

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：12601

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2009～2014

課題番号：21108001

研究課題名（和文）配位プログラミング - 分子超構造体の科学と化学素子の創製

研究課題名（英文）Coordination Programming: Science of Molecular Superstructures towards Chemical Devices

研究代表者

西原 寛 (Nishihara, Hiroshi)

東京大学・理学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：70156090

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 71,100,000円

研究成果の概要（和文）：主な研究成果を下記に記す。

(1) 領域会議、班会議、国際シンポジウムを開催、後援し、計画班、公募班、総括班で本領域推進に関する議論ならびに領域外研究者との交流を積極的に行った。(2) 本領域を総括する国際会議ISCP2014を開催した。また(3) 3種の国際ジャーナルに本領域の特集号を組んだ。これらにより本領域のコンセプトや活動、研究成果を国際的に広報した。(4) 若手シンポジウムや若手国際会議等を主催、後援し、若手研究者間の密なネットワークの構築を支援した。(5) 毎月2回発行のNews Letterやホームページを通じて、研究成果やトピックスを広く配信した。

研究成果の概要（英文）：(1) We held meetings for discussing the progress and perspectives of the studies as well as for communicating with the researchers outside of our research area. (2) We organized an international conference, ISCP2014. (3) Feature issues on coordination programming were published in three kinds of international scientific journals. (4) We encouraged young researchers to organize symposia and conferences and to construct an international research network. (5) The research results and hot topics were distributed widely via webpage and news letters that were published twice a month.

研究分野：錯体化学

キーワード：配位化学 超構造界面 クラスタ 超分子 メソスコピック

## 1. 研究開始当初の背景

光合成や酵素反応などの巧妙でしかも重要な生体現象は、すべて分子機能が運動・増幅・出力する一連の高効率システムで構築されている。そこでは、物性のみならず、化学特性や機械的動作も分子機能として複合的に活用されており、そのメカニズムは古くから科学者の探究心を刺激してきた。電子移動過程に限ってみても、半世紀にわたる Marcus 理論、長距離電子移動、Hush, Taube の混合原子価などの基礎研究が、その本質である電子移動の速度、方向、確率を左右する様々な要因を解明し、高効率、高速の電子移動システムの構築に設計指針を与えるまでに至っている。しかし未だに、電子・光デバイスは低分子、液晶、導電性高分子などの極めて単純な分子系からしか作られていない。また我々が取り扱える物質は、巨大分子、集積分子、超分子、分子組織などサイズも大きくなり形態も多岐にわたり、分子間の機能運動を起こす場が拡がってはいるが、それらの機能を効率よく増幅・運動させて取り出すには至っていないのが現状である。

一方、固体表面(電極)も電子ビーム(EB)リソグラフィや走査型プローブ顕微鏡(SPM)などを用いてナノ微細構造の観察や加工デバイス技術が確立され、その制御域はナノを凌駕してサブナノオーダーに突入した。これら物質科学と微細加工学の領域の潮流の融合の先には、今世紀の重要課題の一つである分子による人工ニューラルネットワーク素子の実現が確実に捉えられている。しかし、超構造体とデバイスとの間には未だに深い谷が存在する。この谷を飛び越えるには幅広い分野の最高のスキルを持ち、活力に溢れた研究者を集結させ、機動力ある連携による新研究領域の創成が必要である。現在、欧米では進歩した微細加工デバイス技術を用いて単純な分子1個の素子作製が着手され始めているが、本領域研究では、この単分子素子潮流の先を更に先取りし、世界に先駆けた機能階層的な精密超構造体からなる物性・化学特性・機械的動作を複合的に包含した化学素子の創製を目指す。

## 2. 研究の目的

本領域研究では第一段階で、特異な特性を持つ機能階層的な超構造体を設計通り精密に組み上げる方法 = 「配位プログラミング」を達成し、第二段階で、「配位プログラミング」を駆使して創製した精密超構造体から革新的な化学素子を創製する。総括班の役割として、1) 領域全体の研究の方向性と進め方の決定、2) メンバーの研究の進捗状況の把握と共同研究、研究連携の支援、3) 研究成果のとりまとめと広報、発信、4) 国際学会の開催、5) 本領域にかかわる研究或いは本領域へ参入する若手研究者への研究機会、研究協力と成果発表の支援、6) 領域推進活動に関する自己評価とそれに基づく体制の改善、強化、

