

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：14301

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2012～2016

課題番号：24102001

研究課題名（和文）元素ブロック高分子材料の創出

研究課題名（英文）New Polymeric Materials Based on Element-Blocks

研究代表者

中條 善樹（Chujo, Yoshiki）

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：70144128

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 202,600,000円

研究成果の概要（和文）：無機元素を含む機能の最小ユニットを「元素ブロック」と呼ぶ。これらを連結、集積することで「元素ブロック材料」と呼べる無機成分の特性を活かした高機能性材料の創出が期待できる。新奇の元素ブロックとそれらの連結・集積・複合化から、様々な高機能性材料が得られてくると期待できる。特に、それらの新素材から従来の高分子では達成できない機能や、一般的な無機材料では乏しいとされる製膜性や機能設計の適用性などを兼ね備えた物性が得られる可能性が多分にある。我々は、この考えの元、様々な元素ブロックを開発し、学理を構築することができた。さらに、多様な高機能性材料を元素ブロックを組み合わせることで生み出すことができた。

研究成果の概要（英文）：A structural unit consisting of various groups of heteroatoms is defined an "element-block." By employing new element-blocks and achieving hierarchical interface control in order to yield the desired functions, the creation of new materials that share, at a high level, various properties not achievable with conventional organic polymeric materials as well as forming properties of molding processability and flexible designability that inorganic materials lack can be expected. Based on this idea, we have developed various kinds of element-blocks. Furthermore, highly-functional materials can be constructed by combination of element-blocks. From these results, we can say that new diagnoses for material designs were able to be established by our research group based on element-blocks.

研究分野：高分子

キーワード：元素ブロック 高分子

1. 研究開始当初の背景

主鎖が炭素以外の元素のみで構成され、側鎖に有機成分が結合したポリシロキサンなどに代表される“無機高分子”は、有機側鎖の構造を変えることで耐熱性、耐油性、または難燃性に優れるものが合成され、様々な分野で利用されている。さらに有機高分子の分野では、新たな物性や機能を発現する材料への期待から、ヘテロ元素を有機高分子主鎖に導入した、いわゆる“ヘテロ元素含有高分子”がケイ素を中心として発展し、近年になってホウ素やリン含有高分子へと研究領域が大きく広がり始め、従来の“無機高分子”との融合化への機運が高まっている。無機材料に関しては、最近の微細構造解析技術の発展にもなあって、無機元素ブロックの例である低次元ナノ構造を有するシルセスキオキサン、ナノ粒子等に注目が集まり、従来の無機材料では考えられない特性が明らかにされつつある。

有機高分子は無機材料と比べて機械特性や熱安定性に劣り、逆に無機材料は加工性、分子設計容易性が悪い。これらのトレードオフを克服する技術として有機高分子と無機成分をナノレベルで融合させた“有機-無機ハイブリッド”が創出された。しかし、分子・ナノ構造の設計自由度や機能安定性など、有機高分子と無機材料のトレードオフとなる各々の優れた性能や機能を同時に高度なレベルで両立する材料創製は困難であり、従来の有機-無機ハイブリッドの概念を超えるブレークスルーが求められるようになっていた。

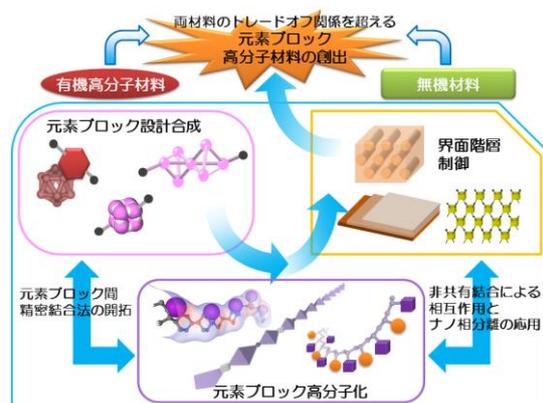
2. 研究の目的

本領域研究では、高分子化学または無機化学を基盤とし、無機高分子、ヘテロ元素系高分子、および無機元素ブロックの合成を精力的に行っている研究者とともに、元素の特徴を活かした材料の組織化、物性評価および理論解析を行っている一線級の研究者を結集させる。相互交流・連携により、有機化学や無機化学といった既存の学問領域に囚われず、元素ブロック高分子材料を創出するための基盤となる課題を明確にする。

