

科学研究費助成事業(科学研究費補助金)研究成果報告書

平成25年 4月 4日現在

機関番号: 12102 研究種目:新学術領域研究 研究期間:2008~2012 課題番号:20108001

研究課題名(和文)高次π空間の創発と機能開発

研究課題名 (英文) Emergence of highly elaborated π -space and its function

研究代表者

赤阪 健(AKASAKA TAKESHI) 筑波大学・数理物質系・教授 研究者番号:60089810

研究成果の概要(和文):

本研究では、分子に多様な機能や構造をもたらす π 電子に焦点を当て、これまでにない超分子的集積化ならびに光・電子・磁場の影響など様々な相互作用の研究を展開した。

この π 電子を軸とした相互作用により、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、その構造、反応機構、物性および機能を明らかにした。新しい π 電子系分子の合成、それらの集合体や複合体への集積化と新機能の発現、精緻な物性評価に基づく革新的機能開発、生体内 π 空間の構造と機能解析などに成功した。

研究成果の概要 (英文):

We focused on the unique characteristics of π -electrons that give molecules a diverse range of structural and functional variations, as we attempt to construct highly elaborated π -spaces with more sophisticated and complex orders and functionality. In this research, we succeeded in the construction of novel π -electron systems of nonplanarity, the development of highly elaborated π -space functionality through the assembly of π -electron systems, the development of revolutionary functions while clarifying the electronic, optical, and magnetic interactions of the highly elaborated π -spaces, and the discovery of new phenomena and creation of new concepts with examining the interactions between biological molecules with highly elaborated π -space.

交付決定額

(金額単位:円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合 計 |
|--------|--------------|--------------|--------------|
| 2008年度 | 3, 800, 000 | 1, 140, 000 | 4, 940, 000 |
| 2009年度 | 32, 300, 000 | 9, 690, 000 | 41, 990, 000 |
| 2010年度 | 6, 800, 000 | 2, 040, 000 | 8, 840, 000 |
| 2011年度 | 6, 800, 000 | 2, 040, 000 | 8, 840, 000 |
| 2012年度 | 6, 800, 000 | 2, 040, 000 | 8, 840, 000 |
| 総計 | 56, 500, 000 | 16, 950, 000 | 73, 450, 000 |

研究分野:化学

科研費の分科・細目:基礎化学・有機化学

キーワード: π 電子・ π 曲面・ π 空間・拡張 π 電子系・拡張 π 平面

1. 研究開始当初の背景

フラーレンやポルフィリンに代表される π 電子系化合物の合成、物性解明、さらには機能発現に関する研究は、着実な進展を見せており、工学的な応用を図ろうとする機運が高

まっていた。これらの機能は、通信情報分野、 環境・エネルギー分野、ライフサイエンス分 野における機器やデバイスに大きなイノベ ーションを引き起こす可能性を秘めている が、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 言い難い状況であった。

 π 電子系化合物は、その電子が自在に動き回る、あるいは他分子と相互作用する結果、多様な構造や機能を持っており極めて興味深いものであり、次のような π 電子系の研究に注目が集まっていた。

(1) 非平面に存在する π 電子系化合物の研究、 (2) π 電子の共役の拡張、あるいは π 電子を持つ分子同士が集積化している超分子の研究、(3) π 電子系化合物と電子、光、磁場との相互作用の研究、(4) π 電子を持つ生体分子とタンパクあるいは他化合物との相互作用の研究

しかし、このような研究の多くは個々の研究者により単独で行われているのが現状であった。

2. 研究の目的

本新学術領域研究では、分子に多様な機能 や構造をもたらす π 電子に焦点を当て、これまでにない超分子的集積化ならびに光・電子・磁場の影響など様々な相互作用の研究を展開する。この π 電子を軸とした相互作用により、高度で複雑な秩序やシステムが生じる場を「高次 π 空間」と定義し、1)ストラテジックリサーチ、および、2)創発的研究を推進する。

本計画研究の総括班は、領域内での有機的な繋がりのある連携による共同研究を推進することにより、新物質創製、新材料創製、機能開拓を展開し、新現象の発見や新概念の創出を目指す。

本研究では、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。

3. 研究の方法

本研究では、

(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た。

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、項目間での緊密な連携のもとに集中的に研究を展開した。

研究項目 A01 は「非平面」を切り口に新しい π 電子系の創製を行い、A02 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 では高次 π 空間にはたらく電子、

