

領域略称名： π 空間

領域番号：2007

平成25年度科学研究費補助金「新学術領域研究
(研究領域提案型)」に係る事後評価報告書

「高次 π 空間の創発と機能開発」

(領域設定期間)

平成20年度～平成24年度

平成25年6月

領域代表者 (東京学芸大学・教育学部・客員教授・赤坂 健)

目 次

1. 研究領域の目的及び概要	2
2. 研究組織（公募研究を含む）と各研究項目の連携状況	4
3. 研究領域の設定目的の達成度	6
4. 研究領域の研究推進時の問題点と当時の対応状況	9
5. 研究計画に参画した若手研究者の成長の状況	10
6. 研究経費の使用状況（設備の有効活用、研究費の効果的使用を含む）	11
7. 総括班評価者による評価	12
8. 主な研究成果（発明及び特許を含む）	15
9. 研究成果の取りまとめ及び公表の状況（主な論文等一覧、ホームページ、公開発表等）	18
10. 当該学問分野及び関連学問分野への貢献度	24

1. 研究領域の目的及び概要（2 ページ程度）

研究領域の研究目的及び全体構想について、応募時に記述した内容を簡潔に記述してください。どのような点が「我が国の学術水準の向上・強化につながる研究領域」であるか、研究の学術的背景（応募領域の着想に至った経緯、これまでの研究成果を進展させる場合にはその内容等）を中心に記述してください。

21 世紀は「環境の世紀」とも言われ、環境保全と調和しながら持続的な経済成長を実現できるかどうか問われている。大量生産・消費・廃棄を基本としてきた利便性の追求というライフスタイルの見直しが迫られているが、化学においても、人間が創り出した科学技術を自らの手で規制する必要性と共に「量」から「質」の転換が迫られてきた。その為に我々化学者は、分子、原子の持っている固有の力を実験、理論の両面より探り出し、それを有効利用するという質的な化学に重心を移して来たが、昨今の異常な地球温暖化やエネルギー枯渇問題等の急速な顕在化を考えると、それでは間に合わない時代になりつつあると言える。こうした問題を打開する為に、本新学術領域研究では

- (1) はっきりとした目的や方向性をもった研究、いわゆるストラテジックリサーチ
- (2) 自立的な要素が多数集まる事で初めて起きる創発的研究

という2つの研究を同時にかつ平行して実現していくことで、サイエンスの確実な進歩と、予測不可能性に根ざしたイノベーションの両面により、「質」の化学を確実なものにしようとしている。ここで「創発」とは、要素間あるいは物質間に働く相互作用によって、その総和とは異なる、あるいはプラスアルファの機能や性質をもたらす現象を指す。さらにここ数年の測定技術の進歩により、分子と分子の相互作用、いわゆる超分子の研究が盛んになってきた。創発は高次元であるほどより多くの相互作用をもたらす性質がある。こうした状況の下、本新学術領域研究では、高次 π 空間を創発する化合物群として、平面・非平面制御などを念頭に π 電子系を創製し、さらにその集積化に主眼を置く基礎研究を遂行すると共に、その成果を基に革新的な電子・光・磁気機能の開発を目的とした応用研究も併せて実施する。本研究領域は、新規 π 電子系化合物を創製するトップダウンプロセスとそれらの集積化によるボトムアッププロセスのインテグレーションと異分野融合によって、革新的な機能を発現する高次 π 空間の創発を目指すものである。このため、次の4つの研究項目を実践する研究グループを構成し、集中的に研究を展開する。

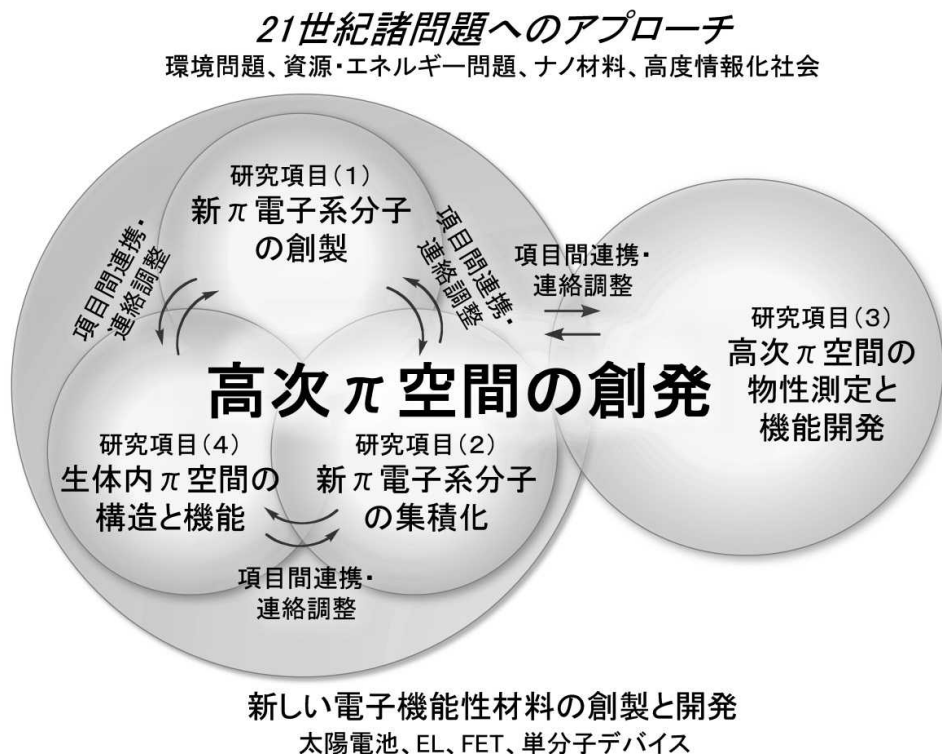
- (A01) 新しい π 電子化合物の創製
- (A02) π 電子化合物の集積化による高次 π 空間の開発
- (A03) 高次 π 空間を利用した革新的機能開発
- (A04) 生体 π 空間の制御機構解明と新機能開発

これらを通して新しい π 電子系分子を創製し、高次 π 空間系の創発を図ると共に、これまで十分な試みがなされてこなかった機能開発をも実践することで化学の発展に寄与する。各研究項目において中核となる計画研究を置き、有機的な繋がりのある連携体制において共同研究を推進すれば、新物質創製、新材料創製、機能開拓を展開できるとともに、さらには、新現象の発見や新概念の創出につながるものと確信する。

π 電子系炭素クラスターや新規ポルフィリン誘導体を、強力な有機合成化学、無機合成化学や構造化学等と有機的に繋げることで、ナノ・IT・バイオ科学技術の基礎を築く π 空間化学の新局面を切り開く学術的成果と同時に、その成果を生かして電子・情報産業や生物学の発展に資する技術の基礎を築くことを目

指すことは、次世代のエネルギー、情報、医療、環境分野などの科学技術の発展に大きく貢献するものと期待される。しかしながら、 π 電子系化合物の工学的・産業的応用は大きな期待を受けながら、十分にその高いポテンシャルを具体的に提示できていないと言いき難い。本新学術領域研究では、これまでに個々に研究成果が蓄積されてきた π 電子系化合物の化学を基盤として、さらなる連携を通して新規 π 電子化合物を創製し、それらの集積化による高次 π 空間の創発を目的とする。

本研究では、高次 π 空間を創発する化合物群として、まず平面・非平面制御などを念頭に π 電子系を創製し、さらにその集積化に主眼を置く基礎研究を遂行するとともに、その成果を基に革新的な電子・光・磁気機能の開発を目的とした応用研究も合わせて実施する。新規 π 電子系化合物を創製するトップダウンプロセスとそれらの集積化によるボトムアッププロセスのインテグレーションと異分野融合によって、革新的な機能を発現する高次 π 空間の創発を目指すものである。具体的には、(1) 新しい概念に基づく新しい π 電子系分子を合成し、(2) それらの集積化により高次 π 空間を創出し、新しい性質・機能を発現させ、(3) 高次 π 空間を利用した革新的機能開発を行い、(4) 生体内 π 空間の構造と機能解析及びそこから得られる知見を活用した新しい機能性物質の開発に関する研究を展開することを基本計画としている。これら4つの研究項目を実践する研究グループを構成し、集中的に研究を展開している。これら学問分野の異なる4班の相互連携からなる研究推進体制を組織することで、卓越した分子設計と反応・合成設計を基盤とし、従前にはない斬新な π 電子系分子を創製し、平面・非平面構造の自在制御と、集合体や複合体への集積化、生体系 π 空間の理解による組織化と形態制御、精緻な物性評価に基づく革新機能の探求を実施する。これにより、加速度的な勢いで進展している世界の π 電子系科学の流れに抜きん出るばかりか、比類なき独創性と秀逸な基礎研究に裏付けられた、次世代の新しい化学の学術創成へと発展させる事ができると確信している。



2. 研究組織（公募研究を含む）と各研究項目の連携状況（2 ページ程度）

領域内の計画研究及び公募研究を含んだ研究組織と領域において設定している各研究項目との関係を記述し、どのように研究組織間の連携や計画研究と公募研究の調和を図ってきたか、図表などを用いて具体的かつ明確に記述してください。

研究組織（所属・職は研究期間終了時点）

【総括班】

研究代表者

赤坂 健（筑波大学・教授） [新学術領域研究総括班の統括、A01 項目の研究推進と統括]

研究分担者

大須賀 篤弘（京都大学・教授） [A02 項目の研究推進と統括および企画広報事務]

福住 俊一（大阪大学・教授） [A03 項目の研究推進と統括および企画調整]

神取 秀樹（名古屋工業大学・教授） [A04 項目の研究推進と統括および企画調整]

安蘇 芳雄（大阪大学・教授） [A01 項目の研究推進および企画連絡担当]

磯部 寛之（東北大学・教授） [A04 項目の研究推進および企画広報担当]

研究協力者・国内評価委員 [研究成果の評価と内容への助言]

大峯 巖（分子科学研究所・所長）

小松 紘一（京都大学・名誉教授）

齋藤 軍治（名城大学・教授）

徳丸 克己（国際高等研究所・フェロー）

北川 禎三（兵庫県立大学・客員教授）

西郷 和彦（高知工科大学・教授）

玉尾 皓平（理化学研究所・所長）

中村 栄一（東京大学・教授）

研究協力者・外国人評価委員 [研究成果の評価と内容への助言]

Maxwell J. Crossley（オーストラリア） Elizabeth D. Getzoff（アメリカ） Karl M. Kadish（アメリカ）

Klaus Schulten（アメリカ）

Fred Wudl（アメリカ）

Francois Diederich（スイス）

Dirk M. Guldi（ドイツ）

Nazario Martin（スペイン）

Jonathan L. Sessler（アメリカ）

研究協力者・班友 [研究協力と助言]

西村 淳（群馬大学・名誉教授）

山口 茂弘（名古屋大学・教授） 松尾 豊（東京大学・特任教授）

松尾 司（近畿大学・准教授）

永瀬 茂（京都大学・シニアリサーチフェロー）

長谷川 美貴（青山学院大学・教授）

班外研究協力者・連携班友 [研究協力と助言]

