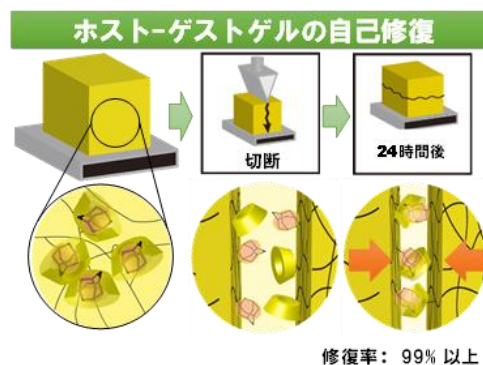


図3. 自己修復ゲル³

¹ Nature Chemistry, 2016, 8, 625–632. ² Commun. Chem., 2018, 1, 4. ³ Angew. Chem., 2015, 54, 8984–8987. ⁴ Macromolecules, 2019, 52(18), 6953–6962. ⁵ https://www.nanotechexpo.jp/2019/main/nano_insight_japan/190116_yushiro.html

階層的3次元構造・粒子形態制御による高機能ナノ構造体の創出

水野 哲孝(東京大学大学院工学系研究科・特任教授)

研究期間 2008年10月～2011年3月

展開している事業:

最先端研究開発支援プログラム(FIRST)等
他3件

CRESTの成果:

自己組織化によって構築したタングステンクラスタの分子鑄型の欠損部位に、活性触媒金属を導入した人工無機酵素とも呼べる固体酸化触媒ポリオキシメタレートを開製し、シクロアルカンの2級C-H結合をヒドロキシル化するなどこれまでにない特異な反応選択性を見出した。



発展:

1. アニオン欠陥を有するポリオキシメタレートの異方性セシウム塩¹²

シリコタングステート($[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$)とセシウム(Cs^+)イオンから、アニオン欠陥を有するポリオキシメタレートの異方性のセシウム塩結晶を合成した。これは、立方晶系固体の中で初めて異方性形態を有するポリオキシメタレート結晶である。また、この材料は高い結晶性を有しており、電子顕微鏡観察において、ポリオキシメタレート結晶の中で初めて原子画像を直接観測することに成功した。正方晶におけるカチオンサイトとアニオンサイトの比(1:3)と、アニオンである $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ とカチオンである Cs^+ の電荷比(1:4)のミスマッチがあるため、結晶内にアニオン欠陥が生じることを見出した(図1)。

2. 柔軟な有機-ポリオキシメタレート複合イオン結晶における $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ 選択吸着³

アセチレン(C_2H_2)は、最も重要なガスの1つであり、さまざまなファインケミカルや電子材料の主要な出発物質として使用される。アセチレンは主に炭化水素の熱分解によって生成され、二酸化炭素(CO_2)を含む大量の副産物を生成するため、 CO_2 の除去による C_2H_2 の精製は技術的に非常に重要である。Keggin型ポリオキシメタレートをを用いて柔軟な有機-ポリオキシメタレート複合イオン結晶を合成し、この材料が $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ 選択吸着に非常に高い選択性を示すことを見出した。この選択性の鍵は、構造の柔軟性と、構造中のカリウムイオンによる CO_2 への高い親和性にあると考えられる(図2)。

特記事項

最先端研究開発支援に採択されたため、研究開始から2.5年で終了した。

2013年日本化学会賞受賞、2016年紫綬褒章受章

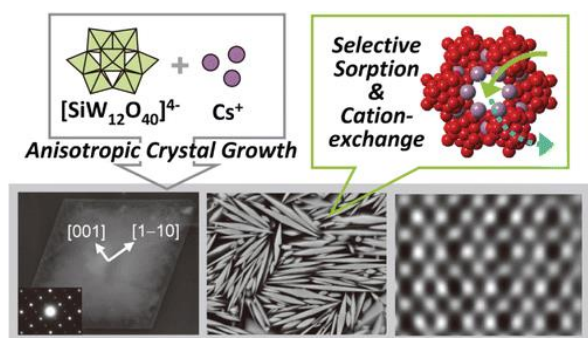


図1. アニオン欠陥を有するポリオキシメタレートの異方性セシウム塩¹

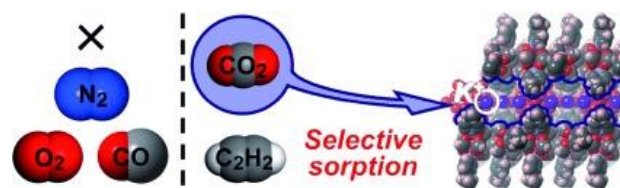


図2. 柔軟な有機-ポリオキシメタレート複合イオン結晶における $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ 選択吸着³

¹ Chem. Mater. 2013, 25, 905–911. ² Inorg. Chem. 2018, 57, 8821–8830. ³ Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 1635–1639.

3.2 2009 年度採択研究課題

- ・研究課題 ナノとマクロをつなぐ動的界面ナノテクノロジー（有賀 克彦）
- ・研究課題 酸・塩基複合型超分子動的錯体を鍵とする高機能触媒の創製（石原 一彰）
- ・研究課題 ホウ酸エステルの動的自己組織化に基づく高次機能の開拓（岩澤 伸治）
- ・研究課題 キラルナノ分子ロッドによる機能の階層的不斉集積と組織化（杉野目 道紀）
- ・研究課題 多核金属クラスター分子の構造制御によるナノ触媒の創製（真島 和志）
- ・研究課題 ナノシートから構築する高機能ナノ構造体（松本 泰道）

3.2.1 研究課題 ナノとマクロをつなぐ動的界面ナノテクノロジー (有賀 克彦)

ナノとマクロをつなぐ動的界面ナノテクノロジー

有賀克彦(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)

研究期間 2009年10月～2015年3月

展開している事業:

科研費(新学術領域研究(研究領域提案型))、科研費(基盤研究(A))

CREST の成果:

1. 人間の手で分子マシンを動かせることの実証
2. 分子チューニングによる分子認識という新概念の開拓

発展:

1. 力学的エネルギーで分子を操ることに成功¹

気水界面に、単分子1層からなるビナフチル分子膜を形成し、この膜に外部からの力学的エネルギーを加えることで、ビナフチル分子の構造変化が生じることを見出した。この成果は、センサー材料への応用に期待されている分子マシンを力学的エネルギーにより動かす基盤技術になることが期待されている(図1)。