光、磁気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 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。

総括班は領域全体の研究方針の策定を行 うと共に、領域内の計画研究班と公募研究班 間の有機的な連携による共同研究の促進や 連絡調整等、領域全体の研究推進に係る企画 調整を行った。またシンポジウムや研究会を 開催して領域内での意見交換や議論を進め た。さらに、得られた研究成果の社会還元を 行った。本研究の成果については主に学術雑 誌への発表を行い、同時に、より社会・国民 へ発信するために公開シンポジウムや国際 シンポジウムでの成果発表を行い、領域ホー ムページにおいて論文発表、学会発表、新聞 等媒体掲載などの情報を積極的に公開した。 さらに、市民向け公開シンポジウムの開催や、 定期的なニュースレターの発行等にて、研究 活動の内容や成果を国民に分かりやすい言 葉で説明し、「国民との科学・技術対話」に 積極的に取り組んだ。

4. 研究成果

研究項目 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、新たな機能性物質の創製に成功した。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の開発に成功した。A03 では、各人の研究とともに数多くの共同研究により、例の研究とともに数多くの共同研究に成功した。A04 では、高次 π 空間を有相の上たがイス系の機能引き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、新たな知見の獲得・蓄積やメカニズムの解明が進んだ。

具体的な成果の一端を記述すると、湾曲し た拡張 π 電子系を有するフラーレン内部の 高次π空間に常磁性金属原子を取り込んだ 金属内包フラーレンを鍵物質とし、種々の化 学誘導体の合成や高い電子移動度を示す集 積体の作成に成功した。また、メビウス芳香 族性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 リン錯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。

これらの成果は、公募研究も含めて、1,500 編以上の原著論文や、日本化学会賞を含む 153 件の受賞、新聞記事などの 30 報の媒体掲載として結実した。

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を導き、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。

総括班は、領域内の計画研究および公募研究間の有機的な連携による共同研究の促進や連絡調整等領域全体の研究推進に係る企画調整を行った。分野間の垣根を取り払うため、13回のシンポジウムを行うとともに、4回の若手主導による若手研究会を開催し、異分野間コミュニケーションによる創発を図った。シンポジウムでは全研究代表者がらず口頭発表あるいはポスター発表を行なおず口頭発表あるいはポスター発表を行なの意見交換や問題点の議論を行った。その結果、100件を超える共同研究が開始された。これらの一部は既に共著論文(約136件)として公表された。

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940件)

- ①. X-Ray Observation of a Helium Atom and Placing a Nitrogen Atom inside He@C₆₀ and He@C₇₀, Y. Morinaka, S. Sato, A. Wakamiya, H. Nikawa, N. Mizorogi, F. Tanabe, M. Murata, K. Komatsu, K. Furukawa, T. Kato, S. Nagase, <u>T. Akasaka, Y. Murata, Nature Commun.</u> 4, 1554/1-1554/5 (2013). 查読有 DOI: 10.1038/ncomms2574
- ②. Redox-induced reversible metal assembly through translocation and reversible ligand coupling in tetranuclear metal sandwich frameworks, Murahashi, T.; Shirato, K.; Fukushima, A.; Takase, K.; Suenobu,T.; Fukuzumi, S.; Ogoshi S.; Kurosawa,H., Nature Chem., 2012, 4, 52-58. 查読有 DOI:10.1038/nchem.1202
- ③. An Endohedral Metallofullerene as a Pure Electron Donor: Intramolecular Electron Transfer in Donor-Acceptor Conjugates of La2@C80 and 11,11,12,12tetracyano-9,10-anthra-p-quinodimethane (TCAQ), Takano, Y.; Obuchi, S.; Mizorogi, N.; Garcia, R.; Herranz, M. A.; Rudolf, M.;