野崎 京子（東京大学・教授）

伊東 忍（大阪大学・教授）

安倍 学（広島大学・教授）

関口 章（筑波大学・教授）

池田 浩（大阪府立大学・教授）

野口 巧（名古屋大学・教授）

【研究項目 A01：新しい π 電子化合物の創製】

計画研究

赤坂 健（筑波大学・数理物質系・教授）

村田 靖次郎（京都大学・化学研究所・教授）

安蘇 芳雄（大阪大学・産業科学研究所・教授）

櫻井 英博（分子科学研究所・分子スケールナノサイエンスセンター・准教授）

公募研究

岩本 武明（東北大学・大学院理学研究科・教授）（H21-H22）

野崎 京子（東京大学・大学院工学系研究科・教授）（H21-H22.6）

関口 章（筑波大学・数理物質系・教授）（H21-H24.6.）

安倍 学（広島大学・大学院理学研究科・教授）（H21-H24.6.）

小林 潤司（国際基督教大学・教養学部物質科学デパートメント・准教授）（H21-H24）

川瀬 毅（兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授）（H21-H24）

藤原 尚（近畿大学・理工学部・教授）（H21-H24）

水畑 吉行（京都大学・化学研究所・助教）（H23-24）

【研究項目 A02： π 電子化合物の集積化による高次 π 空間の開発】

計画研究

大須賀 篤弘（京都大学・大学院理学研究科・教授）

小林 長夫（東北大学・大学院理学研究科・教授）

田代 健太郎（物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクニクス研究拠点・主幹研究員）
谷 文都（九州大学・先導物質化学研究所・准教授）

公募研究

西長 亨（首都大学東京・大学院理工学研究科・准教授）（H21-H22）
辻 勇人（東京大学・大学院理学系研究科・准教授）（H21-H24）
忍久保 洋（名古屋大学・大学院工学研究科・教授）（H21-H24）
俣野 善博（京都大学・大学院工学研究科・准教授）（H21-H24）
宇野 英満（愛媛大学・大学院理工学研究科・教授）（H21-H24）
古田 弘幸（九州大学・大学院工学研究科・教授）（H21-H24）
鈴木 修一（大阪市立大学・理学研究科・講師）（H23-H24）

【研究項目A03：高次 π 空間を利用した革新的機能開発】

計画研究

福住 俊一（大阪大学・大学院工学研究科・教授）
真島 豊（東京工業大学・応用セラミックス研究所・教授）
村田 英幸（北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・教授）
菊池 純一（奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授）

公募研究

関 修平（大阪大学・大学院工学研究科・教授）（H21-H22）
竹谷 純一（大阪大学・産業科学研究所・教授）（H21-H22）
池田 浩（大阪府立大学・大学院工学研究科・教授）（H21-H24.6.）
金原 正幸（岡山大学・異分野融合先端研究コア・助教）（H21-H24）
柳 和宏（首都大学東京・都市教養学部・准教授）（H21-H24）
佐伯 昭紀（大阪大学・大学院工学研究科・助教）（H23-H24）
柳 久雄（奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授）（H23-H24）
北村 千寿（兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授）（H23-H24）
羽會部 卓（慶応義塾大学・理工学部・准教授）（H23-H24）

【研究項目A04：生体 π 空間の制御機構解明と新機能開発】

計画研究

神取 秀樹（名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授）
磯部 寛之（東北大学・大学院理学研究科・教授）
中津 亨（京都大学・大学院薬学研究科・准教授）
安藤 耕司（京都大学・大学院理学研究科・准教授）

公募研究

伊東 忍（大阪大学・大学院工学研究科・教授）（H21-H22.6.）
野口 巧（名古屋大学・大学院理学研究科・教授）（H21-H24.6.）
山本 泰彦（筑波大学・数理物質系・教授）（H21-H24）
藤本 和宏（神戸大学・システム情報学研究科・講師）（H23-H24）
川井 清彦（大阪大学・産業科学研究所・准教授）（H23-H24）

研究組織間の連携と調和

上記研究組織における各研究項目の関係は、前事項の挿入図を参照されたい。

各研究グループによる研究項目を超えた共同研究の実施を誘導するために、研究項目ごとの研究会を排して全ての研究発表会は全研究代表者が参加するシンポジウムとし、研究項目ごとの会議（班会議）は事務的な連絡・打合せに止めた。さらに、年に3回のシンポジウムでは全研究代表者が必ず口頭発表あるいはポスター発表を行うこととし、研究情報の交換を行なった。また、第1回の公開シンポジウム（2009年1月）では全計画研究代表者が、第2回（2009年8月）と第6回（2011年7月）では全公募研究代表者が口頭発表を行い、計画研究と公募研究の連携と調和を図った。その結果、研究項目内に留まらず、多くの研究項目間の共同研究が生まれた。その詳細は事項8に記述した。

3. 研究領域の設定目的の達成度（3 ページ程度）

研究期間内に何をどこまで明らかにしようとし、どの程度達成できたか、また、応募時に研究領域として設定した研究の対象に照らしての達成度合いについて、具体的に記載してください。必要に応じ、公募研究を含めた研究項目毎の状況も記述してください。

π 電子系炭素クラスターや新規ポルフィリン誘導体を、強力な有機合成化学、無機合成化学や構造化学等と有機的に繋げることで、ナノ・IT・バイオ科学技術の基礎を築く π 空間化学の新局面を切り開く学術的成果と同時に、その成果を生かして電子・情報産業や生物学の発展に資する技術の基礎を築くことを目指すことは、次世代のエネルギー、情報、医療、環境分野などの科学技術の発展に大きく貢献するものと期待される。しかしながら、 π 電子系化合物の工学的・産業的応用は大きな期待を受けながら、十分にその高いポテンシャルを具体的に提示できているとは言い難い。本新学術領域研究では、これまでに個々に研究成果が蓄積されてきた π 電子系化合物の化学を基盤として、さらなる連携を通して新規 π 電子化合物を創製し、それらの集積化による高次 π 空間の創発を目的とした。

π 電子を持つ化合物に対し、電子や磁場等の影響や、別の化合物が相互作用する状況下において、より広がりを持った、あるいは特徴が変わった、そして究極的には高度で複雑な秩序やシステムまでもが生じる場を高次 π 空間と定義し、この機能、物性、構造および反応機構を明らかにした。すなわち、本研究では、高次 π 空間を創発する化合物群として、まず平面・非平面制御などを念頭に π 電子系を創製し、さらにその集積化に主眼を置く基礎研究を遂行するとともに、その成果を基に革新的な電子・光・磁気機能の開発を目的とした応用研究も合わせて実施した。詳細な具体的な内容については事項 8 に記載した。本研究では 2 つのアプローチを取った。すなわち、ストラテジックリサーチでのアプローチでは、領域全体、班全体、各計画研究、および共同研究等の連携ごとに、はっきりとした目的や方向性に基づくテーマを設定し、これを明らかにした。一方、創発的研究のアプローチにおいては、まだこの世に存在していないものを創り上げる、または創り上げた物質の機能や構造が予測不可能性を帯びている点で、何をどこまで明らかにすべきかは、本質的にあいまいさから逃れられなかったが、しかしながら予測や意図、計画を越えた構造変化や創造が誘発され、部分は全体を誘発し、全体は部分に影響を与える循環を明らかにする事ができた。すなわち、本領域研究では、新規 π 電子系化合物を創製するトップダウンプロセスとそれらの集積化によるボトムアッププロセスのインテグレーションと異分野融合によって、革新的な機能を発現する高次 π 空間の創発を目指し、次の 4 つの研究項目に集中して研究を展開した。

- (1) 新しい概念に基づく新しい π 電子系分子を合成する。
- (2) それらの集積化により高次 π 空間を創出し、新しい性質・機能を発現させる。
- (3) 高次 π 空間を利用した革新的機能開発を行う。
- (4) 生体内 π 空間の構造と機能解析及び得られる知見を活用した新しい機能性物質の開発を目指す。

これらを推進するため、本領域では以下の四つの班を設定し、班間での緊密な連携のもとに研究を行って来た。A01 班は「非平面」を切り口に新しい π 電子系の創製を行い、A02 班は π 電子系の集積化による機能性「高次 π 空間」の開発を行い、A03 班では高次 π 空間にはたらく電子、光、磁氣的相互作用を明らかにしながら革新的機能の開発を行った。また、A04 班では高次 π 空間を有する生体分子とタンパク質あ

るいは他の化合物との相互作用を研究することで新現象の発見や新概念の構築を図った。これにより、例えば湾曲した拡張 π 電子系を有するフラレン内部の高次 π 空間に常磁性金属原子を取り込んだ金属内包フラレンを鍵物質とし、その大量合成および種々の位置選択的付加反応の開発とそれによる誘導体合成に成功した。また、メビウス芳香族を示す拡張ポルフィリンおよびメビウス反芳香族性を示すヘキサフィリンのビスリン鎖体の合成に成功した。さらに、ポルフィリン多量体を用いた種々の新規超分子電荷分離分子系を構築し、その優れた電子移動特性を明らかにし、光デバイスへの応用展開を行った。また、低温赤外分光解析を用いて霊長類が赤や緑を識別する視物質の構造解析を初めて実現するとともに、アミノ酸の変異を用いて内向きプロトン輸送を行う蛋白質の創成に成功した。

これら学問分野の異なる4班の相互連携からなる研究推進体制を組織することで、卓越した分子設計と反応・合成設計を基盤とし、従前にはない斬新な π 電子系分子を創製し、平面・非平面構造の自在制御と、集合体や複合体への集積化、生体系 π 空間の理解による組織化と形態制御、精緻な物性評価に基づく革新機能の探求を実施した。これにより、加速度的な勢いで進展している世界の π 電子系科学の流れに抜き出るばかりか、比類なき独創性と秀逸な基礎研究に裏付けられた、次世代の新しい化学の学術創成へと発展させる事ができたものと確信している。

詳細は事項8で記載した通りであるが、A01では、新たな π 電子系化合物群の創製およびその集積化と機能開発を、共同研究の積極的な推進により展開した。A02では、学問的に重要な電子状態を持つ新規な化合物の合成やユニークな集積能を持つ芳香族系分子の開発に成功した。A03では、各人の個々の研究とともに数多くの共同研究により、高次 π 空間を利用したデバイス系の機能開発を行なった。A04では、高次 π 空間を有する生体分子や生体分子と他の化合物との相互作用を研究することにより、メカニズムの解明が進み、また新たな知見を得た。具体的な例をいくつか以下に示す。

研究項目 A01：新規フラレン物質群の創製を行った。班内共同研究により、段階的に2種類の原子をフラレン内部に内包させる手法を確立させた。多くの拡張 π 電子共役系の創製を行い、高いエネルギー変換効率を示すドナー/アクセプター型光電変換材料などを開発した。また、新規有機ケイ素物質群による π 空間創製を行った。さらに、新しい非平面型 π 空間の創製を行った。これまでにはない非平面状の“ π 空間”をもつ化合物であるテトラベンゾフルオレン誘導体の特異な発光特性を見出した。

研究項目 A02： π 電子化合物の集積化による高次 π 空間の開発を行った。メビウス芳香族性分子の合成に続き、メビウス反芳香族性分子の合成にも成功し、分子トポロジーと芳香族性の関係が確立することができた。ポルフィリンが複数の結合で繋がれたポルフィリンチューブを合成した。このポルフィリンチューブは、内腔でフラレンを捕捉できる。環拡張、環縮小、ヘテロ原子置換などの様々なフタロシアニン骨格の合成に成功した。フラレンを取り込んだポルフィリンチューブを構築し、その光電流や高い電子移動度を明らかにした。すべて炭素架橋したオリゴフェニレンビニレン分子の系統的合成を行い、その光学特性を解明した。また、これら色素の有機トランジスタや有機太陽電池としての可能性を実証した。

研究項目 A03：広く有機 π 電子系化合物と電子、光、磁場との相互作用の基礎に立脚して「高次 π 空間」の精緻な物性評価手法を確立すると共に、その評価に基づいた新しい物質群の創製と構造構築により「高次 π 空間」の革新的機能開発を目指して研究を推進した。21世紀の最重要課題である地球環境エネルギー

一資源問題及び地球温暖化に対する根本的対策として、光合成機能を凌駕する人工光合成高次 π 空間システムを構築した。また、光捕集機能と電荷分離機能を融合した様々な π 系超分子を開発した。一方、革新的機能材料としては、常温導電性 π 接合金属ナノインクを初めて開発した。さらに室温印刷有機トランジスタとして世界最高の移動度を達成した。新たな物性評価手法としては、直流法および交流マイクロ波法によって、 π 共役高分子ワイヤーや自己組織化エレクトロニクス材料中での様々なナノ～マイクロスケールの電荷移動特性を領域内共同研究により明らかにした。