次に、広い分野からの若手研究者を中心とした公募班の“夢(アイデア)”と元素ブロック高分子材料の概念とをマッチングさせた材料設計を推進するべく、研究参画者相互の意見・情報の交換を通じた共同研究を積極的にマネジメントする。これにより従来の無機材料、有機高分子あるいは無機高分子とは一線を画す“元素ブロック高分子材料”と呼ぶべき新しい概念の材料を生み出す。本領域研究の終了時には、超機能を担う新素材への飛躍的な展開への糧となる“元素ブロック高分子材料”の学理を確立する。

3. 研究の方法

本領域は、既存の学問分野の枠に収まらない融合領域の創成を目指しており、具体的には、無機元素含有高分子や無機元素ブロック



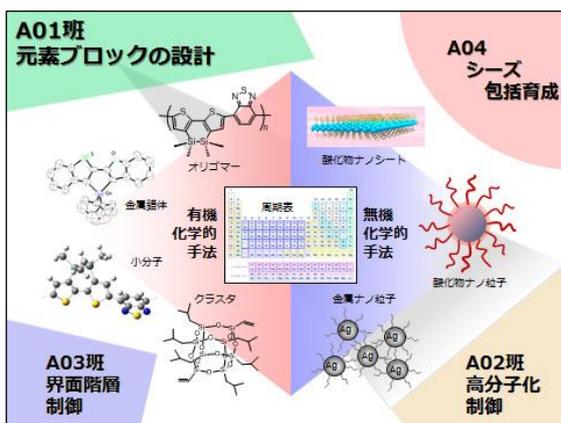
の分野を基盤とした研究者だけでなく、特定の専門性に囚われず、本領域の目指す方向に興味を持つ若手研究者を広く公募し、適切なマネジメントによる異分野研究者間での議論や共同研究および人材育成を推進することによって、従来にない学術領域の創成を行うものである。

本領域研究では、有機化学を基盤として無機高分子やヘテロ元素系高分子を、或いは無機化学を基盤として、無機高分子や無機元素ブロックの合成、さらにその物性評価を専門とする研究者とともに、異なる分野であっても意欲的な若手研究者を強力にマネジメントすることで、参画研究者それぞれが基盤とする学術レベルの飛躍的發展を図ることができる。

さらに、これら重要な材料研究領域がともに目指すべき方向としての“元素ブロック高分子材料”という学問領域が創成されれば、将来の低炭素社会の実現に向けた独創的革新的高分子材料を世界に先駆けて創製するための基礎指針となる。また、本領域研究の研究活動は、参画する若手研究者の育成にもつながり、わが国の学術水準を飛躍的に高めることになる。このように世の中に役に立つ材料創製のための学術分野を確立することで「日本の未来を化学で元気にする」。

4. 研究成果

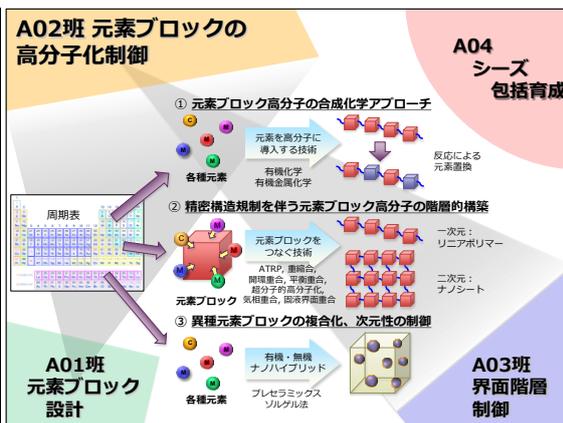
本研究領域では、“元素ブロック高分子材料”という新しい概念に基づく領域を立ち上げ発展させることで、既存の材料では達成できないトレードオフの解消など、従来の有機-無機ハイブリッドの概念を超えた材料を創出し、これまでにない光学材料、電子デバイス材料、磁気材料などへと展開した。また、元素ブロックの新しい概念を広げ、学界のみならず産業界へも強くアピールした。さらに学術的な交流と連携を積極的にマネジメントすることで、若手研究者を中心とした活性的なネットワークを構築し、海外へもそれを広げ、加えて新しい概念に基づく材料開発に積極的な若手研究者を育成した。これにより、有機高分子、無機高分子、および有機-無機ハイブリッド等、従来の縦割りの学問・材料体系を打ち破る新たな統合的な学問分野を創出した。