- Guldi, D. M.; Martin, N.; Nagase, S.; <u>Akasaka, T.</u>, J. Am. Chem. Soc.,, 2012, 134, 19401-19408. 查読有 DOI: 10.1021/ja307341g
- ④. Bottom-up synthesis and thread-in-bead structures of finite (n,0)-zigzag single-wall carbon nanotubes, Hitosugi, S.; Yamasaki, T.; Isobe, H., J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 12442-12445. 查読有 DOI: 10.1021/ja305723j
- ⑤. Tunable Charge-transport Property of I_h - C_{80} Endohedral Metallofullerenes: Investigation of $La_2@C_{80}$, $Sc_3N@C_{80}$, and $Sc_3C_2@C_{80}$, Sato, S.; Seki, S.; Luo, G.; Suzuki, M.; Lu, J.; Nagase, S.; <u>Akasaka, T.</u>, J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 11681-11686. 查読有 DOI: 10.1021/ja3008038
- ⑥. Color vision: "OH-site" rule for seeing red and green, Sekharan, S.; Katayama, K.; Kandori, H.; Morokuma, K., J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 10706-10712. 查読有 DOI: 10.1021/ja304820p
- ⑦. Efficient Photocatalytic Oxygenation Reactions Using Water as an Oxygen Source, Fukuzumi, S.; Kishi, T.; Kotani, H.; Lee, Y-M.; Nam, W., Nature Chem., 2011, 3, 38-41. 查読有 DOI:10.1038/nchem.905
- ⑧. The Frontiers of Quinoidal Stability in Long Oligothiophenes: Raman Spectra of Dicationic Polaron Pairs, Gonzalez, S. R.; Ie, Y.; Aso, Y.; Navarrete, J. T. L.; Casado, J., J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 16350-16353. 查読有
- ⑨. Electron- or Hole-Transporting Nature Selected by Side-Chain-Directed π-Stacking Geometry: Liquid Crystalline Fused Metalloporphyrin Dimers, Sakurai, T.; Tashiro, K.; Honsho, Y.; Saeki, A.; Seki, S.; Osuka, A.; Muranaka, A.; Uchiyama, M.; Kim, J.; Ha, S.; Kato, K.; Tanaka, M.; Aida, T., J. Am. Chem. Soc., 2011, 6537-6540. 查 読有
 - DOI: 10.1021/ja201272t

DOI: 10.1021/ja2061903

① Preparation and properties of vesicles made of non-polar/polar/non-polar fullerene amphiphiles, Homma, T.; Harano, K.; <u>Isobe</u>, <u>H.</u>; Nakamura, E., J. Am. Chem. Soc., 2011,

- 133,6364-6370. 査読有 DOI: 10.1021/ja200498g
- ①. Nature of Electron Transport by Pyridine-Based Tripodal Anchors: Potential for Robust and Conductive Single-Molecule Junctions with Gold Electrodes, Ie, Y.; Hirose, T.; Nakamura, H.; Kiguchi, M.; Takagi, N.; Kawai, M.; Aso, Y., J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 3014-3022. 查読有 DOI: 10.1021/ja109577f
- ⑫. Ion-Mediated Electron Transfer in a Supramolecular Donor-Acceptor Ensemble, Park, J. S.; Karnas, E.; Ohkubo, K.; Chen, P.; Kadish, K. M.; Fukuzumi, S.; Bielawski, C. W.; Hudnall, T. W.; Lynch, V. M.; Sessler, J. L., Science, 2010, 329, 1324-1327. 查読有 DOI: 10.1126/science.1192044
- ③.Crystal Structure of a Metal Ion-Bound Oxoiron(IV) Complex and Implications for Biological Electron Transfer, Fukuzumi, S.; Morimoto, Y.; Kotani, H.; Naumov, P.; Lee, Y.-M.; Nam, W., Nature Chem., 2010, 2, 756-759. 查読有 DOI:10.1038/nchem.731
- ④. High-speed atomic force microscopy shows dynamic molecular processes in photoactivated bacteriorhodopsin, Shibata, M.; Yamashita, H.; Uchihashi, T.; <u>Kandori,</u> <u>H.</u>; Ando, T., Nature Nanotech., 2010, 5, 208-212. 查読有 DOI:10.1038/nnano.2010.7
- ⑤. In vivo gene delivery by cationic tetraamino fullerene, Maeda-Mamiya, R.; Noiri, E.; Isobe, H.; Nakanishi, W.; Okamoto, K.; Doi, K.; Sugaya, T.; Izumi, T.; Homma, T.; Nakamura, E., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 2010, 107, 5339-5344. 查読有 DOI: 10.1073/pnas.0909223107
- (16). Moebius Aromaticity and Antiaromaticity in Expanded Porphyrins. Kim, D.; Yoon, Z.; Osuka, A.: Nature Chem., 1, 113-122, 2009. 査読有 DOI:10.1038/nchem.172

〔学会発表〕(計 2, 292 件)

①. Osuka, A.: Moebius aromatic expanded porphyrins. 21st IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry (ICPOC 21), September 9-13, 2012, Durham,

UK.

