

戦略的創造研究推進事業

－CRESTタイプ－

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」

研究領域中間評価用資料

平成 25 年 2 月 22 日

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	5
(4) 採択課題・研究費	6
2. 研究総括のねらい	7
3. 研究課題の選考について	7
4. 領域アドバイザーについて	9
5. 研究領域の運営について	10
5. 研究領域の運営について	11
6. 研究の経過と所見	13
7. 総合所見	22

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次世代ナノシステムの創製
平成20年度の本戦略目標の下に次の三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)-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化・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年現在で45 nm 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。

(1)-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、「True Nano」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。

- 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
- 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

(1)-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三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。

- ・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
- ・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
- ・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、前者三つとは根本的に異なる。

(1)-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、以下の様な次世代ナノシステムの創製である。

- ・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
- ・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
- ・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
- ・自己機能化した有機系材料による人工筋肉
- ・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。

(1)-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

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。

- ・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
- ・ウイルスを使った金 - 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りチウムイオン電池を作る研究
- ・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
- ・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
- ・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。

7) 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、単なるプロセス研究ではなく、あくまでも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係機関との有意義な連携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領域全体を俯瞰できる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十 nm から 1 nm 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 50 nm 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デンドリ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

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

氏名 入江 正浩 (立教大学 理学部 教授)

(4) 採択課題・研究費

*1 研究費：百万円 平成24年度下期までの落付見込額に平成25年度以降の計画額を加算した金額

採択年度	研究代表者	中間評価時の所属・役職	研究課題	研究費*1
平成 20年度	杉山 弘	京都大学大学院理学研究科	生体分子情報－構造－機能統合ナノシステムの構築	439
	中嶋 直敏	九州大学大学院工学研究院	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	301
	浜地 格	京都大学大学院工学研究科	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	290
	原田 明	大阪大学大学院理学研究科	自己組織化超分子ポリマーの動的機能化	356
	水野 哲孝*2	東京大学大学院工学系研究科	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
平成 21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	ナノとマクロをつなぐ動的界面ナノテクノロジー	246
	石原 一彰	名古屋大学大学院工学研究科	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	248
	岩澤 伸治	東京工業大学大学院理工学研究科	ホウ酸エステル等の動的自己組織化に基づく高次機能の開拓	242
	杉野目 道紀	京都大学大学院工学研究科	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	262
	真島 和志	大阪大学大学院基礎工学研究科	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	ナノシートから構築する高機能ナノ構造体	244
平成 22年度	阿部 二郎	青山学院大学理工学部化学・生命科学科	高速フォトリソミック分子の高性能化と新機能創成	249
	阿波賀 邦夫	名古屋大学物質科学国際研究センター	ナノラジカル界面からの電子機能発現	250
	大越 慎一	東京大学大学院理学系研究科	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	297
	山口 茂弘	名古屋大学大学院理学研究科	ソフトπマテリアルの創製と機能発現	249
	山子 茂	京都大学化学研究所	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	299
総研究費				4,356

*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、平成23年3月末でCREST研究終了。

原計画に対する追加配賦の内訳は次のとおりである。

	追加配賦（百万円）	
H21 年追加配賦（2009. 6）	1 4 5	杉山 T、中嶋 T、浜地 T、原田 T
JST-RA	2 9	杉山 T、中嶋 T、浜地 T、原田 T、水野 T
国際強化支援	1	阿波賀 T

2. 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）をマクロな real world の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領域の目標としている。

3. 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 Science あるいは Technology 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、60歳を越えたシニア研究者でなく、40代から50代の研究者を対象とし、これまでの実績（研究成果と論文被引用回数）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、その研究成果を精査した。

採択研究課題の分野分布は図-1の通りで、マテリアルズ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。

平成20年度は本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、real world への道筋が見えるかなどの観点から審査し、最終的に5名の採択者を選考した。分野別に見ると、超分子・高分子2名、バイオ関連化学2名、無機触媒化学1名となった。

平成21年度は最終的に6名の採択者を選考した。分野別に見ると、無機材料科学1名、有機材料科学2名、超分子化学1名、有機触媒化学2名となった。バイオ関連化学の応募が少なく、ナノ構造体を材料科学・触媒へ応用する提案が多く採択された。

