

**令和3(2021)年度 研究拠点形成事業(A. 先端拠点形成型)
中間評価資料(進捗状況報告書)**

1. 概要

研究交流課題名 (和文)	二次元共役ポリマー「配位ナノシート」の化学と物理		
日本側拠点機関名	東京大学		
コーディネーター 所属部局・職名・氏名	大学院理学系研究科・教授・塩谷 光彦		
相手国側	国名	拠点機関名	コーディネーター所属部局・職名・氏名
	英国	ケンブリッジ大学	キャベンディッシュ研究所・教授・Henning Siringhaus
	ドイツ	ドレスデン工科大学	化学科・教授・Feng Xinliang
	中国	中国科学院・化学研究所	有機固体 CAS 重点研究所・ICCAS 所長、教授・Zhang Deqing

2. 研究交流目標

申請時に計画した目標と現時点における達成度について記入してください。

※新型コロナウイルス感染症拡大の影響により、申請時に予定していた共同研究の実施、セミナーの開催及び研究者交流等が困難又は延期せざるを得なかった場合、当初目的の達成に向け代替的に行った取組があれば、その成果も含めて記入してください。

○申請時の研究交流目標

二次元共役ポリマーである配位ナノシート(coordination nanosheet, CONASH)とは、金属イオンと平面形架橋有機配位子との結合で構成される極薄分子薄膜であり、導電性を示す配位ナノシートは5年ほど前に報告された歴史の新しい日本発の物質である。配位ナノシートには、二次元物質の代表例であるグラフェン、金属カルコゲニドなどの無機物質と比較して、1) 温和な条件下で進行する金属イオンと有機分子の配位結合反応を利用したボトムアップ合成が可能であること、2) 金属イオンと配位子の組み合わせにより多彩な化学構造、多孔性幾何構造が得られ、多様な物性、化学的性質、メカニカル特性が創出可能であること、などの特長があり、その科学や工学のバリエーションは測り知れない。実際にこれまでに、グラフェンなどと同様なディラックコーン型の電子構造の強電子相関性物質から、レドックス機能・光機能性、触媒機能などの錯体ユニットの特徴を強く示す物質まで世界中で配位ナノシートが合成されてきた。化学から物理や電子工学分野まで急速に研究領域の拡大を示すとともに、国際的な研究連携が加速的に進んでいる。

これらの状況を踏まえ、本研究交流では、配位ナノシートという新物質の科学と技術について異分野の研究者が国際的に交流することによって、最速の研究展開ができる活動を行う。具体的には、当初は日本、英国、ドイツ。中国を軸とした国際交流プログラムを組織するが、5年間の間に多くの欧米やアジアの研究者のネットワークを構築し、本事業終了時には新しい科学技術を生み出す国際拠点を形成する。

○目標に対する達成度とその理由

上記目標に対する2カ年分の計画について

※延長対象課題の令和2年度事業については、延長期間終了日までの状況を踏まえること。

十分に達成された

概ね達成された

ある程度達成された

ほとんど達成されなかった

【理由】

1年目(令和1年度)は、本事業の計画を順調に実行し、十分に目標を達成した。具体的には、第1回配位ナノシートワークショップ(5月、東京、日本)と第2回配位ナノシートワークショップ(12月、ケンブリッジ、英国)を開催して、研究ネットワークを構築し、共同研究を進めた。2年目(令和2年度)に入る直前に新型コロナウイルスCOVID-19感染爆発と世界的な蔓延が起り、第3回、第4回のワークショップを延期し、事業を延長したが、コロナ禍が収まらず、上記のワークショップは中止せざるを得なかった。しかし、その中で、ケンブリッジ大学(英国)の博士研究員を令和2年10月から令和3年12月まで東京理科大学(日本)の博士研究員として受入れ、さらにリモート会議を毎月1、2回の頻度で行って、共同研究を発展させ、令和4年2月のAdvanced Materials誌への論文発表に至った。その他にも複数の国際共同研究が進展したため、本事業が概ね達成されたと判断した。

3. これまでの研究交流活動の進捗状況

※新型コロナウイルス感染症拡大の影響により、申請時に予定していた共同研究の実施、セミナーの開催及び研究者交流等が困難又は延期せざるを得なかった場合、代替的に行った取組があれば、その内容及び成果も含めて記入してください。

(1)これまでの研究交流活動(延長対象課題の令和2年度事業は延長期間終了日まで)について、

「共同研究」、「セミナー」及び「研究者交流」の交流の形態ごとに、派遣及び受入の概要を記入してください。

※各年度における派遣及び受入実績については、「中間評価資料(経費関係調書)」に記入してください。

○共同研究

【概要】

日英共同研究「配位ナノシートの構造と物性」

本研究は、日本の化学者と英国の物理学者との共同であり、日本側が配位ナノシートの合成を担当し、英国側が物性測定を担当している。令和元年度は共同研究のために、東京大学の博士課程大学院生2名が6月-7月の2か月間、ケンブリッジ大学に短期留学し、それぞれ「酸化還元反応に伴う配位ナノシートの電気特性的変化」(Sirringhaus研究室との共同)、「発光性有機ラジカルに基づく有機発光ダイオードの作製」(Friend研究室との共同)に関する研究に従事した。令和2年度、3年度は研究者の渡航が困難だったため、英国(ケンブリッジ大学)の博士研究員を日本(東京理科大学)に受入れ、新たに物質材料研究機構(NIMS)も参画して配位ナノシートの熱電変換特性の実験を行うとともに、日本と英国との毎月1、2回程度のリモート会議により共同研究を進めた。その成果は、令和4年2月のAdvanced Materials誌の論文発表に至った。

