

平成 30 年 8 月 31 日現在

機関番号：15401

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：24109001

研究課題名(和文) 感応性化学種が拓く新物質科学

研究課題名(英文) Stimuli-responsive Chemical Species for the Creation of Functional Molecules

研究代表者

山本 陽介(Yamamoto, Yohsuke)

広島大学・理学研究科・教授

研究者番号：50158317

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 28,100,000円

研究成果の概要(和文)：本領域では、「感応性化学種」という明確な研究コンセプトと、先導的研究者の有機的連携がもたらす多様な研究観点を車の両輪として、真に独創的な異分野融合型の基礎化学研究を推進してきた。その結果、(1) 超原子価16族元素ラジカルの安定化に基づく有機ラジカル電池の創製、(2) 中間ジラジカル状態の発見とその得意な電子状態に基づく非線形光学材料への展開、(3) 酸素分子を水へと還元する新規ニッケル-鉄触媒の開発、(4) 酵素反応の機構を明らかにする時間分解X線構造解析装置の作成、など、これまでの個別研究では得られなかった新しい物質科学が生まれ、当該学問分野のみならず、関連分野に大きな波及効果をもたらしている。

研究成果の概要(英文)：In this area, we have promoted truly original and fusion-type fundamental chemical researches. A clear research concept called "Stimuli-responsive Chemical Species" and a variety of research perspectives brought by the collaboration of leading researchers are twin engines of our research. As a result, new material science was created, which is not reached without collaboration. And it has a great ripple effect not only in the specific field but also in related fields.

For example, they are (1) creation of organic radical batteries based on the stabilization of the radical atom of the hypervalent group 16 element, (2) discovery of intermediate diradical state and development to nonlinear optical material based on its favorable electronic state, (3) Development of a novel nickel-iron catalyst that reduces oxygen molecules to water, (4) creation of a time-resolved X-ray structural analysis device to clarify the mechanism of enzymatic reactions, etc.

研究分野：有機化学

キーワード：典型元素 遷移金属 不安定中間体 触媒 機能性化学種

1. 研究開始当初の背景

元素の特性に着目した新物質創製化学である「元素化学」の発展はめざましく、従来は不安定で合成が困難とされてきた分子性化合物が次々と単離され、それらの構造と性質が詳しく検討されるようになった。周期表第3周期以降の高周期元素を中心元素とする高配位化合物や低配位化合物、多重結合化合物などがその代表例である。高周期元素は広がりが大きくエネルギー準位の高い原子価軌道をもつため、炭素や窒素などの第2周期元素と比べて HOMO/LUMO ギャップのはるかに小さな化合物を形成する。そのため、それらの化合物は外場からの物理的・化学的刺激に鋭敏に反応して物質機能の要である高エネルギー化学種に容易に変化する「感応性化学種」であり、機能の宝庫と期待される化合物群である。しかし、その高い感応性に起因して一般に極めて不安定であるため、高機能性物質として利用するためには効果的な安定化手法の開発が必須の要件であった。近年の元素化学分野における最大の進展は、立体保護基による速度論的安定化や、配位子による複数原子の空間配位制御など、機能発現に関わる構造要素を高度に保持したまま分子を安定化する精緻な分子デザイン法が大幅に発展したことにある。その結果は分子機能の開拓をめざす他分野の研究者にとっても大変魅力的なものであり、周辺分野にも影響を及ぼしはじめているが、これらの高い潜在能力が物質創製化学全般に波及し、有効に活用されているとは言い難い。これは、従来の元素化学研究が、有機元素化学など基礎有機化学の一部の分野に限定的であったためである。

そこで本研究では、機能性物質の創製研究において共通性の高い「感応性化学種」を研究コンセプトとして、近年の元素化学の研究成果に、物理有機化学、有機金属化学、錯体化学、触媒化学、生物化学、機能物質化学、物性科学、理論化学などの先導的研究者がもつ多様な研究視点と研究知見を融合し、真に独創的な機能性物質群を創造するための新学術基盤を構築する。