平成22年度は最終的に5名の採択者を選考した。分野別に見ると、無機材料化学2名、有機材料化学2名、超分子化学1名となった。

旧帝大+東工大の占有率は、応募数について50%、採択数について85%であった。女性研究代表者の採択はなかった。

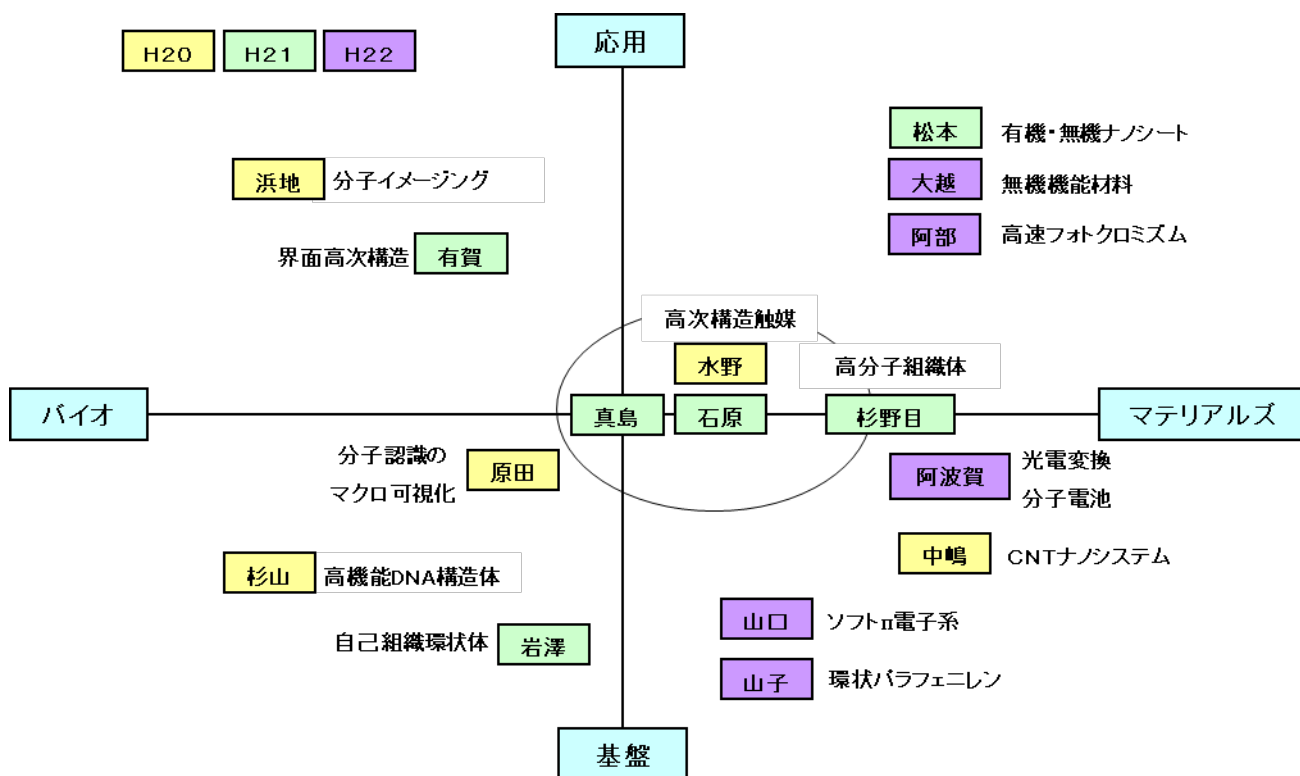


図-1 採択研究課題の分野分布

機関別応募・採択状況

	H20	H21	H22	合計
応募数合計	67	60	53	180
国大（旧帝大＋東工大）	34	28	29	91
国大（その他）	12	14	14	40
公立大	3	1	1	5
私大	6	4	4	14
独法・大学共同	11	11	5	27
その他	1	2	0	3
女性	4	1	1	6
外国人	2	0	0	2
採択数合計	5	6	5	16
国大（旧帝大＋東工大）	5	4	4	13
国大（その他）	0	1	0	1
私大	0	0	1	1
独法・大学共同	0	1	0	1
女性	0	0	0	0

4. 領域アドバイザーについて

本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、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、マテリアルズからバイオ、基盤から応用の広い分野に亘っている。

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	H20.6.6 ~
井上 隆	山形大学大学院理工学研究科	客員教授	H20.6.6 ~
岩本 正和	東京工業大学資源化学研究所	教授	H20.6.6 ~
上田 充	東京工業大学大学院理工学研究科	教授	H20.6.6 ~
大須賀 篤弘	京都大学大学院理学研究科	教授	H20.6.6 ~
岡野 光夫*	東京女子医科大学先端生命医科学研究所	所長・教授	H20.6.6 ~ H22.3.31
河田 聡	大阪大学大学院工学研究科	教授	H20.6.6 ~
小島 秀子	愛媛大学大学院理工学研究科	教授	H20.6.6 ~
西村 紀	神戸大学大学院質量分析総合センター 大阪大学蛋白質研究所	副センター長 客員教授	H23.4.1 ~ H20.6.6 ~
橋本 和仁	東京大学大学院工学系研究科	教授	H20.6.6 ~
吉川 研一	同志社大学生命医科学部 京都大学大学院理学研究科	教授 教授	H24.4.1 ~ H20.6.6 ~ H24.3.31