7) 新しいアイデアの研究を柔軟に組み込む組織づくりを行う。A01 - A04 班では、固体・分子界面での配位プログラミングで分子ワイヤを自在に作製し、その構造や動的挙動を解明や物性・化学機能の解明や新発見に関する研究、電子・スピン状態を外部刺激で自在制御できる金属クラスターを創製と外場誘起双安定性金属錯体に関する研究、金属イオン、分子、高分子などを配列させた新規超分子超構造体を設計通りに組み上げる配位プログラミング、分子認識、階層的組織形成、物質・情報の変換・伝達、複製、進化などを分子レベルで捉えて設計したバイオインスパイアードな分子組織の組上げに取り組む。総括班はこのような計画班員の研究活動への支障の発生と対応、共同研究の推進、若手研究者の活性化、「配位プログラミング」の普及を行う。化学素子の実現と概念の確立のためにバランスのとれた研究連携の強化を実施する。

## 3. 研究の方法

会議の開催：本領域研究の推進に関して、計画班、公募班、総括班で積極的に討論するために、領域会議や班会議を定期的で開催する。領域推進活動に関する自己評価とそれに基づく体制の改善、強化を行い、新しいアイデアを柔軟に組み込む組織作りを行う。

共同研究や研究連携の促進：本領域メンバー同士の共同研究や研究連携、さらには領域外研究者との研究連携を加速させるための仕組みづくり(合宿形式の班会議や、他の研究領域との合同シンポジウムの開催など)を行う。特に、化学素子への指向とサイエンスの深化の二つの焦点を軸に、網の目の研究連携を基盤として、他の領域からも自然と本領域へたくさんの科学者が参画して来るような新学術領域の確立に向けて尽力する。

研究成果やコンセプトの発信、配位プログラミングの概念の普及：本領域で生まれた研究成果やコンセプトを積極的に世界に発信するために、国内外における研究会議やシンポジウム(具体的には日本での国際シンポジウムと、欧米での地域間国際シンポジウム)の開催、ならびに国際ジャーナルでの本領域特集号の発刊、また定期的な(毎月2報)ニュースレターの日本語および英語での配信を行う。国内の新聞、ニュース報道、国際ニュース誌での研究成果を積極的に発信する。

若手研究者支援：若手シンポジウム、若手国際会議等を主催や後援をして若手研究者間の密なネットワークの構築を支援する。

## 4. 研究成果

### (1) 会議開催、支援

領域会議、班会議、国際会議などの会議を開催運営し、計画班、公募班、総括班で本領域推進に関する討論を積極的に行った。具体的には、国内では、本年1月に開催した本領域を総括する国際会議(International

Conference on Coordination Programming) 9回の領域全体会議、13回の班会議(班連携会議も含む)、4回の公開講演会、2回の若手シンポジウム、3rd Japan-Korea Joint Symposium on Coordination Chemistry(沖縄)、Japan-China Cluster Meeting(福岡)、Japan-France Coordination Chemistry Symposium(奈良)、国外では、11th Eurasia Conference “Coordination Programming – Science of Molecular Superstructures”(Jordan)、PacifiChem 2010 (Honolulu)、France-Japan Symposium on Coordination Chemistry (Rennes, France)、14th IUPAC International Symposium on MacroMolecular Complexes, Session: Coordination Programming (Helsinki, Finland)、12th Eurasia Conference on Chemical Sciences, Mini symposium “Coordination Programming” (Corfu, Greece)、Japan-Germany Bilateral Meeting on Coordination Programming (Münster, Germany)を開催した。また、名簿、研究成果報告書、会議要旨集などの出版を行い、外国人研究者を招へいし、国内若手研究者を支援した。

## (2) 研究連携、共同研究の支援

異分野間の交流を含む領域内外での密接な研究連携を促進した。領域内で共同研究を希望する研究者のアンケートをとり、共同研究のきっかけをつくる打ち合わせの旅費や共著論文表紙掲載料を総括班経費から支援する仕組みを構築し、更なる有機的な連携の強化を行なった。若手研究者間の研究交流が斬新な発想を生むので、若手研究者による研究集会の企画・運営を促進することにより、共同研究の促進を計る事にも力を入れた(下記の(2)参照)。