2. ナノカーの操作手法開発²

これまで動きの制御が困難とされてきた柔らかい分子(ナノカー)を用い、電気的エネルギーを与える分子中の位置を制御することで、一定方向にナノカーを進めることに成功した。この結果を元に、分子の車による国際レース「ナノカーレース」に日本代表として参加した。柔らかい分子をも分子マシンとして活用できる技術として、様々な機能を実現できると期待されている(図2)。

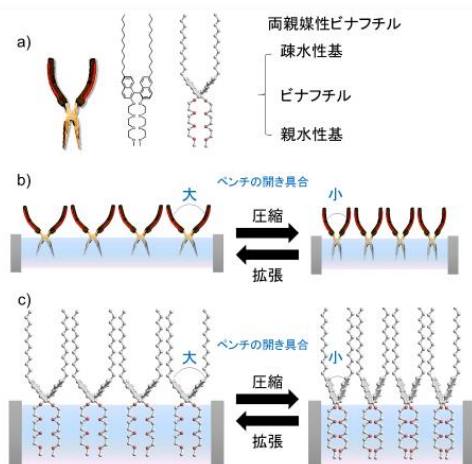


図1. 両親媒性ビナフチルの構造と、気水界面での圧縮による分子変形の模式図¹

特記事項

2015年 錯体化学会貢献賞

2015年～2018年 Clarivate Highly Cited Reseracher (Materials Science)

2018年～2020年 Clarivate Highly Cited Reseracher (Chemistry)

2019年 Langmuir Lectureship Award 受賞

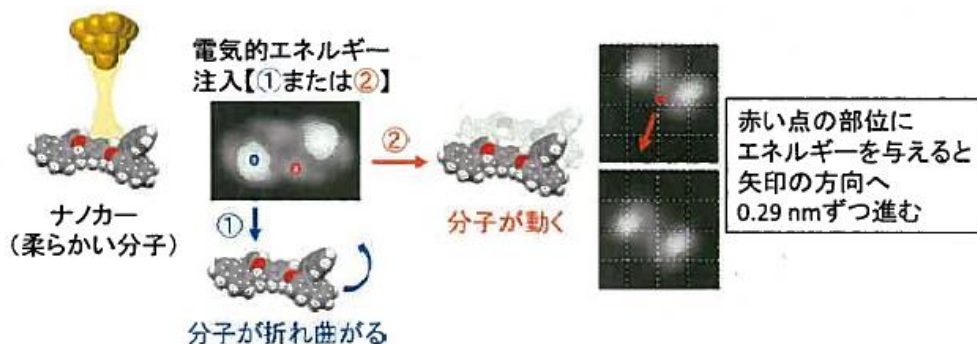


図2. ナノカーの電気エネルギーによる移動²

¹<https://www.nims.go.jp/news/press/2017/10/201710130.html> ² <https://www.nims.go.jp/news/press/2015/06/201506180.html>

酸・塩基複合型超分子動的錯体を鍵とする高機能触媒の創製

石原一彰(名古屋大学大学院工学研究科・教授)

研究期間 2009年10月～2016年3月

展開している事業:

科研費(新学術領域研究(研究領域提案型))、

科研費(基盤研究(S))等 他2件

CREST の成果:

酸塩基複合化学を基盤に酸・塩基複合型超分子動的錯体を精密に設計し、高難度な反応の立体選択性を制御することに成功した。代表的な研究業績はキラルテトラアンモニウム次亜ヨウ素酸塩を有機分子触媒に用いたビタミンEの不斉合成法の開発である。この反応では酸化剤に過酸化水素を用いることができ、副生成物は水のみである。

発展:

1. キラル超分子 U 字型 Lewis 酸触媒を用いるプロパルギルアルデヒドのマルチ選択的 Diels-Alder 反応の開発¹

キラル Lewis 酸(ボロン酸エステル)と嵩高い Lewis 酸($B(C_6F_5)_3$)からなる超分子不斉触媒を in situ で調製し、プロパルギルアルデヒドと環状ジエンとのエナンチオ、ジアステレオ、位置、配向、基質選択性をマルチに制御する Diels-Alder 反応の開発に世界で初めて成功した。この酸塩基複合超分子触媒設計法の開発により、原理的に各々の異性体を選択的に合成するためのテーラーメイド触媒の開発が可能であることが示唆された。実際、本触媒を用いることにより、これまで合成が困難であった生成物の異性体を選択的に合成することができた(図 1)。

2. 超分子キラルピナフチルジスルホン酸塩触媒を用いるアルジミンへのスチレンのエナンチオ選択的付加反応の開発²

3,3' 位に嵩高い置換基を有するキラル 1,1'-ピナフチル-2,2'-ジスルホン酸と、適量の K(I)や Mg(II)などのアルコキシドを混ぜ、キラル超分子 Brønsted 酸を in situ で調製した。これを不斉触媒として用い、アルジミンへのスチレンのエナンチオ選択的付加反応の開発に世界で初めて成功した。生成物は 2 つの不斉炭素を有する環状化合物であり、加水分解することにより、光学活性 β -アミノアルコールに変換できる(図 2)。

3. キラルアミドフォスフェート触媒とハロハロ Lewis 酸の二重活性化によるエナンチオ選択的ハロオキシ環化反応及びハロアザ環化反応の開発³

ヨウ素分子をキラルアミドフォスフェート触媒(Lewis 塩基)とハロ Lewis 酸の二重活性化により、キラルヨードニウムカチオンとして活性化し、アルケニルアルコールのエナンチオ選択的ヨードオキシ環化反応及びアルケニルスルホンアミドのエナンチオ選択的ヨードアザ環化反応の開発に成功した。また、NBS や DBH などのブロモ化剤についてもヨウ素分子同様に、キラルアミドフォスフェート触媒とハロ Lewis 酸の二重活性化により、キラルブロモニウムカチオンとして活性化し、アルケニルアルコールのエナンチオ選択的ブロモオキシ環化反応及びアルケニルスルホンアミドのエナンチオ選択的ブロモアザ環化反応を制御することに成功した。

特記事項

開発した触媒・反応剤を上市(富士フィルム和光純薬 2 種、東京化成工業 3 種)