*離脱。内閣府最先端研究開発支援プログラムに研究課題で採択されたため。

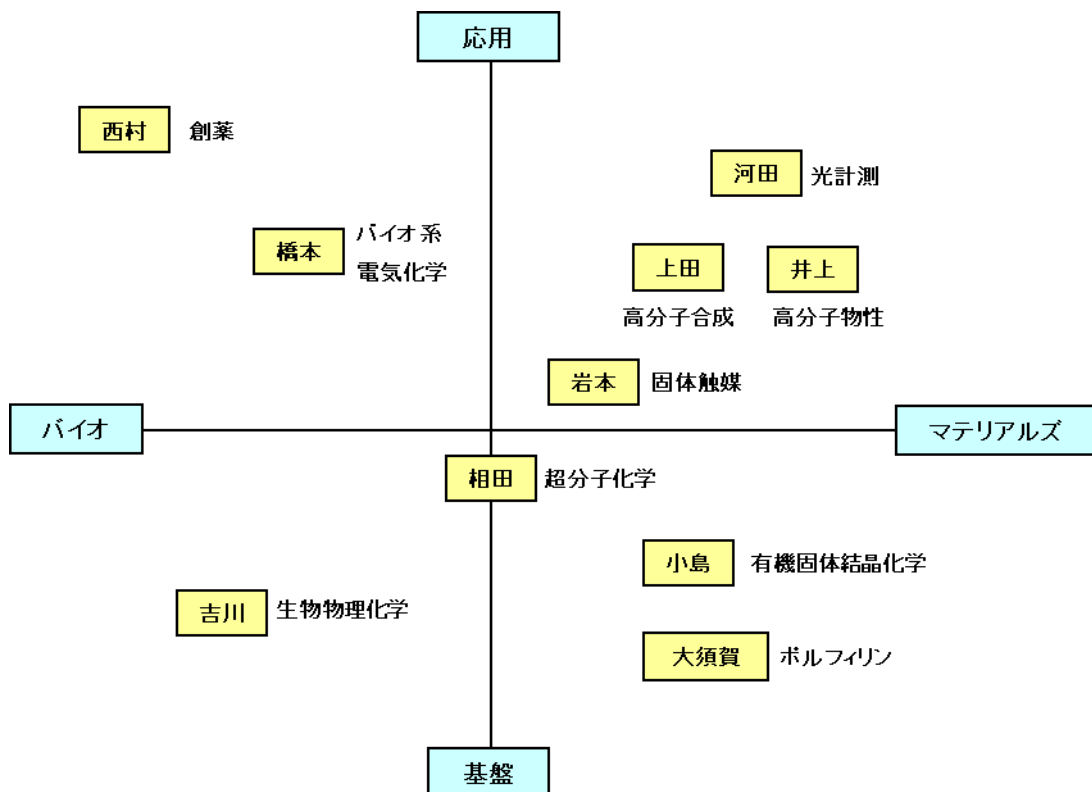


図-2 領域アドバイザーの研究分野分布

5. 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 real world の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」ことをめざすことを求めた。Science 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言う目標に向かって研究をすすめ、化学の分野において広く世界の将来技術に寄与する影響力をもった研究成果を挙げることを求めた。

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」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、総括や領域アドバイザーの指導・アドバイスは、中間評価などの節目で実施することとした。

秋の中間評価に先立って、例年6月に中間評価対象の研究代表者全員が講演する公開シンポジウムを開催している。これは、本領域の成果を社会にアウトリーチするとともに、研究代表者が中間評価に備えて、成果の集大成および見直した研究方針を総括や領域アドバイザーに問う場として位置付けている。

平成23年度は参加者143名（化学・電気系企業37名）、平成24年度は159名（化学主体、電気、自動車など企業43名）であった。アンケート結果によれば、より応用を見据えた研究を期待する企業関係者の意見がある一方で、Science としての評価は高く、基盤指向の大学等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（JST-研究機関共同プレス発表が原則）を奨励し、アウトリーチ活動を積極的にすすめた。

平成20年度戦略目標「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」下の次の三つの研究領域の合同会議（非公開）を平成24年10月に開催した。

- ・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

合同会議第1回目は、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「相互交流の場」としてスタートした。今後、研究者の自発的なコラボレーシ

