

戦略的創造研究推進事業

ERATO

追跡評価用資料

「中村活性炭素クラスタープロジェクト」

(2004.10～2010.3)

研究総括：中村 栄一

2015 年 8 月

目次

要旨	1
プロジェクトの展開状況（まとめ図）.....	3
第 1 章 プロジェクトの概要.....	4
1.1 研究期間.....	4
1.2 プロジェクト発足時における科学技術や社会の背景.....	4
1.2.1 科学技術の背景.....	4
1.2.2 社会の背景.....	4
1.3 プロジェクトのねらい.....	4
1.4 研究体制.....	5
1.5 プロジェクト終了時点での研究成果やその意義.....	5
1.5.1 機能素子グループ.....	5
1.5.2 デバイス創成グループ.....	15
1.5.3 ナノ構造解析グループ.....	18
第 2 章 プロジェクト終了から現在に至る状況.....	25
2.1 各研究テーマの現在の状況.....	25
2.1.1 調査方法	25
2.1.2 競争的研究資金の獲得状況.....	26
2.1.3 論文の発表状況.....	27
2.1.4 特許の出願・登録状況.....	32
2.1.5 招待講演	35
2.1.6 各研究テーマの現在の状況のまとめ.....	35
2.2 プロジェクト参加研究者の活動状況.....	56
2.3 2 章のまとめ	57
第 3 章 プロジェクトの成果の波及と展望.....	58
3.1 科学技術への波及と展望.....	58
3.1.1 学術的な新発見や発明による科学技術の波及.....	58
3.1.2 新たな研究領域や研究の潮流の形成.....	58
3.1.3 科学技術への波及のまとめと展望.....	59
3.2 社会経済への波及と展望.....	59
3.2.1 有機薄膜太陽電池への応用.....	59

3.2.2 結晶成長制御によるジェネリック医薬品の探索と開発.....	60
3.2.3 社会への貢献.....	61
3.2.4 メディアを介した研究成果の発信.....	61
3.2.5 社会経済への波及のまとめと展望.....	61
【引用文献】	63

要旨

ERATO 中村活性炭素クラスタープロジェクトは中村栄一東京大学大学院理学系研究科教授を研究総括として 2004 年 10 月から 2010 年 3 月の 5 年間にわたって実施された。ここではフラーレンやカーボンナノチューブ、カーボンナノホーンなどの炭素クラスターに内在する活性に着目し、金属元素、生理活性物質との複合化手法の開拓、またここで得られた高次複合体の化学・物理的な性質の探求、さらには生命体に対する作用を重層的に探究した。

このためにプロジェクトは、

- (i) 機能素子グループ
- (ii) デバイス創製グループ
- (iii) ナノ構造解析グループ

の 3 グループ制とし、それぞれ東京大学理学系研究科化学教室、産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センター、および三菱化学株式会社と密接な関係(グループリーダー派遣など)を保ち、また得られた成果をたがいに利用しあいながら、有機的連携の下に研究を進めた。グループの相互関係によりプロジェクト終了時には数多くの新たな発見と知見を得ることが出来た。

(1) 新規フラーレン誘導体の開発と光・電子機能の解明

高効率・高選択的炭素クラスター化学修飾反応の開拓に努め、新規 π 電子共役系シクロフエナセン等を合成して有機 EL 素子デバイスを作成した。またフラーレンのモノ付加体、2 重付加体を定量的に合成する方法を見出し、カルボン酸誘導体の新しい光電変換機能を見出した。合わせてこれらの化合物の大量合成、精製法の開発に注力し、応用研究への道筋をつけた。

(2) 新型有機薄膜太陽電池の開発

太陽電池の電子受容体としてビスシリルメチルフラーレン[SIMEF]を開発し、電子供与体としては熱変換型低分子材料を用いて、塗布型の剣山様「p-i-n」構造の素子を形成することに成功した。