2015 年度有機合成化学協会賞(学術的)、2017 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 科学技術賞(研究部門)、2018 年日本化学会賞を受賞。

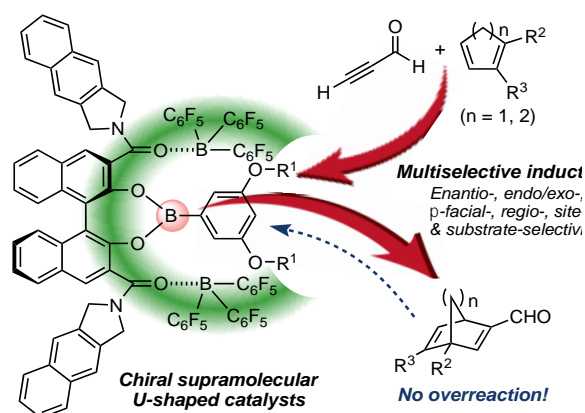


図 1. キラル超分子 U 字型 Lewis 酸触媒¹

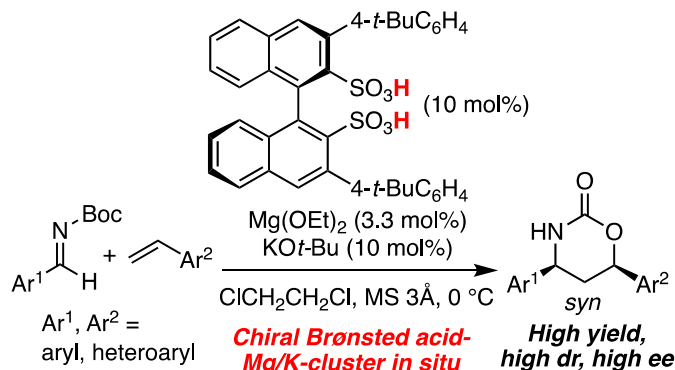


図 2. キラル超分子 Brønsted 酸触媒²

¹ J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 16253–16263. ² J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 8424–8427. ³ J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 6039–6043.

ホウ酸エステルの動的自己組織化に基づく高次機能の開拓

岩澤伸治(東京工業大学理学院・教授)

研究期間 2009年10月～2015年3月

展開している事業:

科研費(基盤研究(S))、JST(ACT-C)等
他3件

CRESTの成果:

ボロン酸エステル形成を利用する動的自己組織化に関する研究を行い、多様なボロン酸を合成してその自己組織化挙動を解明しその基盤を確立すると共に、その生成物を利用して高次構造体の構築を行い、触媒機能をはじめとするさまざまな機能発現を実現した。



発展:

1. ボロキシケージの構築とその動的挙動¹

適切な空間配置を有するジボロン酸を設計・合成し、その脱水三量化反応により最大級の巨大空孔を有するボロキシケージを構築することに成功した。またピリジンを添加することでケージ構造を動的に変換させることに成功した(図1)。

2. 大環状ボロン酸エステルを利用する触媒反応の開発²

構築した各種の大環状ボロン酸エステルを用いて、 $\pi-\pi$ 相互作用に基づくアルドール反応の活性化、カリウムカチオンによるDiels-Alder反応の加速、電荷移動相互作用を利用する光触媒反応の開発に成功した。

3. ゲスト選択性・ゲスト包接能の制御³

大環状ボロン酸エステルの析出過程の溶媒を代えることで、二種のゲスト分子の包接選択性を完全に逆転させることに成功した。また、溶液中でのゲスト解離を塩基の添加で大幅に加速することに成功した(図2)。

4. アルコールの絶対立体配置決定法の開発⁴

アクリジン部位を有するベンゾジアザボリン誘導体を新たに設計・合成し、これを用いることにより、光学活性な第2級アルコールの絶対立体配置を円偏光二色性(CD)により決定できることを明らかにした(図3)。

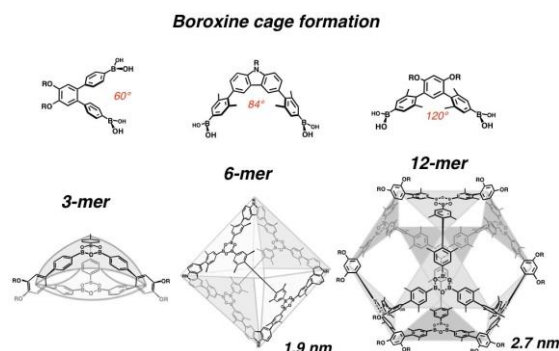


図1. ボロキシケージの構築¹

特記事項

2016年科学技術分野 文部科学大臣表彰

Solvent-dependent selective guest inclusion

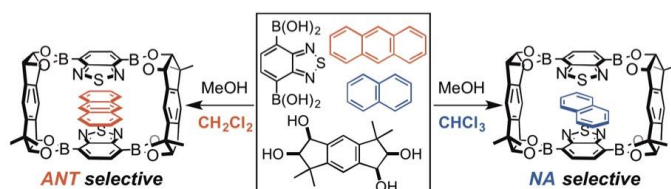


図2. 溶液中でのゲスト解離³

A CD Probe for Determination of Absolute Configuration of Mono-alcohols

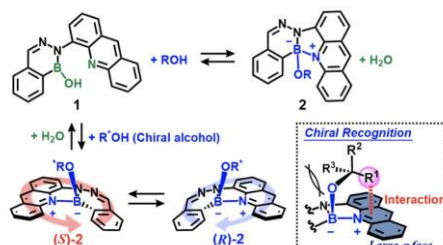


図3. アルコールの絶対立体配置⁴

¹ J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 7015–7018; Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57, 3113–3117. ² Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57, 2130–2133; Chem. Sci. 2019, 10, 7627–7632; Angew. Chem. Int. Ed., 2020, 59, 7403–7408. ³ Chem. Sci., 2016, 7, 5765–5769; Chem. Commun., 2020, 56, 5613–5616. ⁴ Chem. Eur. J. 2019, 25, 3790–3794.