ョンによる研究の進展が期待される。

6. 研究の経過と所見

平成20年度採択課題

(1) 杉山チーム

研究課題名：生体分子情報－構造－機能統合ナノシステムの構築

DNA は配列のプログラムによって様々な2次元、3次元のナノ構造体を設計・構築することが可能である。このDNA構造体を足場として、生体分子の構造変化の動的解析し、さらには酵素反応の制御をめざしている。

2次元DNAナノフレーム開口部に結合したDNA鎖にメチル転移酵素を作用させ、*in vivo*と同様、折り曲げやすいDNA鎖がメチル化されやすいことを単一分子計測で明らかにした。また、2次元ナノ構造体上に縦に並べた一本鎖DNAレールの分岐点で制限酵素切断によって駆動するDNAモーターを方向転換させ、狙ったゴールに導くことに成功している。

一方、GTP やドーパミンなどの生体内重要物質を同時検出可能な蛍光性リボヌクレオチドセンサーや、匂い物質などを高感度検出する受容体・イオンチャネル複合体細胞システムについても目途を得ており、これらの機能をDNAナノ構造体基板に組み合わせた生体分子ナノシステム化をすすめている。

今後は、*Science* としての段階にとどまらず、社会的にインパクトが高いレベルに発展する展開を期待したい。

(2) 中嶋チーム

研究課題名：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

カーボンナノチューブ(CNT)の可溶化/機能化研究を展開させ、CNTのナノ構造制御による次世代のCNTナノハイブリッド材料の創成とその応用をめざしている。その基礎として18種のSWNTの電子準位を精密に測定するとともに、カイラリティの識別、単離する新手法の開拓をすすめている。

カイラリティが異なるSWNTを含むフィルムをITO電極に被覆し、その場近赤外フォトルミネッセンスを測定するという新しい手法を開発し、SWNTの電子準位を電気化学的に決定した成果は、基盤研究として高く評価される。

応用研究としては、燃料電池の電極触媒としてCNTにプロトン伝導性物質を被覆した状態で、表面に白金を分散し、イオン等が移動しやすい構造とし、加湿がない状態で、これまでにない高出力密度を達成した。単一細胞セレクションの新技术として近赤外パルスレーザーをSWNTに照射し、光熱エネルギー変換衝撃によって、標的とする細胞を分離することにも成功している。

今後は、困難ではあるが是非ともやりとげる必要のある課題、例えば、カイラリティが異なるSWNTの分離、単離などにも取り組んでほしい。

(3) 浜地チーム

研究課題名：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

本研究では、細胞や生体組織内部に透過、浸透し特定タンパク質をラベル化し、高感度でイメージングできる新手法の開発をめざしている。また、無機材料と超分子ヒドロゲルとの複合化によるセンサー材料、DDS 材料、3次元細胞培養マトリックスなど新ナノバイオ材料の構築をめざしている。

独自に設計した化学プローブ分子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、in vivo で細胞内の挙動をイメージングできる高機能ナノ構造体プローブを開発している。この手法により、内在性タンパク質をケミカルラベルすることが可能となった。

この研究過程において、通常は、自己組織化した会合体内にフッ素原子が固定化され、信号検知されないが（オフ）、酵素等に結合することによって会合体が崩壊し信号が現れる（オン）高機能ナノ構造体プローブを開発した。このシグナルスイッチングは、これまで全く知られていない新しい動作原理である。

細胞内の物質輸送に用いられる微小管ファイバーレールのモデルとして自己組織化ヒドロゲルファイバーを用いた物質輸送ナノレールを開発した。

ライフサイエンスへの有機化学的側面からの意欲的アプローチによって方法論的に新しいバイオイメージング手法を開発している。方向性が明確になっており、今後の進展が期待できる。他の研究者が積極的に利用したくなるような、広がりのある新手法の開発を期待したい。

(4) 原田チーム

研究課題名：自己組織化超分子ポリマーの動的機能化

高分子を部品として超分子ポリマーを創製し、新たな機能の発現をめざしている。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繋げる課題に挑戦し成果を挙げている。

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、選択的に接着するポリマーゲルの作製に成功している。また、接着性を化学的あるいは光により制御することも実現している。分子の世界をマクロの世界へ繋げ、マクロ物性を分子認識により制御するという新しい方向性を示している。

新しい概念に基づいてラクトン開環重合超分子触媒システムを創成した。一つのCDにラクトン取り込みと重合触媒機能を、もう一つのCDに生成ポリマー鎖を固定・排出する人工クランプの機能をもたせることによって高い重合度のポリマー合成を可能としている。

溶液中の分子間相互作用を、ゲル間の接着へと展開する考えは独創的であり、これまでの成果は間違いなく超一流と評価される。さらに研究の幅を広げ、基礎研究にとどまらず実用をめざした方向へ、発展していくことを期待したい。