これらの連携が結実し、延べ75件(領域全体の1割弱)もの共同研究論文を報告することができた。本領域研究期間内に共同研究の6割近くを論文としてまとめることができた。これらの成果は、領域内での連携が上手く機能し、高効率で研究が進行し、新しい研究成果が陸続と誕生してきている事実を示すものとして、極めて高く評価できる。また連携は班内に留まらず、班を越えてネットワークが広がっており、さらに領域外研究者とも積極的な共同研究、研究交流を行った。

合宿形式の班会議や、分野間交流を促すための合同班会議、若手シンポジウムなど積極的に若手班員が交流出来る場を提供する努力は行ってきたが、当初期待した以上に、極めて活発な研究連携が展開されてきた。若い研究者が多い本領域において、このような多数の親密な連携実績は、若い研究者各人が将来成長し活躍していくための大きな財産となることはいままでもなく、領域として重要な責務の1つを果たしたと考えている。

## (3) 国際広報とジャーナル特集号

本領域のコンセプトや活動、成果を国際的に広報するために、3種の国際ジャーナルに特集号を組んだ(Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Material Volume 23, issue #1(2013年1月)、Themed Issue on “Coordination Programming: Science of Molecular Superstructures towards Chemical Devices”, Dalton Transactions (2013年12月)、Chemistry Letters (パッチャル特集号、2014年4月号)のHighlight Reviewに本領域の総説を下記、その後、班員の論文を順次掲載)。

## (4) ニュースレターの発行

毎月2報のニュースレターを定期配信した。日本語版のみならず英語版についても配信し、本領域の最新研究成果やトピックスについて国内外に広く発信した。

## (5) 若手の育成支援

本領域では、若手研究者育成の取組として、若手シンポジウム、若手国際会議等を主催や後援をして若手研究者間の密なネットワークの構築を支援した。2011年5月20、21日第1回若手講演会(東京)、2011年6月16~19日配位プログラム第1回若手国際シンポジウム The 1st China-Japan Joint Inorganic Chemistry Symposium for Young Scientist: Supramolecular Science and Nanomaterials, Nanjing, China)、2012年5月13~16日配位プログラム第2回若手国際シンポジウム Canada-Japan Joint Symposium on Supramolecular Nanomaterials Science (Whistler, Canada)、2012年12月20、21日若手合同シンポジウム「配位プログラム」×「融合マテリアル」(東京)、2013年6月14~15日分子研研究会「日中合同若手シンポジウム - 革新的配位材料」(分子研、岡崎)、2013年12月15~17日配位プログラム第3回若手国際シンポジウム NZ-Japan Symposium on Supramolecular Nanomaterials。これらの全てのシンポジウムや国際会議は、領域内の40前半までの若手研究者が企画、運営したものであり、30代を中心とする国内の若手研究者間の活発な仲よし交流を語るだけでなく、同世代の研究者が厳しい議論を交わし、良い意味のライバルとして意識し切磋琢磨して、成長を促すことも意図した。さらに中国、カナダ、ニュージーランドの若手研究者との意見交換や交流によって、国際的な若手研究者のソサイエティを作ることに成功した。

## (6) 設備の有効活用

本領域で購入した500万円以上の領域内共用設備として、高分解能走査型プローブ顕微鏡システム(アジレント・テクノロジー社、26,095,650円、H22年度)西原 寛(A01班、領域代表、東大院理)、一体型高速分子

量測定装置(東ソー, 6,999,300 円, H21年度)竹内正之(A03班, 物質材料研究機構)示差走査熱量計(TA インストルメンツ社, 9,200,000 円, H21 年度)田中健太郎(A04班, 名大院理)を、ホームページにリストを掲載し、それをもとに、班員間での機器・設備の共同利用を進めた。

本領域には、分析、測定、理論を担当する班員が含まれている。例えば、佐々木(京工繊大)はSPRING8でのシンクロトロン放射光を利用した有機/高分子薄膜の動的階層構造評価技術として、マイクロビームGISWAXS、時間分解計測システムを開発し、領域内の多くの研究者との共同研究を行った(T. Kambe, R. Sakamoto, K. Hoshiko, K. Takada, Ji-H. Ryu, S. Sasaki, J. Kim, K. Nakazato, M. Takata, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 2462-2465 (2013))。同様に北河(阪大)は理論化学者として、西原、大塩、野尻グループとの共同研究成果を行って論文発表し、研究費の効果的利用に貢献した。