2. 研究の目的

本研究では、近年の「元素化学」の急速な発展により合成されるようになった精緻に構造制御された分子性化合物の多くが、外場からの物理的・化学的刺激に鋭敏に反応して物質機能の要である高エネルギー化学種に容易に変化する「感応性化学種」である点に着目し、その合理合成法と構造・反応・物性について異分野融合型の研究組織を用いて追求することにより、真に独創的な機能性物質群を創造するための新学術基盤を構築する。

そこで本領域では、1)新反応の開拓、2)新物性の創出、3)新触媒の開発をめざして新規な感応性化学種の合成と機能開拓に取り組

むとともに、4)生体反応機構の解明と人工酵素の開拓へと研究を展開する。

3. 研究の方法

(1) 基本的な研究戦略

高周期典型元素と遷移元素の分子性化合物を研究対象とし、それらの精密制御法と機能の探求を通して、新反応・新物性・新触媒を開発するとともに、酵素反応機構の解明と人工酵素の開拓へと研究を展開する。そのため、標的とする感応性化学種の機能に基づき、本領域に研究項目 A01~A04 を設ける。

①A01 項目「新反応開拓のための感応性化学種」

②A02 項目「新物性創出のための感応性化学種」

③A03 項目「新触媒開発のための感応性化学種」

④A04 項目「生体反応解明のための感応性化学種」

前半のステージでは、全構成員が共同して、機能に優れた感応性化学種の発見と合理合成法の開拓に取り組む。対象となる化合物は、高周期典型元素と遷移元素の低配位化合物と多重結合化合物、非古典的結合をもつ炭素化合物などであるが、機能性と安定性の両立をはかる精密分子デザイン法の開拓研究においては、化合物の形態によらず共通性の高い方法論が開発できるはずである。また、高度な生体酵素系に存在する感応性化学種を探究することにより、新規性の高い構造修飾法が発見される可能性が高い。これらを総合して、反応性・物性制御法の確立ならびに感応性化学種の発現理由の解明に取り組む。

後半のステージでは、このようにして開発された感応性化学種を機能性物質へと応用展開する。新反応と新触媒の開発においては、高周期元素の特性を活かしたラジカル反応制御法と不活性小分子や不活性結合の活性化法の開発に取り組む。新物性の探索研究においては、開殻系分子のレドックス制御、スピン配列制御、励起状態制御を重点課題とし、機能性材料への応用をはかる。酵素系においては、反応活性種と反応機構を解明し、人工酵素の構築に挑戦する。すなわち、領域研究知見の集約化をもとに感応性化学種の化学の一般化と先鋭化をはかり、個別研究では実施不可能な複合型物質創製研究を展開する。

(2) 総括班の組織と役割

総括班に、領域代表者を含む計画研究主要メンバーによる実施グループと国内外の学識経験者からなる評価グループを設置した。実施グループは、総括班会議（メール会議を含む）を随時実施し、領域および各研究項目の実施計画の立案・運営ならびに成果の取組めを行った。また、研究計画に対する助言と研究成果に対する評価を評価グループに求め、本領域研究の実施計画に反映させた。

①総括班・実施グループ

山本 陽介(研究代表者、領域の運営と統括、A01 項目の企画調整)

関口 章(A02 項目の企画調整、領域運営補佐)

小澤 文幸(A03 項目の企画調整、領域運営補佐)

吉澤 一成(A04 項目の企画調整、領域運営補佐)

井上 豪(広報担当、領域運営補佐)、

安倍 学(事務担当、領域運営補佐)

②総括班・評価グループ

玉尾皓平(豊田理化学研究所長)

秋葉欣也(広島大学・名誉教授)

吉良満夫(東北大学・名誉教授)

宮浦憲男(北海道大学工学研究院・特任教授)

吉藤正明(東北大学・名誉教授)

小松紘一(京都大学・名誉教授)

③総括班会議実施状況

平成 24 年 9 月 29 日(京都大学・宇治おうばくプラザ)

平成 25 年 3 月 26 日(メルパルク広島)

平成 25 年 6 月 10 日(九州大学・百年記念講堂)

平成 25 年 12 月 2 日(東京・レストラン デル ペッシェ)

平成 26 年 6 月 16 日(筑波・つくば国際会議場)

平成 26 年 10 月 13 日(東京・タワーホール船堀)