A01班： A01班では、有機化学的および無機化学的アプローチの融合による元素ブロックの作製手法の体系化、精緻な構造制御技術の確立と高分子化への展開に向けた構造の最適化を行い、多様な元素ブロック設計指針を確立した。

有機化学的アプローチとしてピチオフェンやビピリジルにおいて環構造をヘテロ元素で架橋した元素ブロックを設計し、その一部は重合化の基礎的検討も行った。この手法は架橋する元素の選択により幅広い機能を有する元素ブロックの作製が可能となるため汎用性が高い。一方、ケイ素-酸素結合からなるかご型クラスターを基本骨格とし、有機化学的に様々な官能基を導入することにより種々の機能を有する元素ブロックを作製した。加えて、選択的開環反応により重合性官能基を導入し、クラスター連結へ道を開いた。無機化学的手法では、酸化物ナノ粒子・酸化物ナノシート表面に官能基を導入することにより、元素ブロックを作製する手法を発展させた。この手法はナノ粒子、ナノシートの選択により様々な機能材料に展開できる。また、金属ナノ粒子あるいは表面修飾金属ナノ粒子を元素ブロックとして活用し、薄膜化とレーザー照射と組み合わせることにより位置選択的な重合が可能なることを示した。本手法は有機的な高分子化とは異なる重合法であり、元素ブロックの選択の幅を大きく広げることができた。

A01班では、さらに、公募班員による研究により、特に元素ブロックの作製手法の多様化と機能発現の手法開拓を拡張した。有機化学的手法では、縮合した環構造を有する *N*-heteroacene、アザ BODIPY 類縁体のピロピロール、有機イリジウム(III)錯体、2,5-ジアミノテレフタル酸ジチオエステル、ヘテロヘリセン環状オリゴマーなどの発光性元素ブロックを見出し、有用な分子設計指針を提案した。また、数種類の元素ブロックを組み合わせることにより機能発現が起こることも見出した。加えて、基礎科学への貢献として、アニオン性アルミナベンゼンの合成を達成した。無機化学的手法では、Au、Pd、Cu から構成されるとともにサイズの整ったセリアナノ粒子キューブを利用した元素ブロックの作製と配列に成功した。以上の計画班・公募班の研究に



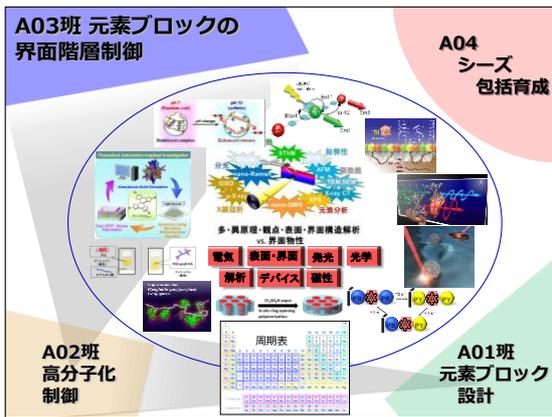
おいて、重合手法の開発への展開を主眼にA02班と連携したが、それに加えてA03班とは界面・高次構造の設計・制御や物性評価の観点で、A04班とは計算化学的検討で直接連携し、班員間で議論を重ね共同研究を実施することが重要な役割を果たし、従来の有機または無機化学の概念を超えたアプローチによる新材料の創出に向けた多様な元素ブロックの設計と合成指針を確立した。

