

戦略的創造研究推進事業
チーム型研究(CREST)
研究領域事後評価用資料

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」

研究総括：入江 正浩

2016年3月

目 次

1. 研究領域の概要	1
(1) 戦略目標	1
(2) 研究領域	4
(3) 研究総括	4
(4) 採択研究課題・研究費.....	5
2. 研究領域および研究総括の設定について（JST 記載）	7
(1) 研究領域	7
(2) 研究総括	7
3. 研究総括のねらい.....	8
4. 研究課題の選考について.....	8
5. 領域アドバイザーについて.....	9
6. 研究領域の運営について.....	10
7. 研究を実施した結果と所見.....	11
(1) 研究成果	11
(2) 研究成果に対する所見.....	21
8. 総合所見	23

1. 研究領域の概要

(1) 戦略目標

「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」

2008 年度の本戦略目標のもとに次の 3 つの研究領域が同時に発足している。

- ・ CREST 「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」
- ・ CREST 「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」
- ・ さきがけ 「ナノシステムと機能創発」

①本戦略目標の具体的な内容

本戦略目標は、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す。

これまで、様々なデバイスやシステムの高速度・集積化・小型化等は、トップダウンプロセス技術の発展に支えられてきた。それはシリコン CMOS の高集積化が、フォトリソグラフィ技術の微細化によりなされてきたことに顕著に表れている。フォトリソグラフィ等の加工精度は 2007 年時点で 45nm レベルに達しているが、上記の革新的な機能をもつナノシステムの創製には、数 nm レベルまで加工精度を高めることが必要である。

また、自己組織化に代表されるボトムアッププロセスでは、1 nm をきる分子サイズレベルでの形成精度も実現可能であるが、現状では分子等を配列させるだけの技術レベルに止まっている。自己組織化の技術を、分子配置、分子構造等を時間的・空間的にダイナミックに制御して自在にナノ構造体を構築することのできるレベルまで高めるとともに、それらナノ構造体を組み合わせることで自律的に機能を創発する自己機能化のレベルまで発展させていくことが必要である。

本戦略では、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、上記次世代ナノシステムの創製をはかることを目的とする。

②政策上の位置付け

本戦略目標は、社会・産業からの要請が強く、ナノレベルの領域における革新的材料開発を伴わなければ解決困難な課題と、国際競争の優位を確保する課題の解決を目指すもので、以下の戦略重点科学技術に関係する。

- (i) 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
- (ii) 国民の健康と生活の安全・安心を支える革新的ナノテクノロジー・材料技術の創成

③当該研究分野における研究振興方策の中での本研究事業の位置づけ、他の関連施策との切り分け、政策効果の違い

本戦略目標と同様に、ナノプロセスに関連するものとして、過去に次の3つの戦略目標があるが、いずれもがプロセスの基盤知の蓄積、基本原理・現象の理解、動作理論の解明などを目指しているものである。

- (i) 異種材料・異種物質状態間の高機能接合界面を実現する革新的ナノ界面技術の創出とその応用
- (ii) ナノデバイスやナノ材料の高効率製造及びナノスケール科学による製造技術の革新に関する基盤の構築
- (iii) 生命システムの動作原理の解明と活用のための基盤技術の創出

これに対して本戦略目標では、プロセスとしては未だ未成熟なボトムアッププロセスの開発、ならびにナノデバイスの構築に不可欠なトップダウンプロセスのより一層の高精細化によって、次世代ナノシステムを創製する研究を対象としており、前者3つとは根本的に異なる。

④この目標の下、将来実現しうる成果等のイメージ、他の戦略重点科学技術等に比して優先して実施しなければならない理由、緊急性、専門家や産業界のニーズ

本戦略目標の具体的な成果等を挙げれば、以下のような次世代ナノシステムの創製である。

- (i) タンパク質やDNA等の自己組織化を利用した新たな配線構造を有するシステム
- (ii) ウィルスをテンプレートとして作製した電極からなる高効率イオン電池
- (iii) トップダウンプロセスとバイオが融合した医療用ナノシステムの構築
- (iv) 自己機能化した有機系材料による人工筋肉
- (v) 光機能性分子が自己組織化してなるセルフクリーニングシステム

これらのシステムの創製には、トップダウンプロセスを「True Nano」領域にまで発展させることは当然として、生体物質を模倣し、ミクロな素過程に立ち戻って電荷分離・伝導機構を明らかにし、それらの知見に基づいて、プログラムされたナノ構造体が自ら機能を創発すべく構造化することを可能とする革新的なボトムアッププロセスを開発することが必要である。

このボトムアッププロセスの確立とトップダウンプロセスとの統合は、製造技術分野における日本の優位性をさらに高めるものであり、今まさに喫緊に取り組むべき領域であると言える。

⑤本研究事業実施期間中に達成を目指す研究対象の科学的裏付け

我が国は、トップダウンプロセスの代表例のフォトリソグラフィエッチング技術で世界の最先端を走っている。線源にEUV(極端紫外線)を使うなどして短波長化させることで、加工分解能の向上が可能になるが、EUV線源については文部科学省のプロジェクトの1つとしての取り組みが始まっている。また、量子相関を有するもつれ合い光子の特異な振る

舞いを利用することでも、光の回折限界をはるかに超える加工分解能の実現が可能である。イオンビーム加工では、希ガスをを用いたイオン源の開発によって加工時の損傷を大幅に減少させることが期待される。また球面ならびに色収差補正技術の導入により、加工精度を数 nm レベルまで大幅に向上できると考えられる。この収差補正技術についても、我が国独自のシステムの開発が文部科学省のプロジェクトで進められている。

一方、ボトムアッププロセスの開拓についても日本は優れた要素技術をもっており、特に高分子工学・有機化学は世界の最先端を走っているとされる。本戦略目標に関連するものとして以下のものが挙げられる。

- (i) デンドリマー等に代表される高分子ナノ空間制御材料や自己構造化ナノチューブ等の研究
- (ii) ウィルスを使った金 - 酸化コバルトのハイブリッドワイヤーの室温合成、ならびにそれらの二次元制御によって薄く柔軟なリチウムイオン電池を作る研究
- (iii) 人工物と生体分子に代表される、異種材料間をハイブリッド接合する研究
- (iv) ナノサイズ粒子を表面張力等の利用により自己構造化させる研究
- (v) ブロックコポリマーのマイクロ相分離による、パターンドメディアの加工プロセスの研究

これらの研究に、さらに高度化させたトップダウンプロセスを用いることで、より複雑な構造や高い機能を有する次世代デバイスの創製に繋がることが期待できる。

⑥この目標の下での研究実施にあたり、特に研究開発目標を達成するための留意点

本戦略目標は、次世代ナノシステムの創製を目指す研究を対象とするものであり、この点を明確に意識した研究領域運営が求められる。また、一層の科学的探求を要する基盤技術に対する集中的な投資や関連するグループとの有意義な協力体制の構築なども必須である。本戦略目標では、ナノスケールにおける微細加工、原子分子の挙動の観測、精密な生体分子操作といったハード技術の向上やデータ処理・解析、シミュレーションといったソフト技術の発展のみならず、材料工学、分子工学、界面工学、蛋白工学、流体科学といった既存の科学領域の統合に基づく新規な科学領域の創成が必要となる。このため、大学や独法を中心とした研究体制を前提として、企業が参画した体制がより望ましい。

トップダウンからボトムアップまでのプロセス研究の知見を持つとともに、それらを駆使してナノシステムを構築するまでの、広く且つ深い研究領域全体を俯瞰できる研究総括の強力なイニシアチブのもと、互いのグループ間の連携を密にし、共通インフラも使いながら、グループ内での明確な役割分担、理論と実験の融合、人材の交流等の研究投資を有効に成果に繋げるための具体的な仕組みが必要となる。既存の研究拠点との連携をはかるなどの工夫が考えられるので、十分に留意すること。