(5) 水野チーム

研究課題名：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

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ナノ構造体を構築することをめざしている。

構造体生成過程の素反応制御による速度論的な集積・凝集形態制御を行い、3次元構造のみならず粒子形態が制御された構造体の合成に成功している。ボトムアップ手法により、マクロレベルで構造制御を行い、触媒機能を制御することにも成功している。

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ソメタレートを作成し、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ている。

応用研究としては、近赤外線遮断材料、水素貯蔵材料、白金低使用量の固体高分子型燃料電池電極などポリオキソメタレートをを用いた機能材料開発において有力な糸口が見えつつある。

今後のさらなる展開を考えた場合、基礎的な反応機構解明をさらにすすめ、反応設計によって目的とする生成物を自在に合成できることを期待したい。また、近赤外線遮断材料、水素貯蔵材料、白金低使用量の固体高分子型燃料電池電極など社会的インパクトの大きな技術についても実用化を期待したい。

平成21年度採択課題

(1) 有賀チーム

研究課題名：ナノとマクロをつなぐ動的界面テクノロジー

マクロな操作によって、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用い、分子認識の高度化、新機能の発現をめざし研究をすすめている。また、高度な微細加工技術を用いることなく、分子間相互作用により界面上にドメインを形成させることによって機能物質を精密配列させて基板に転写する技術（ワンタッチファブリケーション）、誰でも可能な力学的操作によって薬物放出を制御する技術などへの展開も意図している。

機能分子として新規合成したアームドトリアザシクロナン分子を気水界面上で展開し、人為的に圧縮しながら歪ませて最適な分子認識構造とすることで、自然界では識別できない、構造が類似した二つの核酸塩基チミンTとウラシルUを、最大64倍の比で分離した。

グルコースを高感度に検出する方法として、気水界面での蛍光共鳴エネルギー移動（FRET）法を用いることを提案している。すなわち、ドナー部位、アクセプター部位、認識部位をもつ機能分子を気水界面に展開し、FRETが起こるまで圧力をかけた状態にグルコ

ースを添加すると蛍光強度が減少することを見出し、高感度検出を可能とした。

また、気水界面にとどまらず、ワンタッチファブリケーション、力学操作による薬物放出など次の展開に向けた研究をすすめている。

いくつか特徴的な成果が出ているが、現象論にとどまっている。分子レベルでの緻密な検証・考察と定量的データの蓄積を重ねることによって、より一般性をもった指導原理の創出に繋がる研究が望まれる。

(2) 石原チーム

研究課題名：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。しかし、環境に優しい温和な反応条件下、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分子サイズで開発することは困難である。本研究では酸・塩基複合化学を基盤に動的機能を備えた自己会合型超分子触媒を創製し、その効率的な製造法の確立とともに、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ている。

超原子価ヨウ素-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を組み合わせ、ケトフェノールの酸化的環状エーテル化反応によって、エナンチオ選択的にジヒドロベンゾフラン誘導体を高選択率、高収率で合成できる方法を開発した。本反応は、金属を用いず、我が国で多く産出されるヨウ素を用いた触媒系で、室温ですすみ、副生成物が環境負荷の小さい水である点に特長がある。

酵素はエナンチオ選択性のみならずジアステレオ選択性も制御する。単一分子触媒では困難な高次選択性をもたせるために、深い触媒ポケットをもったキラル超分子触媒の開発をすすめた。反応物質の化学構造依存性が高い反応例として公知の **Diels-Alder** 反応を取り上げ、ジアステレオ選択性を逆転させる触媒の開発に取り組み、その結果、ナフタレン骨格をもつキラルな配位子、ボロン酸、トリス（ペンタフルオロ）ボランからなるキラル超分子触媒によって、通常では得られない逆のエンド・エキソ異性体を高選択率で得ることに成功している。

研究代表者が創出した深い触媒ポケットは、構成分子の選択により柔軟な構造変化が期待できる。この知見をもとに触媒構造を高度化するとともに、さらにターゲットを広げ、様々の分子の高次立体化学制御、多段階反応、カスケード反応など新規な思いもかけない反応の開発への挑戦が望まれる。また、これまでの常識を打ち破るような、水環境下での反応制御に一段の飛躍を期待したい。

(3) 岩澤チーム

研究課題名：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

ホウ酸エステル形成を利用する動的自己組織化に関し、その基本的な性質、特徴を把握

し基礎科学として確立すること、さらに分子レベルでの機能発現、ビルドアップ合成による高次構造体の構築、また、それらを用い、触媒機能や分子分離・貯蔵機能などを実現すること、そして最終的には分子レベルで実現した各種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ている。