A02班： A02班では、有機化学的および無機化学的手法を駆使した元素ブロックの高分子化と高分子構造の精密制御技術を確立した。

有機金属化学的アプローチとして、主鎖に遷移金属-炭素結合を持つ高分子に対して、低原子価金属錯体の反応性を活かし、原子交換反応を含む高分子反応技術を開発した。これにより従来法では合成が困難な14族~16族の多彩な典型元素を π 電子系に組み込むことが可能となった。特異な光・電子特性に立脚した機能材料の開発を可能とするデザイン可能な π 共役元素ブロック高分子の守備範囲の大きく拡張することができた。

また剛直で嵩高いナノ元素ブロックを柔軟なソフト鎖で結合したネックレス型元素ブロック高分子の合成技術を確立することで、無機ソフトマテリアルという新しい材料分野を創成した。系統的にネックレス型ポリマーの一次構造を制御する技術を確立するとともに、ナノ構造と基本物性の相関性を明らかにした。ハードセグメントとソフトセグメントの微妙なバランスによって、本来トレードオフな関係にある柔軟さと低線膨張性や耐熱性の両立を可能とする材料開発の設計指針を示すことができた。さらにモノシランから多様なプリカーサーを経て、ポリシルセスキオサンへと階層的かつ高効率に高次構造を有するケイ素系元素ブロックポリマーの合成技術を確立した上で、これらを様々な元素クラスターと複合化し、ハイブリッド元素ブロック高分子とする技術へと発展させた。精密な反応制御と生じたナノ構造の相関性を明確にすることで、無機化学的アプローチによる元素ブロック高分子の高次構造への方法論を明らかとした。

A02班では、公募班員によってもたらされた成果によって、さらに元素ブロックにおける高分子化手法を拡張した。共有結合に留まらない超分子的高分子化や、気相界面重合、

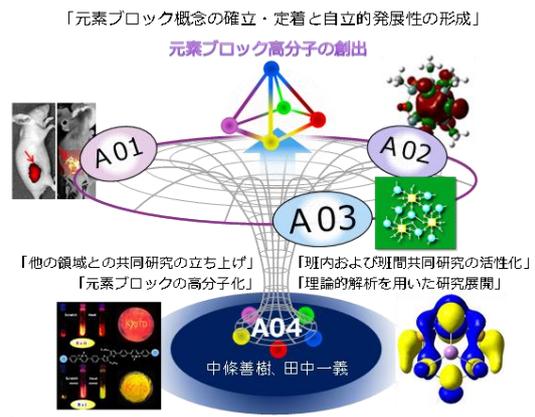


固液界面選択重合など界面を利用した新たな重合法など、有機無機の範疇を超えたさまざまな手法を統合することで、元素置換からナノユニット（クラスター）の連結によるリニアポリマー化、二次元ナノシート、ハイブリッド三次元架橋体まで、原子レベルから固体材料まで様々な次元およびスケールにおいて元素ブロックを高分子化する技術を体系化した。さらに、A01 班の開発した元素ブロックユニットの高分子化と、A03 班の持つ高次構造制御や特性評価の技術を駆使した幅広い共同研究によって、様々な次元で複合的に元素ブロックをつなぎ、高分子化する技術が体系化された。

A03 班： A03 班では、元素ブロックならびに元素ブロック高分子を用いた界面および階層制御、そして構造制御による多機能化に関して、基盤となる材料づくりと評価に関する方法論を確立した。

表面・界面の構造・物性評価として、元素ブロック高分子のポリチオフェンの構造・物性評価に関する成果が挙げられる。領域の幅広い研究アプローチにより、優れた電気化学特性を有するポリチオフェンの撥水性や力学物性、さらには分子設計に基づいたゴム特性の付与など、元素ブロック高分子の新たな特性を報告してきた。