(参考) 本研究事業実施期間中に達成を目指す政策的な目標

本戦略目標では、バイオとエレクトロニクスが融合したシステム、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等の次世代ナノシステムを創

製することを目標としているが、これにはフォトリソグラフィ、イオンビーム加工に代表されるトップダウンプロセスのさらなる高精細化をはかることと、ボトムアッププロセスを単なる自己組織化から自己機能化まで進化させることが不可欠となる。

トップダウンプロセスでは、フォトリソグラフィにおける露光光源の短波長化によって加工精度を数 10nm から 1nm レベルまで高めることが求められる。また、通常ガリウムイオンの照射により行われるイオンビーム加工は加工精度が 50nm 程度であるが、ガリウムイオンによる衝撃で加工面が変質し特性劣化が起こり、それを補うための後処理工程が必要になることが多い。加工精度を数 nm レベルまで向上させることに加えて、無損傷での加工が可能なプロセスの開発が必要である。

一方、ボトムアッププロセスについては、単なる自己組織化の研究にとどまることなく、ハイスループット・低コスト・省エネルギー生産を可能とする革新的なプロセス技術の開拓によって、最終的には機能の創発するナノシステムの構築に資することを目指す。このためには、多種多様な無機材料ナノ粒子や、 dendroliマーに代表される様々な構造をもつ有機分子等のナノ構造体を、時間的・空間的にダイナミックに制御する技術の確立が不可欠である。また、生体分子の示す自己構造化、自己複製、自己修復等の挙動から得られる定量的な情報の抽出や解析を行い、自己機能化するための設計指針を確立することも重要である。

現在の製造産業においては、トップダウンプロセスによる微細加工が中心であるが、より発展したトップダウンプロセスと実用化レベルまで進化したボトムアッププロセスとを統合することは、国内のナノテク産業が国際的に成功をおさめるのに必須要素であると言っても過言ではない。

(2) 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 年度発足)

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図ることによる新規高機能ナノ構造体の創出をめざ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めざ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る。

(3) 研究総括

入江 正浩 (九州大学 名誉教授)

(4) 採択研究課題・研究費

採択年度	研究代表者	研究終了時の所属・役職	研究課題	研究費*1
2008年度	杉山 弘	京都大学大学院理学研究科・教授	生体分子情報－構造－機能統合ナノシステムの構築	438
	中嶋 直敏	九州大学大学院工学研究院・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	324
	浜地 格	京都大学大学院工学研究科・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	288
	原田 明	大阪大学大学院理学研究科・教授	自己組織化超分子ポリマーの動的機能化	358
	水野 哲孝*2	東京大学大学院工学系研究科・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	136
2009年度	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	ナノとマクロをつなぐ動的界面ナノテクノロジー	244
	石原 一彰	名古屋大学大学院工学研究科・教授	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	269
	岩澤 伸治	東京工業大学大学院理工学研究科・教授	ボロン酸エステルの動的自己組織化に基づく高次機能の開拓	241
	杉野目 道紀	京都大学大学院工学研究科・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	260
	真島 和志	大阪大学大学院基礎工学研究科・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	249
	松本 泰道	熊本大学大学院自然科学研究科・教授	ナノシートから構築する高機能ナノ構造体	286
2010年度	阿部 二郎	青山学院大学理工学部・教授	高速フォトクロミック分子の高性能化と新機能創成	282
	阿波 邦夫	名古屋大学大学院理学研究科・教授	ナノラジカル界面からの電子機能発現	267
	大越 慎一	東京大学大学院理学系研究科・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	326
	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	ソフトπマテリアルの創製と機能発現	253
	山子 茂	京都大学化学研究所・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	297
総研究費				4,518

*1 研究費：百万円 最終年度 2015 年度までの実績および見込額

*2 内閣府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 月末で CREST 研究終了

原計画に対する追加支援は次の通りである。

(単位千円)

	JST RA 支援	国際強化支援		先端計測 事業開発 機器活用	その他 追加支援	総括裁量 経費	終了後 支援
		共同研究	シンポジ ウム				
杉山 T	2,016				13,809		2,000
中嶋 T	7,984				25,250	20,000	5,000
浜地 T	12,280				63,392		
原田 T	4,800				2,541		5,000
水野 T	1,962						
有賀 T		1,715					
石原 T					5,000	15,000	5,000
岩澤 T						3,000	
杉野目 T							
真島 T		2,700					
松本 T				45,000			
阿部 T				29,800	5,000		
阿波賀 T		864				20,000	
大越 T			1,400		4,000	27,000	
山口 T					7,400		
山子 T			1,400				
合計	29,042	5,279	2,800	74,800	136,392	85,000	17,000

総合計 350,313

使途の大半は設備・機器・消耗品であった。「先端計測事業開発機器活用」は、JST 事業で開発された国産高性能最先端機器活用による CREST 研究の加速が目的である。「その他追加支援」は、年度ごとの JST 算の有効活用のために発生する予算に基づくもので、「総括裁量経費」に準じた予算として有効利用した。「JST RA 支援」は、CREST に専任で研究に従事する博士課程（後期）の学生に追加人件費を支援する制度である。2013 年および 2014 年度には当初の研究期間を終了した杉山チーム、中嶋チーム、原田チーム、石原チームの成果に対し、実用化へ向けた基礎研究として「終了後支援（CREST 研究期間 1 年延長支援）」を行った。

「国際強化支援」は、海外の大学との共同研究に対して、阿波賀チーム、真島チーム、有賀チームを、日本国内の国際シンポジウム開催に対して、山子チーム、大越チームを支援した。

2. 研究領域および研究総括の設定について（JST 記載）

(1) 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」

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目指す研究を対象としている。次世代ナノシステムの創製を強く意識しつつ、制御性と拡張性に課題を抱えるボトムアッププロセスに、生体模倣などの新たな手法を取り込むことにより、システムのキー要素となる自立した機能材料を創出する研究を、異分野の研究者が高度な協同作業で実施する CREST によって推進される。

1. (1)で記述したように、同一戦略目標のもと、CREST においては2つの異なるアプローチによりそれぞれの特質をいかした研究領域で構成されていると共に、これら研究領域が有機的な相乗効果を持って運営されることが期待される。あわせて、広範な分野の中から次世代ナノシステムへのトリガーとなるべき機能創発を目指す独創的研究を取り上げるさきがけが設定されている。これら3研究領域が総合的かつ相補的に対象分野を満たすように考慮されており、より複雑な構造や高い機能を有する次世代デバイス・システムの創製を目指す戦略目標の達成に向けて適切に設定されている。また、上記のとおり様々なアプローチ、分野からの革新的提案が期待できるべく考慮されており、いずれの研究領域においても、幅広い分野から多様な研究についての優れた研究提案が、多数見込まれる。

(2) 研究総括

入江正浩は、分子光化学、フォトクロミズム、光反応結晶、単一分子フォトニクス、光応答性高分子、非線形光学材料など有機化学、高分子化学を基礎とする広範な機能性材料の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。さらに、フランス LVMH 財団からダヴィンチ賞、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名声は世界に広がっている。これらのことから本研究領域について先見性・洞察力を有していると思われる。

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おり、本研究領域のマネジメントを行うに適した経験・能力を有していると思われる。これらを総合すると、関連研究者から信頼され、公平な評価を行いうると見られる。

3. 研究総括のねらい

次世代ナノシステムを効率よく自在に創りあげるには、トップダウンプロセスとボトムアッププロセスとの有機的な結合が欠かせない。本研究領域では、分子レベルにおける精緻なナノ構造、機能をマクロレベルの材料の構造、機能に繋げる方策を探り、ボトムアッププロセスでしか達成されない特異な構造、機能をそなえた自立した高機能ナノ構造体を創出することをめざしている。