(3) 水を通さないフラーレン膜の合成

通常の細胞膜(脂質二重膜)の一万倍も水を通しにくい性質を持つフラーレンの分子二重膜を合成した。

(4) フラーレンによる動物への遺伝子導入

アミノフラーレンによる DNA の細胞への導入手法をさらに深化させて、*in vivo* レベルの導入に成功し、インシュリン遺伝子が動物体内で発現して血糖値が下がることを実証した。

(5) 電子顕微鏡を用いた有機分子の動きの可視化

フラーレンと結合した有機小分子をカーボンナノチューブ内に閉じ込め、有機一分子の動きを高機能性電子顕微鏡で観察することに世界で初めて成功し、分子の観察は不可能という常識を覆す快挙として各方面に大きなインパクトを与えた。

本プロジェクト期間中の成果を背景として、本プロジェクト終了後の5年間は、それぞれのグループ組織を改編、発展させて、さらに進化した多くの業績を上げることが出来た。

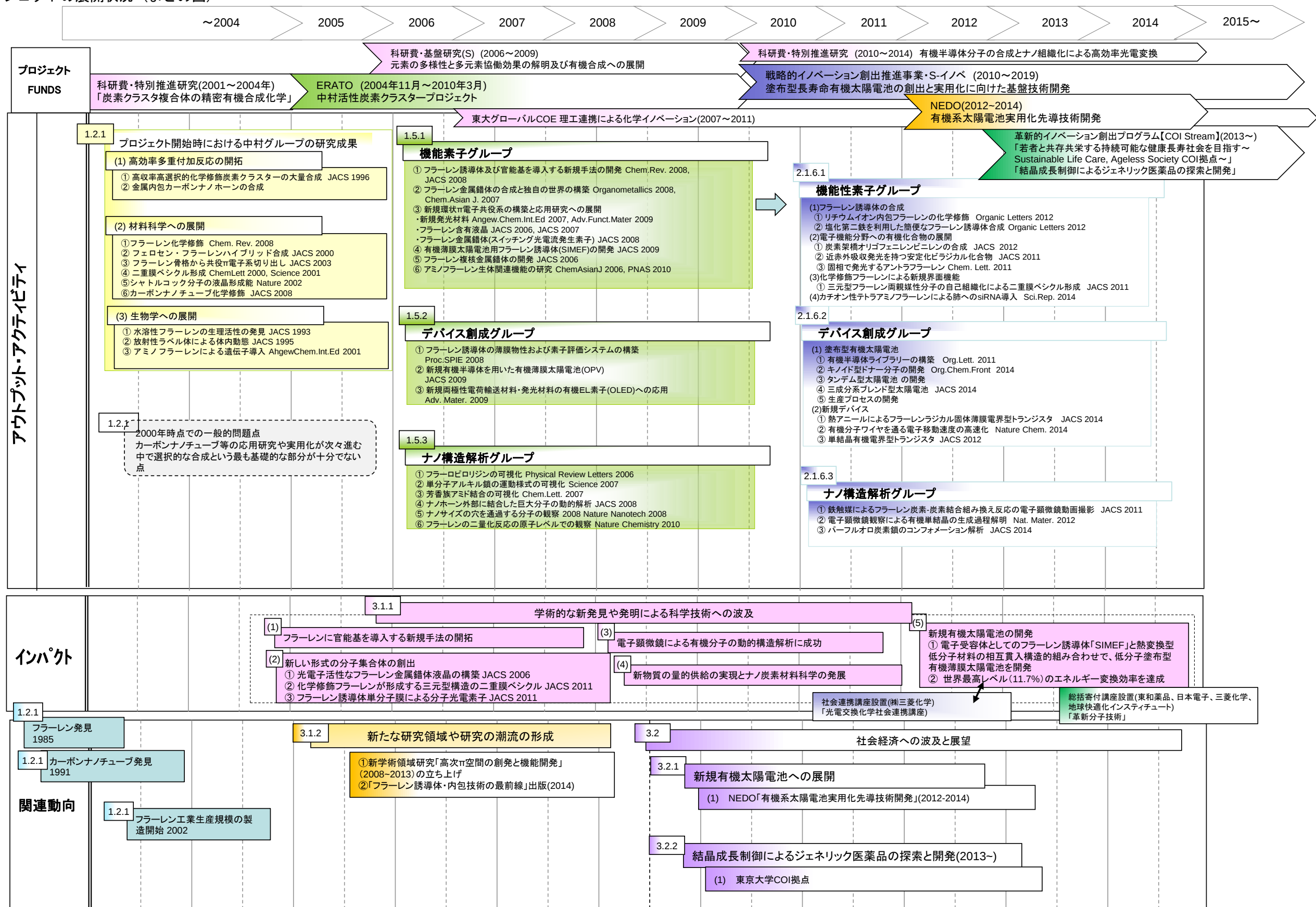
(2)の新型有機薄膜太陽電池は、2010年度には科学技術振興機構(以下 JST)戦略的イノベーション創出事業に採択され、また2012～2014年度にかけて NEDO 助成金を得るなど研究資金にも恵まれて、三菱化学株式会社により実用化開発が進んで実証段階に入り、市販も検討される段階にまで進展した。