研究項目 A04：生体分子の機能に重要な役割を担う π 電子系の機能発現メカニズムを解明し、その知見を活用した機能性物質の開発を目指した。色覚視物質の構造解析によりレチナール分子の π 空間制御をもたらすタンパク質の構造要因を明らかにするとともに、遺伝子改変により微生物型ロドプシンの新しい機能をもたらすことに成功した。生物発光の代表であるホタルルシフェラーゼについて発光生成物アナログの解析により発光生成物オキシルシフェリンの結合様式の解明と発光色制御に関わる水素結合ネットワークを明らかにした。遷移金属イオンと π 共役系との酸化還元相互作用を調べるための新規なシステムを構築し、遷移金属錯体の酸化機能や電子移動特性に及ぼす π 共役系配位子の重要性を明らかにした。これらは生体 π 空間の電子移動に関わる成果と位置付けられる。

以上の本学術領域の進展は、ナノ・IT・バイオ科学技術の基礎を築く π 空間化学の新局面を切り開く学術的成果であり、同時に、その成果を生かして電子・情報産業や生物学の発展に資する技術の基礎を築くものである。このことは、次世代のエネルギー、情報、医療、環境分野などの科学技術の発展に大きく貢献するものと期待される。また、第3期科学技術基本計画の目標として、重点推進4分野（ライフサイエンス、情報通信、環境、ナノ・材料）の研究が遂行されているが、本新学術領域研究の「高次 π 空間」における研究成果は、この4大分野に横貫的に貢献し、他領域研究の発展に大きな波及効果をもたらすと共に、その正のスパイラルによって学術水準の向上・強化につながっている。

総括班は、分野間の垣根を取り払うため、13回の公開シンポジウムを行うと共に、4回の若手主導による異分野研究者交流会を開催し、異分野間コミュニケーションによる創発を図った。その結果、個々の研究成果はもちろん、105件の共同研究が開始され、一部は既に論文として報告されている。また、領域研究のホームページを立ち上げ、研究内容、目標等を広く社会へ情報発信すると共に、研究代表者らの日本化学会賞を含む37件の受賞、研究協力者の受賞（117件）、新聞記事（29件）などの媒体掲載に関する広報に努めた。さらに、本新学術研究領域の重要性、期待される成果を社会にむけて広く発信するため市民向け公開シンポジウムを開催すると共にニュースレターを9刊発行し、研究内容・活動内容とその成果をわかりやすく発信した。研究内容・成果を国外に向けても広く発信するため、国際シンポジウムの開催も行った。

また、アメリカ、ドイツ、スペイン、スイス等の外国人評価委員9人及び国内評価委員8人によるピアレビュー・外部評価を実施し、本領域は「基礎科学研究において国際的に最も高いレベルのプロジェクト研究」という高い評価を受け、本領域研究の重要性を再確認すると共にさらなる飛躍的展開を図った。

4. 研究領域の研究推進時の問題点と当時の対応状況（1 ページ程度）

研究推進時に問題が生じた場合には、その問題点とそれを解決するために講じた対応策等について具体的に記述してください。また、組織変更を行った場合は、変更による効果についても記述してください。

新しい高次 π 空間において初めて可能となる物性・機能の発現には、異なる学問分野の研究者による密接な情報交換と連携して行う共同研究の推進が重要な課題であると認識して研究を推進していた。そのために共同研究をよりいっそう強力に推進しているが、2つの問題点が発生した。

研究項目 A01、A02 においては、新しい π 電子系化合物の創発とその集積化による高次 π 空間の開発を積極的に推進してきた。その結果、本新学術領域の優れた特徴の一つとして、予想を遥かに上回る多くの共同研究が新たに開始された。これらの共同研究から、広がりのある素晴らしい研究成果が結実する可能性が高いが、各研究者に配分されている研究費は当初の研究計画の内容に対するものであり、共同研究にかかる研究費は考慮されていなかった。従って、いずれの場合も既存の研究費の枠内で行わざるをえず、問題となっていた。一方、A03 では高次 π 空間の創発だけでなく機能開発にも重点をおいているので、他の研究項目で開発した新しい高次 π 空間の機能開発を共同で行う場合が多い。これまで多くの共同研究を実施して多数の成果をあげてきたが、前述と同様に、研究費の限界に至っていた。A04 のターゲットとなる生体分子には様々な研究アプローチが可能であり、研究者により方法論が大きく異なる。現に A04 の4名の計画研究代表者は、分光学、有機合成、結晶構造解析、理論計算とバラエティに富んでおり、長所としては生体 π 空間の課題全体を俯瞰的に捉えながら理解を深めることができること、短所としては個々の研究がバラバラでまとまりのないものになる可能性があることが考えられた。幸い、本領域での公開シンポジウム、国際シンポジウムや若手研究会での十分な顔合わせとディスカッションにより「生体 π 空間」とは何かについて議論し、その成果として、研究項目内・項目間での複数の共同研究がスタートした。

当時は共同研究費の限界に対して直ぐに対応できる策は見あたらないので、さらにより効率良く連携が行われるように公開シンポジウム、国際シンポジウムや若手研究会を通して情報交換等を頻繁に行った。

このように活発に進んでいる共同研究をより一層に推進するための研究費が必要であった。新学術領域研究の成果として、共同研究は成功することが重要であることは論をまたないところであり、新しく生まれた共同研究に使用できる研究費の配分を願う次第であった。

研究項目 A01～A03 のみならず、特に A04 における問題点として公募研究の数が挙げられる。A04 分野における多様性から計画研究ではカバーしきれない部分を公募研究で補うため、計画研究と同数あるいはそれ以上の公募研究が望まれたが、予算が限られていることもあって、第一期は公募研究が3件に留まった。このうちの1件は、平成22年度スタートの新学術領域研究・計画研究代表者となったため本メンバーから外れ、公募研究は2件であった。計画研究ではカバーしきれない研究分野を公募研究で補っている実情において、途中辞退は痛手であり、制度上、何の対応もできないことは深刻な問題であった。高次 π 空間における生体系のもつ可能性と発展性を考えるとき、実力のある公募研究の採択が期待された。

5. 研究計画に参画した若手研究者の成長の状況（1ページ程度）

研究領域内での若手研究者育成の取組及び参画した若手研究者の研究終了後の動向等を記述してください。

若手研究者育成の取り組み：

本領域研究では個々の分子の集積化により、それらの性質の和ではなく、新たな性質を発現させる「創発」を目指した。このような研究手法を領域マネジメントにも取り入れることは非常に重要であると考えた。それによって研究者個々の発想を支援し、特に若手研究者の研究に対する情熱や創造性を格段に向上させることができるものと確信した。研究環境が学際化複雑化するなか、シニア研究者のトップダウンによる研究先導のみならず、若手研究者が自発的に知を生み出せるような創発的な研究体制、組織体制を構築する事で本領域を発展させた。

若手育成のための異分野研究者交流会の一環として、企画から運営まで若手主導の若手研究会を4回開催した。うち1回は合宿型であり、院生の積極的参加を促した。参加者全員のショートトークとポスター発表を行い、現在取り組んでいる実験と今後の方針、共同研究の提案について密度の濃い議論を行い、大いに若手育成の成果が挙げられた。各若手研究会の開催概要は以下のとおりである。

【第1回若手研究会】会期：2009年11月6日（金）～11月7日（土）

会場：ホテルニュー水戸屋（仙台市太白区秋保）、参加者：29名

【第2回若手研究会】会期：2010年7月15日（木）～7月16日（金）

会場：物質・材料研究機構（つくば市並木1-1）、参加者：33名

【第3回若手研究会】会期：2011年7月15日（金）～7月16日（土）

会場：岡崎コンファレンスセンター小会議室（岡崎市明大寺町字伝馬8-1）、参加者：37名

【第4回若手研究会】会期：2011年11月17日（木）～11月18日（金）

会場：物質・材料研究機構 千現地区 第二会議室（つくば市千現1-2-1）、参加者：20名

さらに、13回開催の公開シンポジウムでの若手研究者のポスター発表を奨励した。また、公開シンポジウムの特別講演に、若手研究者を積極的に招聘した。海外の国際研究集会への参加および主催をも奨励した。

その結果、若手の受賞が135件にも及んだ。内訳は、文部科学大臣表彰若手研究者賞5件、野副記念奨励賞4件、日本化学会進歩賞、名古屋シルバーメダル賞、大澤賞、日本学術振興会賞、Banyu Chemist Award、有機合成化学奨励賞、光化学協会研究奨励賞、若い世代の特別講演会賞等々である。

若手研究者の研究参画終了後の動向（連携研究者、研究協力者を含む）：

博士学位取得者の総数73名

助教に採用：16名、ポスドク採用：29名、企業就職：25名

ポスドクの総数19名

海外大学の教授採用：3名、准教授採用：3名、助教採用：9名、企業就職：4名

若手教員の総数21名

准教授から教授に昇進：12名、講師から准教授に昇進：1名、助教から准教授に昇進：4名、

助教から講師に昇進：4名

6. 研究経費の使用状況（設備の有効活用、研究費の効果的使用を含む）（1 ページ程度）

領域研究を行う上で設備等（研究領域内で共有する設備・装置の購入・開発・運用・実験資料・資材の提供など）の活用状況や研究費の効果的使用について総括班研究課題の活動状況と併せて記述してください。

本領域研究で整備した主要な設備の共同研究を含めた活用状況や研究費の効果的使用、研究員等の雇用状況をまとめた。

【総括班】研究代表者：赤坂 健

研究領域内で共有する装置として、総括班経費で X 線構造解析装置を設置し、金属内包フラーレンを含む多彩な新規パイ電子系化合物を用いた多くの共同研究に有効に利用した。

領域全体の効率的・円滑な運営と領域研究者の運營業務負担軽減のために一定の事務処理経費を確保し、企画連絡担当分担者の下に経常的・定型的運營業務を担当する専任の事務補佐員を配置すると共に、シンポジウム開催経費、広報冊子作製経費等に充てた。また、アウトソーシングで、関係者および一般に向けて情報発信を行う領域ホームページと、シンポジウムの案内・参加受付・要旨原稿収集を一元的に行うシンポジウムホームページを運用した。

一方で、事項 4 にも記載したように、領域研究の中から新たに生まれた共同研究を推進・支援する経費は確保できなかったもので、以下に記したように、それぞれの研究項目の研究統括担当総括班員（班長）の裁量と各研究代表者に配分された研究費からの捻出に委ねることになった。

【研究項目 A01】研究統括担当総括班員：赤坂 健

フラーレン化合物の精製に必要な不可欠である液体クロマトグラフ装置を設置し、これは金属内包フラーレンおよび誘導体の単離・精製に有効に稼働した。得られた金属内包フラーレンを用いて、村田（A01）、櫻井（A01）、藤原（A01）、大須賀（A02）、小林（A02）、田代（A02）、福住（A03）、関（A03）、菊池（A03）、竹谷（A03）との多くの共同研究を活発に展開した。また、金属内包フラーレンに関する理論計算を遂行するためのワークステーションを設置した。化学合成の経験のある博士研究員 1 名を研究支援者として雇用してフラーレンの化学修飾の研究を進めた。

【研究項目 A02】研究統括担当総括班員：大須賀篤弘

ポルフィリン多量体を分離精製するための GPC-HPLC 用の分取カラム、有機合成の効率を高める目的の有機溶媒自動精製装置、単結晶 X 線構造解析装置の機能向上のための循環式冷却水送水装置、グローブボックス中の操作性向上のための酸素検出装置と水検出装置を整備して、共同研究にも活用した。