- ②. Aso, Y.: Development of n-Type Organic Semiconductors Based on Fluoroalkyl-Substituted Conjugation Systems. The 20th International Symposium on Fluorine Chemistry (20th ISFC), July 22-27, 2012, Kyoto, Japan.
- ③. Akasaka, T.: New Vistas in Chemistry of Synthetic Carbon Allotropes: Organic Nanomaterials Based on Endohedral Metallofullerenes. 9th International Conference Nanosciences & 3-6, 2012, Nanotechnologies, July Thessaloniki, Greece.
- ④. Isobe, H.: Nanocarbon-inspired Molecular Design: Interesting Stairs for Interdisciplinary Research. 14th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, July 24-29, 2011, Oregon, USA.
- ⑤. Fukuzumi, S.: Supramolecular Photoinduced Electron Transfer via Formation of π-Complexes. 219th ECS Meeting, May 1-6, 2011, Montreal, Canada.
- ⑥. Kandori, H.: Mechanism of light-driven ion pumps. 7th Asian Biophysics Association Symposium, February 1, 2011, New Delhi, India.

〔図書〕(計52件)

- ①. 「高次 π 空間の創発と機能開発」<u>赤阪 健</u>, 大須賀篤弘,福住俊一,神取秀樹編,シー エムシー出版,260 頁(2013).
- ②. New Vistas in Endohedral Metallofullerenes, Yamada, M.; Akasaka, T.; Nagase, S., In "Handbook of Carbon Nano Materials", Vol. 1, pp. 145-184., F. D'Souza & K. M. Kadish, Eds.; World Scientific, 2011.
- ③. Fukuzumi, S., "Electron Donor-Acceptor Nanohybrids and Their Application to Light-Energy Conversion", Handbook of Carbon Nano Materials, Vol. 2: Electron Transfer and Application; D'Souza, F. and Kadish, K. M. Eds., World Science, 2011, Chapter 16, pp. 519-543.
- ④. Supramolecular Effects on Photochemical and Photophysical Processes, <u>Kandori, H.;</u> Eds. Ramamurthy, V.; Inoue, Y., Protein-Controlled Ultrafast Photoisomerization in Rhodopsin and

- Bacteriorhodopsin, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, 2011, pp. 571-595
- (5). Aratani, N.; Osuka, A.; Handbook of Porphyrin Science, Vol. 1, Synthetic Strategies Toward Multiporphyrinic Architectures, Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guilard, R Eds., World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2010, pp. 1-132.
- ⑥. ヘテロ元素の特性を活かした新機能材料, 中條善樹 監修(家 裕隆,安蘇芳雄 執 筆), 第 19 章 機能性オリゴチオフェン の開発と有機電界効果トランジスタ材料 への応用,シーエムシー出版,2010,pp. 228-237.
- ⑦. 東大式現代科学用語ナビ, 磯部寛之, フラ ーレン, 化学同人, 2009, pp. 52-53

[産業財産権]

○出願状況(計42件)

名称: 共役化合物、並びにこれを用いた有機

薄膜及び有機薄膜素子

発明者:家裕隆、西田和史、<u>安蘇芳雄</u>、上田

権利者:住友化学株式会社、国立大学法人大 阪大学

種類:特願

番号:2011-033737

出願年月日:2011年2月18日

国内外の別:国内

〔その他〕

(1) ホームページ http://www.pi-space.jp/ [発信内容]

領域研究の目的・領域研究の概要・各研究項 目の説明・メンバー紹介・トピックス紹介・ イベント情報の紹介・研究業績・受賞媒体掲 載の紹介・ニュースレター

(2)シンポジウムの開催

- 1. 公開シンポジウム
- ・第1回公開シンポ(東京、2009.1)
- ・第2回公開シンポ (京都、2009.8)
- ・第3回公開シンポ (岡崎、2010.3)
- ・第4回公開シンポ (つくば、2010.7)
- ・第5回公開シンポ (大阪、2011.3 中止)
- ・ 第6回公開シンポ (岡崎、2011.7)
- ・第7回公開シンポ(松山、2012.3)
- ・ 第8回公開シンポ (加賀、2012.7)
- ・第9回公開シンポ(神戸、2013.3)
- 2. 国際シンポジウム
- ・第1回国際シンポ (大阪、2009.12)
- ・第2回国際シンポ (京都、2010.11)
- ・第3回国際シンポ(つくば、2011.11)
- ・第4回国際シンポ (浜松、2012.11)