光学・磁性特性を有する元素ブロック高分子として、希土類元素を含有した高分子が挙げられる。希土類元素を 3 次元的に配列制御することで、これまで有機材料や無機材料のみでは達成不可能であった、耐熱性や高発光特性、ファラデー効果、キラル効果など、多様な特性を元素ブロック高分子で初めて達成した。元素ブロックの電気デバイス特性としては、元素ブロックの特異な表面特性を活かした塗布型半導体のプロセス開発が挙げられる。従来では困難であった撥水性基板への半導体デバイスの構築を、元素ブロックを利用することで克服し、さらに電荷移動度が上昇するといった付随効果を見出すに至った。元素ブロック界面制御として、ポリシルセスキオキサンによる元素ブロックの表面改質が挙げられる。A03 班内外で創出された元素ブロックを表面修飾することにより、分散性の向上ひいては屈折率制御や自己修復能など、表面改質・機能化のビルディングブロックとしての



優れた性能を見出した。さらに公募研究や A03 班内外での共同研究による多様な元素ブロック高分子の研究により、生体材料や電子・光学・磁性機能材料への応用研究が飛躍的に進むとともに、分野を横断した多角的な構造・物性の評価が可能となった。また、元素ブロックの界面・階層構造の制御という観点からの A03 班の研究遂行により、元素ブロック機能材料の創出に大きく貢献した。

A04 班： A04 班では、真に新規性の高い独創的な元素ブロック高分子概念の学理確立とそれに基づく学術領域の創出を目指して、全体の軸となって牽引・支援した。同時にシーズ志向の研究や異分野の手法と考え方を広く取り入れた新規な研究を推進し、発想の突然変異によるブレークスルーを実現するために、班内および班間の相互交流、共同研究、異分野交流などによる新発想の育成を強力に推進した。

計画研究では、ホウ素元素の特徴を活かす設計に基づいて刺激応答性元素ブロック高分子を創製することによって、元素ブロック高分子材料創出のモデルケースを提示し、領域全体の進捗を促す牽引役を努めた。また、低分子・高分子についての高いレベルでの理論的考察に基礎を置く支援により、元素ブロックとしての電子状態・物性制御、ならびにその高分子化による具体的な材料機能発現への理解を助けること、理論的解析を用いた研究展開を牽引し、新たな視点での分子・材料設計指針を提案することによって、元素ブロック概念の確立と定着に努めた。また、新規なソフトマテリアルとして、ヒ素元素やリン元素の特徴を活かした高分子電子化合物としての元素ブロックの設計・合成を行い、海外共同研究へと展開させている。

さらに、公募研究では、このような支援体制のもと、個々の研究の進捗に留まらず班内・班間での共同研究、さらには領域外との共同研究が積極的に実施され、「圧力により発光色が変わる珍しい固体発光性機能材料」や「理論的解析を用いて特異な光学物性を示す種々の共役系元素ブロック高分子」、「光音響撮像法用高コントラスト腫瘍造影剤」などの新たな元素ブロックが創出された。また、H25 年度末には A04 班の特徴を活用してメンバーの班

間移動を実施し、領域内における相互交流の起点として発想の新陳代謝を促すとともに、自立的発展性の形成に寄与することができた。

このように、A01-A04 班の活発な研究活動と効果的な連携によって有機・無機の特性の単なる足し合わせではなく、また、従来の有機・無機ハイブリッドの概念を超えた新たな付加価値を持つ「元素ブロック」という学理概念を構築するに至った。

本研究領域は、当初高分子科学、材料化学を基盤として計画されてきたが、そのコンセプトはセラミックス科学、粉体工学などの分野に徐々に受け入れられ、後述の学会活動において領域外研究者が参画してきている。本研究領域は日本発のコンセプトであり、班員が一丸となって世界を牽引してきたが、現在 80 回引用 (Web of Science) されている領域代表の執筆した総説 (*Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2015, 88, 633-643) で、国外の研究者からもすでに引用されていることから、国外への波及効果も今後さらに期待できる。