また(5)の電子顕微鏡による有機一分子の観察と言う基礎的な研究分野においても、カーボンナノホーンの先に有機化合物を結合させる方法で比較的大きな化合物の個の構造を観察できるようになり、有機化合物の結晶化機構を初めて観察することに成功した。2014年10月からはCREST「新機能創出を目指した分子技術の構築」領域(研究総括:山本尚 中部大学教授)の課題名「新しい顕微鏡科学を基軸としたゆらぎ分子システムの分子技術」に採択された。

このように基礎研究であっても、製薬会社により製剤技術の一環として取り上げられ、東大 COI プロジェクトとしてジェネリック医薬品への応用が検討されている。

これらの社会経済への波及効果に加えて、(1)の機能素子グループによるフラーレン誘導体を中心とする基礎から応用に至る新規な研究は、多くの成果を生み出した。国内外の関連学会における招待講演数が多いことから、有機化学、無機化学、材料科学分野で新しい世界を切り開いたことが窺える。プロジェクト終了後の論文数は68報に達し、インパクトファクターの高い Nature Material や、JACS 等の著名なジャーナルの収載も多く、マスメディアや二次情報紙に取り上げられている。また2008年度からは、新学術領域研究「高次 π 空間の創発と機能開発」を立ち上げ、日本発のナノ炭素材料科学の発展に寄与している。

プロジェクトの展開状況（まとめ図）



第 1 章 プロジェクトの概要

本調査の対象である、ERATO「中村活性炭素クラスタープロジェクト」(以後本プロジェクトと記載)の概要を下記に示す。

1.1 研究期間

2004 年 10 月～2010 年 3 月

1.2 プロジェクト発足時における科学技術や社会の背景

1.2.1 科学技術の背景

19 世紀半ばに見いだされたベンゼンは、化学合成の進歩に支えられて様々な誘導体へ変換され、産業、医学など社会生活一般を支える大発展の礎となった。フラーレンやナノチューブなどの炭素クラスターにおいて今日ベンゼンと同様の展開が始まろうとしている。フラーレンの発見(1985)とカーボンナノチューブの発見(1991)以後、これらの炭素クラスター誘導体の化学合成により、著しい進歩が見られるようになった。本プロジェクトの研究総括である中村栄一(以後研究総括と記載)らは、1993 年に水に不溶であったフラーレンに、目的に合った化学変換によって水溶性を付すことに成功した。このフラーレン誘導体は、生理活性を示し、また更なる変換によって遺伝子の細胞内導入も可能としたが、医療面への応用はまだ遠い状況であった。

また 1992 年にはフラーレンが優れた電子受容体として有機薄膜太陽電池に利用可能であることが報告されたが、そのエネルギー変換効率は 1%程度と低かった。

1.2.2 社会の背景

このような中で、炭素クラスターという新しいカテゴリーの化学種に対し、化学の力で新しい性質を付与し、基礎化学を出発点として学術的成果を追及するとともに、その成果をいかして電子情報産業や生物学の発展に寄与することが期待された。