【研究項目 A03】研究統括担当総括班員：福住俊一

光励起により生じる過渡種であるポルフィリンなどの π -ダイマーを検出するために、励起分光器回折格子ならびに NIR マルチチャンネル分光器を既存の過渡吸収測定装置に設置した。ポルフィリンをはじめとする π 共役分子の光電子移動物性の解明に大いに役立っている。また、これらの装置は、全ての共同研究で大いに活用された。

【研究項目 A04】研究統括担当総括班員：神取秀樹

生体 π 空間に関わる蛋白質の試料調製のため振とう培養機・CO₂ インキュベータ・クリーンベンチ・高速冷却遠心機・微量高速遠心機など、分光計測のため光学定盤、赤外分光器などを導入したが、これらはすべて有効に活用され論文などの研究出力へとつながった。また国内外から雇用した博士研究員はその成果により名工大助教やインド・ユネスコ研究所の助教授などのポジションを獲得し、若手研究者の成長を促す結果となった。

これらの他、各研究代表者に於いて各々の研究に特化した多くの装置が整備されて有効に活用され、それらの多くは領域内の共同研究に活用された。また、延べ 17 名の研究員、1 名の技術支援員、3 名の実験補助員を雇用して研究推進を図った。

7. 総括班評価者による評価（2ページ程度）

総括班評価者による評価体制や研究領域に対する評価コメントを記述してください。

各公開シンポジウム、国際シンポジウムにおいて、研究の進捗状況を説明し、評価委員の先生方から評価を頂いた。本領域への評価は下記の通りである。

国内評価グループ

1) 中間評価時点での評価：

- ・ヘテロな集まりを有効利用して、5年後に基礎研究がどのように発展しているか楽しみだ。公募班が重要だが、計画班メンバーが創発をやる責任がある。科学分野におけるフュージョン（融合）は重要である。新しい物質科学の創製が成し遂げられるであろうと期待される。（北川禎三）
- ・「創発」であることを期待したい。特に、若い人が育つことを期待する。新しい π 系があつて、非常におもしろかった。「 π 電子」が重要なことは論をまたないと思う。違う面から見る、即ち、共同研究を積極的に行うことが、基礎研究の面でも機能開発の面でも、重要であろう。（小松紘一）
- ・研究レベルが高く、格段に進展している。このポテンシャルをさらに高めて欲しい。グループ全体で創発と機能開発をやるべきで、各人が両方をやることはないだろう。各人は今一度、自分がどちらにいるかを見直して、さらに発展して欲しい。（西郷和彦）
- ・異分野研究者交流がメリット。ヘテロであることは重要。創発と機能開発は難しいだろうが、折角の新しい分子なのだから、ぜひ、機能を見てみるとよいだろう。研究室の院生の参加を期待する。研究は格段に進展している。共同研究が進み、機能開発に向かっている。（徳丸克己）
- ・科研費は個人研究ではあるが、新学術ではみんなでやること、集団でやることに価値があることを、外から見ても分かるようにすることが肝要である。若い人が育つことを期待する。（中村栄一）

これらの評価を受けて、さらに本領域の発展に切磋琢磨した結果、下記の評価を頂いた。

2) 最終評価時点での評価：

- ・ π 系の持つ役割、大きさ、物質変換の重要性をよく知った。本領域研究が終了した後が見えている。すばらしいことだ。若い人は今まで積み重ねたことを引き継ぐことが重要であり、メンバー達は大きなメッセージを若い人達に残すことが使命である。（大峯 巖）
- ・物質材料の世界を「 π 電子」という切り口で進めて、レベルの高い研究をやって来られた。一次元がノーベル賞、二次元のグラフェンがノーベル賞、三次元のフラーレンもノーベル賞の対象となったが、本研究では、 π 電子を軸として、「高次 π 空間」を高度なシステムや秩序をも作ると定義し、2つの研究方法論、すなわち、創発研究、ストラテジック研究の両輪をとり、4つの班として研究し、さらに自発的研究から創発研究を行った。多くの共同研究により、有意義な結果を生んでいる。他との交わりにより、通常では得られない成果を得ている。例えば、実験と理論、物性化学と機器測定の研究もよかった。異分野との共同が、研究を質的に高めている。基礎化学における研究、若手育成も十分に行われている。 π 電子は今後も非常に重要だ。今後の研究に受け継いで行くべきだろう。（北川禎三）
- ・「 π 電子」「 π 共役」は重要であり、それらからなる「 π 空間」はもっとも重要である。中間評価 A+で進行して来たプロジェクトは、延長してもよいのでは。共同研究によるプラスアルファ、すなわち、「総和以上のものが出る」という創発が生まれ、若い先生方から多くの創発が生まれたのであろう。本プロジェクトの成功例の一つは、若手も大いに起用したことだろう。各班のバランスがよかった。本研究プロジェクトは成功例として残るであろう。（小松紘一）
- ・大きな成果をあげている。代表および各班長のリーダーシップのすばらしさを、中間研究者のみなさんが引き継いで行き、今若手の人達を引っ張って行って欲しい。（西郷和彦）
- ・共同研究を積極的に進めた結果、すばらしい研究成果を得ている。「創発研究は進んでいるが、機能開発が進んでいるかは疑問」とは、よく言っていることだが、若い人が「機能」について勉強して、発展させるとよいだろう。（徳丸克己）

以上のように評価委員の各先生方から高い評価を頂いた。また、今後の方向性へもご指摘頂いたので、ぜひ若い方々による新しい切り口での「 π 電子」科学の展開を期待したい。

国外評価グループ

総括班の外国人評価者による評価は、領域研究プロポーザルと全原著論文業績リストおよび研究者紹介を加えた国際シンポジウム要旨集を参考資料として、2010年7月、2011年4月、2013年3月の3回実施した。本来は頂いた評価コメントの全文を記載するべきであるが、紙面の都合で以下に抜粋を記した。

Evaluator: Professor François Diederich, ETH Zürich, Switzerland

It has been a pleasure and privilege to accompany and closely monitor the progress made during the years 2008-2012 within the frame of this outstanding program. Testimony to its success is given by the large number of top publications, mostly in the premier journals, that have originated from this research and are summarized in an impressive brochure "List of Achievements" that I received.

A large fundamental research program such as this one will always be measured by asking and answering the following question: Is the sum of the research produced within the program " π -Space" in terms of quality and achievement higher than the research that would have been produced by the individual investigators under individual grant funding? The answer is a clear and very positive one: the various directions in this program have not been pursued in a separated way, but the objectives have been achieved through collaborative and interdisciplinary research, opening up new and equally important perspectives for future innovation. Added-value has clearly been achieved in this program. This has been nicely documented in the reports of the annual International Symposia that I had the pleasure to read and study.

This program has certainly further strengthened world leadership by Japanese scientists in carbon-based systems, in porphyrin-related and -derived systems, and in functional π -system-based molecular and supramolecular materials. The merger of π -space with biology has opened up new exciting areas for future research, and it would certainly be highly desirable and worthwhile to take the seeds planted by this program and develop them further under a new program.

Evaluator: Professor Nazario Martín, Complutense University of Madrid, Spain

The results of these five years of development of the project, involving several outstanding groups, are simply impressive. The scientific achievements have fulfilled the previous proposals and, in this regard, the goals have been satisfactorily achieved. The scientific productivity has been excellent both in terms of quality and quantity with publications in the most highly demanding scientific journals.

The development of the project has also involved a variety of scientific activities which nicely complement the scientific results. In this regard, the participants have skillfully developed the priorities in fields of promotion such as life science, information and communications, environments and nanomaterials. As a whole, these developments have significantly contribute to the advance of research and academic levels which, eventually, can also have a strong impact on the development of practical societal applications.

Evaluator: Professor Maxwell J. Crossley, The University of Sydney, Australia

This project has been an outstanding success in every aspect. The project has far exceeded expectations outlined in the original proposal in providing a new platform and focus for promoting research in four targeted promotion fields (life science, information and communications, environments, nanomaterials). This project has been the most successful of its type worldwide in the last five years. No other group anywhere in the world has achieved the same measure of success or output.

The project has produced many benefits for Japan. A new generation of young people has been trained as researchers and scientists. A great many of these young scientist have been involved in challenging world-class research at the cutting edge of science. This will ensure that Japanese industry and universities will continue to advance in world standing. The new field that has emerged will have economic benefits in future particularly in the four targeted promotion areas. The quality of the work from this research consortium has further enhanced the reputation for excellence of Japanese science. It has brought many members of the team to international prominence and I expect several of the senior scientists to be recognized at the highest level with international prizes.

This consortium should continue to receive large scale funding for their research to expand the scope of their work and to continue their excellence both in first-rate science and in scientific training of the highest order for young people.

Evaluator: Professor Dirk M. Guldi, Friedrich-Alexander-Universität, Erlangen-Nürnberg, Germany

The project leader has gathered a group of internationally highly visible researchers in the field of conjugated π -systems and created a platform of different research areas. All of them explore the function, physical properties, structure, and reaction mechanism of novel, high-order π -space by means of confined π -electrons. Hereby, π -spaces stand at the forefront as an interdisciplinary platform for fundamental science as well as for emerging technology. It is, however, only through the synergetic collaborations between the different groups that an “add-on” value is created, which overall fosters and guarantees i) scientific breakthroughs, ii) cutting-edge science, iii) sustaining the role of Japan as a global scientific leader, iv) interdisciplinary training, and v) public outreach.

With respect to the earlier, only taken the project leaders, that is, Professor Takeshi Akasaka of A01 (95 peer reviewed publications since 2008), Professor Atsuhiko Osuka of A02 (155 peer reviewed publications since 2008), Professor Shunichi Fukuzumi of A03 (266 peer reviewed publications since 2008), Professor Hideki Kandori of A04 (61 peer reviewed publication since 2008), is impressive documentation of the overall productivity. With respect to the latter, the academic training of next generation scientists – endowed with unparalleled creativity and brilliant – is a very important task. As a matter of fact, “Emergence of Highly Elaborated π -Space and Its Function” has contributed to the emergence of young people in unprecedented fashion. Evidence for the latter stems from the successful synergy of blending of senior and junior academics/researchers in the different research areas, that is, A1 though A4. Such a unique setting assists in fostering and mentoring the career of junior academics/researchers efficiently.

Evaluator: Professor Klaus Schulten, University of Illinois, USA

When I heard about this project from Prof. Hideki Kandori, I did not well understand the meaning of “bio- π -space”. I learned the presence of an interesting project related to π -electrons in Japan at that time.

Since then, important discoveries have been made by all members of the consortium and several thousands of high impact publications have resulted, the majority of which have appeared in very good journals in the world. Quality and quantity of publications from this group are highly impressive.

I congratulate the project leader on the success of this project. The project has exceeded expectations outlined in the original proposal in providing a new platform and focus for promoting research in four targeted promotion fields (life science, information and communications, environments, nanomaterials)

Evaluator: Professor Elizabeth D. Getzoff, The Scripps Research Institute, USA

It is important to note that the interdisciplinary scientific research developed in this project has been carried out through cooperation with domestic Japanese and overseas institutions. The results from five years of development of this project, involving several outstanding groups, are impressive. The research has been interdisciplinary and innovative, addressing important problems in biology by integrating the results from different viewpoints and methodologies. The scientific achievements have fulfilled the previous proposals and the goals have been more than satisfactorily achieved. The scientific productivity has been outstanding, both in terms of quality and quantity, with publications in the most highly demanding scientific journals.

I conclude very positively on both the development and the scientific achievements of this excellent project. Congratulations on a job well done!