関連学問分野への大きな貢献は関連する学会での全国規模の研究発表会での関連セッション実施実績として現れており、この 5 年間において、高分子学会主催高分子討論会特定テーマセッションとして 5 回、日本化学会主催春季年会特別企画として 4 回、日本化学会主催化学フェスタのテーマ企画とコラボレーション企画として各 1 回、日本セラミックス協会主催秋季シンポジウム特定セッションとして 2 回、粉体粉末冶金協会主催春季大会講演特集として 1 回セッションが実施され、班員だけでなく他の研究者も参加して発表・討論が行われてきた。H29 年度においても、高分子学会高分子討論会で関連する特定テーマ、ランチョンセミナー、並びに主催する公開講演会が、日本セラミックス協会秋季シンポジウムでは関連する特定セッションが企画されている。また、班員が関連する内容で行った基調・招待・依頼講演は、国際会議約 500 件、国内会議約 900 件であり、本研究領域の研究成果の重要性・インパクトを示すと考えられる。

また、関連学問分野への貢献は関連する内容が学会誌に特集された実績としても現れており、日本セラミックス協会「セラミックス」では H28 年 11 月号に特集「元素ブロック高分子材料～高機能材料への新コンセプト～」が、粉体粉末冶金協会「粉体及び粉末冶金」では H29 年 3 月号に特集「機能性複合材料としての元素ブロックならびに元素ブロック高分子」が組まれており、日本化学会「化学と工業」でも H30 年 4 月号において特集「元素ブロック材料」が組まれる予定である。また、上記以外で班員が関連する内容で執筆した総説・解説は和文 68 報、英文 184 報であり、関連学問分野で重要な成果と認識されていることを示している。加えて、「元素ブロック高分子—有機-無機ハイブリッド材料の新概念—」が H27 年 12 月に、「元素ブロック材料の創出と応用展

開」が H28 年 6 月にシーエムシー出版から刊行され、さらに Springer 社から” New Polymeric Materials Based on Element-Blocks” が刊行されることが決まっていることは、本研究領域の成果に対する関連学問分野からの高いニーズを反映していると考えられる。

本研究領域の大きな波及効果を示すものとして、学会や研究会の設立・設置がある。H29 年 3 月に、大学・研究所関係 38 名、産業界 37 名が参加し元素ブロック研究会が設立されており、また H28 年 6 月には日本セラミックス協会に分野横断型研究組織である「元素ブロック研究体」が設置され、すでに活動を開始している。加えて、本研究領域を取り上げた 4 回の島津新素材セミナー (延べ 378 名が参加) や 2 回の産学官連携シンポジウム (延べ 175 名参加) の開催、Nanotech 2016 への参加 (約 500 名が来場) により産業界との接点も確保してきた。これらの活動を通じ、本研究領域の波及効果が産業界や想定していない学問分野に現われると想定できる。

領域内の研究者の共同研究により、これまで隔てられていた学問分野を融合した研究として 341 報の論文が発表されている。また、他の新学術研究領域 (「融合マテリアル: 分子制御による材料創成と機能開拓」「感応性化学種が拓く新物質科学」とは合同シンポジウムを開催して連携を図ってきたが、その結果として 64 報の共同研究論文が発表された。こうした研究は、今回の成果がより広い分野へ波及効果を与えることにつながると考えられる。

以上のように、本領域の当該学問分野への貢献度は大きく、また関連の分野でも注目され、大きな影響を与えた。各学協会での本領域の活動の取り上げ方から見ても、今後さらにこのような動きが加速されるものと期待できる。

本領域では、次世代を担う若手研究者に“元素ブロック高分子材料”という新しい概念に対する理解を深め、その体現者としての一歩をいち早く踏み出してもらうために、領域が主催する公開シンポジウムをはじめとして、国際シンポジウムや産学官連携シンポジウム、学会等での特別企画などの公開イベント、各班会議や合同班会議、領域横断型の分科会などの領域内でのイベントにおいて、若手研究者が自らの研究成果を発表する機会を設け、より主体的に本概念の理解と浸透、さらにはその発展に取り組めるよう促してきた。一方で、概念を共有するための仕組みとして若手研究者らの手による「若手シンポジウム」の企画・運営を公募班参画 1 年目より合計 4 回にわたって実施した。これには、計画班をはじめとして評価委員や領域フェローにもご参加いただき、30 名を越える参加者が集い、交流を深め、活発な議論を通して“元素ブロック高分子材料”概念の醸成と新たな展開への発展を支援してきた。さらに、若手研究者による積極的な共同研究を促すための独自の取り組みとして公募班員への「共同研究旅費助