日独共同研究「配位ナノシートの電極触媒活性」

本研究は、第2回配位ナノシートワークショップで令和2年度から開始することに同意したが、研究者の渡航が困難になったため、日本とドイツの研究グループでそれぞれ予備準備研究を進めている段階である。

○セミナー

	令和元年 (平成31年)度	令和2年度
国内開催	1回	0回
海外開催	1回	0回
合計	2回	0回

【概要】

(1) 日本学術振興会研究拠点形成事業第1回配位ナノシートワークショップ

総参加者数35名(参加国内訳、日本32名、中国1名、英国1名、ドイツ1名)

令和元年5月10日に日本国、東京大学山上会館で第1回配位ナノシートワークショップを開催した。英国から参加研究者1名、中国から参加研究者1名を招き、日本の拠点もしくは協力機関の研究者らとともにそれぞれのこれまでの研究実績を発表した。また、ドイツの参加研究者1名はテレビ会議形式で参加した。今後の見通しについてディスカッションを行い、拠点形成事業によるネットワークを最大限生かすためには若手同士の研究交流が重要であるという意見で一致した。その後大学院生2名が英国ケンブリッジにて短期滞在、研究を行った。

(2) 日本学術振興会研究拠点形成事業第2回配位ナノシートワークショップ

総参加者数50名(参加国内訳、日本15名、英国32名、ドイツ3名)

令和元年12月16日と17日の2日間にわたって英国ケンブリッジのマディングリーホールにて第2回配位ナノシートワークショップを開催した。教授級の研究者から大学院生に至る様々な研究者が最新の研究成果を発表し、盛んな議論が行われた。例えば、2種類の金属から構成されるヘテロ金属配位ナノシートは多くの研究者の議論の対象となり、原子レベルの構造決定が速やかに行われるべきというコンセンサスが得られた。

○研究者交流

【概要】

1) 博士課程大学院生の英国への短期留学

令和元年度は東京大学の博士課程大学院生、和田慶祐と木村 舜が6月-7月の2か月間、ケンブリッジ大学に留学した。和田氏は、Sirringhaus 研究室にて「酸化還元反応に伴う配位ナノシートの電気特性の変化」の研究に従事した。具体的には、ビス（ジイミノ）ニッケルナノシート NiDT とイオン液体を組み合わせた有機電気化学トランジスタを作製し、レドックス状態に応じた電子伝導性の変化を解析した。その結果、酸化状態が高いほど、電子伝導性が高くなることを明らかにした。木村氏は Friend 研究室にて配位ナノシートの基礎研究として「発光性有機ラジカルに基づく有機発光ダイオードの作製」に関する研究に従事した。この研究は、日本では分子科学研究所の草本准教授が中心となって共同研究を進展させ、論文を国際誌に投稿している状況である。

2) 英国博士研究員の日本への長期受入れと国内研究ネットワークとの共同研究

令和2年9月（渡航制限により来日は10月）から令和3年12月までケンブリッジ大学の Ekaterina Selezneva 博士を東京理科大学の博士研究員として受入れ、熱電変換特性に関する日英共同研究をおこなった。この研究に当たっては、新たに物質材料研究機構（NIMS）の森研究室が参画した。その成果は、令和4年2月に Advanced Materials 誌に掲載された論文に記載されている。

(2)(1)の研究交流活動を通じて、申請時の計画がどの程度進展したか、以下の観点から記入してください。

○日本側拠点機関及び相手国拠点機関の交流によってえられた、世界的水準の国際研究交流拠点となりうるような学術的価値の高い成果

東京大学、東京理科大学、物質材料研究機構、高エネルギー加速器研究機構、大阪大学、京都工芸繊維大学とケンブリッジ大学が参画した日英共同研究の成果が、下記のように *Advanced Materials* 誌 (IF = 30.849) に掲載された。

“Heterometallic Benzenhexathiolato Coordination Nanosheets: Periodic Structure Improves Crystallinity and Electrical Conductivity”, R. Toyoda, N. Fukui, D. H. L. Tjhe, E. Selezneva, H. Maeda, C. Bourges, C. M. Tan, K. Takada, Y. Sun, I. Jacobs, K. Kamiya, H. Masunaga, T. Mori, S. Sasaki, H. Siringhaus, H. Nishihara, *Adv. Mater.* 2022, **34**, e2106204. (概要：金属イオンと有機配位子であるベンゼンヘキサチオール(BHT)を原料とした配位ナノシートに関して、Ni と Cu の 2 種類の異なる金属から成る『ヘテロ金属配位ナノシート(Ni_xCu_{1-x}/BHT)』の合成に成功した。また、Ni と Cu の混合比を系統的に変化させることにより、新規構造相である NiCu₂BHT が優先して形成されることを発見した。さらに、この NiCu₂BHT について、Ni₃BHT や Cu₃BHT などのホモ金属配位ナノシートよりも高い結晶化度、高い電気伝導性を示すことを実証しました。本研究をさらに発展させることで、優れた性能を有する電子材料、電池材料開発への貢献が期待される。)