Evaluator: Professor Jonathan L. Sessler, University of Texas at Austin, USA

I had a chance to participate in one of the annual meetings. I was truly impressed by the breadth and depth of the talent you had managed to bring into the program. The level of presentations was outstanding and the metrics of success you demonstrated in terms of the number and quality of publications was simply amazing. I was struck by the fact that in spite of the success you have enjoyed to date, when it came for the “Japanese only” part of the meeting, you chose not to complement the members on past success (as would be the American way), but to urge them on to further glory. I know under your leadership they will respond!

My only concern going forward is that the recent tragic events in North-Eastern Japan may cause a slowing down of the scientific enterprise or a shifting of funding away from research. That would be a serious mistake, which would mimic the stupidity of my own country. Please try your best to make sure that doesn't happen.

Congratulations on your accomplishments and best wishes for future success.

8. 主な研究成果（発明及び特許を含む）【研究項目毎または計画研究毎に整理する】

（3 ページ程度）

新学術領域研究（公募研究含む）の研究課題を元に発表した研究成果（発明及び特許を含む）について、図表などを用いて研究項目毎に計画研究・公募研究の順に整理し、具体的に記述してください。なお、領域内の共同研究等による研究成果についてはその旨を記述してください。

A01 では、新たな π 電子系化合物群の創製およびその集積化と機能開発を、共同研究の積極的な推進により展開した。A02 では、学問的に重要な電子状態を持つ新規な化合物の合成やユニークな集積能を持つ芳香族系分子の開発に成功した。A03 では、各人の個々の研究とともに数多くの共同研究により、高次 π 空間を利用したデバイス系の機能開発を行なった。A04 では、高次 π 空間を有する生体分子や生体分子と他の化合物との相互作用を研究することにより、メカニズムの解明が進み、また新たな知見を得た。

これらの具体例を研究項目毎に計画研究・公募研究の順に以下に整理した。

【研究項目 A01：新しい π 電子化合物の創製】	
新たな π 電子系化合物群の創製およびその集積化と機能開発を、共同研究の積極的な推進により展開した。	
計 画 研 究	常磁性金属原子を内包した金属内包フラーレンおよび誘導体の合成法を確立し、それらの構造・電子的特性を解明した。さらに、特異な導電特性等の物性発現に成功した(赤阪)。フラーレン C60 の内部に水単分子を内包させ、その構造を単結晶 X線解析により解明した。また、段階的に 2 種類の原子をフラーレン内部に内包させる手法を確立させた(村田)。多くの拡張 π 電子共役系の創製を行い、特異な単分子導電特性を示す三脚型アンカー化合物、高平面性と高度共役を有する被覆型オリゴチオフェン分子ワイヤ、高いエネルギー変換効率を示すドナー/アクセプター型光電変換材料などを開発した(安蘇)。3次元共役炭素化合物「バッキーボウル」の炭素原子の一部を窒素原子に置換した「アザバッキーボウル」の合成に初めて成功し、その構造、物性の特徴を明らかにした(櫻井)。
公 募 研 究	π 電子系と有機 π 電子系間の分子内電荷移動相互作用の解明、およびケイ素シス折れ曲がりジシレンの生成と捕捉に成功した(岩本)。三重結合ケイ素化合物ジシリルと有機小分子との反応を検討し、新たな π 電子系有機ケイ素化合物への変換反応の開発とこれら新物質の構造、物性の解明を行い、炭素 π 電子系に見られない反応性を明らかにした(関口)。ヘテロール骨格を構築する新規な合成反応を開拓し、それらを応用して含典型元素スマネン誘導体を種々合成し、それらの物性を明らかにした(小林)。新規光学活性ヘリセンとして Phosphora[7]helicene を合成し、結晶状態で各エナンチオマーが、それぞれ一方向の双極子をもつ (One-Way Chirality) ことを明らかにした(野崎)。新たな π 電子系物質群の創製を目指し、炭素-炭素 π 単結合性を持つ一重項ジラジカル of 長寿命化に取り組んだ。その結果、これまで室温でフェムト秒程度の寿命しかないとされて来た一重項ジラジカルを 10^{14} 倍長寿命化に成功し、0.3 秒程度の寿命を持つ一重項ジラジカル of 発生に成功した(安倍)。これまでにない非平面状の“ π 空間”をもつ化合物であるテトラベンゾフルオレン誘導体の種々の誘導体を合成し、特異な発光特性を見出した(川瀬)。キラルカチオン性ポリマーナノチューブのキラル π 空間において生体物質の ATP (アデノシン三リン酸) と GTP (グアノシン三リン酸) を不斉識別した。金属ナノ粒子を含むプラズモニック π ナノチューブを創製した(藤原)。
【研究項目 A02： π 電子化合物の集積化による高次 π 空間の開発】	
学問的に重要な電子状態を持つ新規な化合物の合成やユニークな集積能を持つ芳香族系分子の開発に成功した。	
計 画 研 究	メビウス芳香族性分子の合成に続き、メビウス反芳香族性分子の合成にも成功し、分子トポロジーと芳香族性の関係が確立することができた。ポルフィリンが複数の結合で繋がれたポルフィリンチューブを合成した。このポルフィリンチューブは、内腔でフラーレンを捕捉できる。平面サブポルフィリ

究	<p>ンカチオンの単離に世界で初めて成功した（大須賀）。環拡張、環縮小、ヘテロ原子置換などの様々なフタロシアニン骨格の合成に成功した。磁気円二色性分光により、パイ電子系の分子軌道の解明を行った（小林）。フラーレンを取り込んだポルフィリンチューブを構築し、その光電流や高い電子移動度を明らかにした（谷）。一次元金属錯体の任意配列制御式合成法を開発した（田代）。</p>
公募研究	<p>特異な電子状態を持つ N-混乱ポルフィリンやコロールを開発した（古田）。ジアザポルフィリンの新規合成法を開拓した（忍久保、俣野）。反芳香族性ノルコロールの合成に成功した（忍久保）。パラジウムや白金架橋ポルフィリン二量体の合成に成功した（俣野）。Retro-Diels-Alder 反応により、遠赤外色素の開拓を行った。中でも、可視光領域に吸収がなく、遠赤外領域にのみ吸収を持つ BODIPY 色素は、様々な応用や展開が期待できる（宇野）。すべて炭素架橋したオリゴフェニレンビニレン分子の系統的合成を行い、その光学特性を解明した。また、これら色素の有機トランジスタや有機太陽電池としての可能性を実証した（辻）。シクロオクタテトラエンの平面構造と反芳香族性の関係を系統的に解明した（西長）。酸化状態を変化させることにより、分子内交換相互作用の符号が逆転する興味深い化合物の合成に成功した（鈴木）。</p>
<p>【研究項目 A03：高次π空間を利用した革新的機能開発】</p>	
<p>個々の研究とともに数多くの共同研究により、高次π空間を利用したデバイス系の機能開発を行なった。</p>	
計画研究	<p>広く有機π電子系化合物と電子、光、磁場との相互作用の基礎に立脚して「高次π空間」の精緻な物性評価手法を確立すると共に、その評価に基づいた新しい物質群の創製と構造構築により「高次π空間」の革新的機能開発を目指して研究を推進した。まず 21 世紀の最重要課題である地球環境エネルギー資源問題及び地球温暖化に対する根本的対策として、光合成機能を凌駕する人工光合成高次π空間システムを構築した(福住)。光合成の初期過程である電荷分離機能に関しては、π電子系の電子移動特性を最大限活かして、自然界の光合成反応中心のエネルギー、電荷分離寿命を凌駕する人工系の構築に初めて成功した(福住)。また、光捕集機能と電荷分離機能を融合した様々なπ系超分子を開発した。さらにπ系超分子の電子移動機能のスイッチングにも成功した(福住、村田)。さらに脂質二分子膜に様々なπ電子系機能分子を自己集積化して人工細胞膜を作製し、メンブレントラフィック機能や分子情報変換機能などの高次のナノデバイス機能が発現することを明らかにした(菊池)。革新的機能としては、STM/STS を用いてサブポルフィン誘導体間のトンネル電流に負性微分抵抗現象を発見し、分子共鳴 トンネルダイオードとして機能することを明らかにした（真島）。さらにポルフィリン誘導体において、単分子メモリの室温動作を実現した（真島）。</p>
公募研究	<p>（チオフェン/フェニレン）コオリゴマー単結晶の光励起において、従来のレーザー発振とは異なる 300 ps にも及ぶ遅延時間を伴った狭線化パルス型発光を観測し、π電子系結晶空間がもたらす新しい協同的発光増幅現象を見出した（柳）。一方、革新的機能材料としては、常温導電性 π接合金属ナノインクを初めて開発した（金原）。さらに室温印刷有機トランジスタとして世界最高の移動度を達成した（金原）。新たな物性評価手法としては、直流法および交流マイクロ波法によって、π共役高分子ワイヤーや自己組織化エレクトロニクス材料中での様々なナノ～マイクロスケールの電荷移動特性を領域内共同研究により明らかにした（佐伯）。</p>
<p>【研究項目 A04：生体π空間の制御機構解明と新機能開発】</p>	
<p>生体分子の機能に重要な役割を担う π電子系の機能発現メカニズムを解明し、その知見を活用した機能性物質の開発を目指した結果、以下のような成果が得られた。</p>	
計画研究	<p>色覚視物質の構造解析によりレチナル分子のπ空間制御をもたらすタンパク質の構造要因を明らかにするとともに、遺伝子改変により微生物型ロドプシンの新しい機能をもたらすことに成功した(神取)。生物発光の代表であるホタルルシフェラーゼについて発光生成物アナログの解析により発光生成</p>

究	物オキシルシフェリンの結合様式の解明と発光色制御に関わる水素結合ネットワークを明らかにした(中津)。大規模系の電子波動関数を第一原理的に計算するフラグメント分子軌道法とトンネル電子移動経路解析法を組み合わせた新手法を開発し、光合成反応中心における長距離電子移動反応に応用した(安藤)。 π 電子豊富分子である人工核酸分子の高効率・迅速合成法を確立し、人工核酸分子を活用した逆転写酵素への基質型機能の発見と mRNA からの cDNA 初鎖合成の情報高精度化法の開発に成功した(磯部)。
公 募 研 究	励起エネルギー移動に対する新規計算手法を考案し、従来の理論では説明できなかったバクテリオロドプシン中での効果について定量的に評価することに成功した。これらは生体 π 空間の励起現象に関わる成果と位置付けられる(藤本)。光合成タンパク質における π 系コファクターの光誘起電子移動反応に関し、水素結合を介した電子移動制御の分子メカニズムを明らかにした(野口)。遷移金属イオンと π 共役系との酸化還元相互作用を調べるための新規なシステムを構築し、遷移金属錯体の酸化機能や電子移動特性に及ぼす π 共役系配位子の重要性を明らかにした。これらは生体 π 空間の電子移動に関わる成果と位置付けられる(伊東)。ヘムの π 電子密度を変えることにより酸素貯蔵タンパク質ミオグロビンの機能を調節するとともに、ヘムと四重鎖 DNA の π 空間の高次化によりヘム鉄と DNA の間で新規な配位結合が形成することを発見した(山本)。DNA を構成する核酸塩基の HOMO エネルギーの改変によりホール移動速度を 3 桁にわたり制御できること、DNA の柔軟化によりホール移動の高速化が可能であることを明らかにした(川井)。これらは核酸の生体 π 空間制御に関わる成果と位置付けられる。

これらの研究において、事項2に記述したように、公開シンポジウムの工夫によって研究組織間の連携・調和を促した結果、下記の表に示すように105件の共同研究が開始され、過半数の65件は研究項目間連携の共同研究であった。また、3または4グループに渡る共同研究も7件実施された。これらの一部は137件の共著論文として公表された。

共同研究の件数と共著論文の件数

A01	A02	A03	A04	研究項目
項目内連携：8件 共著論文：3件	項目間連携：4件 共著論文：3件	項目間連携：23件 共著論文：37件	項目間連携：2件 共著論文：5件	A01
	項目内連携：12件 共著論文：45件	項目間連携：24件 共著論文：27件	項目間連携：2件 共著論文：1件	A02
		項目内連携：15件 共著論文：15件	項目間連携：10件 共著論文：1件	A03
			項目内連携：5件 共著論文：0件	A04