フラーレン誘導体の新しい光および電気特性は、デバイス応用として有機 EL(エレクトロルミネッセンス)、有機トランジスタ、有機太陽電池などが考えられる。これらの分野では、日本の電子情報産業を活性化する各種デバイスの用途が期待され、研究開発が進んでいるもののまだ十分なレベルにあるとは言えない。これらの分野にフラーレン誘導体が従来型化合物にない特徴的機能を発揮する可能性が期待された。

1.3 プロジェクトのねらい

我が国で発見され育ってきたフラーレン等の炭素クラスターを、合成化学および電子顕微鏡技術などと有機的に結合することによって、高活性・高機能の活性炭素クラスター化合物群を創造する。この目的を達成するために以下の研究を進めた。

本プロジェクトの目的は次の 3 つのテーマに集約される (図 1-1)。

- (i) 有機および無機化合物と複合化した新形式の炭素クラスター化合物や炭素豊富有機および無機化合物群の合成。
- (ii) これら化合物群の特徴を活用して新しい光及び電気特性を持つシステム、生理活性を

示すシステムの構築。

(iii) 炭素クラスターを含む複雑なナノ構造体の構造決定のための新手法の開拓。



図 1-1 プロジェクトのねらい

1.4 研究体制

本プロジェクトには、中村栄一研究総括の下、以下の3つの研究グループを設置し、東京大学理学系研究科化学教室、産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センター、および三菱化学株式会社の研究グループが密接な関係を保って研究を遂行した。

- (i) 機能素子グループ
- (ii) デバイス創製グループ
- (iii) ナノ構造解析グループ

1.5 プロジェクト終了時点での研究成果やその意義

1.5.1 機能素子グループ

新しい光電子機能と分子集合体形成機能を持つフラーレン誘導体の創製を達成目標とし、二重付加型フラーレンや五重付加型フラーレンなど新規フラーレン誘導体を与える新反応の開発、フラーレン遷移金属錯体の設計と合成、基礎構造有機化学および発光材料等への応用面で注目される新規ベルト型環状共役系の構築、フラーレンや遷移金属などを含有する液晶の構築、フラーレンのアクセプター性と金属のドナー性を生かした光電流発生系の構築、フラーレンの複核金属錯体を用いた分子デバイスの構築を行った。中でも、プロジェクト内の他グループと共同して、光-電気エネルギー変換材料の開発に注力し、有機薄膜太陽電池に用いるビスシリルメチルフラーレン(SIMEF)の開発に成功した。研究成果をまとめて図1-2に示す。