分子、超分子レベルでは、分子機械、分子モーター、人工筋肉など精緻な構造の構築、特異な機能の発現も報告されているが、これらのナノ構造体を組織化、集積化し、マクロレベルの材料の構造、機能に繋げることには成功していない。分子材料は、その多様性を活かすことによりいかようにも姿を変えるポテンシャルを持っている。このポテンシャルを見据えて、分子レベルにおいて実現している精緻な構造、機能（化学、物理刺激応答性、触媒機能、導電性、磁性など）を実材料に繋げる道筋をつけ、自立した高機能ナノ構造体を創出することを本研究領域の目標としている。

4. 研究課題の選考について

選考にあたっては、国の戦略目標および研究総括のねらいなど、基本方針との整合を第一に考慮するとともに、提案内容がサイエンスあるいはテクノロジーとして良質で、広く世界の将来技術に寄与する高い志があるかどうかを重要な評価基準とした。また、40代から50代の中堅研究者を対象とし、これまでの実績（研究から実用までの線形モデルにおいてすでに最初のステップである着想レベル(0)から原理確認レベル(1)に至っているか、これまでの研究内容は良質か、発表論文の被引用回数など）も考慮した。なお、採択年度以前の3年間でJSTおよびJSPSの大型の競争的資金を受給している研究者については、その研究成果内容を特に精査した。

採択研究課題の分野分布は図1のとおりで、新材料からバイオまで幅広い分野の研究者を採択することができた。2008年度は本研究領域の基本方針との整合性、提案の独創性、提案に至る準備状況、実材料への道筋が見えるかなどの観点から審査し、最終的に5件の研究課題を選考した。分野別に見ると、超分子・高分子化学2研究課題、バイオ関連化学2研究課題、無機触媒化学1研究課題となった。2009年度は最終的に6件の研究課題を選考した。分野別に見ると、有機合成化学2研究課題、超分子化学1研究課題、有機触媒化学2研究課題、無機材料化学1研究課題となった。バイオ関連化学の応募が少なく、ナノ構造体を触媒あるいは材料へ応用する提案が採択された。2010年度は、有機合成化学、超分子・高分子化学、有機・無機材料化学、応用物理学、生化学など、純粋な有機合成から医療に関連するものまで幅広い応募があり、最終的に5件の研究課題を選考した。分野別に見ると、有機合成化学2研究課題、有機材料化学2研究課題、無機材料化学1研究課題となった。

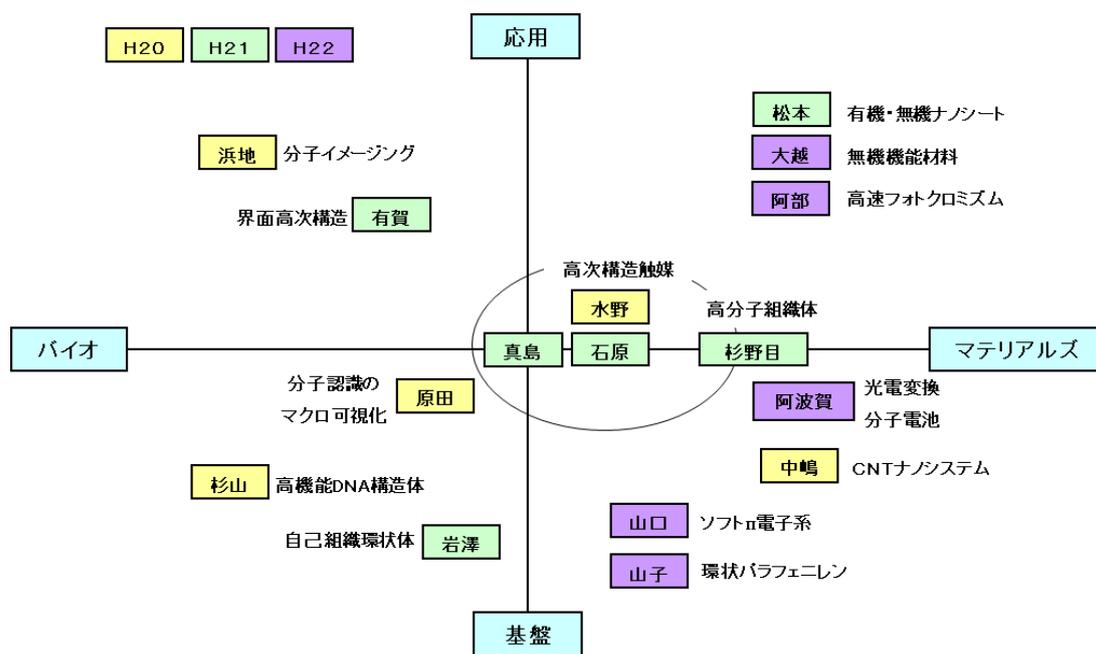


図1 採択研究課題の分野分布

5. 領域アドバイザーについて

本研究領域をカバーする基礎・応用の幅広い各分野においてトップレベルの研究者を、領域アドバイザーとして研究総括主導で選んだ。領域アドバイザーの分野分布は図2のとおりで、新材料からバイオ、基盤から応用の広い分野にわたっている。

氏名	現在の所属	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 ~ 2010. 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

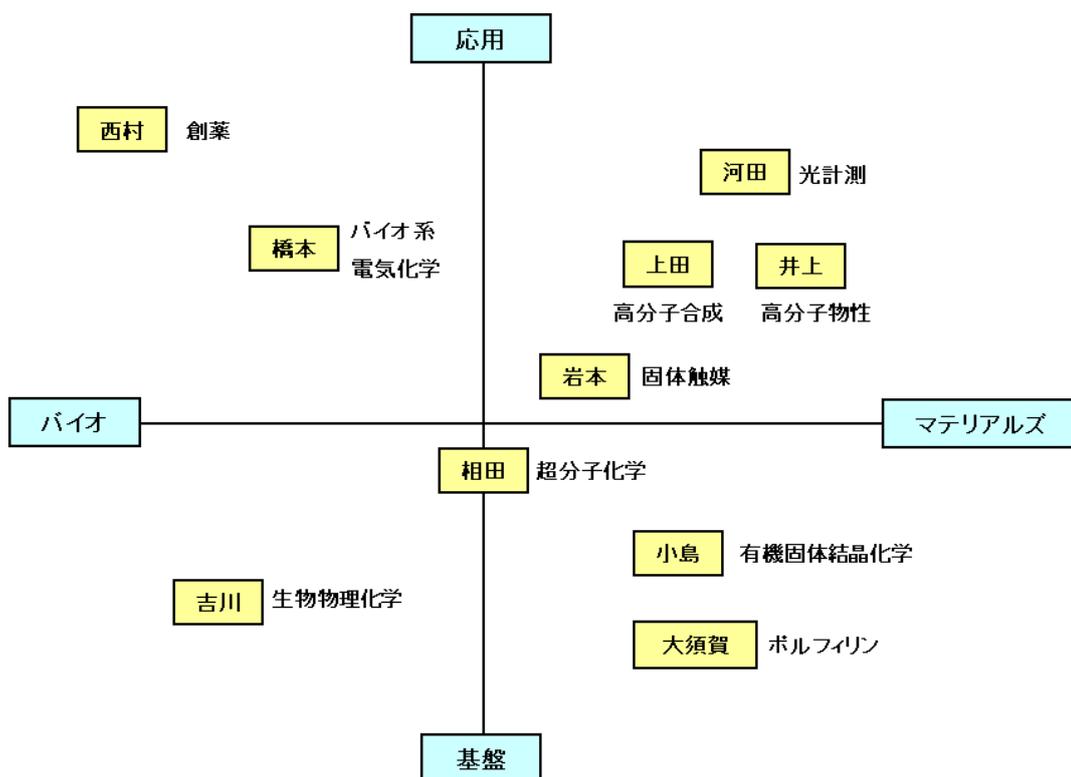


図2 アドバイザーの分野分布

6. 研究領域の運営について

研究代表者には、戦略目標に示された本研究領域の主題の「ボトムアップ」に資する研究で、「分子レベルにおいて実現している精緻な構造、機能（化学、物理刺激応答性、触媒機能、導電性、磁性など）をマクロな実材料に繋げる道筋をつけ、自立した高機能ナノ構造体を創出する」ことをめざすよう求めた。サイエンスあるいはテクノロジーとして質の高い研究成果を挙げることを第一の目標とし、研究過程において新たに見出された優れた成果は、当初計画にとらわれず、積極的に取り込み発展させることを推奨した。革新的材料・プロセスを生み出すという目標に向かって研究をすすめ、それぞれの研究者が科学の分野において広く将来技術に寄与する影響力をもった研究成果を挙げ、世界的に認知されるようになることを求めた。