キラルナノ分子ロッドによる機能の階層的な不斉集積と組織化

杉野目道紀(京都大学大学院工学研究科・教授)

研究期間 2009年10月～2015年3月

展開している事業:

科研費(基盤研究(S)、新学術領域研究(研究領域提案型))、CREST等 他2件

CRESTの成果:

らせん高分子を主鎖とするキラルナノロッドに様々な官能基をオルソゴナルに集積することにより、溶媒や温度によってらせんキラリティの自在スイッチングが可能なキラル触媒や円偏光発生材料を開発した。このキラル反転が可能なキラルナノロッド触媒系は、不斉反応において高い選択性で両エナンチオマーを生成させることが可能であり、触媒機能に新しい概念を加えた。



発展:

1. キラルナノロッドのらせん反転機構の解明¹

京都大学原子炉研究所、東京大学、およびフランスラウエ・ランジュバン研究所との国際共同研究に基づく小角中性子散乱(SANS)測定により、キラルナノロッドのらせん反転における有機溶媒の関わりを明らかにした(図1)。

2. キラリティを増幅するキラルナノロッド触媒の開発²

キラルナノロッドにおける Majority-rule 効果を利用し、低い光学純度のキラル化合物を不斉源として用いた場合でも、高い光学純度のキラル生成物が高収率で得られる、「触媒的不斉増幅反応」を実現した。

3. 弱い非結合性キラル相互作用を増幅して利用するキラルナノロッド触媒の開発³

キラルナノロッドのエネルギー集積効果を利用し、通常は溶質に対して極めて弱い分子相互作用しか持たないリモネン等のキラル溶媒に溶解するだけで高選択的不斉反応を実現するキラルナノロッド触媒を開発した(図2)。

特記事項

中性子散乱の最先端の手法を用いた高分子構造決定について、京都大学原子炉研究所(京都大学複合原子力科学研究所に名称変更)、東京大学、およびフランスラウエ・ランジュバン研究所との国際共同研究を推進した。

2016年 The Humboldt Research Award 受賞

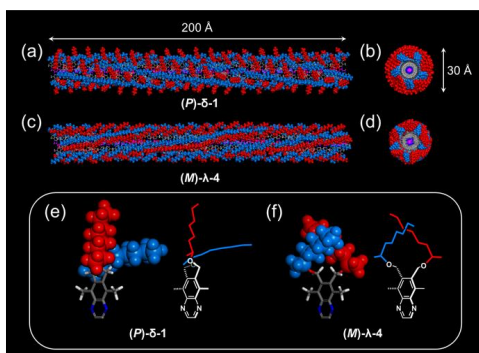


図1. キラル側鎖を有するキラルナノロッドの構造: (a,c,e) THF中での右巻き構造; (b,d,f) 1,1,2-トリクロロエタン中での左巻き構造

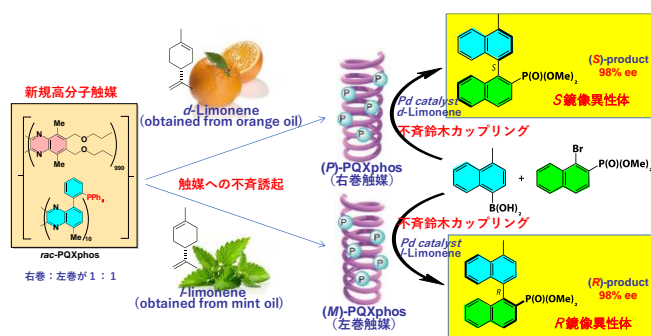


図2. 天然キラル溶媒リモネンを不斉源とする不斉触媒反応

¹ J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 2722–2726. ² Angew. Chem., Int. Ed. 2015, 54, 9333–9337. ³ ACS Central Science 2019, 5, 1235–1240.

多核金属クラスター分子の構造制御によるナノ触媒の創製

真島和志(大阪大学大学院基礎工学研究科・教授)

研究期間 2009年10月～2015年3月

展開している事業:

科研費(基盤研究(A))、科研費(新学術領域研究(研究領域提案型))等 他8件

CRESTの成果:

1. Zn クラスター、Co クラスター等による触媒的エステル交換反応の開発
2. Zn クラスターを用いる二酸化炭素固定化反応の開発
3. 還元作用を示す有機ケイ素還元剤の開発



発展:

1. 卑金属複核錯体による安定な第三級アミドのエステル化反応の開発¹

第一遷移金属のアルコキシ架橋4核キューバン型錯体にフェナントロリン誘導体を配位子として添加することで、安定な3級アミドをエステルに変換する手法を発見した。さらに、Mn 錯体に K 塩を添加することで、Mn-K 異種二核錯体が生成し、より活性の高い触媒として機能することを見出した(図1)。

2. メタラクラウンエーテルに支持された希土類錯体を触媒とする二酸化炭素とエポキシドの交互共重合反応²

3つの Zn と1つの希土類金属を含む錯体をテンプレート法にて合成し、様々な希土類金属について CO₂ とエポキシドの交互共重合反応の活性化を確認したところ、Ce を有する錯体が最も高い活性を示した。さらに、錯体のアセテートアニオンと外部のカルボキシレートアニオンが素早く交換する現象を利用し、連鎖移動反応を達成した。

3. Ce クラスター光触媒の開発³

複数個の Ce を含むオキソ-ヒドロキソ架橋 Ce クラスターが青色 LED 光照射下で光触媒として作用し、カルボン酸の脱炭酸-酸化反応に高い触媒活性を示すことを見出した(図2)。また、オルト位にアルキル基を有する安息香酸誘導体を基質とすると、分子内水素移動転移を経るラクトン形成が進行することを明らかにした。

4. 還元作用を示す有機ケイ素化合物の開発⁴

還元剤由来の金属塩を副生することの無い、従来にない分子性の還元剤を開発し、多様な金属に応用可能であることを見出した(図3)。金属錯体の還元反応によりナノ粒子の合成ができることに加え、固体表面上の化学種を還元し、固体触媒の低温活性化にも有効であることを明らかにした。特に、W や Mo をシリカ表面に担持した触媒の還元では、低温での触媒活性化が進行し、温和な条件下でのメタセシス反応を達成した。

特記事項

2018年4月日本化学会賞受賞、2018年文部科学大臣表彰 科学技術賞(研究部門)受賞

2019年に Humboldt 賞 受賞

カルボン酸誘導体の変換反応は、触媒となる Zn クラスターが富士フィルム和光純薬等から市販されるとともに、合成プロセスを刷新する画期的手法として化学系企業3社との共同研究が進んでいる。