不斉触媒反応への展開を視野に置き、軸不斉をもつビナフチルジボロン酸とラセミ体の、ベンゼンを核にもつ脂環式テトラオールそれぞれ 2 分子の自己組織化による環状ホウ酸エステル形成において、溶媒や添加物条件を変えることで、5 種類のうち 4 種類のジアステレオマーを高選択的に作り分けることに成功している。

ゲスト分子を含む環状ホウ酸構造体において、ゲスト分子の解離がルイス塩基の添加により加速すること、またゲスト分子の会合安定性を $\pi-\pi$ 相互作用により向上させることに成功している。これらの成果は、次の触媒機能展開への足がかりとなる。

光機能性分子の創出をめざし、ジアリールエテンを導入したジボロン酸と上記テトラオールそれぞれ 2 分子を自己組織化させた環状ホウ酸エステルを合成し、ジアリールエテン部位の光閉環反応の量子収率を大幅に向上させることに成功している。

この他に、おわん型構造体、フェロセン含有構造体など 120 個に及ぶ環状ホウ酸構造体を構築し、それらの解析をすすめている。

多くの環状ホウ酸構造体の構築に成功し、それらのライブラリーができ、次の触媒反応や分子分離などの機能開発への展開が期待される。この研究の成功は、機能材料としての特徴を如何に見出すかにかかっている。これまでの研究代表者の優れた触媒研究の実績から考えると、ホウ素のルイス酸性を利用した新規な触媒反応開拓（小分子の分子内変換からでも）への挑戦が望まれる。

（４）杉野目チーム

研究課題名：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して用いることで、高度なボトムアッププロセスによる機能発現をめざしている。従来の小分子の自己集積に頼ったプロセスと比較して、ナノロッド上への機能集積が、らせん状に整然と配置した側鎖において精密かつ自在に行え、更にナノロッドが極めて精密に集積させることが可能なため、高度なボトムアッププロセスが期待される。

ポリ（キノキサリン-2,3-ジイル）骨格をもつキラルナノロッドの合成法として、有機パラジウム錯体の開始剤に代えて、有機ニッケル錯体を開始剤とする高速リビング重合法を開発した。また、官能基をもつモノマーを重合する方法に代えて、臭素原子をもつモノマー重合によって、まず「プラットフォームポリマー」を合成し、鈴木-宮浦カップリングによって臭素部位に官能基を導入する方法を新たに開発し、リン酸基、ピリジン基など様々な官能基をもつポリマーの合成を可能とした。

クロロホルムに溶解すると右巻き、1,1,2-トリクロロエタンに溶解すると左巻き構造をと

る新規キラル高分子触媒を開発し、同一の遷移金属触媒反応で右巻きまたは左巻き構造に対応したエナンチオマーを高選択的に得る新しいキラル触媒系の開発に成功した。

キラルロッドを3次元集積することにより可視光選択反射膜を創製した。クロロホルム蒸気に曝すと右円偏光を、1,2-ジクロロエタン蒸気に曝すと左円偏光を、可視領域において波長選択的に反射することを見出した。クロロホルムと1,2-ジクロロエタン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を全可視光領域にわたって変化させることができた。

キラルナノロッドの化学が大きく進展しており、世界をリードするような研究への展開が期待される。特に、高分子キラル触媒へのらせん反転機構の組み込みによる立体選択性制御や、キラルナノ構造体の選択的反射現象の発見は評価される。これらの機能発現機序を解明するとともに、触媒機能の多段階反応等への応用など更なる広い分野への展開が期待できる。

(5) 真島チーム

研究課題名：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多核金属クラスター分子を精密合成し、貴金属触媒や単核金属触媒では実現できない多核金属錯体に特有な触媒機能の開発をめざしている。多核金属クラスター分子としてカルボキシレート架橋やハロゲン架橋などを用いて遷移金属錯体のライブラリーを構築し、エステル類やアミド類の官能基変換、二酸化炭素固定化、ラジカル反応による有機ハロゲン化物の分子変換などの触媒反応に優れた触媒を開発している。

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触媒よりもコバルトクラスター触媒が優れていることを見出している。更に、含窒素キレート配位子の選択により、触媒活性種の生成が促進され、また水酸基選択性の向上することも明らかにしている。亜鉛とカルシウムまたはランタンからなる異種多核錯体が、二酸化炭素とエポキシドの交互共重合において高い触媒活性と完璧な交互性をもつことを見出した。

その他に、光合成系の反応中心であるマンガン・カルシウム含有構造を模倣した異種多核クラスターを合成し、その触媒活性の検討を始めている。

非貴金属触媒の開発は元素戦略上も重要な研究である。今後、多核金属クラスター分子の構造の解析に基づき、一般性の高い多電子酸化還元系触媒という新しい分野を確立する方向で研究がすすむことが期待される。