成」を行うとともに、若手研究者を通じて海外に本概念を発信することを支援する「若手海外派遣」を領域として実施し、若手研究者の成長に注力してきた。そのような取り組みの効果として、公募班参画 2 年目にして、若手シンポジウムへの参加者による領域内共同研究が 61 件 (内、28 件は若手研究者間での共同研究) も立ち上がることとなり、論文が現在までに 27 報も発表されている。そして、2015 年 11 月 10-13 日には、タイのバンコクで開催された EMN Bangkok Meeting Energy, Materials, Nanotechnology 学会に梅山有和 (A02) と田中一生 (A02) を派遣し、“Advanced Organic Materials and Element Blocks” というテーマのワークショップを立ち上げ、約 100 人の参加者を集めた。

このように、公募班の代表者または分担者として参画する若手研究者の育成を行う一方で、本領域では、研究協力者としてこの新学術領域研究に参画する機会を得た大学院生も、まさに近い将来にこの“元素ブロック高分子材料”という概念を理解する研究者として活躍することが期待されることから、重要な育成対象としてきた。本領域独自の取り組みとして合同修士論文発表会と称して毎年 3 月に大学院生による英語のプレゼンを含む研究発表会を開催した。この企画を通して、“元素ブロック高分子材料”をキーワードに他校の異なる研究分野に学ぶ学生とディスカッションを通して大いに交流を行い、互いに理解し、刺激を受け、活性化し合う関係を構築することで、将来的に本概念の普及を担う若手研究候補者の育成に努めた。その結果、博士課程進学は 120 名、さらには博士課程などから助教に 11 名が採用されたのをはじめ、多くが研究者としての道に進み、“元素ブロック高分子材料”概念に明るい研究者を多数排出することができた。

以上のように、本領域では“元素ブロック高分子材料”概念の普及・定着のために、独自の取り組みを含む多岐にわたる多様な育成メニューを用意して、若手の育成を行った。その結果、本領域終了後もこの“元素ブロック高分子材料”概念の継続的に、そして自発的成長・発展させていくための必要な準備を整えることができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1,532 件)

[学会発表] (計 6,559 件)

[図書] (計 251 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 179 件)

○取得状況 (計 65 件)

[その他]

ホームページ : <http://element-block.org/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中條 善樹 (CHUJO, Yoshiki)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号 : 70144128

(2) 計画班

菅原 義之 (SUGAWARA, Yoshiyuki)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号 : 50196698

中 建介 (NAKA, Kensuke)
京都工芸繊維大学・分子化学系・教授
研究者番号 : 70227718

渡辺 明 (WATANABE, Akira)
東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号 : 40182901

大下 浄治 (OHSHITA, Joji)
広島大学・工学研究院・教授
研究者番号 : 90201376

國武 雅司 (KUNITAKE, Masashi)
熊本大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号 : 40205109

富田 育義 (TOMITA, Ikuyoshi)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授
研究者番号 : 70237113

郡司 天博 (GUNJI, Takahiro)
東京理科大学・理工学部工業化学科・教授
研究者番号 : 20256663

西野 孝 (NISHINO, Takashi)
神戸大学・工学研究科・教授
研究者番号 : 40180624

松川 公洋 (MATSUKAWA, Kimihiro)
地方独立行政法人大阪市立工業研究所・電子材料研究部・部長
研究者番号 : 90416321

内藤 裕義 (NAITO, Hiroyoshi)
大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授
研究者番号 : 90172254

長谷川 靖哉 (HASEGAWA, Yasuchika)
北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授
研究者番号 : 80324797

田中 一義 (TANAKA, Kazuyoshi)
京都大学・福井謙一記念研究センター・研究員
研究者番号 : 90155119

(3) 公募班 98 件