自動車メーカーとクラスター錯体の触媒応用に関する共同研究を実施

有機ケイ素還元剤については、スイス、アメリカの研究者と、カルボン酸誘導体、理論計算については、スウェーデンの研究者と、メタラクラウンエーテル錯体に関してはドイツの研究者と共同研究を進めている。

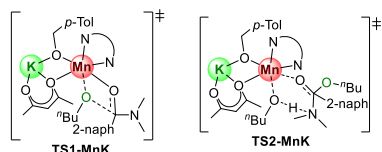
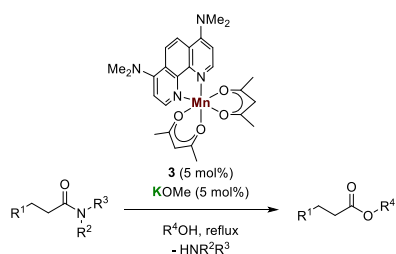


図1. 卑金属複核錯体による安定な第三級アミドのエステル化反応の開発¹

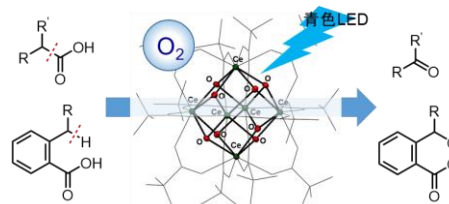


図2. Ce クラスター光触媒の開発³

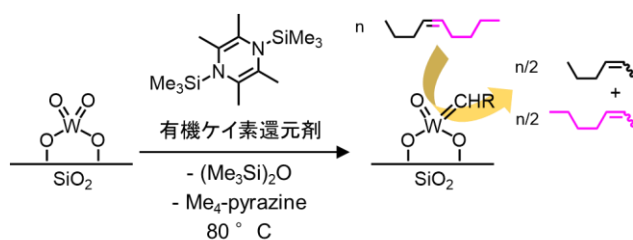


図3. 還元作用を示す有機ケイ素化合物の開発⁴

¹ Chem. Sci. 2019, 10, 2860–2868. ² Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 2492–2496. ³ J. Am. Chem. Soc. 2020, 142 (12), 5668–5675. ⁴ Acc. Chem. Res. 2019, 52 (3), 769–779.

ナノシートから構築する高機能ナノ構造体

松本泰道(熊本大学理事・副学長)

研究期間 2009 年 10 月～2015 年 3 月

展開している事業:

なし

CREST の成果:

二次元材料であるナノシートの合成と機能性の評価を行い、酸化チタンナノシート層状体の特殊発光、酸化亜鉛ナノシートの強磁性、酸化セリウムナノシートの特殊発光、酸化グラフェンナノシートの光還元、それらのプロトン、電子プロトン混合伝導、それらの膜厚依存性の発見と機構解明に成功した。



発展:

1. GO(酸化グラフェン)キャパシタの高性能化¹

硫酸をインターカレートした GO をセパレーターおよび電解質として用い、両極が還元 GO からなるキャパシタによって、GO を用いたキャパシタの中では、最高値である 14.5mFcm^{-2} の電気容量を得た(図 1)。硫酸をインターカレートした GO の高いイオン濃度と高いイオン伝導度と偽キャパシターサイトを提供する CH 欠陥の多いことが起因していると考えている。

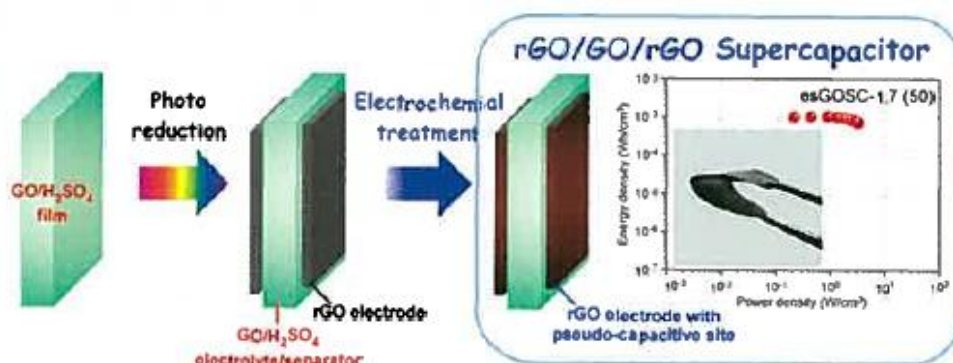


図 1. GO から構成されるスーパーキャパシタ¹

2. 二次元 GO シートを用いた水素の電気化学的検知²

高いプロトン伝導度を持つ GO ナノシートセンサー(図 2)が、室温下空気中の ppm 濃度の水素に対応した起電力を示すことを見出した。このことは、GO が水素漏出のオンラインモニターに使える可能性を示している。

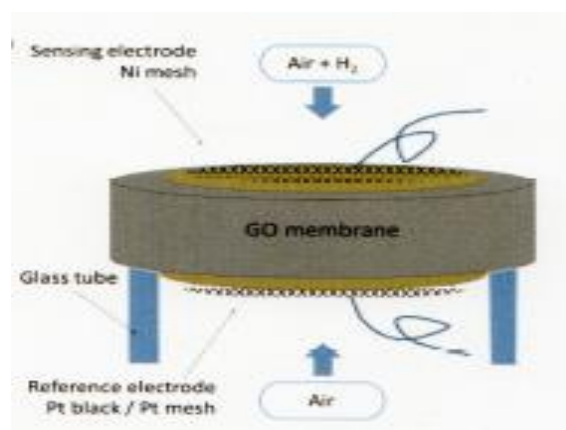


図 2. GO ナノシート水素センサー²

特記事項

2015 年に熊本大学理事・副学長に就任した。

¹ ACS Applied Materials and Interfaces, 2017, 9, 26151–26160. ²ECS Transactions, 2016, 75, 39–45.