その他、メーリングリストを班ごとに作成、情報交換を活発にできる研究ネットワークを強化し、班員間で互いに所有する装置等の相互利用ができる状況を作った。

#### 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 59 件)

1. Coordination Programming-A Concept for the Creation of Multifunctional Molecular Systems, H. Nishihara, *Chem. Lett.* 43, 388-395 (2014). DOI: 10.1246/cl.140010 (査読有)
2. Photo-electric Signal Conversion by Combination of Electron-Transfer Chain Catalytic Isomerization and Photoisomerization on Benzodimethyldihydropyrenes, M. Kishida, T. Kusamoto, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* 136, 4809-4812 (2014). DOI: 10.1021/ja412528d (査読有)
3.  $\pi$ -Conjugated Nickel Bisdithiolene Complex Nanosheet, T. Kambe, R. Sakamoto, K. Hoshiko, K. Takada, M. Miyachi J. H. Ryu, S. Sasaki, J. Kim, K. Nakazato, M. Takata, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* 135, 2462-2465 (2013). DOI: 10.1021/ja312380b (査読有)
4. Reversible Copper(II)/(I) Electrochemical Potential Switching Driven by Visible Light-Induced Coordinated Ring Rotation, M. Nishikawa, K. Nomoto, S. Kume, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 10543-10553 (2012). DOI: 10.1021/ja3028873 (査読有)
5. A New Method to Generate Arene-Terminated Si(111) & Ge(111) Surfaces via a Palladium-Catalyzed Arylation Reaction, Y. Yamanoi, J. Sando, T. Kobayashi, H. Maeda, Y. Yabusaki, M. Miyachi, R. Sakamoto, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 20433-20439 (2012). DOI: 10.1021/ja308606t (査読有)
6. A Uniform Bimetallic Rhodium/Iron Nanoparticle Catalyst for the Hydrogenation of Olefins and Nitroarenes, I. Nakamura, Y. Yamanoi, T. Imaoka, K. Yamamoto, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 5830-5833 (2011). DOI: 10.1002/anie.201102836(査読有)
7. Reversible On/Off Conductance Switching of Single Diarylethene Immobilized on a Silicon Surface, K. Uchida, Y. Yamanoi, T. Yonezawa, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 9239-9241 (2011). DOI: 10.1021/ja203269t (査読有)
8. Double Lactonization in Triarylamine-Conjugated Dimethyl Diethynylfumarate: Formation of Intensely Colored and Luminescent Quadrupolar Molecules Including a Missing Structural Isomer of Pechmann Dye, M. Hayashi, F. Toshimitsu, R. Sakamoto, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 14518-14521 (2011). DOI: 10.1021/ja2054176 (査読有)
9. Surface Junction Effects on the Electron Conduction of Molecular Wires, T. Kurita, Y. Nishimori, F. Toshimitsu, S. Muratsugu, S. Kume, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* 132, 4524-4525 (2010). DOI: 10.1021/ja910462x (査読有)
10. Cyclization of TEMPO Radicals Bound to Metalladithiolene Induced by SOMO-HOMO Energy-Level Conversion, T. Kusamoto, S. Kume, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 529-531 (2010). DOI: 10.1002/anie.200905132 (査読有)
11. Double Protonation of 1,5-Bis(triarylaminoethynyl)anthraquinone To Form a Paramagnetic Pentacyclic Dipyrylium Salt, K. P. Rao, T. Kusamoto, F. Toshimitsu, K. Inayoshi, S. Kume, R. Sakamoto, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* 132, 12472-12479

(2010). DOI: 10.1021/ja105250f ( 査読有 )

12. Controlled Storage of Ferrocene Derivatives as Redox-Active Molecules in Dendrimers,  
Y. Ochi, M. Suzuki, T. Imaoka, M. Murata, H. Nishihara, Y. Einaga, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 132, 5061-5069 (2010). DOI: 10.1021/ja9064377 ( 査読有 )

[学会発表](計 170 件)

1. Interfacial Coordination Programming of Electro-functional Metal Complex Wires and Nanosheets,  
Hiroshi Nishihara  
International Symposium on Coordination Programming 2014, Jan. 22, 2014, The University of Tokyo, Tokyo

[その他]

ホームページ等

<http://coord-prog.chem.nagoya-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

西原 寛( Hiroshi Nishihara )( 東京大学・大学院理学系研究科・教授 )

研究者番号 : 70156090

(2)研究分担者

山元公寿 ( Yamamoto Kimihisa )( 東京工業大学・資源化学研究所・教授 )

研究者番号 : 80220458