実施に当たっては、この「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」研究領域に採択される研究者は、既にそれぞれの分野において高いレベルに位置し、しかるべき研究見識をもっているとの観点から、各研究代表者チームの共同研究者を含めた体制運営は、研究代表者の自主性に任せた。

評価は、毎年の研究実施報告書に対する研究総括フィードバック、公開シンポジウムでの質疑応答・討論、3年次の研究総括および領域アドバイザーによる中間評価で実施した。

毎年6月に、研究代表者全員が発表（講演あるいはポスター）する公開シンポジウムを

開催した（合計5回）。公開シンポジウムの目的は、本研究領域の成果を社会に情報公開するとともに、研究者が互いに他の研究者の進展状況を聞き、議論することにより触発しあう場を提供することにある。加えて、領域アドバイザーの意見を聞く良い機会となるように努めた。参加者は、大学からが主であるが、民間企業も化学系企業だけでなく電気、自動車、印刷など広い範囲に及び、NEDO、産業技術総合研究所等の公的研究機関からの参加もあった。直接的な応用を期待する企業関係者の意見も一部見られたが、将来の革新的材料・プロセスの基盤となるサイエンスあるいはテクノロジーが展開されているとの高い評価も得られ、大学・民間の研究者には非常に好評であった。

有力ジャーナルに発表された顕著な成果については、プレス発表や報道発表を奨励し、情報公開活動を積極的にすすめた。

また、2008年度の戦略目標「プロセスインテグレーションによる次世代ナノシステムの創製」のもとに発足した次の3つの研究領域の合同イベントを開催した。

- ・CREST「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」
- ・CREST「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」
- ・さきがけ「ナノシステムと機能創発」

2012年の合同会議（非公開）を端緒とし、2013年から2015年の秋にわたって合同公開シンポジウムを3回開催した。講演やポスター発表を通じて研究者がお互いの研究内容を知り、触発し合う「相互議論の場」として、また民間企業などの外部参加者へのアピールを目的として実施し、基礎、応用の両面で好評であった。

7. 研究を実施した結果と所見

(1) 研究成果

本研究領域全体で、国際論文数1217、特許出願件数146（うち国際出願特許数33）と多くの成果が得られた。論文は、Science、Nature 姉妹誌、J. Am. Chem. Soc.、Ang. Chem. Int. Ed. などインパクトファクターの高い雑誌に掲載され、被引用回数が100回を超える論文も23報を数えた。また、国内外の大学や民間企業との共同研究も活発に行われた。

各研究チームの主要成果は次のとおりである。

①2008 度採択研究課題

(i) 杉山チーム「生体分子情報－構造－機能統合システムの構築」

DNAは、配列を適切にプログラムすると、2次元および3次元ナノ構造体を形成するようになる。このDNAに特有な性質を利用して、ジグソーパズルを組み上げるように個々のユニットを集積させ、より大きな構造体を作り上げるDNAオリガミ法を考案し、自在に2次元および3次元ナノ構造体を構築する手法を確立した。用途に適した様々のナノ構造体を構築し、

それらを足場としてAFMを用い、酵素反応やDNA鎖構造変化の1分子解析、1本鎖DNA経路上でのDNAモーター運動の可視化、光操作による2本鎖DNAの形成と解離の1分子観測等を達成している。

AFMによる1分子解析では、DNAナノ構造体の開口部に結合した、長さの異なる2種類の2本鎖DNAにメチル転移酵素を作用させ、緩んだ状態の長いDNA鎖がよりメチル化されやすいことを明らかにした。また、これらのナノ構造体を足場として、グアニン四重鎖の可逆形成、DNAらせん左右変換（B-Z転移）、アゾベンゼンを用いた光応答による2本鎖DNAの結合と解離などの構造変化の1分子観測を行った。また、1本鎖DNA経路上をDNA分子モーターが酵素によって1方向に移動することを、直接に可視化することにも成功している。

研究成果は、Science、Nature Nanotechnology、Nature Chemistry、Nature Neuroscienceなどの雑誌に掲載され、被引用回数も多く、この分野において世界を先導する成果を挙げている。今後、DNAナノ構造体のシリカ等による転写・固定化により、触媒材料、光・電子機能材料など他分野への発展も期待される。

(ii) 中嶋チーム「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」

研究代表者が世界に先駆けて提案、展開してきたカーボンナノチューブ（CNT）の可溶化・機能化研究を進展させ、次世代CNTハイブリッド材料を創製することをめざし研究をすすめた。基盤研究としては、その場フォトルミネッセンス電気化学法を用いて、単層カーボンナノチューブ（SWNT）のカイラリティ毎の電子準位を精密に測定するとともに、アフィニティクロマトグラフィーの導入と熱力学的考察により、CNTと種々の分子との相互作用を定量的に評価する手法を開発した。応用研究としては、高耐久性の無加湿固体高分子形燃料電池の実現、CNTの近赤外パルスレーザー誘導加熱による単一細胞分離方法、がんの温熱療法などの成果を得ている。

具体的には、CNTにポリベンゾイミダゾールを被覆し白金を担持した電極を用いた独自の固体高分子形燃料電池を開発し、プロトン伝導体として、浸出しやすいリン酸に代えてポリビニルリン酸を用いることで、無加湿・高温状態で現行の電池の100倍以上の耐久性を達成している。また、細胞の光分離法として、培養基板表面にCNT複合ゲルを固定化し、近赤外パルスレーザーにより誘導加熱する手法を開発した。さらに、DNAで可溶化したCNTに、がんの標的タンパク質に特異的に結合する抗体を結合した複合体を近赤外線誘導加熱する「がんの温熱療法」を提案している。

このように、燃料電池、細胞の光分離などでは実用化に近い成果を得ている。重要な成果は、国内外で特許化され、企業との連携もすすめられており、今後の進展が期待される。

(iii) 浜地チーム「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」

細胞や生体組織内部に透過、浸透して特定タンパク質をラベル化し、¹⁹F NMR や蛍光による高感度イメージングを可能にする動的応答特性を有する自己組織化ナノ構造体を創製

し、赤血球中の炭酸脱水酵素の ^{19}F NMR イメージング、がん細胞表層の葉酸受容体の蛍光イメージングなどに成功している。

水中においては自発的に会合体を形成して、 ^{19}F NMR 信号あるいは蛍光を発しない（オフ状態）が、特定のタンパク質を認識すると、それに結合して ^{19}F NMR 信号あるいは蛍光を発する（オン状態）オフ/オン型プローブを独自に開発し、細胞内部あるいは細胞表層に存在する特定のタンパク質に関する情報をイメージングすることを可能にした。この手法により、赤血球細胞内の炭酸脱水酵素（CA）を標的として、細胞内でこの活性を MRI シグナルのオフ/オンスイッチングでイメージングすることが可能であることを実証した。さらに、蛍光プローブについては、がん細胞表層に過剰発現している葉酸受容体（がんマーカータンパク質の一種）や、低酸素下の組織での過剰発現が報告されている CA タンパク質の生細胞系での選択的な Turn-On 型イメージングに成功している。超分子ヒドロゲル材料の研究においては、水中でも安定なマイクロゲルドロップレットの作製に成功し、前立腺がん細胞が分泌する酵素（PSA）によって切断される蛍光プローブ分子を組み込み、PSA 切断によってがん細胞を蛍光検出するとともに細胞上の受容体を特定できる可能性を示した。