以上の本学術領域の進展は、ナノ・IT・バイオ科学技術の基礎を築く π 空間化学の新局面を切り開く学術的成果であり、同時に、その成果を生かして電子・情報産業や生物学の発展に資する技術の基礎を築くものである。このことは、次世代のエネルギー、情報、医療、環境分野などの科学技術の発展に大きく貢献するものと期待される。また、第3期科学技術基本計画の目標として、重点推進4分野（ライフサイエンス、情報通信、環境、ナノ・材料）の研究が遂行されているが、本新学術領域研究の「高次 π 空間」における研究成果は、この4大分野に横貫的に貢献し、他領域研究の発展に大きな波及効果をもたらすと共に、その正のスパイラルによって学術水準の向上・強化につながっている。

9. 研究成果の取りまとめ及び公表の状況（主な論文等一覧、ホームページ、公開発表等）（5 ページ程度）

新学術領域研究（公募研究含む）の研究課題を元に発表した研究成果（主な論文、書籍、ホームページ、主催シンポジウム等の状況）について具体的に記述してください。論文の場合、計画研究・公募研究毎に順に記載し、研究代表者には二重下線、研究分担者には一重下線、連携研究者には点線の下線を付し、corresponding author には左に*印を付してください。また、一般向けのアウトリーチ活動を行った場合はその内容についても記述してください。

○主な論文等

発表した研究成果の内、原著論文について研究項目の計画研究・公募研究毎に、各計画研究代表者については代表的な 3 編を、各公募研究代表者については代表的な 1 編を具体的に、その他は「他##編」として以下に記載した。

【研究項目 A01 計画研究 原著論文】 以下他 199 編

1. M. Yamada, M. Minowa, S. Sato, M. Kako, Z. Slanina, N. Mizorogi, T. Tsuchiya, Y. Maeda, S. Nagase, *T. Akasaka, “Thermal Carbosilylation of Endohedral Dimetallofullerene $\text{La}_2@I_h\text{-C}_{80}$ with Silirane,” *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 17953–17960 (2010).
2. S. Sato, *S. Seki, Y. Honsho, L. Wang, H. Nikawa, G. Luo, *J. Lu, M. Haranaka, T. Tsuchiya, *S. Nagase, *T. Akasaka, “Semi-Metallic Single-Component Crystal of Soluble $\text{La}@C_{82}$ Derivative with High Electron Mobility,” *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 2766–2771 (2011).
3. K. Sato, M. Kako, M. Suzuki, N. Mizorogi, T. Tsuchiya, M. Olmstead, A. Balch, *T. Akasaka, S. Nagase, “Synthesis of a Silylene-Bridged Endohedral Metallofullerene $\text{Lu}_3\text{N}@I_h\text{-C}_{80}$,” *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 16033–16039 (2012).
4. K. Kurotobi, *Y. Murata, “A Single Molecule of Water Encapsulated in Fullerene C_{60} ,” *Science*, **333**, 613–616 (2011).
5. C. Beduz, M. Carravetta, J. Y.-C. Chen, M. Concistre, M. Denning, M. Frunzi, A. J. Horsewill, O. G. Johannessen, R. Lawler, X. Lei, *M. H. Levitt, Y. Li, S. Mamone, Y. Murata, U. Nagel, T. Nishida, J. Ollivier, S. Rols, T. Rööm, R. Sarker, N. J. Turro, Y. Yang, “Quantum Rotation of *Ortho* and *Para*-water Encapsulated in a Fullerene Cage,” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **109**, 12894–12898 (2012).
6. Y. Morinaka, S. Sato, A. Wakamiya, H. Nikawa, N. Mizorogi, F. Tanabe, M. Murata, K. Komatsu, K. Furukawa, *T. Kato, *S. Nagase, *T. Akasaka, *Y. Murata, “X-Ray Observation of a Helium Atom and Placing a Nitrogen Atom inside $\text{He}@C_{60}$ and $\text{He}@C_{70}$,” *Nat. Commun.*, **4**, 1554 (5 pages) (2013).
7. *Y. Ie, M. Nitani, M. Karakawa, H. Tada, *Y. Aso, “Air-Stable n-Type Organic Field-Effect Transistors Based on Carbonyl-Bridged Bithiazole Derivatives,” *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 907–913 (2010).
8. Y. Ie, M. Endou, S. K. Lee, R. Yamada, *H. Tada, *Y. Aso, “Completely Encapsulated Oligothiophenes: Synthesis, Properties, and Single-Molecule Conductance,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 11980–11984 (2011).
9. *Y. Ie, J. Huang, Y. Uetani, M. Karakawa, *Y. Aso, “Synthesis, Properties, and Photovoltaic Performances of Donor–Acceptor Copolymers Having Dioxocycloalkene-Annulated Thiophenes As Acceptor Monomer Units,” *Macromolecules*, **45**, 4564–4571 (2012).
10. S. Higashibayashi, *H. Sakurai, “Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl, Trimethylsumanene,” *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8592–8593 (2008).
11. Q.-T. Tan, *S. Higashibayashi, S. Karanjit, H. Sakurai, “Enantioselective synthesis of a chiral nitrogen-doped buckybowl,” *Nat. Commun.*, **3**, 891 (5 pages) (2012).
12. B. M. Schmidt, S. Seki, B. Topolinski, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, H. Sakurai, *D. Lentz, “Electronic Properties of Trifluoromethylated Corannulenes,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 11385–11388 (2012)

【研究項目 A01 公募研究 原著論文】 以下他 107 編

1. *T. Iwamoto, N. Ohnishi, Z. Gui, S. Ishida, H. Isobe, S. Maeda, K. Ohno, M. Kira, “Synthesis and Structure of Stable Base-Free Dialkylsilylanimines,” *New J. Chem.*, **34**, 1637–1645 (2010).
2. K. Nakano, S. Hashimoto, *K. Nozaki, “Bimetallic mechanism operating in the copolymerization of propylene oxide with carbon dioxide catalyzed by cobalt-salen complexes,” *Chem. Sci.*, **1**, 369–373 (2010).
3. K. Takeuchi, M. Ichinohe, *A. Sekiguchi, “A New Disilene with π -Accepting Groups from the Reaction of Disilyne $\text{RSi}\equiv\text{SiR}$ ($\text{R} = \text{Si}^i\text{Pr}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$) with Isocyanides,” *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 2954–2957 (2012).
4. Y. Yabuno, Y. Hiraga, R. Takagi, *M. Abe, “Concentration and Temperature Dependency of Regio- and Stereoselectivity in a Photochemical [2+2] Cycloaddition Reaction (the Paternò-Büchi Reaction): Origin of the Hydroxy-group Directivity,” *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 2592–2604 (2011).
5. H. Aarii, T. Amari, J. Kobayashi, *K. Mochida, T. Kawashima, “Low-Coordinate Germanium(II) Centers Within Distorted Axially Chiral Seven-Membered Chelates: Stereo- and Enantioselective Cycloadditions,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 6738–6741 (2012).

6. *T. Kawase, T. Fujiwara, C. Kitamura, A. Konishi, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo, S. Shinamura, H. Mori, E. Miyazaki, *K. Takimiya, “Dinaphthopentalenes: First Pentalene Derivative for Organic Thin-Film Transistors,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 7728–7732 (2010).
7. 3. M. Mitsumori, T. Nakahodo, *H. Fujihara, “Synthesis of Chiral Hybrid Nanotubes of Magnetite Nanoparticles and Conducting Polymers,” *Nanoscale*, **4**, 117–119 (2012).
8. J. S. Han, T. Sasamori, Y. Mizuhata, *N. Tokitoh, “Evidence for LiBr-Assisted Generation of a Silylene from a 1,2-Diaryl-1,2-dibromodisilene,” *Chem. Asian J.*, **7**, 298–300 (2012).

【研究項目 A02 計画研究 原著論文】以下他 227 編

1. T. Higashino, J. M. Kim, T. Miura, S. Saito, J.-Y. Shin, *D. Kim, *A. Osuka, “Möbius Antiaromatic Bisphosphorus Complexes of [30]Hexaphyrins,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 4950–4954 (2010).
2. J. Song, N. Aratani, H. Shinokubo, *A. Osuka, “A Porphyrin Nanobarrel that Encapsulates C₆₀,” *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 16356–16357 (2010).
3. E. Tsurumaki, S. Hayashi, F. S. Tham, *C. A. Reed, *A. Osuka, “Planar Subporphyrin Boremium Cations,” *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11956–11959 (2011).
4. S. Shimizu, A. Matsuda, *N. Kobayashi, “Axial Ligand Exchange Reactions of *meso*-Aryl Subporphyrins – Axially Fluoro Substituted Subporphyrin and a μ -Oxo Dimer and Trimer of Subporphyrins,” *Inorg. Chem.*, **48**, 7885–7890 (2009).
5. T. Fukuda, N. Hashimoto, Y. Araki, M. E. El-Khouly, O. Ito, *N. Kobayashi, “Phthalocyanine–C₆₀ Fused Conjugates Exhibiting Molecular Orbital Interactions Depending on the Solvent Polarity,” *Chem. Asian J.*, **4**, 1678–1686 (2009).
6. *T. Fukuda, T. Biyajima, *N. Kobayashi, “A Discrete Quadruple-Decker Phthalocyanine,” *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6278–6279 (2010).
7. Y. Hizume, *K. Tashiro, *R. Charvet, Y. Yamamoto, A. Saeki, S. Seki, *T. Aida, “Chiroselective Assembly of a Chiral Porphyrin-Fullerene Dyad: Photoconductive Nanofiber with a Top-class Ambipolar Charge-Carrier Mobility,” *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6628–6629 (2010).
8. F. Hajjaj, *K. Tashiro, H. Nikawa, N. Mizorogi, T. Akasaka, S. Nagase, K. Furukawa, T. Kato, *T. Aida, “Ferromagnetic Spin Coupling between Endohedral Metallofullerene La@C₈₂ and a Cyclodimeric Copper Porphyrin upon Inclusion,” *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 9290–9292 (2011).
9. A. M. Fracaroli, *K. Tashiro, *O. M. Yaghi, “Isomers of Metal-Organic Complex Arrays,” *Inorg. Chem.*, **51**, 6437–6439 (2012).
10. H. Nobukuni, Y. Shimazaki, H. Uno, Y. Naruta, K. Ohkubo, T. Kojima, S. Fukuzumi, S. Seki, H. Sakai, T. Hasobe, *F. Tani, “Supramolecular Structures and Photoelectronic Properties of the Inclusion Complex of a Cyclic Free-Base Porphyrin Dimer and C₆₀,” *Chem. Eur. J.*, **16**, 11611–11623 (2010).
11. H. Nobukuni, T. Kamimura, H. Uno, Y. Shimazaki, Y. Naruta, *F. Tani, “Supramolecular Structures of Inclusion Complexes of C₇₀ and Cyclic Porphyrin Dimers,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **84**, 1321–1328 (2011).
12. T. Kamimura, K. Ohkubo, Y. Kawashima, H. Nobukuni, Y. Naruta, *F. Tani, *S. Fukuzumi, “Submillisecond-lived photoinduced charge separation in inclusion complexes composed of Li⁺@C₆₀ and cyclic porphyrin dimers,” *Chem. Sci.*, **4**, 1451–1461 (2013).