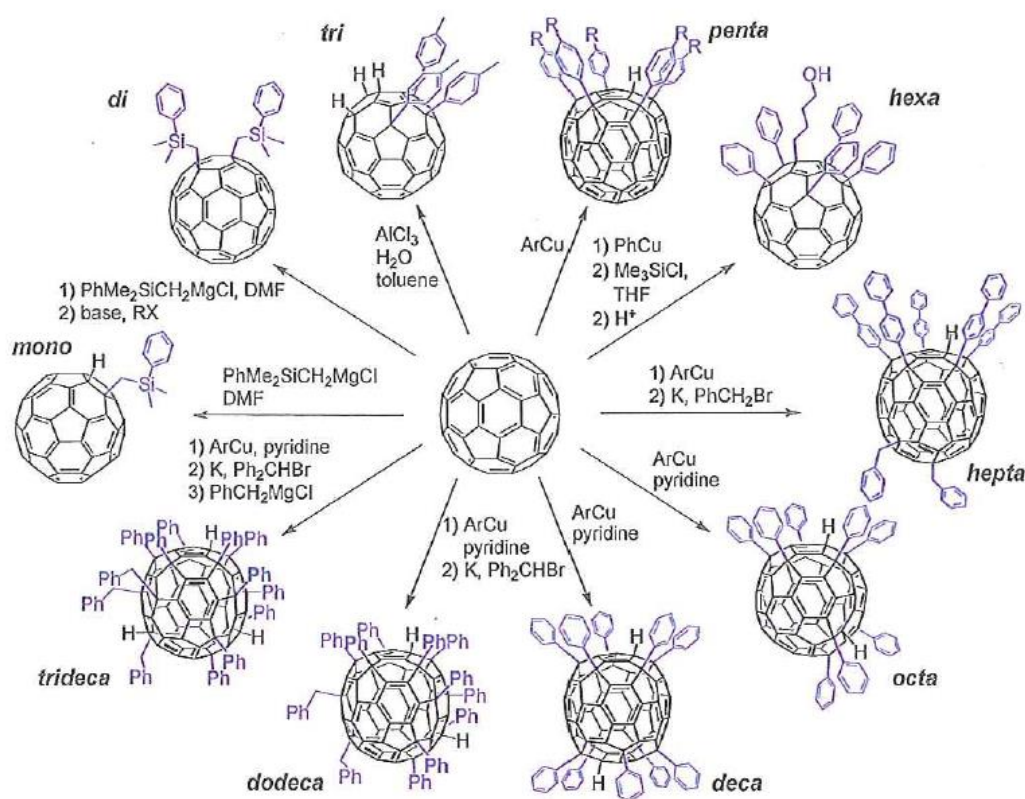


図 1-2 多種多様なフラーレン誘導体の開発

(1) フラーレン誘導体及び官能基を導入する新規手法の開発

フラーレンを化学修飾し、誘導体をつくる意義として以下のように考えた。

フラーレンの球状の π 電子共役系の大きさや形状が変化する。これにより HOMO および LUMO のエネルギー準位が変わる。イオン化ポテンシャルや電子親和力が変化し、光吸収特性や発光特性が変化する。またさまざまな置換基を取り付けることにより、有機基が持つ機能をフラーレンに付与することが出来る。溶解性の高い誘導体はその例である。また電気化学活性な部位、光吸収部位を持つ有機基を付与することにより、フラーレン誘導体としての機能を設計することが出来る。さらに固体中でのフラーレンのパッキング構造を変えることが出来る。非晶質固体を与えるフラーレン誘導体や、柱状構造や層状構造などの低次元自己集積構造の構築を可能にするフラーレン誘導体が得られる。

様々な目的や応用でフラーレン誘導体を用いるために、官能基の導入法の研究を推進した。

①高効率一重付加反応の開発と二重付加型フラーレン SIMEF の合成

有機薄膜太陽電池の電子受容体である 1,2-型の二重付加型フラーレンの作成において、シリルメチル基を用いジメチルホルムアミドを加えることにより、高効率な一重付加反応を達成し、位置選択的求核置換反応により二重付加型フラーレン誘導体 (SIMEF) の高効率合成に成功した (図 1-3) ^[1]。



