日本化学会賞

君塚信夫 氏　九州大学主幹教授（大学院工学研究院）　工学博士

分子組織化学の展開と光エネルギー変換分子システムの創出

Innovation in Molecular Self-Assembly and Creation of Photon Energy Conversion Molecular Systems

君塚信夫氏は，ナノ金属錯体の溶液化学，非平衡条件下における散逸ナノ構造の形成，アダプティブな分子包接現象をはじめとする新しい分子組織化学の方法論を開拓するとともに，分子組織化と光異性化蓄熱やフォトン・アップコンバージョンなどの光エネルギー変換現象を融合した新しい光機能性分子システムを創出し，分子システム化学として発展させた。以下に同氏の主な業績を紹介する。

1. 低次元金属錯体の溶液化学と分子組織化に基づく機能制御

同氏はそれまで固体物性科学の研究対象であった擬一次元金属錯体を溶液系ナノワイヤー錯体に変換する手法を開発し，ナノワイヤー錯体に固有の電子状態やスピン特性変化を実現して，ナノ次元金属錯体の溶液化学を発展させた。溶液分散系一次元 Fe(II) トリアゾール錯体において著しい低スピン状態の安定化（ナノ界面効果）と錯体鎖の解離-再集合に基づくスピンコンバージョン現象の発見，強相関系一次元ハロゲン架橋複核ジルテニウム錯体の巨視的誘電配向，ヘテロポリ酸の自己組織化による巨大ナノシート形成と光マニピュレーションなど，ナノ金属錯体組織体に独自の溶液機能化学を創成した。

2. 非平衡界面における散逸ナノ構造の発見と時空間自己組織化現象による特異形状を有する金属ナノ構造の形成

従来，分子組織化に関する研究は熱力学的平衡近傍の自己集合現象を利用してきた。一方，非平衡解放系で形成される散逸構造は，目に見える巨視的な構造形成に限られていた。同氏は，金ナノ結晶の形成を“酸化還元反応を伴う金属イオンの自己組織化”という独自の視点で捉え，水中における光還元反応と溶存酸素を利用した酸化溶解反応が，時空間的に異なる速度論で進行し，花冠状やプロペラ状などの従来法では得られない特異かつ複雑な形状を有する金ナノ結晶が得られることを明らかにした（ナノ彫刻法）。この特異な現象は，“化学反応を伴う時空間レベルの自己組織化”という上位概念で説明されている。さらに，非平衡条件下におけるナノレベルの動的な自己組織化現象を見いだすべく，水-有機二層界面における $Au(OH)_4^-$ 錯体の光還元反応を検討した。その結果，非平衡条件における分子フラックスの存在下でのみナノレベルの散逸構造“散逸ナノ構造”が形成されることを見いだし，固-液界面系においてその一般性を確認した。散逸ナノ構造の発見は，界面非平衡系の活用に基づく分子組織化学，材料化学の新領域を拓くものである。

3. アダプティブな配位ネットワークの組織化と機能

アモルファスな配位ネットワークがゲスト分子適応型のアダプティブな自己組織化現象を示すことを見いだした。水中で多座配位子として働くヌクレオチドとランタニドイオンの自己組織化により配位ナノ粒子が形成され，ヌクレオチドと Gd(III) イオンから形成されるナノ粒子については，磁気共鳴画像診断試薬として用いられる単核 Gd(III) 錯体よりも優れた MRI 造影剤として機能することを明らかにした。またヌクレオチド-ランタニドイオンからなる配位ネットワークが様々な形・サイズを有するゲスト（色素，金属錯体，金属ナノ粒子，量子ドットなど）をアダプティブに包接したナノ粒子を形成すること，またこのナノ粒子に包接された白金ポルフィリン分子が溶存酸素共存下においても燐光を発することから，緻密な配位ネットワークが酸素バリア機能を示すことを見いだした。この自己組織化に基づく励起三重項の耐酸素安定化を，分子組織化フォトン・アップコンバージョンの想起と開発に結実させた。

4. 光誘起相転移に基づく高性能光-熱変換分子システムの開発

光エネルギーをアゾベンゼンなどの光異性化分子にひずみエネルギーとして貯蔵し，熱量として取り出す光蓄熱分子材料（STFs）は，溶液状態で研究されてきたが，希釈によるエネルギー密度の低下が未解決課題であった。同氏は，エネルギー密度を向上すべく無溶媒分子凝縮系の液体アゾベンゼン化合物や，光融解するイオン性アゾベンゼン結晶を開発し，これらの STFs 特性を調べた。その結果，後者においては *cis*→*trans* 異性化エネルギーに加え，*trans* 体のイオン液体-イオン結晶相転移に伴う潜熱を蓄積でき，従来の約 2 倍の蓄熱能を示すことを明らかにした。同氏による光誘起相転移型 STFs の開発は，現在世界の STFs 研究における新しい潮流を生み出している。

5. 分子組織化フォトン・アップコンバージョンの化学

自己組織化と三重項-三重項消滅に基づくフォトン・アップコンバージョン（TTA-UC）を融合した。大きな重原子効果を示す Pt, Ir, Os 錯体を三重項増感剤として用い，アクセプター発色団を π 電子系液体，イオン液体，超分子ゲル，分子膜，有機ナノ粒子，一次元高分子錯体や高分子フィルムなどの様々な分子集積系で組織化させ，エネルギーマイグレーションに基づく分子組織化フォトン・アップコンバージョンの化学を展開した。分子組織化状態に依存して UC 特性の制御ならびに，溶存酸素共存下における UC を実現し，分子組織化に基づき励起状態のエネルギーランドスケープならびに三重項光化学を制御する方法論を創出した。また，分子組織化 UC において得た知見をシングレット・フィッション（SF）に展開し，キラルな分子組織化による SF の促進効果を見いだした。

以上のように，君塚信夫氏は分子組織化学，超分子化学，金属錯体化学，光機能化学の融合領域において，独創的な発想によって新しい研究分野を開拓した。これらの研究は，その進取性と独創性において国際的に高い評価を受けている。よって同氏の業績は日本化学会賞に値するものと認められた。