3.3 2010 年度採択研究課題

- ・研究課題 高速フォトクロミック分子の高性能化と新機能創成 (阿部 二郎)
- ・研究課題 ナノラジカル界面からの電子機能発現 (阿波賀 邦夫)
- ・研究課題 磁気化学を基盤とした新機能ナノ構造物質のボトムアップ創成 (大越 慎一)
- ・研究課題 ソフト π マテリアルの創製と機能発現 (山口 茂弘)
- ・研究課題 超分子化学的アプローチによる環状 π 共役分子の創製とその機能 (山子 茂)

高速フォトクロミック分子の高性能化と新機能創成

阿部二郎(青山学院大学理工学部化学・生命科学科・教授)

研究期間 2010年10月～2016年3月

展開している事業:

科研費(新学術領域研究(研究領域提案型))、

科研費(基盤研究(S))

CREST の成果:

高速フォトクロミック分子の高性能化を目指し、ビスイミダゾール分子群を対象として、合成手法までも含めた性能・機能の向上に取り組み、高速調光材料、セキュリティ材料、実時間ホログラム材料などに応用できることを実証した。



発展:

1. ナフトピラン誘導体の長寿命着色体の抑制に成功¹

ナフトピラン誘導体は調光レンズ材料として実用化されているフォトクロミック分子として知られているが、光照射後に残る残色の問題等があった。本研究では、これらの問題を飛躍的に改善するナフトピラン誘導体の一過性の着色物の消色速度をコントロールする等の方法論を確立した。

2. 高速フォトクロミズムを使った三次元物体のリアルタイムホログラム²

高速フォトクロミック化合物を用いた三次元物体の実時間ホログラムに成功した(図1)。

3. 照射光強度に応じて色調が変わるフォトクロミック分子の開発³

一分子内に正フォトクロミズムを示すユニットと逆フォトクロミズムを示すユニットを組み込んだバイフォトクロミック分子を開発し、光強度の異なる可視光を照射することで、着色状態の色調を変えることに成功した。

4. 近赤外光に応答するフォトクロミック分子の開発に成功⁴

近赤外光に応答する逆フォトクロミズムを示すビアリアル架橋型イミダゾール二量体、および三重項-三重項消滅機構を利用した近赤外光アップコンバージョン(TTA-UC)フォトクロミズムを実現した(図2)。

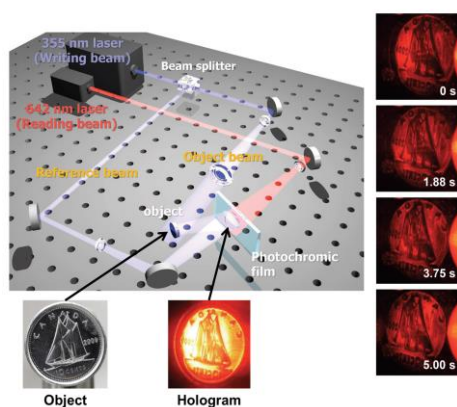


図1. 三次元物体の実時間ホログラム

特記事項

ナフトピラン誘導体の特許を関東化学株式会社を実施許諾し、試薬販売が行われている。



図2. 近赤外光アップコンバージョン(TTA-UC)フォトクロミズム

¹ J. Am. Chem. Soc., 2017, 139(38), 13429-13441. ² Adv. Optical Mater., 2016, 4(9), 1354-1357. ³ J. Am. Chem. Soc., 2018, 140(3), 1091-1097. ⁴ J. Am. Chem. Soc., 2020, 142(17), 7995-8005.

ナノラジカル界面からの電子機能発現

阿波賀 邦夫(名古屋大学大学院理学研究科・教授)

研究期間 2010年10月～2016年3月

展開している事業:

JSPS(研究拠点形成事業)、科研費(基盤研究(S))等 他3件

CREST の成果:

1. 金属有機構造体(MOF)を正極活物質とする Li-MOF 2次電池を創出した。
2. 有機光電セルが示す巨大過渡光電流のメカニズムを解明し、光分極電流を効率的に誘起する光電セルを考案した。



発展:

1. 光誘起純粋分極電流の発展と応用¹

[電極 | 絶縁体 | 有機半導体 | 絶縁体 | 電極]といった、完全に光活性層(有機半導体)が遮蔽された光電セル構造から、変調光を分極電流に変換できること見出した(図1)。

2. 多孔性ヘテロ元素炭素材料の合成とキャパシタへの応用²

多孔性 COF (covalent organic framework)に炭酸塩を含浸させ、それを煅焼することによってヘテロ元素ドープ炭素を得た。キャパシタ電極として優れた特性が得られた(図2)。

3. 有機ラジカルがつくるハイパーカゴメ格子のスピ液体状態³

有機ラジカル結晶において、3次元のスピンプラストレーションが期待されるハイパーカゴメ格子を見出した。極低温物性測定によってスピ液体状態の存在を発見した(図3)。

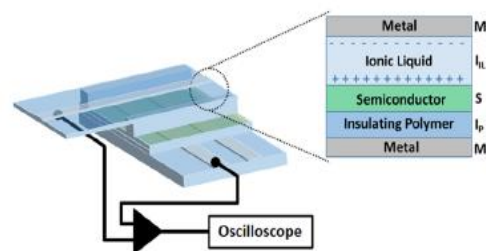


図1. 光誘起純粋分極電流の測定¹

特記事項

日清紡株式会社と「ソフトマテリアルを利用した高効率光電変換」で共同研究
富士シリシア株式会社と「正極活物質、正極、及び二次電池」特許申請

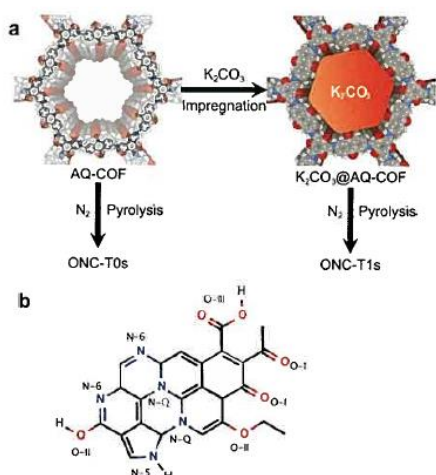


図2. 多孔性光ヘテロ元素炭素材料の合成²

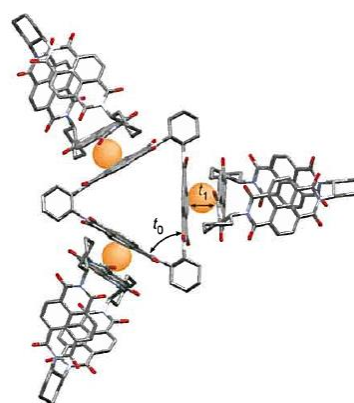


図3. ハイパーカゴメ格子³

¹ Scientific Reports, 2018, 8, 15415. ² J. Mater. Chem., 2019, 7, 26645–27188. ³ Phys. Rev. Lett., 2017, 119(5), 057201.