図 1-3 SIMEF の合成

その他次のような反応を見出し、多種・多様なフラーレン誘導体を開発した。

②フラーレン誘導体へ種々の官能基を複数導入する手法の開発

フラーレン誘導体にカルボン酸、アルコール等の官能基を複数まとめて導入する反応を開発した (図 1-4) [2],[3]。

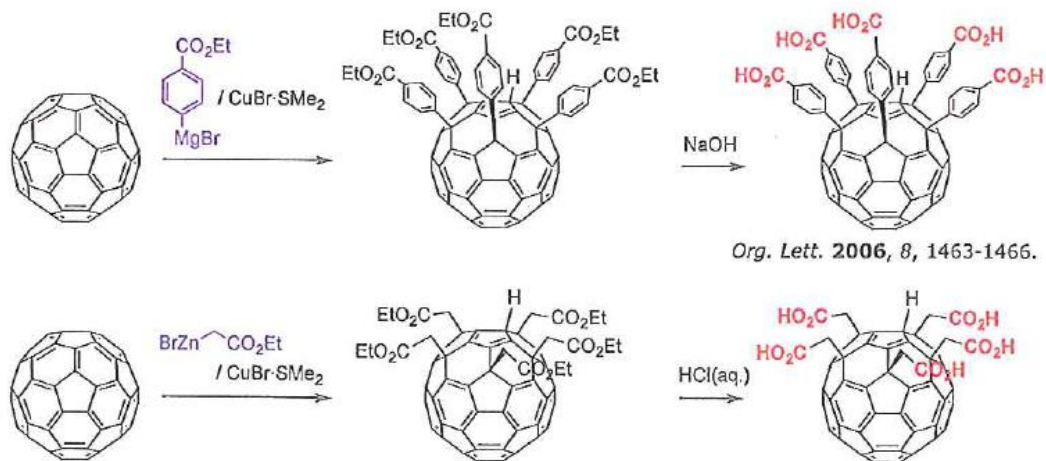


図 1-4 複数の官能基をフラーレンへ導入するための反応

③位置選択的な一段階多重付加反応の開発

一段階で多くの置換基を導入することは、有用物質を簡便に合成するための方法論につながる。 C_{60} に一段階で10個のアリール基を導入する方法を開発し (図 1-5)、^[4]さらに C_{70} に6個のアリール基を導入する反応も見出した^[5]。

