

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名：自己組織化に基づくナノインターフェースの統合構築技術

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点):

研究代表者

君塚 信夫(九州大学大学院工学研究院 教授)

主たる共同研究者

金子 賢治(九州大学大学院工学研究院 教授)(平成 19 年 10 月～)

松田 健児((京都大学大学院工学研究科 教授)(平成 19 年 10 月～平成 21 年 3 月)

東口 顕士(京都大学大学院工学研究科 助教)(平成 21 年 4 月～平成 24 年 9 月)

廣瀬 崇至(京都大学大学院工学研究科 助教)(平成 24 年 10 月～)

吉澤 一成(九州大学先導物質化学研究所 教授)(平成 19 年 10 月～)

國武 雅司(熊本大学大学院自然科学研究科 教授)(平成 19 年 10 月～)

藤川 茂紀(九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 准教授)(平成 19 年 10 月～)

金 仁華(神奈川大学工学部 教授)(平成 19 年 10 月～)

黒岩 敬太(崇城大学工学部 助教)(平成 22 年 4 月～)

副島 哲朗(近畿大学理工学部 助教)(平成 22 年 4 月～)

3. 研究実施概要

本研究は、生体系にみられる分子の自己組織化のしくみを人工の分子システム構築に取り入れ、金属イオン、金属錯体、生命分子あるいは有機分子をナノ界面の構築素子(ライブラリ)とし、それらの溶液や表面における自己組織化プロセスによって、新しいナノ界面構造を構築すること、またナノ界面における分子間相互作用を制御して、ナノ界面に特有の電子構造や発光特性等を開拓すること、さらにナノ界面の構造的特徴を活かしたナノインターフェイス材料の創製を計ることを目的とした。

まず、有機金属錯体を構築素子として、種々の自己組織化プロセスと、それにより生じる新しい金属錯体ナノ材料を開発し、その固有の機能について検証した。以下に主要な結果を列記する。

- **Fe(II)**トリアゾール錯体が一次元につながった構造を持つナノワイヤーを、脂溶性の配位子などで有機溶媒に可溶性にすると、固体状態に比べて有機媒体中で高い温度において可逆的なフラグメント化を伴う急峻なスピントロニクスオーバーを示すという、溶液分散系に独自のスピントロニクス特性を見出した。
- 両親媒性の **Tb(III)**錯体からなる二分子膜表面に、ヌクレオチドを結合させた場合、リン酸基が $ATP > ADP > AMP$ の順に発光が増大し、かつ分子組織系におけるアロステリックな分子情報の変換を実現した。
- ヌクレオチドとランタニド金属イオンとが水中で自己組織化(配位ネットワーク化)してナノ粒子を形成すること、ここに、ゲスト分子を共存させると、それをアダプティブに包接する現象を見出し、**MRI** ナノ粒子試薬や細胞・器官蛍光染色試薬としての応用の可能性を見出した。
- 強誘電性の発現を目的として、電荷分極(**CP**)相を示す金属-金属-ハロゲン(**MMX**)型一次元錯体の設計・開発を、理論計算を踏まえて行い、**CP**相を基底状態とする **Pt**系錯体を開発した。一方、脂溶性一次元金属錯体について、誘電配向現象を利用した巨視的配向制御も可能であることを見出した。
- その他、光機能性配位子を脂溶性 **MMX**型一次元錯体やランタニド錯体ナノ粒子に導入することによる、励起エネルギー移動やフォトクロミズム機能の付与、複核錯体の基板上での2次元組織化などで得られた錯体系ナノ構造体について、様々な機能探索、高次構造制御を行った。

次に、金属錯体以外を構成素子とするナノ界面構造体に関して以下の結果が得られた。

- 花弁型の単結晶ナノシートなど従来知られていない特異な金ナノ結晶が得られることを見出した。これは、金

(III)イオンの還元と酸素によるエッチング(酸化)の両者が同時におこる条件での金イオンの自己組織化の結果である。

- 有機溶媒-水界面において、非平衡条件下、濃度勾配を駆動力として有機アンモニウムイオンとAu(OH)₄イオンからナノワイヤー状の散逸構造が形成されるという、ナノレベルの散逸構造をはじめて見出した。
- Schiff ベース生成反応において、固液界面で選択的に反応を起こす条件を見出し、溶液相のビルディングブロック(π 結合性アミンとアルデヒド)を自発的に結合させ、二次元、三次元の π 結合性ナノ構造体を基板表面上に構築する技術を開発した。
- トップダウンプロセスで、金の二重円筒状ナノギャップ構造体をフィルム上に多数配列したアレイを製造する技術を開発し、高感度のプラズモンセンサーとして高性能を示すことを確認した。
- 直鎖状のポリエチレンイミンが、自己組織化で多彩なモルフォロジーを有する超分子ナノ結晶体を与えることを見出し、これを触媒的テンプレートとして、ナノファイバー、ナノチューブ、ナノリボンなどのシリカもしくはチタニアナノ構造体を任意の基板上に作成する技術を開発した。