会合/脱会合性（オフ/オン型）機能をもつ超分子プローブを用いたタンパク質ラベル化法は、独創的な成果であり、Nature Chemistry、Nature Chemical Biology などの雑誌に掲載され、被引用回数も多い。この手法が新しいバイオセンシング技術として実用化されることを期待している。

(iv) 原田チーム「自己組織化超分子ポリマーの動的機能化」

分子レベルでのホスト-ゲスト相互作用を、マクロな目で見えるレベルでの物性制御につなげる課題に挑戦した。シクロデキストリンポリマーと、様々の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て、マクロレベルで選択的に相手を認識し、接着するポリマーゲルの作製に成功し、この成果を発展させ、自己修復材料、刺激応答性接着材料、刺激応答性伸縮材料など新規な機能材料を創製している。

CD を用いた選択的接着ゲル系においては、ホストゲルの CD の環サイズに適合した大きさのゲスト分子をもつゲルだけが、相手を選んで接着することを見出した。この分子レベルでの会合に基づく接着は、外部刺激による脱着も可能であり、幅広い応用展開が期待される。アゾベンゼンをゲストとして用いると、紫外光照射により α CD を含むホストゲルとゲストゲル脱着が起こり、可視光を照射することにより、再び接着することが認められた。さらに、ホストゲルに β CD を含むゲルを加えておくと、紫外光照射により、アゾベンゼンゲルが接着する相手を α CD から β CD ゲルにスイッチする現象を見出した。このような接着相手の選択は、分子レベルでの分子認識・会合挙動に基づいて解釈することが可能であり、この原理に基づき様々の組み合わせでの選択的接着を実現した。ゲストとしてアダマンタン分子を、ホストとして β CD を分子中にもつポリアクリルアミドヒドロゲルは、切断しても接触するだけで再接着する自己修復性を示した。

これらの成果は、国内外で特許出願されている。また、Nature Chemistry などの雑誌に掲載され高い評価を得ている。サイエンスとして新しい概念を提言するだけでなく、選択的接着、刺激応答性接着、自己修復など新しい機能材料としての展開の道筋をつけており、今後、実用化への進展が期待される。

(v) 水野チーム「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」

本研究では、高機能（触媒・吸着・水素吸蔵・電極・赤外線遮断）固体材料を原子・分子レベルで精密設計し、それらを特異的に自己組織化・集積化させることで空隙体積、細孔径などが精密制御された構造体を構築することをめざした。

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 結合をヒドロキシ化するなどこれまでにない特異な反応選択性を見出している。当初 5.5 年の研究期間で予定された本研究課題は、最先端研究開発支援プログラム (FIRST プログラム) の「高性能蓄電デバイス創製に向けた革新的基盤研究」(中心研究者：水野哲孝) の中でさらに成果を発展させることとなったため、研究開始から 2.5 年で終了することになった。

②2009 年度採択研究課題

(i) 有賀チーム「ナノとマクロをつなぐ動的界面ナノテクノロジー」

マクロな力学操作により気水界面に展開した機能分子の分子内・分子間相互作用を制御する、という新しい概念を提案し、分子認識の高度化、新機能の発現をめざした。このようなマクロな力学操作により分子の機能を制御する試みは、メカノクロミック材料の開発においても検討されており、今後発展が期待される研究分野である。

気水界面上に展開したアームドトリアザシクロノナン機能分子を、マクロな力学操作で変形させ最適な分子認識構造とすることで、構造差異の小さい核酸塩基チミンとウラシルを、最大 64 倍の比で分離することに成功している。マクロな力学操作と分子の動きとのカップリングをより明確に示す目的で、アルキル鎖とポリエーテル鎖とをもつビナフチルを合成し、気水界面において、2 面角が力学操作によりどのように変化するかを、CD により検出すると言った意欲的な試みもすすめた。さらに、ドナー（クマリン）部位とアクセプター（フルオレセイン）部位とを併せ持つ機能分子を気水界面に展開することにより、マクロ力学操作により蛍光発光色を変えうることも示した。この蛍光発光色の変化は、グルコースの分子認識にも応用できる。また、セシウムを高感度で検出するセシウム蛍光検知試薬（市販品セシウムグリーン）も開発している。

本グループからは、極めて多くの論文が発表されており、また、被引用回数も多い。加えて、国内特許も数多く出願されている。新しい視点に基づく意欲的な課題に果敢に取り組んだことは評価される。

(ii) 石原チーム「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」

生体酵素は活性中心近傍に動的かつ立体特異的なポケットを形成し、高度な触媒機能を発現している。酵素に匹敵する高度な機能を備えた真に実用的な人工触媒を小サイズ分子で開発することは、挑戦的な課題である。本研究では、動的機能を備えた自己会合型超分子触媒を創製し、生体酵素を凌駕する高次立体化学制御有機反応プロセスの実現をめざした。

Diels-Alder 反応生成物のエンド/エキソ選択性は、通常基質の構造に依存する。ボロン酸、サイズの異なる光学活性ビナフトール、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロンからなる三成分の自己組織化超分子不斉触媒を用い、キラル鍵穴のサイズを調節することにより、二重付加を抑制し、エンド/エキソ選択性を制御することに成功している。

超原子価ヨウ素一キラル第四級アンモニウム塩触媒と共酸化剤である過酸化水素あるいは *tert*-ブチルヒドロペルオキシドを組み合わせ、ケトフェノール類の酸化的分子内環化反応により、高収率、高エナンチオ選択的に、5 員環のジヒドロベンゾフラン誘導体、あるいは α -トコフェノール合成の鍵中間体である 6 員環 2-アシルクロマン誘導体の合成に成功している。さらに、本反応をアミノケトン類の酸化的炭素一窒素結合反応へ拡張し、含窒素ヘテロ環化合物を、高い化学および不斉収率で得られることを示した。金属を用いず、ヨウ素を用いた本触媒系は、室温で進み、副生成物が環境負荷の小さい水である点に特徴がある。

研究成果は、*Science* の 2 報を含め、有力誌に掲載され、被引用回数も多い。国内特許はもとより国際特許出願が 12 件あり、活発な知財活動がなされている。触媒量削減など実用化に向けた検討も開始され、多くの特許を背景として企業との共同研究も積極的にすすめている。超分子触媒を用いて画期的な成果が得られており、有機合成化学分野において世界を先導する成果を挙げたと言える。

(iii) 岩澤チーム「ホウ酸エステルなどの動的自己組織化に基づく高次機能の開拓」

ボロン酸エステル形成に基づく動的自己組織化に関し、その基本的な性質、特徴を明らかにし、高次構造体のビルドアップ合成手法を確立するとともに、それらを基盤として、光機能、触媒機能などを分子レベルにおいて実現し、さらには、分子レベルで実現した機能をマクロな物質レベルでの機能発現へと展開することをめざした。

堅固な構造のポリオールと数十種類の芳香族ポリボロン酸との組み合わせを試み、ゲスト分子存在下、150 種にもおよぶ環状ボロン酸構造体の構築が可能であることを示し、この手法が自己組織化環構造構築に有用であることを実証した。ゲスト包接能は環構造に依存し、ナフタレン型ホストを用いると、有機溶媒中においても、例えばテトラシアノベンゼンを $\sim 10^5 \text{ M}^{-1}$ もの高い会合定数で包接しうることを示した。

光機能分子の創製をめざし、ジアリールエテン部位を導入した環状ボロン酸構造体を合成し、光閉環反応の量子収率を、環状構造構築によって大幅に向上させうることを見出し

た。また、触媒反応への展開をめざし、有機溶媒中で π スタッキング相互作用を利用した異種二分子の包接が可能な大環状ボロン酸エステルを構築し、これを用いた異種二分子反応を実現した。さらに、クラウンエーテル部位をもつ大環状ボロン酸エステルを作製し、カリウムイオン塩による Diels-Alder 反応の促進に成功している。また、ボロン酸エステル高次構造体は、その大きな比表面積によってガス吸着材料へ応用できることも見出している。