上記論文は東京理科大学プレスリリースにより国内外に広報され、Altmetric は 83 とトップ 5% 以内のインパクトであることが示された。

○研究交流活動の成果から発生した波及効果

2 年目 (令和 2 年度) 以降はコロナ禍による本研究交流活動は制限を受けたが、研究交流課題である「二次元共役ポリマー「配位ナノシート」の化学と物理」に関する新しい国内外の研究連携が生まれてきた (例。分子科学研究所—ケンブリッジ大学)。また拠点となっている 4 か国の他にも国際共同研究が行われてきた。例えば、物質材料研究機構、東京大学、東京理科大学、National Taiwan University (台湾)、National Chiao Tung University (台湾) 間の共同研究の下記の論文が *Advanced Science* 誌 (IF = 16.806) に令和 3 年に掲載された。

“Two-Dimensional Bis(dithiolene)iron(II) Self-Powered UV Photodetectors with Ultrahigh Air Stability”, Y.-C. Wang, C.-H. Chiang, C.-M. Chang, H. Maeda, N. Fukui, T. Wang, C.-Y. Wen, K.-C. Lu, S.-K. Huang, W.-B. Jian, C.-W. Chen, K. Tsukagoshi, H. Nishihara, *Adv. Sci.* **2021**, 2100564. (概要：有機—無機複合二次元物質であるビス (ジチオラト) 鉄(II) (FeBHT) の大きな良質フィルムを室温でボトムアップ合成する方法を開発し、さらに、そのフィルムを用いたセルフパワー光検出器は、高い安定性を長期に渡り維持することを明らかにした。)

○若手研究者育成への貢献

・若手研究者が身につけるべき能力・資質等の向上に資する育成プログラムの実施及びその効果

1) 博士課程大学院生の短期海外留学

東京大学の 2 名の博士課程大学院生をケンブリッジ大学に短期留学する施策を実施した。その結果、大学院生の国際力が向上し、研究に対して広い視野を持つようになった。2 名とも博士論文の内容を高質のオリジナル論文として国際誌に報告した。

2) 海外若手研究者の日本への受入れによる共同研究の推進

ケンブリッジ大学から博士研究員を 15 か月、東京理科大学に受入れ、複数の国内の研究機関との共同研究を行った。その結果、共同研究の進捗のスピードが上がるとともに、外国人研究者と国内若手研究者と

の深いつながりができ、今後の本事業の発展にとって良い体制が構築できた。

3) リモート会議による共同研究の議論の実施

令和2年度から、Zoom 会議システムを用いてケンブリッジ大学と日本の研究機関との共同研究の議論を毎月1, 2回の頻度で行った。大学院生や若手研究者にとって、深く緻密な研究発表と議論をする場となり、国際力が向上するとともに、若手研究者間の深いつながりが構築された。

・日本と交流相手国における次世代の中核を担う若手研究者の研究ネットワーク構築状況

草本哲郎准教授（分子科学研究所）

2019年に東京大学の博士課程学生の木村舜がケンブリッジ大学へ短期留学したことを契機に、「発光性有機ラジカルに基づく有機発光ダイオードの作製」に関する東京大学－ケンブリッジ大学間の国際共同研究が始まった。その後、新型コロナウイルス COVID-19 感染爆発と世界的な蔓延により、本共同研究の遂行が困難になることが予想されたが、オンラインを活用した研究議論と積極的な試料の郵送により、本研究は進展し、現在は東京大学－ケンブリッジ大学－分子科学研究所－スワンジー大学間という、より広範な共同研究、研究ネットワークへと発展している。現在は本共同研究の成果をまとめた論文を国際雑誌に投稿中である。

坂牛 健 主幹研究員（物質材料研究機構）

2019年に東京大学の博士課程学生であった和田慶祐がケンブリッジ大学へ短期留学を行い、当地で遂行した“錯体ポリマーを活用したイオントロニクスデバイス”の初歩的な実験で共同研究に繋がる可能性のあるデータが得られている。当該研究に関しては、人的交流が再開され次第、積極的に本格的な共同研究へと展開させていく予定である。

坂本良太教授（東北大学）

坂本教授（当時、京都大学准教授）は Prof. Dr. Siegfried Eigler（Freie Universität Berlin）を2020年2月に日本に招聘し、ディスカッションを行った。これが発展し、2022年度のドイツとの国際共同研究プログラム（JRP-LEAD with DFG）に、申請予定である（研究代表者：仁科 勇太 岡山大学研究教授）。