平成 27 年 5 月 23 日(京都大学・宇治おうばくプラザ)

平成 28 年 5 月 20 日(広島大学・学士会館)

平成 29 年 3 月 7 日(広島大学・学士会館)

4. 研究成果

本領域では、「感応性化学種」という明確な研究コンセプトと、先導的研究者の有機的連携がもたらす多様な研究観点を車の両輪として、真に独創的な新反応・新物性・新機能を開拓し、科学と科学技術に革新をもたらす異分野融合型の基礎化学研究を推進してきた。その結果、例えば、(1) 超原子価 16 族元素ラジカルの安定化に基づく有機ラジカル電池の創製、(2) ラジカル重合の停止機構の解明に基づく機能性材料の高次制御法の開拓、(3) 光感応性ホウ素ドーパナノグラフェンの創製に基づく、新規な両極性電荷輸送特性を示す新材料の創製、(4) 中間ジラジカル状態の発見とその得意な電子状態に基づく非線形光学材料への展開、(5) 前例のない光や熱によって分子内電子移動を示す新規異核複核錯体の創製、(6) 平面四角形構造を持つ Pt(0) 錯体の単離と新しい光物性の発見、(7) 前例のない Ru(III) オキシ錯体の創製とその新規なラジカル反応性の発見、(8) 酸素分子を水へと還元する新規ニッケル-鉄触媒の開発、(9) 酵素反応

の機構を明らかにする時間分解 X 線構造解析装置の作成、など、本領域研究の融合研究によって、これまでの個別研究では得られなかった新しい物質科学が生まれ、当該学問分野のみならず、関連分野に大きな波及効果をもたらしている。

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)

1. T. Abe, Y. Morimoto, K. Mieda, H. Sugimoto, N. Fujieda, T. Ogura, *S. Itoh, "Geometric Effects on O-O Bond Scission of Copper(II)-alkylperoxide Complexes", *J. Inorg. Biochem.*, **177**, 375-383 (2017).
2. T. Kono, S. Mehrotra, C. Endo, N. Kizu, M. Matsuda, H. Kimura, E. Mizohata, T. Inoue, T. Hasunuma, A. Yokota, *H. Matsumura, *H. Ashida "A RuBisCO-mediated carbon metabolic pathway in methanogenic archaea", *Nature Commun.*, **8**(14007), 1-12 (2017)
3. M. Nakada, T. Kuwabara, S. Furukawa, M. Hada, M. Minoura; *M. Saito, "Synthesis and Reactivity of a Ruthenocene-type Complex Bearing an Aromatic π -Ligand with the Heaviest Group 14 Element". *Chem. Sci.*, **8**, 3092-3097(2017)
4. Y. Tominaga, M. Maruyama, M. Yoshimura, H. Koizumi, M. Tachibana, S. Sugiyama, H. Adachi, K. Tsukamoto, H. Matsumura, K. Takano, S. Murakami, T. Inoue, *H. Y. Yoshikawa, Y. Mori "Promotion of protein crystal growth by actively switching crystal growth mode via femtosecond laser ablation", *Nature Photonics*, **10**, 723-726 (2016)
5. Y. Imada, H. Nakano, K. Furukawa, R. Kishi, M. Nakano, H. Maruyama, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, M. Ogawa, T. Ohta, *Y. Yamamoto, "Isolation of Hypervalent Group-16 Radicals and Their Application in Organic-Radical Batteries", *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 479-482. (2016).
6. M. Kobayashi, N. Hayakawa, *T. Matsuo, B. Li, T. Fukunaga, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, *K. Tamao, "(Z)-1,2-Di(1-pyrenyl)disilene: Synthesis, Structure, and Intramolecular Charge-Transfer Emission", *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 758-761 (2016).
7. Y.-G. Huang, Y. Shiota, M.-Y. Wu, S.-Q. Su, Z.-S. Yao, S. Kang, S. Kanegawa, G.-L. Li, S.-Q. Wu, T. Kamachi, K. Yoshizawa, M.-C. Hong, and Osamu Sato, "Superior Thermoelasticity and Shape-Memory Nanopores in a Porous Supramolecular Organic Framework," *Nature Commun.*, **7**, 11564/1- (2016)
8. S. Kanegawa, Y. Shiota, S. Kang, K. Takahashi, H. Okajima, A. Sakamoto, T. Iwata, H. Kandori, K. Yoshizawa, O. *Sato, "Directional Electron Transfer in Crystals of [CrCo] Dinuclear Complexes Achieved by