数多くの環状ボロン酸構造体を合成し、この手法が環構造構築に有用であることを実証するとともに、光機能、包接機能、触媒機能など新しい機能を見出している。環状ボロン酸構造から期待される骨格ホウ素原子のルイス酸性の触媒反応への応用が実現していない点が惜まれる。

(iv) 杉野目チーム「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」

光学活性らせん高分子を「キラルナノロッド」として扱い、機能や構造集積のプラットフォームとすることで、ボトムアッププロセスによる高度な機能発現をめざした。従来の小分子の自己集積に頼ったプロセスと比較して、キラルナノロッド上への機能集積は、らせん状に配置された側鎖において精密かつ自在に行うことが可能であり、また、ナノロッド自身の集積により作られるナノ構造体により、高度な複合機能発現が期待される。

側鎖にキラル置換基を集積したキラルナノロッドが、完全な右巻き、または左巻きらせんを形成するのみならず、溶媒効果、温度または圧力などの外部刺激によって、らせんを完全に反転させることを見出した。このキラル反転が可能なキラルナノロッド触媒系は、一種類だけで、不斉反応において極め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ことになる。

「キラリティ制御部位」と「主鎖間相互作用部位」とを併せ持つキラルナノロッドからなる高分子薄膜が、薄膜調製後に溶媒蒸気でアニーリングを行うことにより、コレステリック状高次構造を形成し、クロロホルム蒸気に曝すと 426nm の可視光を選択的に反射する青色膜となり、キラル成分を減少させると、反射波長は赤色シフトし、緑色、さらには赤色へと変化することが認められた。この場合、いずれも右円偏光を選択的に反射した。一方、1,2-ジクロロエタン蒸気に曝すと左円偏光を可視域全領域において波長選択的に反射することが認められた。またこれらの混合溶媒蒸気に曝した場合、その比によって選択反射波長と反射円偏光キラリティを可視域全領域で自在に制御しうることを明らかにした。この薄膜分子材料は、光物性工学者などとの共同研究により、実用化へ向けて進展することが期待される。

(v) 真島チーム「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」

第1遷移金属や前周期遷移金属などの非貴金属を利用したナノスケールの多核金属クラスター分子を合成し、貴金属触媒や単核金属触媒では実現できない特異な触媒機能の開発

をめざした。

エステル交換反応に対して高い触媒活性と特異な化学選択性（アルコールとアミンとの競争反応においてアルコール選択的にエステル交換反応がおこる選択性）を示す架橋亜鉛四核クラスターを用いる反応において、反応機構解析を行い、亜鉛二核種が活性種であること、また、アミンの添加により反応が促進されることを明らかにした。この解析過程において、亜鉛クラスター錯体に限らず、種々の金属クラスター錯体、例えば Co(II)、Cu(I)、Mn(II)を含む錯体も、アルコールの選択的エステル交換反応に有用であることを見出している。

亜鉛とカルシウムまたはランタンからなる触媒が、二酸化炭素とオキシランの交互共重合において高い触媒活性を持つことを明らかにし、異種の多核クラスター触媒の新たな展開を示した。エチレンの選択的オリゴマー化反応において多核クラスター金属触媒合成の還元剤として、副生物がない有機ケイ素化合物を用いる新しい方法を見出した。また、エタノールアミドが、亜鉛触媒により比較的温和な条件で、加水アルコール分解することを見出した。この知見は、医療診断分野への応用の可能性をもつ。

有力誌に多くの論文が発表され、重要な成果は国内外で特許化されている。チームの強みであるクラスター構造の分子構造解析と反応機構解析能力を活かして、多核クラスター触媒の研究において新領域を開拓している。今後、非貴金属触媒である多核金属クラスター触媒の幅広い分野への展開が期待される。

(vi) 松本チーム「ナノシートから構築する高機能ナノ構造体」

厚さ 1nm 程度のナノシートは、2次元平面ナノ構造体であり、バルク材料にない特異な物性を示す。本研究では、金属酸化物系ナノシートおよびその層状ハイブリッド層状体、酸化グラフェンナノシートの合成と物性解明を行い、これらナノシートの新機能の開拓をすすめた。金属酸化物系ナノシートの合成方法は、焼成法と溶液法とに大別される。焼成法によりペロブスカイト系酸化物ナノシートが合成され、近赤外発光性を示すことを見出した。さらに、層状ペロブスカイトでは、層間のアルカリ金属イオンの交換によりアップコンバージョン発光強度を変化させることに成功している。溶液法により合成した金属酸化物/ドデシル硫酸 (DS) イオンからなる層状化合物である CeO₂/DS 層状体が強い UV 発光を示すこと、また、ZnO/DS 層状体が強磁性を示すことを明らかにした。

酸化グラフェン (GO) の発展性に注目し、期間後半は GO 研究に注力した。まず、酸化グラフェンの特異な分子構造を明らかにするために、種々の試料についての詳細な XPS 分析を行い、官能基分布についての知見を得た。この知見により、酸化グラフェンの高いプロトン伝導度が層間のエポキシ基によることを明らかにし、硫酸イオンの添加でナフィオン以上の高いプロトン伝導体となることを見出した。これらを電解質として、酸化グラフェン燃料電池を構築し、実用レベルで作動させることに成功した。また GO をある程度還元すると、酸化グラフェンナノシート内を電子が、シート間をプロトンが移動する特異な系が

構築され、室温で世界最高の伝導度をもつことが示された。

本研究はナノシートの機能開発を目的とした応用指向の高い研究であり、研究成果はいずれも知財出願されており、今後、実用化に向けた応用展開が期待される。さらに、2014年4月に「酸化グラフェン研究会」を設立し（法人会員18社）、国際シンポジウムを主催するなど、我が国の酸化グラフェン分野を積極的に主導している。

③2010年度採択研究課題

(i)阿部チーム「高速フォトクロミック分子の高性能化と新機能創成」

高速に On/Off 光応答する新規フォトクロミック分子の創製をめざして、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、従来困難とされていた実時間ホログラム材料、高速調光材料、セキュリティ材料など、革新的光応答機能分子材料の開発に成功している。

架橋型ビスイミダゾールの架橋部をナフタレン骨格から[2,2]パラシクロファンに、さらにはビナフチルエーテルへと変換することにより、応答速度の高速化を達成した。また、アリール部位に塩素を導入することにより、光耐久性が向上することを見出している。より実用性の高い分子をめざし研究をすすめ、反応工程が短く、なおかつ高速応答性をもつペンタアリールビスイミダゾール (PABI) を開発した。ペンタフェニルビスイミダゾールは、紫外光照射により 710 nm 付近に吸収をもつ着色体を与え、2.0 マイクロ秒で消色する。さらに、紫外光のナノ秒レーザーパルスをもつ劣化は見られず、高い光耐久性を示した。この他に、1,1'-ビナフチルや 1-フェニルナフタレンなどを架橋基とするビスイミダゾール誘導体、フェノキシル-イミダゾリルラジカル複合体が、可視光により発色状態から無色状態へ、また、熱的に元の発色状態へもどる逆フォトクロミック反応を示すことも見出している。光学透明性、機械強度、成形性に優れた PMMA-b-PBA ブロック共重合体のマイクロ相分離能を利用すると、フォトクロミック分子が高分子フィルム中においても溶液中と同様の高速フォトクロミズムを示すことを見出し、さらに、実時間ホログラムの実験にも成功している。