(6) 松本チーム

研究課題名：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次元平面材料であるため、バルクの材料とは異なる特異な物性を示す。本研究では、酸化グラフェンナノシート、酸化亜鉛ナノシート、酸化セリウム、酸化アルミニウムおよびそれらのハイブリッド層状体を合成し、それらの特異な新機能の開拓をすすめている。

セリア (CeO_{2-x}) は、 $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+}$ の酸化還元反応にともない様々の機能が期待される。硝酸セリウムとドデシル硫酸ナトリウム (SDS) 混合水溶液からセリアナノシート層・DS 層からなる有機・無機ハイブリッド層状体を合成し、その光物性を検討した。その結果、このハイブリッド層状体が 300~400nm 付近に 60~90% の量子収率で発光を示すことを見出した。

磁性半導体として酸化亜鉛単独では弱い強磁性体しか得られていない。亜鉛イオンとドデシル硫酸イオン溶液で電解還元すると酸化亜鉛/ドデシル硫酸からなる層状体が得られ室温で強磁性を示すことを見出した。

酸化グラフェンの高機能化については、次の進展が見られた。

- 1) 酸化グラフェンが低湿度条件下においてもプロトン伝導性を示すことを確認した。
- 2) グラファイト上に純水中で高電圧電解によって酸化グラフェン膜を作製し、この酸化グラフェン還元体が巨大なキャパシタンス容量を示すことを見出した。
- 3) 酸化グラフェンに鉄フタロシアニンを分散させることで酸素を高活性で還元する電極触媒となることを明らかにした。

酸化グラフェンについては、スーパーキャパシタ、非金属酸素還元電極触媒、燃料電池などの応用の可能性が生まれてきていることから今後の進展が期待される。但し、有力誌への掲載を積極的にすすめ、世界に研究成果を認知させる努力が必須である。世界中でハイレベルの研究が展開されている中で、本チームの独自性、独創性をどう発揮するかが課題である。

平成 22 年度採択課題

(1) 阿部チーム

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

研究代表者が開発した高速フォトクロミック分子を用いた新規な光機能材料の開発をすすめている。その一つとして高速フォトクロミック分子[2,2]パラシクロファン架橋型イミダゾール二量体をブレンドしたホログラム材料を用いてリアルタイムで物体の 3次元情報を記録・再生する開発に目途を得ている。このホログラム材料は、物体の動きに応じて、古い画像が消失し新しい画像が新たにリアルタイムで記録されるため、3D映像再生への展開が期待されている。但し、光機能性材料への展開に当たっては、これらの高速フォトクロミック分子の耐久性の改善が課題である。

(2) 阿波賀チーム

研究課題：ナノラジカル界面からの電子機能発現

次の二つのテーマをすすめている。

- 1) 電極 1/絶縁分離層/電荷分離層/電極 2 の基本構造をもつ光学セルにおいて、研究代表者が培った有機ラジカルを電荷分離層とし、これから生じる巨大光過渡電流を用いた高効率・超高速光-電流変換を実現する。
- 2) 電極上に金属錯体クラスターなど多電子酸化還元可能な化学種を配列させ、電子と対イオンの自由なアクセスを確保することによってリチウムイオン電池並みの高容量と有機ラジカル電池並みの高速充放電時間をもつ分子性 2 次電池を実現する。

1) については、電荷分離層に窒素、イオウを含む複素環有機ラジカルを用いた赤外光光電変換やイオン液体を用いた ITO フリー電極の光電変換に目途を得ている。2) についてはモリブデンを用いた多核金属錯体を正極物質とする多電子酸化還元系によって高エネルギー密度の Li 電池開発をすすめている。

(3) 大越チーム

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

逆ミセル法とゾルーゲル法を組み合わせた独自のボトムアッププロセスによって、バルクでは得ることができない新しい機能をもつナノ構造物質を次々と創成している。例えば、極めて大きな保持力を有する高性能フェライト磁石の開発に成功している。この磁石は、イプシロン酸化鉄(ϵ -Fe₂O₃)の Fe³⁺イオンの一部を Rh³⁺で置換したロジウム置換型イプシロン酸化鉄で、保磁力は、フェライト磁石の中で最も大きく、希土類磁石の保磁力に匹敵する。この磁石に電磁波の一種であるミリ波を照射したところ、220GHz という高い周波数においてミリ波の偏光面の回転を示した。この周波数は「大気の窓」と呼ばれ、大気による吸収が少なく無線通信に適した周波数帯とされているが、これまでにこのような高い周波数の電磁波を吸収する磁性材料は知られていなかった。本材料は、高画質テレビ通話や基板内無線通信などで将来有望視されているミリ波通信において、電磁波干渉問題を抑制するミリ波吸収体や磁気回転素子であるアイソレーターやサーキュレーターなどとしての役割が期待される。その他に光を当てると常磁性から強磁性へと変化する新種の光スイッチング磁石の開発に成功している。