- Chirality-Assisted Preparative Method,” *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 14170-14173 (2016).
9. H. Mitome, T. Ishizuka, H. Kotani, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *T. Kojima, “Mechanistic Insights into C-H Oxidations by Ruthenium(III)-Pterin Complexes: Impact of Basicity of the Pterin Ligand and Electron Acceptability of the Metal Center on the Transition States” *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 9508-9520 (2016).
 10. *Y. Sunada, S. Ishida, F. Hirakawa, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Kanegawa, O. Sato, H. Nagashima, *T. Iwamoto, “Persistent four-coordinate iron-centered radical stabilized by π -donation”, *Chem. Sci.* **7**, 191-198 (2016).
 11. S. Osumi, S. Saito, * C. Dou, K. Matsuo, K. Kume, H. Yoshikawa, K. Awaga, S. Yamaguchi, * “Boron-Doped Nanographene: Lewis Acidity, Redox Properties, and Battery Electrode Performance”, *Chem. Sci.*, **7**, 219-227 (2016)
 12. S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Matsuo, H. Tanaka, K. Ishii, K. Yoshizawa, and Y. Nishibayashi*, “Catalytic transformation of molecular dinitrogen into ammonia and hydrazine by using iron-dinitrogen complexes bearing anionic PNP-pincer ligand,” *Nature Commun.*, **7**, 12181 (2016).
 13. L. Li, *T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, *K. Tamao, “Coplanar Oligo(*p*-phenylenedisilylene)s as Si=Si Analogues of Oligo(*p*-phenylenevinylene)s: Evidence for Extended π -Conjugation through the Carbon and Silicon π -Frameworks”, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 15026–15035 (2015).
 14. *H. Hashimoto, Y. Odagiri, Y. Yamada, N. Takagi, S. Sakaki, *H. Tobita, “Isolation of a Hydrogen-Bridged Bis(silylene) Tungsten Complex: A Snapshot of a Transition State for 1,3-Hydrogen Migration,” *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 158-161 (2015).
 15. H. Kotani, T. Sugiyama, T. Ishizuka, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *T. Kojima, “Redox Noninnocent Behavior of Tris(2-pyridylmethyl)amine Bound to a Lewis Acidic Rh(III) Ion Induced by C–H Deprotonation”, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 11222-11225 (2015).
 16. C.-M. Chou, S. Nobusue, S. Saito,* D. Inoue, D. Hashizume, S. Yamaguchi,* “Highly Bent Crystals Formed by Restrained π -Stacked Columns Connected via Alkylene Linkers with Variable Conformations,” *Chem. Sci.*, **6**, 2354-2359 (2015).
 17. *H. Kotani, S. Kaida, T. Ishizuka, M. Sakaguchi, T. Ogura, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *T. Kojima, “Formation and Characterization of a Reactive Chromium(V)-Oxo Complex: A Mechanistic Insight into Hydrogen-Atom Transfer Reactions”, *Chem. Sci.*, **6**, 945-955 (2015).
 18. *T. Sasamori, T. Sugahara, T. Agou, K. Sugamata, J.-D. Guo, S. Nagase, *N. Tokitoh, “Reaction of a Diaryldigermene with Ethylene”, *Chem. Sci.* **6**, 5526-5530 (2015).
 19. M. Kodera, T. Tsuji, T. Yasunaga, Y. Kawahara, T. Hirano, Y. Hitomi, T. Nomura, T. Ogura, Y. Kobayashi, Sajith P. K., Y. Shiota, and K. Yoshizawa, Roles of Carboxylate Donors in O-O Bond Scission of Peroxodi-iron(III) to High-Spin Oxodi-iron(IV) with a New Carboxylate-Containing Dinucleating Ligand, *Chem. Sci.*, **5**, 2282-2292 (2014)
 20. A. Fukazawa,* H. Oshima, S. Shimizu, N. Kobayashi, S. Yamaguchi,* “Dearomatization-Induced Transannular Cyclization: Synthesis of Electron-Accepting Thiophene-*S,S*-Dioxide-Fused Biphenylene,” *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 8738-8745 (2014).
 21. T. Kushida, C. Camacho, A. Shuto, S. Irle,* M. Muramatsu, T. Katayama, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Miyasaka,* E. Sakuda, N. Kitamura, Z. Zhou, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, * “Constraint-induced Structural Deformation of Planarized Triphenylboranes in the Excited State,” *Chem. Sci.*, **5**, 1296-1304 (2014). *Highlighted as a Cover*
 22. T. Ishizuka, S. Ohzu, H. Kotani, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *T. Kojima, “Hydrogen Atom Abstraction Reactions Independent of C-H Bond Dissociation Energies of Organic Substrates in Water: Significance of Oxidant-Substrate Adduct Formation”, *Chem. Sci.*, **5**, 1429-1436 (2014).
 23. Y.-H. Chang, Y. Nakajima, H. Tanaka, *K. Yoshizawa, *F. Ozawa, “Facile N–H Bond Cleavage of Ammonia by an Iridium Complex Bearing a Non-innocent PNP-Pincer Type Phosphaalkene Ligand,” *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 11791-11794 (2013).
 24. T. Liu, H. Zheng, S. Kang, Y. Shiota, S. Hayami, M. Mito, *O. Sato, K. Yoshizawa, S. Kanegawa, *C. Duan, “Light-induced Spin-crossover Actuated Single-chain Magnet,” *Nature Commun.*, **4**, 2826/1-6 (2013).
 25. T. Yoshimaru, M. Komatsu, T. Matsuo, Y.-A. Chen, Y. Murakami, K. Mizuguchi, E. Mizohata, T. Inoue, M. Akiyama, R. Yamaguchi, S. Imoto, S. Miyano, Y. Miyoshi, M. Sasa, Y. Nakamura, and T. Katagiri, “Targeting BIG3-PHB2 interaction to overcome tamoxifen resistance in breast cancer cells”, *Nature Communications*, **4**, 2443 (2013).
 26. M. Yuki, H. Tanaka, K. Sasaki, Y. Miyake, *K. Yoshizawa, *Y. Nishibayashi, “Iron-Catalyzed Transformation of Molecular Dinitrogen into Silylamine under