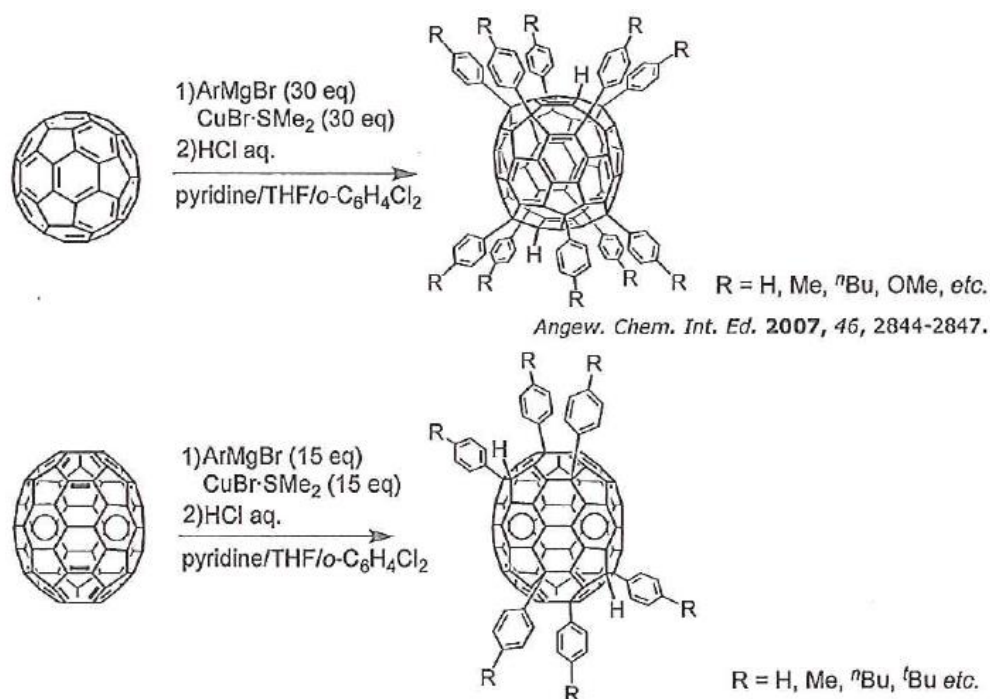


図 1-5 C₆₀に対する一段階重付加反応およびC₇₀に対する一段階六重付加反応

④安価な試薬を用いる三重ヒドロアリール化反応の開発

フラーレン、トルエン、塩化アルミニウム、水を混合するだけで安価に、また副生物無しに三重付加物を得ることが出来た (図 1-6) [6]。

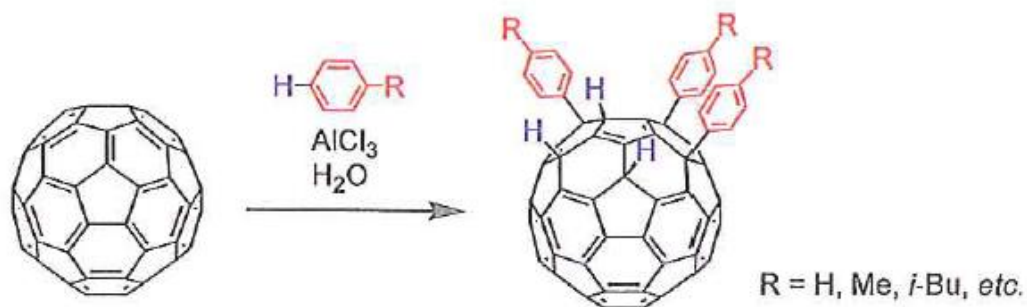


図 1-6 安価な試薬による三重ヒドロアリール化反応

(2) フラーレン遷移金属錯体の合成

フラーレンの有機π電子系と遷移金属原子のd電子系を組み合わせ、新規π-d電子系化合物が得られる。本プロジェクトでは直接遷移金属原子を結合させて安定なフラーレン金属錯体を得る手法を確立し、フラーレンと金属原子が直接結合するフラーレン金属錯体の合成法の開発、キラル錯体、カチオン錯体、カルベン錯体の合成などフラーレンの有機金属化学研究、金属錯体を電子供与部位、フラーレンを電子受容部位として用いる高速光誘起電荷分離系や多段階光誘起電荷分離系の構築、フラーレン金属錯体液晶の創製、分子

エレクトロニクスモチーフとなるフラーレン多核金属錯体の合成、官能基化フラーレン金属錯体の自己組織化単分子膜を用いたスイッチング光電変換素子の構築などの成果を達成した。