企業と連携し、高速フォトクロミック分子材料を基盤とした調光材料、セキュリティ認証システムへの応用展開も精力的に行っている。奈良先端科学技術大学、横浜国立大学、青山学院大学間で「光応答性分子材料研究分野における大学連携ネットワーク」を設立し、フランスなどとの国際的な連携もすすめている。これら新規フォトクロミック分子材料により、新たな光産業市場が開拓・展開されることが期待される。

(ii)阿波賀チーム「ナノラジカル界面からの電子機能発現」

独自に考案した *in situ* X線吸収微細構造(XAFS)分析システムを用いて、分子クラスター錯体における金属イオンの価数変化に伴う原子間距離の変化を測定し、還元により過剰に与えられた電子が金属間結合形成に寄与していることを明らかにした。ポリオキソメタ

クリレートと SWNT やグラフェンなどのナノカーボンとをナノ複合化させ正極活性物質として用いることにより、電池の高容量化を達成し、さらに、レドックス活性な金属イオンおよび有機配位子両方の酸化還元に基づいた高容量 MOF 2 次電池を実現した。この多電子レドックス MOF 電池は、大きな容量と MOF 固有の強固な構造に基づいた安定なサイクル特性を示すことから、今後の進展が期待される。

巨大過渡光電流の発生機構を理論解析により明らかにするとともに、この過渡電流発生を利用した光電変換素子の作製に取り組んだ。光電セルにおいて絶縁分極層にイオン液体を用いることで、イオン液体層の界面に生じるキャパシタ効果によって巨大過渡電流を得ることに成功し、透明電極 ITO が不要な自由度の高い光電セル形状を実現した。さらに、電荷分離層や光電セル設計を基本から見直し、近赤外まで変換領域を拡大するとともに、実現困難と考えられていた GHz の超高速光電変換応答を達成した。

日本、英国、カナダ、ロシアの国際連携プロジェクトとして「強相関分子系の新しい有機エレクトロニクス」事業を立ち上げ、合成からデバイス作製、評価に亘る横断的な国際共同研究をすすめている。応用展開については、2 次電池、光電変換素子などの実用化が期待される。

(iii) 大越チーム「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」

集積型シアノ架橋金属錯体およびイプシロン酸化鉄ナノ磁性体を対象として、磁気物性、光学物性、誘電物性等が互いに相関した特異な物性をもつ新機能物質群を創製することを目的として研究をすすめた。具体的には、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、また、キラル光スピントロニクス磁性体を創製した。磁性金属酸化物については、巨大な保磁力および最高周波数の電磁波吸収を示すロジウム置換型イプシロン酸化鉄ナノ磁性体の合成に成功した。

鉄ニオブオクタシアノ錯体が、鉄イオンのスピン状態を光で変化させるスピントロニクスオーバー光磁性を示すことを見出した。さらにキラリティー構造を付与することにより、照射光波長を選択したスピントロニクスオーバー光磁化によって、第二高調波の波面を可逆的に 90 度スイッチングすることに成功した。この波面のスイッチングは全く新しい現象であり、光科学に新概念を導入したことになる。

ロジウム置換型イプシロン酸化鉄材料が 31kOe という巨大保磁力を示すことを見出した。この値は金属酸化物磁石では最大で、希土類磁石に匹敵する。この材料の電磁波共鳴周波数を観測したところ、次世代の無線通信に重要視されている大気窓 (35、94、140、220 GHz) に対応できることが明らかとなった。無線通信の普及に伴い発生する電磁波干渉障害を防止する材料として国内外から多くの注目を集めている。

ナノメーターサイズの磁性粒子開発は、磁気記録の高密度化にとって最も重要な課題である。SiO₂マトリックス中に分散したフェリハライドナノ微粒子を焼成することにより、シングルナノサイズ (10 nm 以下) のハードフェライト磁石開発に成功した。この材料は、

磁気記録に十分な保磁力をもち、次世代の高密度磁気記録材料として期待される。

イプシロン酸化鉄磁性材料については、極めて多くの特許（国内外の合計 84 件）が戦略的に権利化されている。知財資源を確保しつつ、複数の民間企業と電磁波吸収材料、磁気記録材料など幅広い分野で精力的に共同研究をすすめている。Nature Chemistry や Nature Photonics などの論文誌への掲載に見られるように、極めてインパクトの高い成果が得られており、今後の発展が大いに期待される。

(iv) 山口チーム「ソフト π マテリアルの創製と機能発現」

次世代エレクトロニクス技術の発展の礎となりうる優れた光物性、電子物性を有する π 共役分子材料を創製することをめざし、典型元素の導入による電子構造の修飾と、高度に拡張された π 骨格の創出に取り組んだ。前者については、B、S、P などの典型元素を用いることによるアプローチを、後者については、分子そのものに機能をもたす設計とともに、凝集状態において機能を発現する際に必須要件である分子配向制御を意識した分子設計をすすめた。

ホウ素を含む一連の平面 π 電子系の合成を達成した。ホウ素の平面固定化により、立体保護による速度論的支援なしで安定化できることを明らかにし、2 次元に π 共役を拡張した含ホウ素多環式縮合 π 電子系（ホウ素ドーピンググラフェン）の化学合成に成功した。このことにより、物理的な合成では不可能なホウ素の数および位置の制御を可能とした。さらに、金属表面上においてナノリボン状に 2 次元ホウ素ドーピンググラフェンを生成させることにも成功している。ホウ素ドーピンググラフェンは、ホウ素のルイス酸性を活かして、リチウムイオン電池材料、ガス化学吸着材料、センサ等への展開が期待される。

π 電子系の凝集系の物性は分子配向に依存する。柔軟な 2 本のアルキル鎖によって 2 つのターチオフェン π 骨格を連結した分子を作製し、アルキル鎖長の小さな違いが、ゲル化特性、相転移挙動、固体蛍光に影響をおよぼすことを見出し、凝集系においても構成分子の設計により、物性を自在制御できる可能性を示した。

さらに、電子受容性のベンゾホスホールオキシドに電子供与性ジフェニルアミノ基を導入した化合物が媒体の極性に応答して発光色を変化させる環境応答性蛍光プローブとして有用であることを見出した。この骨格を修飾することにより、格段に高い光耐久性をもつ蛍光色素が得られることを見出し、STED 方式の超解像顕微鏡に有用な蛍光色素の開発に成功している。

典型元素を含んだ新しい π 分子骨格の開発、基底状態にとどまらず励起状態までも含めた分子構造の設計および精密合成、集積体構造と光物性、電子物性との相関の解明など、新しい π 共役分子材料分野の確立に努めており、今後の進展が期待される。

(v) 山子チーム「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」

これまでの π 共役分子が平面性の高い構造をもつのに対し、近年新たに見出されたフラ

ーレン、カーボンナノチューブは曲面構造をもち、その物性、機能の解明に興味を持たれている。本研究では、アームチェアカーボンナノチューブの最少構造であるシクロパラフェニレン (CPP) を中心として、環状 π 共役分子群の合成方法を開発するとともに、その基礎物性を解明し、材料科学への利用の可能性を探る研究を行った。

自己組織化により前駆体の超分子錯体を構築し、還元的脱離による炭素カップリング反応によって環サイズの異なる CPP を得ることに成功した。本方法によって、[6]CPP から [13]CPP までの種々のサイズの CPP および CPP 誘導体を、競合研究を凌駕する高収率で得ている。さらにその合成方法を発展させ、ベンゼン環が 3 次的につながった「ボール状」構造をもつ CPP 類似構造体の合成にも成功した。この方法は汎用性が高く、多くの論文に引用され、種々の誘導体合成に利用されてきている。

大量合成をめざした新規合成法にも取り組み、1, 4-ジヒドロキシ-2, 5-シクロヘキサジエン単位の還元的芳香族化を基盤とする新しい合成法を確立した。この方法により、これまで合成が困難であった最少の CPP である [5]CPP の世界初の合成と共に、これらをグラムスケールで合成することに成功した。さらに、この方法を発展させることにより、[6]-[12]CPP についても、信頼性の高い大量合成法を確立した。