4. 事後評価結果

4-1. 研究の達成状況及び得られた研究成果(論文・口頭発表等の外部発表、特許の取得状況等を含む)

1次元金属錯体を主たる素材とし、液-液、固-液界面での自己組織化を利用した多様なナノ構造体の生成法を開発するとともに、優れた誘電特性、光学特性およびセンシング機能を示す多くのナノ材料を創出した。金の花弁状の結晶が生成するナノ彫刻法や強誘電性機能発現の系は当初の構想にはなかったもので、意外性にも富んでいる。個々の成果の積み上げとしては圧倒的な迫力がある。このチームは、7つのグループと2つのサブグループという大所帯であったが、研究代表者がそれぞれ分野を異にする多くの研究者をまとめ、各プレーヤーがそれぞれの特徴をうまく発揮できるような共同研究を運営したことの賜物である。

かように質、量ともに多彩な成果を生み出しているが、欲を言えば構造や機能に関する個々の発見が材料科学の中でどう位置づけられるか、その意味は何かについても明確に示して欲しかった。たとえば、錯体系で優れた性能の材料が出来たとしても、他の材料でより性能の高いものが実用に供されているのであれば、その成果の意義は薄れてしまう場合がある。さらに、課題名に明記された「総合的あるいは統合的な技術構築」が出来上がったかについては、必ずしも明快ではない。今後、本研究課題に対応して、一群の技術を貫くフィロソフィーの構築が望まれる。これにも関連して、成果の提示にもさらなる工夫が望まれる。例えば全体のロードマップを示した上で、そのうちのいくつかに焦点を絞ってまとめれば、本研究課題のバックボーンが見えやすくなる。

原著論文は 173 報に及んでおり、極めてインパクトファクターの高い雑誌はないものの、国際的な研究誌へ発表された研究成果の量、バラエティーとも極めて豊富である。

特許の出願件数は海外1件を含めて 19 件あり、知的財産権を念頭にいれて研究が進められたものと評価される。

4-2. 研究成果の科学技術や社会へのインパクト、戦略目標への貢献

錯体および無機成分のナノ界面を中心として、個別のナノ材料の合成と機能の探索は、極めて多彩かつ深く行われており、国際的にも極めて高いレベルで達成された。今後、材料と機能のフロンティアがさらに広がり、この分野で更なる展開がなされることは疑いないが、これらの成果を統合する新しい研究分野と認定される概念の確立に至れば、これらの質的価値は更に高まるであろう。本研究のタイトルである“ナノインターフェイスの統合構築技術”は、まさに戦略目標に正面から向き合った挑戦であり、今後、独創性あふれる展開がなされることに期待を持ちたい。

社会的貢献については、ほとんどがシーズとして提示された段階であり、社会へのインパクトを計るには今少し時間がかかると思われる。すでに、電子材料等への応用を探索し始めており、今後の展開が大いに期待される。

若手研究者については、君塚グループの黒岩助教が崇城大学の准教授に、副島研究員が近畿大学の助教になってサブグループを運営するなど、本研究を通じてなされたプロモーションは適切であった。また共同

でチーム研究を進める中で、我が国の中心になる高分子科学研究者を多数育成したことは大いに評価される。

4-3. 総合的評価

多くの研究者からなるチームをまとめ、自らも多数の研究成果を出して、これまでの超分子化学の積み上げの上に、ナノ界面が持つ特徴を見事に組み合わせて、“界面超分子”とでも呼称すべき新境地を開拓したことを高く評価する。願わくば上にも述べたように、得られた各論を統合し、研究タイトルにある“統合構築技術”の本質を明確に表現して欲しいところである。

また、特筆事項として、この分野に時折見られる“作れば終り”ではない真摯な研究態度も評価する。材料科学の中の一分野としては、もっと広く他の分野の研究者、たとえば無機化学、物性物理分野の研究者などと活発な交流をすれば、予想外の研究進展が計れたかもしれないという感想を付け加えておきたい。