(15) 山口チーム

研究課題：ソフトπマテリアルの創製と機能発現

電荷移動度が大きな有機エレクトロニクス材料を創出するため、これまで多くの高度な広がりをもったπ電子共役骨格が研究されている。

本研究では、次の3つのアプローチで研究をすすめている。

- 1) ホウ素、リンなどの典型元素の導入により電子構造を修飾する。

- 2) 特異な π 共役の広がりをもつ2次元 π 電子系を構築する。
- 3) 複数の π 共役骨格をフレキシブルな結合鎖からなるロープで繋げた π -クラスタリングによって、全体としてアモルファスの特性をもつ一方で、局所的には秩序が保たれたフレキシブルな π マテリアルを創成する。
3)の例として、二つの π 共役骨格を、長さを変えた2本のアルキレン鎖で連結したモデル化合物は、わずかなアルキレン鎖長の差によって π 骨格の配向・パッキングが変化しゲル化能、相転移挙動、固体蛍光などの物性が顕著に異なることを見出している。

(16) 山子チーム

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

シクロパラフェニレン (CPP) は、複数のベンゼン環が1,4-位で環状に結合した π 共役分子である。本研究では、前駆体として多角形複核金属錯体を用いてサイズの異なる CPP やこれを3次元に拡張した π 共役分子、さらには、CPP はカーボンナノチューブ (CNT) の部分構造であることから、構造の明確な高純度の CNT を化学合成し、特異な π 電子構造を生かした電荷輸送材料としての展開をすすめている。[10]CPP の新たな合成法の開発に成功し、この[10]CPP がフラーレン C60 を大きな結合定数で包接することを見出している。

所見

分子レベルにおいてこれまで蓄積されてきた精緻な構造、機能を、マクロな real world の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、本領域の目標としている。

現在まで得られている特筆すべき成果の一部は、以下のとおりである。

原田チームは、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てきている。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、この現象を基に、接着性を化学的あるいは光により制御することに発展させている。

杉野目チームは、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の作製にも成功している。

大越チームは、逆ミセル法とゾルーゲル法とを組み合わせた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、極めて大きな保持力を有する高性能フェライト磁石を開発し、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。

浜地チームは、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の開発をすすめている。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。

松本チームは、これまで培ってきたナノシート技術を発展させ、セリアを含む無機・有機ハイブリッド層状体が紫外部において強く発光することを見出している。

石原、真島、水野の各チームは、これまでの小分子触媒を発展させ、超分子触媒、多核触媒の開発をすすめ、小分子触媒では得られない特異な反応の実現をめざしている。

その他のチームにおいても、着実に研究はすすんでおり、本領域の目標達成に向け、新しい分野の開拓が行われている。

7. 総合所見

本CREST研究では、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ている。これまでに蓄積された分子レベルでの精緻な機能を、**real-world**におい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ている。

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名を選考し（水野先生はFIRSTのため途中終了）、研究を実施して来ている。選考にあたっては分野を考慮し、図1に示すようにマテリアルズからバイオまで幅広い分野の中堅から若手の研究者を選んだ。

CREST研究の意義の一つは、研究者が他分野の研究を聞き、お互いの研究に刺激を受け発奮することにある。そのため、公開シンポジウム（領域内および領域合同シンポジウム）を開催するとともに、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ている。本研究領域に採択された研究者は、すでに一定の実績をもっていることから、研究の方針についてはそれぞれの研究者の見識に委ねた。

分子レベルにおいて蓄積された実績をマクロの世界へ繋げる挑戦が続けられている。例えば、分子レベルでの小分子間の分子認識をマクロな高分子ゲル間の選択的接着へ展開する、小分子のキラル構造を高分子のらせん構造（キラルナノロッド）へ置き換え、両エナンチオマーの不斉合成を高分子のらせん反転によりスイッチする、セリアをナノ構造シート層へ導入することにより強発光材料とする、ナノ構造体の形成、崩壊を利用した内在性タンパク質の分子イメージング法の開発、逆ミセル法とゾルーゲル法を組み合わせたボトムアッププロセスにより新機能無機材料を合成する、などナノ構造体でしか実現しえない新しい機能材料の開発がすすんでいる。本研究領域を立ち上げることにより、新しい成果が生まれ、また、新しい分野の開拓が促進されつつある。研究者同士がお互いに刺激しあい、今後、加速度的に成果が挙がると期待している。