CPP の基盤特性研究については、溶液中での CPP の酸化還元挙動の解明、CPP の光物性の解明、CPP のホスト-ゲスト作用の解明を行った。これまで理論的に予測していた CPP 軌道エネルギーのサイズ依存性を実験的に証明し、酸化により生じる CPP のラジカルカチオンおよびジカチオンにおけるスピンや電荷の非局在化、ジカチオンの面内芳香族化による安定化機構を明らかにした。また、ホスト-ゲスト相互作用によって、[10]CPP が C60 を、[11]CPP が C70 の楕円形長軸を、[12]CPP が C70 短軸を包接することを見出している。

CPP の大量合成方法を確立した点は特筆すべき成果である。今後、CCP の有機電子材料への展開がすすむことを期待したい。

(2) 研究成果に対する所見

以上にまとめたように、それぞれのチームから多くの優れた研究成果が挙げられており、本研究領域を推進することにより、将来の革新的材料・プロセスの基盤となるサイエンスあるいはテクノロジーが創り出されたと言える。特筆すべき成果の一部は、以下のとおりである。

①大越チーム

逆ミセルゾルーゲル法、メソポーラス法、酸化水酸化鉄包んで焼くだけ法、など独自のボトムアッププロセスにより、これまでの手法では得られていない新しい機能をもつナノ構造体を次々と創製している。例えば、希土類磁石に匹敵する極めて大きな保磁力を有する高性能フェライト磁石を開発した。この材料は、磁石そのものとしてのみならず、ミリ波吸収体としての応用が期待されている。SiO₂マトリックス中に分散したフェリハライ

ドナノ微粒子を焼成することにより、シングルナノサイズ（10 nm 以下）のハードフェライト磁石開発に成功した。この材料は、磁気記録に十分な保磁力をもち、次世代の高密度磁気記録材料として期待される。

②石原チーム

動的機能を備えた自己会合型超分子触媒を創製し、高次立体化学制御有機反応プロセスの開発に成功している。例えば、ボロン酸、光学活性ビナフトール、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロンからなる三成分の自己組織化超分子不斉触媒を用い、Diels-Alder反応において、二重付加を抑制し、エンド/エキソ選択性を制御することに成功している。また、超原子価ヨウ素一キラル第四級アンモニウム塩触媒と共酸化剤である過酸化水素あるいは *tert*-ブチルヒドロペルオキシドを組み合わせ、ケトフェノール類の酸化的分子内環化反応により、高収率、高エナンチオ選択的に、5員環のジヒドロベンゾフラン誘導体、あるいは α -トコフェノール合成の鍵中間体である6員環2-アシルクロマン誘導体の合成に成功している。

③原田チーム

分子レベルにおけるシクロデキストリンの分子認識能を、マクロなレベルでの材料の機能へ繋げることを試み、シクロデキストリンポリマーゲルとゲスト分子ポリマーゲルとの表面での分子レベルでの分子認識により、ゲルが相互に選択的に接着する現象を見出した。この現象を基に、選択的接着、刺激応答性接着、自己修復など新しい機能材料を創製する道筋をつけている。

④杉野目チーム

ロッド状キラル高分子のらせん構造が溶媒の種類により可逆に反転する現象を見出し、高分子のらせん反転により、同一の遷移金属触媒により、両エナンチオマーの不斉合成をスイッチできることを示した。また、このロッド状キラル高分子を3次元集積することにより、溶媒蒸気により全可視光領域にわたり可視光を選択的に反射する薄膜材料の作製に成功している。

⑤浜地チーム

ナノ構造体粒子の形成、崩壊を利用した内在性タンパク質の高感度分子イメージング法を開発をすすめ、独自に開発した化学プローブを細胞内部に導入し、狙った特定タンパク質を直接ラベル化し、フッ素原子 NMR 法により検出、イメージングすることに成功している。さらに、水中でも安定なマイクロゲルドロップレットの作製に成功し、前立腺がん細胞が分泌する酵素 (PSA) によって切断される蛍光プローブ分子を組み込み、がん細胞を蛍光検出するとともに細胞上の受容体を特定できる可能性を示した。

⑥山口チーム

ホウ素を含む一連の平面 π 電子系の合成を達成した。ホウ素の平面固定化により、立体保護による速度論的支援なしで安定化できることを明らかにし、2次元に π 共役を拡張した含ホウ素多環式縮合 π 電子系（ホウ素ドーピンググラフェン）の化学合成に成功した。このことにより、物理的な合成では不可能なホウ素の数および位置の制御が可能となった。さらに、金属表面上においてナノリボン状に2次元ホウ素ドーピンググラフェンを生成させることにも成功している。ホウ素ドーピンググラフェンは、ホウ素のルイス酸性を活かして、リチウムイオン電池材料、ガス化学吸着材料、センサ等への展開が期待される。

⑦阿部チーム

高速に On/Off 光応答する新規分子材料を、分子レベルとともにマクロレベルの材料においても実現させることをめざし研究をすすめ、従来困難とされていた実時間ホログラム材料、高速調光材料、セキュリティ材料など、革新的光応答機能分子材料の開発に成功している。反応工程が短く、なおかつ高速応答性、光耐久性をもつペンタアリアルビスイミダゾール（PABI）分子を新たに開発するとともに、光学透明性、機械強度、成形性に優れた PMMA-b-PBA ブロック共重合体のマイクロ相分離能を利用すると、フォトクロミック分子が高分子フィルム中においても溶液中と同様の高速フォトクロミズムを示すことを見出し、実時間ホログラムを実現している。

8. 総合所見

本研究領域では、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図ることにより、新規高機能ナノ構造体を創出することをめざした。これまでに蓄積された分子レベルでの精緻な機能を発展させ、実材料として利用可能な技術として実現するための道筋をつけること、すなわち「分子の世界からマクロの世界への展開」を図ることを目的とした。

11名の領域アドバイザー（岡野先生は途中退任）の協力のもとに、3年間で180件の応募の中から、16研究課題を選考し（水野チームはFIRSTのため途中終了）、研究を実施してきた。選考にあたっては分野を考慮し、図1に示すように新材料からバイオまで幅広い分野の中堅から若手の研究代表者を選んだ。

CREST 研究の意義の一つは、それぞれの研究者が他分野の研究を聞き、討議することにより、お互いの研究に刺激を受け触発しあうことにある。そのため、公開シンポジウム（研究領域内および研究領域合同シンポジウム）を数多く開催し、交流の機会を提供した。突き抜けた顕著な成果が有力ジャーナルに掲載された場合は、プレス発表することを奨励した。選考過程において、研究から実用までの線形モデルにおいて、すでに最初のステップである着想レベル(0)から原理確認レベル(1)に至っている研究課題を選考した。これらの研究課題を支援することにより、研究成果を原理確認レベル(1)から基盤技術レベル(10)、

さらには基盤技術レベル(10)から実証技術レベル(50)にまで発展させ、世界に日本の良質の科学を発信することをめざした。その結果、それぞれの研究代表者は、世界を先導する研究成果を挙げ、広く認知されるまでに成長した。

本研究領域においては、いずれも明確な達成目標を掲げた研究課題が採択され、将来の革新的材料・プロセスのための基盤となるサイエンスあるいはテクノロジーを創出することに重点が置かれた。

研究の方向性は、研究総括からの「分子の世界からマクロの世界へ」という方針によって「何を目的として研究すべきか」は明確に示され、いずれの研究成果もこの目標達成をめざした努力から生まれている。このようにサイエンスを具体的な言葉で置き換えた目標設定は、幅広い分野の多数の研究者の応募を可能とし、優れた研究代表者が揃い、質の高い研究成果を生み出すことが出来た。

本研究領域を立ち上げることにより、ナノ構造体の分野において将来の革新的材料の基盤となる多くの研究成果が生まれ、また、これまでにない新しい分野の開拓・展開がはじまっている。