【研究項目 A02 公募研究 原著論文】以下他 149 編

1. T. Ohmae, *T. Nishinaga, Wu Mo, *M. Iyoda, “Cyclic Tetrathiophenes Planarized by Silicon and Sulfur Bridges Bearing Antiaromatic Cyclooctatetraene Core: Syntheses, Structures, and Properties,” *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 1066–1074 (2010).
2. C. Mitsui, J. Soeda, K. Miwa, *H. Tsuji, *J. Takeya, *E. Nakamura, “Naphtho[2,1-*b*:6,5-*b'*]difuran: a Versatile Motif Available for Solution-processed Single-crystal Organic Field-effect Transistors with High Hole Mobility,” *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 5448–5451 (2012).
3. T. Sakida, S. Yamaguchi, *H. Shinokubo, “Metal-Mediated Synthesis of Antiaromatic Porphyrinoids from a BODIPY Precursor,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 2280–2283 (2011).
4. *Y. Matano, T. Shibano, H. Nakano, H. Imahori, “Nickel(II) and Copper(II) Complexes of β -Unsubstituted 5,15-Diazaporphyrins and Pyridazine-Fused Diazacorrinoids: Metal-Template Syntheses and Peripheral Functionalizations,” *Chem. Eur. J.*, **18**, 6208–6216 (2012).
5. M. Nakamura, H. Tahara, K. Takahashi, *T. Nagata, H. Uoyama, D. Kuzuhara, S. Mori, T. Okujima, H. Yamada, *H. Uno, “ π -Fused bis-BODIPY as a candidate for NIR dyes,” *Org. Biomol. Chem.*, **10**, 6840–6849 (2012).
6. M. Toganoh, Y. Kawabe, H. Uno, *H. Furuta, “Unique Interaction between Directly-linked Laminated π -Planes in Benzenorrole Dimer,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 8753–8756 (2012).
7. X. Zhang, S. Suzuki, M. Kozaki, *K. Okada, “NCN Pincer-Pt Complexes Coordinated by (Nitronyl Nitroxide)-2-ide Radical Anion,” *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 17866–17868 (2012).

【研究項目 A03 計画研究 原著論文】 以下他 328 編

1. J. S. Park, E. Karnas, K. Ohkubo, P. Chen, *K. M. Kadish, *S. Fukuzumi, *C. Bielawski, T. W. Hudnall, V. M. Lynch, *J. L. Sessler, “Ion-Mediated Electron Transfer in a Supramolecular Donor-Acceptor Ensemble,” *Science*, **329**, 1324–1327 (2010).
2. *S. Fukuzumi, T. Kishi, H. Kotani, Y.-M. Lee, *W. Nam, “Efficient Photocatalytic Oxygenation Reactions Using Water as an Oxygen Source,” *Nature Chemistry*, **3**, 38–41 (2011).
3. M. Ishida, C. Preihs, K. Ohkubo, J. M. Lim, B. S. Lee, V. M. Lynch, V. V. Roznyatovskiy, S.-J. Kim, *C.-H. Lee, *S. Fukuzumi, *D. Kim, *J. L. Sessler, “Protonation-coupled Redox Reaction in Planar Antiaromatic meso-Pentafluorophenyl-substituted Phenylene Bridged Annulated Rosarins,” *Nature Chemistry*, **5**, 15–20 (2013).
4. M. Iwamoto, D. Ogawa, Y. Yasutake, Y. Azuma, H. Umemoto, K. Ohashi, N. Izumi, H. Shinohara, *Y. Majima, “Molecular Orientation of Individual Lu@C82 Molecules Demonstrated by Scanning Tunneling Microscopy,” *J. Phys. Chem. C*, **114**, 14704–14709 (2010).
5. S. Kano, Y. Yamada, K. Tanaka, *Y. Majima, “Room-Temperature Single Molecular Memory,” *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 053101(3 pages) (2012).
6. V. M. Serdio V., Y. Azuma, S. Takeshita, T. Muraki, T. Teranishi *Y. Majima, “Robust nanogap electrodes by self-terminating electroless gold plating,” *Nanoscale*, **4**, 7161–7167 (2012).
7. H. Sakai, *H. Murata, M. Murakami, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, “Photoinduced change of dielectric permittivity in molecular doped polymer layer,” *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 252901(3 pages) (2009).
8. *V. Vohra, U. Giovanella, R. Tubino, H. Murata, C. Botta, “Electroluminescence from Conjugated Polymer Electrospun Nanofibers in solution processable OLEDs,” *ACS Nano*, **5**, 5572–5578 (2011).
9. V. Vohra, G. Arrighetti, L. Barba, K. Higashimine, W. Porzio, *H. Murata, “Enhanced Vertical Concentration Gradient in Rubbed P3HT:PCBM Graded Bilayer Solar Cells,” *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 1820–1823 (2012).
10. M. Mukai, K. Maruo, *J. Kikuchi, Y. Sasaki, S. Hiyama, Y. Moritani, T. Suda, “Propagation and Amplification of Molecular Information using a Photo-responsive Molecular Switch,” *Supramol. Chem.*, **21**, 284–291 (2009).
11. Y. Sasaki, M. Mukai, A. Kawasaki, K. Yasuhara, *J. Kikuchi, “Switching of the Enzymatic Activity Synchronized with Signal Recognition by an Artificial DNA Receptor on a Liposomal Membrane,” *Org. Biomol. Chem.*, **9**, 2397–2402 (2011).
12. M. Mukai, K. Maruo, Y. Sasaki, *J. Kikuchi, “Intermolecular Communication on a Liposomal Membrane. Enzymatic Amplification of a Photonic Signal with Gemini Peptide Lipid as a Membrane-bound Artificial Receptor,” *Chem. Eur. J.*, **18**, 3258–3263 (2012).

【研究項目 A03 公募研究 原著論文】 以下他 204 編

1. H. Hayashi, W. Nihashi, T. Umeyama, Y. Matano, *S. Seki, *Y. Shimizu, *H. Imahori, “Segregated Donor-Acceptor Columns in Liquid Crystals That Exhibit Highly Efficient Ambipolar Charge Transport,” *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 10736–10739 (2011).
2. *T. Uemura, M. Yamagishi, S. Ono, J. Takeya, “Low-voltage operation of n-type organic field-effect transistors with ionic liquid,” *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 103301 (3 pages) (2009).
3. *H. Ikeda, Y. Matsui, I. Akimoto, K. Kan'no, K. Mizuno, “X-ray-Triggered Thermoluminescence and DFT Characterization of gem-Diphenyltrimethylenemethane Biradical,” *Aust. J. Chem.*, **63**, 1342–1347 (2010).
4. *M. Kanehara, J. Takeya, T. Uemura, H. Murata, K. Takimiya, H. Sekine, T. Teranishi, “Electroconductive p-junction Au nanoparticles,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**, 957–961 (2012).
5. *K. Yanagi, R. Moriya, Y. Yomogida, T. Takenobu, Y. Naitoh, T. Ishida, H. Kataura, K. Matsuda, Y. Maniwa, “Electrochromic Carbon Electrodes: Controllable Visible Color Changes in Metallic Single-Wall Carbon Nanotubes,” *Adv. Mater.*, **23**, 2811–2814 (2011).
6. *A. Saeki, Y. Yamamoto, Y. Koizumi, T. Fukushima, T. Aida, and S. Seki, “Photoconductivity of Self-Assembled Hexabenzocoronene Nanotube: Insight into the Charge Carrier Mobilities on Local and Long-Range Scales,” *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 2549–2554 (2011).
7. *H. Mizuno, U. Haku, Y. Marutani, A. Ishizumi, H. Yanagi, F. Sasaki, S. Hotta, “Single Crystals of 5,5'-Bis(4'-methoxybiphenyl-4-yl)-2,2'-bithiophene for Organic Laser Medium,” *Adv. Mater.*, **24**, 5744–5749 (2012).
8. *C. Kitamura, A. Takenaka, T. Kawase, T. Kobayashi, H. Naito, “Octaalkyl tetracene-1,2,3,4,7,8,9,10-octacarboxylates: Synthesis by Twofold [2 + 2 + 2] Cocyclization and Crystallochromy,” *Chem. Commun.*, **47**, 6653–6655 (2011).
9. T. Sakuma, H. Sakai, *T. Hasobe, “Preparation and Structural Control of Metal Coordination-Assisted Supramolecular Architectures of Porphyrins. Nanocubes to Microrods,” *Chem. Commun.*, **48**, 4441–4443 (2012).

【研究項目 A04 計画研究 原著論文】以下他 119 編

1. Kawanabe, Y. Furutani, K.-H. Jung, *H. Kandori, “Engineering an Inward Proton Transport from a Bacterial Sensor Rhodopsin,” *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16439–16444 (2009).
2. K. Katayama, Y. Furutani, *H. Imai, *H. Kandori, “An FTIR Study of Monkey Green- and Red-Sensitive Visual Pigments,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 891–894 (2010).
3. I. M. Wijaya, Y. Zhang, T. Iwata, J. Yamamoto, K. Hitomi, S. Iwai, E. D. Getzoff, *H. Kandori, “Detection of Distinct α -Helical Rearrangements of Cyclobutane Pyrimidine Dimer Photolyase upon Substrate Binding by Fourier Transform Infrared Spectroscopy,” *Biochemistry*, **52**, 1019–1027 (2013).
4. T. Fujino, K. Yasumoto, N. Yamazaki, A. Hasome, K. Sogawa, *H. Isobe, “Triazole-linked DNA as a primer surrogate in the synthesis of first-strand cDNA,” *Chem. Asian J.*, **7**, 2956–2960 (2011).
5. *H. Isobe, N. Yamazaki, A. Asano, T. Fujino, W. Nakanishi, *S. Seki, “Electron mobility in a mercury-mediated duplex of triazole-linked DNA (^{TL}DNA),” *Chem. Lett.*, **40**, 318–319 (2011).
6. T. Fujino, K. Endo, N. Yamazaki, *H. Isobe, “Synthesis of triazole-linked analogues of RNA (^{TL}RNA),” *Chem. Lett.*, **41**, 403–405 (2012).
7. LW. Chung, S. Hayashi, M. Lundberg, T. Nakatsu, H. Kato, *K. Morokuma. “Mechanism of efficient firefly bioluminescence via adiabatic transition state and seam of sloped conical intersection,” *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 12880–12881 (2008)
8. K. Terakado, A. Kodan, H. Nakano, Y. Kimura, K. Ueda, T. Nakatsu, *H. Kato. “Deleting two C-terminal alpha-helices is effective to crystallize the bacterial ABC transporter *Escherichia coli* MsbA complexed with AMP-PNP,” *Acta Crystallogr.*, **D 66**, 319–323 (2010).
9. K. Terakado, R. Yoshimune, K. Gomi, N. Kajiyama, H. Ikeuchi, J. Hiratake, H. Kato, *T. Nakatsu. “Structural basis for color modulation mechanism of firefly luciferase bioluminescence,” *Luminescence*, **27**, 164–165 (2012).
10. *K. Ando, “The axial methionine ligand may control the redox reorganizations in the active site of blue copper proteins,” *J. Chem. Phys.*, **133**, 175101 (9 pages) (2010).
11. *H. Nishioka, K. Ando, “Electronic coupling calculation and pathway analysis of electron transfer reaction using ab initio fragment-based method. I. FMO-LCMO approach,” *J. Chem. Phys.*, **134**, 204109 (12 pages) (2011).
12. *H. Nishioka, K. Ando, “Fragment Molecular Orbital Study on Electron Tunneling Mechanisms in Bacterial Photosynthetic Reaction Center,” *J. Phys. Chem. B*, **116**, 12933–12945 (2012).