3.3.3 研究課題 磁気化学を基盤とした新機能ナノ構造物質のボトムアップ創成 (大越 慎一)

磁気化学を基盤とした新機能ナノ構造物質のボトムアップ創成

大越慎一(東京大学 大学院理学系研究科・教授)

研究期間 2010年10月～2016年3月

展開している事業:

科研費(特別推進研究)、JST(A-step)等、

他1件

CREST の成果:

1. 世界最小シングルナノサイズのハードフェライト磁石を開発した。
2. 光を照射することで、鉄イオンのスピン状態が変化する光誘起スピントロニクスに基づき光強磁性、高保磁力ならびに高い相転移温度をもつシアノ金属錯体を創製した。



発展:

1. ϵ -Fe₂O₃ の発展

逆ミセルゾルゲル法を用いることにより、 ϵ -Fe₂O₃ からなる単磁区構造を持つ単結晶のサブミクロンサイズのフェライト棒磁石を開発した。外部磁場、電流に対しても安定なことから、磁気力顕微鏡プローブ(日立ハイテックと共同研究)での応用が進められている。また、高周波ミリ波吸収材としてIoTに貢献する新素材としても注目を受け、国立ロンドン科学博物館にて特別展示された。さらに、 ϵ -Fe₂O₃ 磁性粒子は、S/N比が良いという特徴から、磁気テープ材料として注目を集め、テープ業界のロードマップに次世代テープ材料として記載されている。

2. THz光吸収能を持つ金属錯体²

マンガン-鉄シアノ骨格錯体のナノ空孔にCs⁺を閉じ込めると、このCs⁺は骨格のフォノンモードから著しく外れた低い周波数(1.4THz)に吸収を持つことを見出した。この現象を利用し、THz光を用いたCs⁺検出法を提案している。

3. 固体物質の相転移を計算科学により理論的に予測³

対象とする物質の電子状態および格子振動(フォノン)の第一原理計算により、熱力学的エネルギーなどを計算し、その結果を基に相転移が起こるか否かを判別する手法を開発した。この手法により、相転移温度(T_p)のみならず相転移に伴う温度ヒステリシス(ΔT)の発現も予測可能であることを明らかにした。開発した相転移の理論予測手法をAIに適用することで、新しい相転移材料を発掘できることが示唆され、相転移材料の開発研究に大きく貢献することが期待される。

特記事項

2016年フランス CNRS 国際共同研究所 IM-LED 開設

2017年「向井賞」受賞⁴、2019年日本化学会賞受賞、2019年「フンボルト賞」受賞⁵

ϵ -Fe₂O₃ を DOWA/岩谷産業とともに製品化、販売を開始。

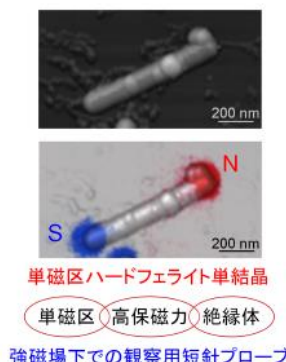


図1 フェライト棒磁石¹

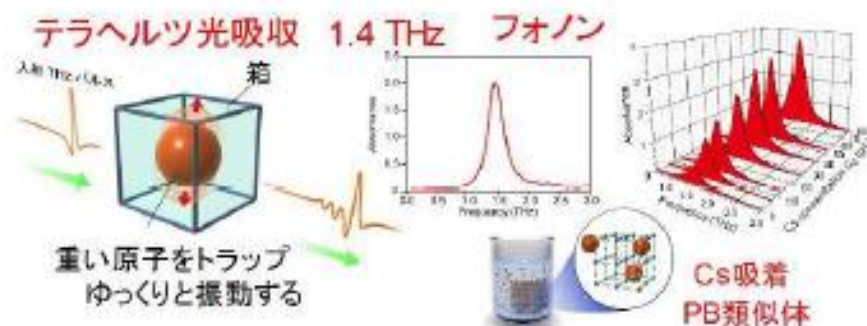


図2 THz光を用いたCs⁺検出法²

¹ Scientific Reports, 2016, 6, 27212. ² Scientific Reports, 2017, 7, 8088. ³ Scientific Reports, 2018, 8, 63.

⁴ <https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/info/5374/> ⁵ <https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/info/6654/>

3.3.4 研究課題 ソフトπマテリアルの創製と機能発現 (山口 茂弘)

ソフトπマテリアルの創製と機能発現

山口茂弘(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)

研究期間 2010年10月～2016年3月

展開している事業:

科研費(基盤研究(S))、ACCEL 等
他9件

CREST の成果:

次世代の有機エレクトロニクス技術の発展の礎となりうる優れたπ共役骨格の創出とその凝集構造の制御により、特異な物性や機能の実現に取り組んだ。特に、典型元素の導入による電子構造の修飾により、2次元ホウ素ドープグラフェン等いくつかの秀逸なπ電子系材料を創出した。

発展:

1. ミトコンドリアの内膜構造を見る蛍光プローブの開発¹

ジフェニルアミノ基を導入した褪色に極めて強いミトコンドリア蛍光標識剤「MitoPB Yellow」を開発し、ミトコンドリアの内膜構造を超解像 STED 顕微鏡によって、生きたまま鮮明に可視化することに成功した(図1)。

2. 長時間蛍光イメージングを可能にする近赤外蛍光標識剤の開発²

蛍光イメージング技術において近赤外領域で長時間にわたって、安定して光り続けることができる蛍光標識剤の開発に成功した(図2)。

3. 近赤外蛍光色素の開発³

励起状態における分子内プロトン移動により、大きなストークスシフトを伴って、近赤外領域で発光する蛍光色素の開発に成功した。二光子励起を使うことにより、近赤外光で励起し、近赤外での蛍光を得ることができる。