(3) 若手研究会の開催

- · 第1回(仙台、2009.11)
- ・第2回(つくば、2010.7)
- · 第3回 (岡崎、2011.7)
- ・第4回(つくば、2011.11)
- (4) 市民向け公開シンポジウムの開催 ノーベル化学賞受賞・白川英樹先生特別講演 会 (2010.7)、参加者 510 人

(5)ニュースレターの発行

- ・第1号(全8頁、2009.3)
- · 第2号 (全8頁、2009.9)
- · 第3号(全12頁、2010.3)
- · 第4号 (全12頁、2010.9)
- · 第5号(全12頁、2011.3)
- · 第6号 (全8頁、2011.9)
- 第7号(全8頁、2012.3)
- · 第8号(全8頁、2012.9)
- · 第9号 (全8頁、2013.3)

(6)領域会議の開催

- 1. 総括班企画広報会議
- · 第1回 (東京、2009.1)
- · 第2回 (東京、2009.1)
- 第3回(京都、2009.8)
- · 第4回 (岡崎、2010.3)
- ・第5回(つくば、2010.7)
- · 第6回(京都、2010.12)
- · 第7回(岡崎、2011.7)
- ・第8回(つくば、2011.11)
- 第9回(松山、2012.3)
- 第10回(加賀、2012.7)
- 第11回(浜松、2012.11) · 第 12 回 (神戸、2013.3)
- 2. 総括班会議
- · 第1回(東京、2009.1)
- · 第2回(京都、2009.8)
- 第3回(大阪、2009.12)
- 第4回(岡崎、2010.3)
- ・第5回(つくば、2010.7)
- · 第6回 (京都、2010.12)
- · 第7回(岡崎、2011.7)
- ・第8回(つくば、2011.11) · 第9回(松山、2012.3)
- 第10回(加賀、2012.7)
- 第 11 回 (浜松、2012.11)
- · 第 12 回 (神戸、2013.3)
- 3. 班会議・合同班会議
- · 第1回(京都、2009.8)合同
- · 第2回(京都、2009.8)
- · 第3回 (岡崎、2010.3) 合同
- ・第4回(つくば、2010.7)
- · 第5回(京都、2010.12)合同
- · 第6回 (岡崎、2011.7)
- ・ 第7回 (つくば、2011.11) 合同

- · 第8回(松山、2012.3)合同
- · 第9回 (加賀、2012.7) 合同
- · 第 10 回 (浜松、2012.11) 合同
- · 第11回(神戸、2013.3)合同

6. 研究組織

(1)研究代表者

赤阪 健(AKASAKA TAKESHI) 筑波大学・数理物質系・教授 研究者番号:60089810

(2)研究分担者

大須賀 篤弘 (OSUKA ATSUHIRO)

京都大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号:80127886

福住 俊一 (FUKUZUMI SHUNICHI)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 40144430

神取 秀樹(KANDORI HIDEKI)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 70202033 安蘇 芳雄 (ASO YOSHIO)

大阪大学·産業科学研究所·教授

研究者番号:60151065

磯部 寛之 (ISOBE HIROYUKI)

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号:30302805

(3)連携研究者

村田 靖次郎 (MURATA YASUJIRO)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号: 40314273

櫻井 英博 (SAKURAI HIDEHIRO)

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 研究者番号:00262147

小林 長夫 (KOBAYASHI NAGAO)

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号:60124575

田代 健太郎 (TASHIRO KENTARO)

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・主幹研究員 研究者番号: 40332598

谷 文都 (TANI FUMITO)

九州大学・先導物質化学研究所・准教授

研究者番号: 80281195 真島 豊 (MAJIMA YUTAKA)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・

教授

研究者番号:40293071

村田 英幸 (MURATA HIDEYUKI)

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 研究者番号:1034566

菊池 純一 (KIKUCHI JUN-ICHI)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科

学研究科·教授

研究者番号:90153056

中津 亨 (NAKATSU TORU)

京都大学・大学院薬学研究科・准教授

研究者番号: 50293949 安藤 耕司 (ANDO KOJI)

京都大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号:90281641