【研究項目 A04 公募研究 原著論文】以下他 54 編

1. K. Tabuchi, H. Sugimoto, A. Kunishita, N. Fujieda, *S. Itoh, “Oxygenation Chemistry at Mononuclear Copper(II)-Hydroquinone System with O₂,” *Inorg. Chem.*, **49**, 6820–6822 (2010).
2. Y. Shimada, H. Suzuki, T. Tsuchiya, M. Mimuro, *T. Noguchi, “Structural coupling of an arginine side chain with the oxygen evolving Mn₄Ca cluster in photosystem II as revealed by isotope-edited Fourier transform infrared spectroscopy,” *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 3808–3811 (2011)
3. K. Saito, H. Tai, H. Hemmi, *N. Kobayashi, and *Y. Yamamoto, “Interaction between Heme and G-quartet in a Heme-DNA Complex,” *Inorg. Chem.*, **51**, 8168–8176 (2012).
4. *K. J. Fujimoto, “Transition-density-fragment interaction combined with transfer integral approach for excitation-energy transfer via charge-transfer states,” *J. Chem. Phys.*, **137**, 034101 (9 pages) (2012).
5. *K. Kawai, M. Hayashi, *T. Majima, “HOMO energy gap dependence of hole-transfer kinetics in DNA,” *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 4806–4811 (2012).

【書籍】

本新学術領域研究の最新成果をまとめて、広く研究者や企業の方に向けて発信するために、各研究代表者はもとより、総括班の国内評価委員や班友・連携班友も執筆者となり、下記の書籍を出版した。

「高次 π 空間の創発と機能開発」監修：赤阪 健／大須賀篤弘／福住俊一／神取秀樹、
シーエムシー出版、全 245 ページ（2013 年 3 月 1 日発行）

【その他】

上記の他に、研究代表者による国際会議での招待講演を 364 件、国内会議での招待講演を 209 件行い、さらに、解説・総説 144 編、著書 128 編、特許出願 74 件等で研究成果を公表した。これらの詳細は領域ホームページで広く一般に公開している。

○ホームページ

本新学術領域から広く情報発信するために和文と英文両方でホームページを作成し、領域発足より（領域の趣旨と目的）、領域研究概要、研究項目、メンバー、トピックス、イベント、研究業績、受賞・媒体掲載、ニュースレターの項目を公開した。公開シンポジウムの開催に際しては、イベントページで開催案内と参加申込み受付を行い、開催後にもプログラムを公開した。研究業績ではメンバーが各自で更新可能なシステムとして、論文業績等を常時公開した。また、一般にむけて領域の活動と研究内容を分かり易く紹介する年2回発行のニュースレター（全9刊発行した）をPDFファイルとして公開した。

URL は以下のとおりである。和文のトップページをサンプルとして右に添付する。 URL <http://www.pi-space.jp/>



○公開発表等

総括班主催で各年度2回の公開シンポジウム（全9回）と各年度1回の国際シンポジウム（全4回）を開催した。各シンポジウムの開催概要は以下のとおりである。

毎回、研究代表者全員が研究発表（口頭発表あるいはポスター発表）を行うことで領域内連携の活性化を促し、研究代表者以外の応募ポスター発表を受け付けて若手研究者の育成と広範な連携も図った。

【第1回公開シンポジウム】

会期：2009年1月31日（土）～2月1日（日）
会場：東京国際交流館プラザ平成 メディアホール（東京都江東区青海2-79）
特別講演：古荘義雄（名大院工）、参加者：106名

【第2回公開シンポジウム】

会期：2009年8月27日（木）～8月28日（金）
会場：京都府民総合交流プラザ 京都テルサ（京都市南区新町通九条下ル）
特別講演：松尾 豊（東大院理）、応募ポスター発表：4件、参加者：109名

【第1回国際シンポジウム】

会期：2009年12月18日（金）～12月19日（土）
会場：ホテル阪急エキスポパーク（大阪府吹田市千里万博公園）
特別講演：4件 Devens Gust (Arizona State Univ.), Kenneth D. Karlin (Johns Hopkins Univ.), Kyung Byung Yoon (Sogang Univ.), Wonwoo Nam (Ewha Womans Univ.)
応募ポスター発表：9件、参加者：113名

【第3回公開シンポジウム】

会期：2010年3月15日（月）～3月16日（火）
会場：自然科学研究機構 岡崎コンファレンスセンター（岡崎市明大寺町字伝馬8-1）
特別講演：林 重彦（京大院理）、応募ポスター発表：13件、参加者：105名

【第4回公開シンポジウム】

会期：2010年7月16日（金）～7月17日（土）
会場：つくば国際会議場（つくば市竹園2-20-3）
特別講演：山口茂弘（名大院理）、応募ポスター発表：14件、参加者：154名

【第2回国際シンポジウム】

会期：2010年11月13日（土）～14日（日）
会場：京都大学大学院理学研究科セミナーハウス（京都市左京区北白川追分町）
特別講演：4件 Jonathan Sessler (Univ. Texas), Dongho Kim (Yonsei Univ.), Teodor Silviu Balaban (Paul Cezanne Univ.), Lechoslaw Latos-Grazynski (Univ. Wroclaw)
応募ポスター発表：8件、参加者：99名

【第5回公開シンポジウム（東日本大震災のため中止）】

会期：2011年3月22日（火）～3月23日（水）
会場：大阪大学银杏会館（吹田市山田丘2-2 大阪大学吹田キャンパス内）
特別講演：相田卓三（東大院工）、応募ポスター発表：14件、参加予定者：106名

【第6回公開シンポジウム】

会期：2011年7月14日（木）～7月15日（金）

会場：自然科学研究機構 岡崎コンファレンスセンター（岡崎市明大寺町字伝馬 8-1）

特別講演：宮脇敦史（理研脳センター・JST）、応募ポスター発表：21件、参加者：106名

【第3回国際シンポジウム】

会期：2011年11月18日（金）～11月19日（土）

会場：つくば国際会議場（つくば市竹園 2-20-3）

特別講演：5件 飯島澄男（名城大・NEC）、Luis Echegoyen（Univ. Texas, El Paso）、Andreas Hirsch（Univ. Erlangen-Nuremberg）、Nazario Martin（Complutense Univ.）、Rodolfo Miranda（Autonomous Univ.）

応募ポスター発表：21件、参加者：139名

【第7回公開シンポジウム】

会期：2012年3月13日（火）～3月14日（水）

会場：メルパルク松山（松山市道後姫塚 123-2）

特別講演：伊丹健一郎（名古屋大）、応募ポスター発表：22件、参加者：109名

【第8回公開シンポジウム】

会期：2012年7月19日（木）～7月20日（金）

会場：ホテルアローレ（石川県加賀市柴山町と5-1）

特別講演：山下正廣（東北大）、応募ポスター発表：11件、参加者：68名

【第4回国際シンポジウム】

会期：2012年11月13日（火）～11月14日（水）

会場：浜名湖ロイヤルホテル（静岡県浜松市西区雄踏町山崎 4396-1）

特別講演：5件 John Christie（Univ. Glasgow, UK）、Gustavo Fernandez（Univ. Wuerzburg, Germany）、Marco Garavelli（Univ. Bologna, Italy）、John Kennis（VU Univ. Amsterdam, The Netherlands）、Victor Lorenz-Fonfria（Free Univ. Berlin, Germany）

応募ポスター発表：17件、参加者：82名

【第9回公開シンポジウム】

会期：2013年3月13日（水）～3月14日（木）

会場：シーサイドホテル舞子ビラ神戸（神戸市垂水区東舞子町 18-11）

特別講演：相田卓三（東大院工）、応募ポスター発表：12件、参加者：91名

○一般向けのアウトリーチ活動

本新学術領域研究について、対話をとおして広く一般にご紹介するべく、下記の市民向け公開シンポジウムを開催した。

【市民向け公開シンポジウム：白川英樹先生特別講演会 概要】

会期：2010年7月17日（土）13：30～15：00

会場：つくば国際会議場（つくば市竹園 2-20-3）

概要：「電気が流れるプラスチックの発見と発展」の業績で2000年ノーベル化学賞受賞の白川英樹先生（筑波大学名誉教授）の特別講演会を企画し、「 π （パイ）という名の電子 -化学と物理の出会いを求めて-」という演題でご講演頂いた。講演終了後には学生や一般から多くの質問があり、時間を延長して丁寧にお答え頂いた。

参加者：510名

また、「国民との科学・技術対話」の推進方針に基づき、研究成果を分かりやすく説明する活動に活かすため、第6回公開シンポジウムから参加者の満足度や難易度についてアンケート調査を実施した。

さらに、各研究代表者による39件の「国民との科学・技術対話」活動が実施された。

10. 当該学問分野及び関連学問分野への貢献度（1 ページ程度）

研究領域の研究成果が、当該学問分野や関連分野に与えたインパクトや波及効果などについて記述してください。

本研究領域の研究成果に基づいて発表された年別の原著論文数は次表のようになり、年々研究が活発化していったことが分かる。その総数は2013年3月時点で1,500編を超えることとなった。

年別の原著論文数

年	2008	2009	2010	2011	2012	2013	合計
原著論文数	130	322	302	355	404	24	1537

これらの内、代表的な化学・物理化学・生物化学系の学術雑誌に掲載された原著論文数は、下記の如くであり、波及効果の高い学術雑誌にインパクトのある多くの研究成果が発表されている。

代表的な学術雑誌掲載件数：

Nature: 9 編、Science: 5 編、J. Am. Chem. Soc.: 220 編、Angew. Chem. Int. Ed.: 92 編、Chem. Eur. J.: 118 編、Chem. Commun.: 91 編、Org. Lett.: 41 編、Appl. Phys. Lett.: 22 編、Inorg. Chem.: 46 編、Biochemistry: 39 編、Chem. Asian. J.: 35 編

その結果、論文誌表紙に採用された論文が13件、新聞等の媒体で紹介された研究が29件となった。

これらの波及効果は、研究領域の研究成果に基づいて行われた、国際・国内の学会・シンポジウム・セミナー等の会議における多くの招待講演や領域関係者の受賞の数に現れている。

領域研究者による招待講演の回数

研究者種別	研究代表者		研究分担者・連携研究者	
会議種別	国際会議	国内会議	国際会議	国内会議
招待講演回数	364	209	43	14

研究代表者らの受賞：37件、研究協力者の受賞：117件

また、領域研究の期間中に研究代表者によって開催された、当該学問分野や関連分野の学会・シンポジウム・セミナー等の数は、国際会議が42件、国内会議が46件、合計88件に達しており、大きな波及効果をもたらしていることが分かる。代表的な例として、以下の会議がある。

- ・赤坂 健教授（A01）を世話人とした「第3回つくば国際ミニシンポジウム&ICHAC-10 プレシンポジウム—典型元素化学と π 電子化学のハイブリッド化—」（2012年5月18-19日、つくば）
- ・赤坂 健教授（A01）を実行委員長とした「第22回基礎有機化学討論会」（2011年9月21-23日、つくば）
- ・安蘇芳雄教授（A01）をセッション委員長とした「Organic Semiconductor Materials」シンポジウム（於2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics、2012年9月6-8日、東京）
- ・大須賀篤弘教授（A02）を実行委員長とした「第23回基礎有機化学討論会」（2012年9月19-21日、京都）
- ・大須賀篤弘教授（A02）を組織委員長とした「ICPP 7 Satellite Symposium at Kyoto: Functions and Structures of Porphyrins and Related Molecules」（2012年6月29日、京都）
- ・小林長夫教授（A02）を組織委員長とした「Structure and Function of pi-Conjugated Systems」シンポジウム（於11th Eurasia Conference on Chemical Sciences、2010年10月6-10日、ヨルダン）
- ・福住俊一教授（A03）を実行委員長とした「第60回錯体化学討論会（国際シンポジウム CCCO）」（2010年9月27-30日、大阪）
- ・村田英幸教授（A03）が主催した「International Conference on Organic and Molecular Electronics」（2011年1月26日、石川）
- ・神取秀樹教授・安藤耕司准教授（A04）を組織委員とした「生体 π 空間：その特異性解明と新機能の開拓」シンポジウム（於生物物理学会年会、2009年10月30日-11月1日、徳島）。