4. 脂肪滴染色剤の開発に成功⁴

脂肪滴を選択的に染色し、高コントラストで可視化できる蛍光プローブの開発に成功した。

特記事項

成果2で開発した蛍光プローブは PREX710 としてフナコシで2020年から市販が開始された。成果3に関して、有機ELへの応用の可能性を企業1社と検討した。成果4で開発した蛍光色素は Lipidye として、広く生命科学分野で使用されている。

2016年日本化学会学術賞、

2019年 Humboldt Research Award 受賞

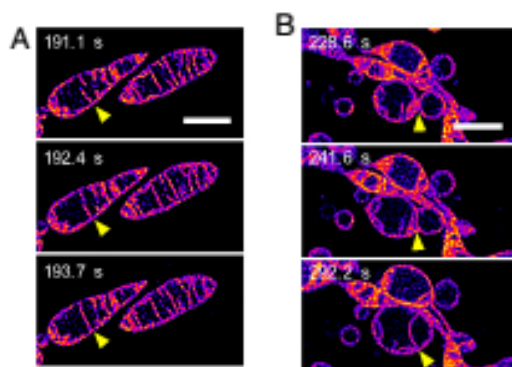


図1. MitoPB Yellow で染色した生きたミトコンドリアの STED 観察結果¹

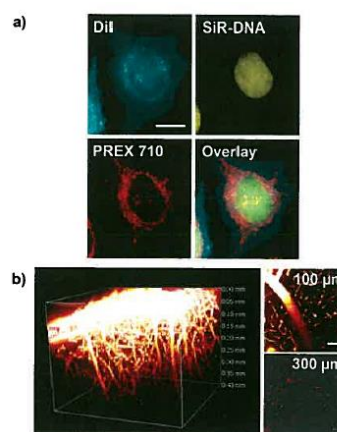


図2. a)細胞膜等の生きたヒラー細胞の異なる染色剤による染色像 b)本研究染色剤で染色した3Dマウス脳細胞²

¹ Proc. Natl. Acad. Sci. USA., 2019, 116, 15817–15822. ² Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57, 10137–10141.

³ Chem. Sci., 2018, 9, 2666–2673. ⁴ Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 4539–4543.

3.3.5 研究課題 超分子化学的アプローチによる環状π共役分子の創製とその機能 (山子 茂)

超分子化学的アプローチによる環状π共役分子の創製とその機能

山子茂(京都大学化学研究所・教授)

研究期間 2010年10月～2016年3月

展開している事業:

JST(NexTEP)、科研費基盤研究(S)等
他2件

CREST の成果:

アームチェアカーボンナノチューブの最小構成単位であるシクロパラフェニレン(CPP)を中心として、新しい環状π共役分子を創出する合成法を開発すると共に、その基礎物性である酸化還元挙動、光物性、ホスト-ゲスト作用の解明により、これらの分子の有機ナノエレクトロニクス材料等への利用の可能性を明らかにした。

発展:

1. シクロパラフェニレンやその誘導体の大量合成法の開発¹

CPPの新しい合成法を開発し、10、8個のベンゼン環からなる[10]、[8]CPPやそれら誘導体のグラムスケール合成に成功すると共に、産学共同研究により試薬としての製品化に成功した。さらに、その方法を応用することで、世界最大の[21]CPPを含めた環サイズの大きなCPPや、ヘテロ元素を含む誘導体の短工程での合成に成功した(図1)。

2. CPP誘導体の有機デバイス素子の作製¹

大量合成が可能になったアルコキシ基を持つ[10]CPP誘導体の有機溶媒への高い溶解性を利用し、ウェットプロセスによる非晶薄膜のヘテロ接合形太陽電池のn型活性層作製に成功した。さらに、導電性の測定に初めて成功した。

3. CPPの反応性の解明と新しい環状π共役分子の合成法の開発²

入手容易となったCPPの歪んだπ結合やσ結合の反応性の解明を行った。さらに、その反応性を利用することで、様々な単置換、多置換CPP誘導体の合成や新しい環状π共役分子の合成に成功した(図2)。

4. CPPジカチオンの光物性解明³

CPPジカチオンの光励起状態の解明のために、発光測定、ピコ秒領域の過渡吸収測定を行った。環サイズの小さなジカチオンほど励起状態の寿命が長く、それが励起状態における構造緩和が大きいことに起因することを明らかにした。

特記事項

2017年に共同開発をおこなってきた東京化成工業がシクロパラフェニレンを試薬として販売開始。

2018年第43回 井上春成賞、2018年高分子学会賞受賞

Scheme 2. Synthesis of [10]CPP and Tetraalkoxy[10]CPP Derivatives

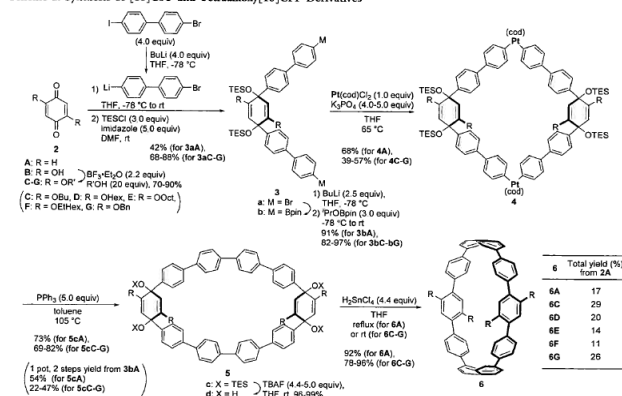


図1. [10]CPPの合成¹

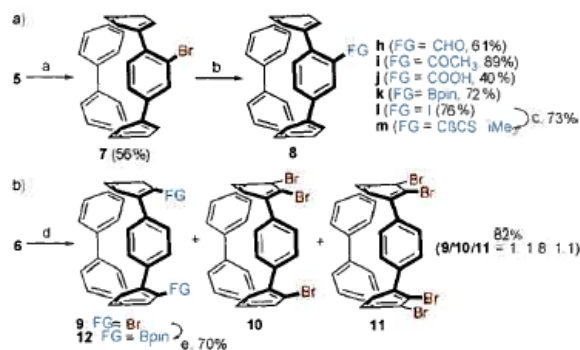


図2. CPP誘導体の合成²

¹ J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 18480–18483. ² Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 10428–10432. ³ J. Phys. Chem. A 2018, 122, 5162–5167.