Ambient Conditions,” *Nature Commun.*, **3**,
1254 (2012).

〔学会発表〕(計 1 件)

山本陽介, 感性化学種が拓く新物質科学,
第3回 CSJ 化学フェスタ 2013, 2013年10
月21日-23日, 東京都江戸川区

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.streecs.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 陽介 (YAMAMOTO YOHSUKE)

広島大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号: 50158317

(3) 連携研究者

研究分担者

松尾 司 (MATSUO TSUKASA)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号: 90312800

岩本 武明 (IWAMOTO TAKEAKI)

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号: 70302081

山子 茂 (YAMAGO SHIGERU)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号: 30222368

関口 章 (SEKIGUCHI AKIRA)

筑波大学・数理物質系・特命教授

研究者番号: 90143164

山口 茂弘 (YAMAGUCHI SHIGEHIRO)

名古屋大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号: 60260618

安倍 学 (ABE MANABU)

広島大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号: 30273577

池田 浩 (IKEDA HIROSHI)

大阪府立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 30211717

小澤 文幸 (OZAWA FUMIYUKI)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号: 40134837

橋本 久子 (HASHIMOTO HISAKO)

東北大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号: 60291085

山下 誠 (YAMASHITA MAKOTO)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 10376486

時任 宣博 (TOKITOH NORIHIRO)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号: 90197864

吉澤 一成 (YOSHIKAWA KAZUNARI)

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号: 30273486

杉本 秀樹 (SUGIMOTO HIDEKI)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 00315970

小江 誠司 (OGO SEIJI)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 60290904

井上 豪 (INOUE TSUYOSHI)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 20263204

中井 英隆 (NAKAI HIDETAKA)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号: 70377399