①フラーレン金属錯体の系統的な合成

各種金属を用いてフラーレン金属錯体の多様性の拡充をはかった（図 1-7）。

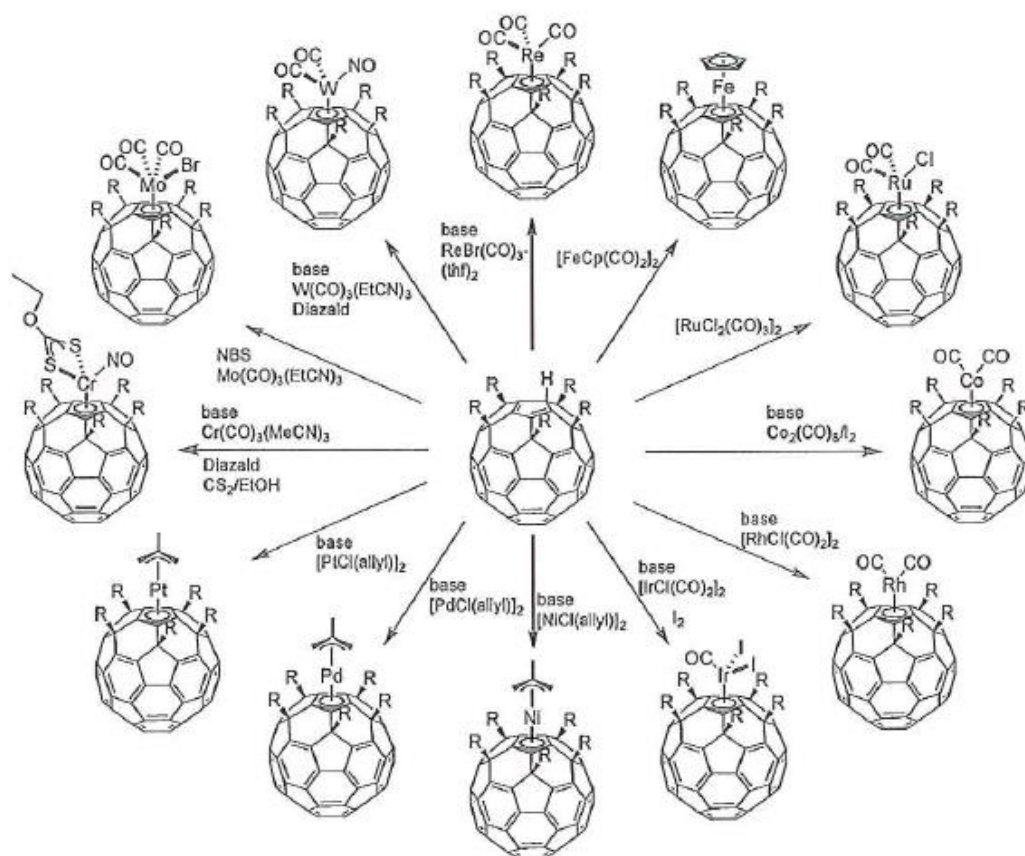


図 1-7 フラーレン遷移金属錯体の合成

本研究によりフラーレンを配位子とする金属錯体についても有機金属化合物の合成化学を適用できることが明確に示された。このことで多種類のフラーレン金属錯体の合成と大量製造が可能となり、光電変換分野への有機 π 電子-金属 d 電子複合分子系の応用研究が進むようになった^[7]。

②フラーレン金属錯体の有機金属化学としての検討

立体的に非常に嵩高いフラーレン配位子を持つ金属錯体触媒を合成し（図 1-8）、不斉ディールスアルダー反応や不斉炭素-炭素結合形成反応等の有機合成反応に用いる研究を行った^[8]。

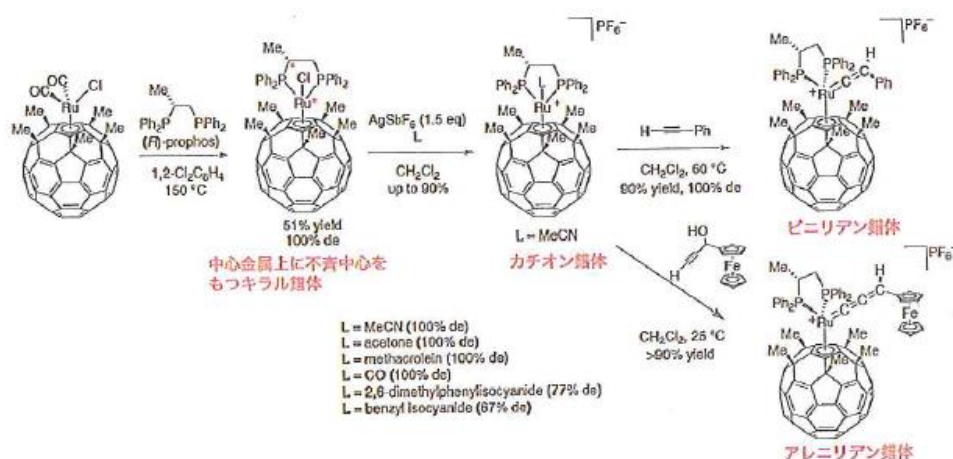


図 1-8 フラーレン錯体の合成とカチオン性錯体、カルベン錯体への誘導

③近赤外光を吸収するフラーレン金属錯体の構築

電子供与体と電子受容体が連結した分子としてフラーレン・コバルタジチオレン・テトラチアフルバレン連結分子を合成した。それぞれの π 電子共役系が連結されたこの分子は、6電子が絡むレドックスを示す光・電子機能分子である^[9]。

④新しい金属ナノ粒子作成法の開発

金属原子が嵩高いフラーレン配位子に取り囲まれる構造的特徴を生かし、フラーレン金属錯体を原料として、酸化されやすい金属ナノ粒子を得るための新規製造法を開発した(図1-9)。金属ナノ粒子作成の新しいプラットフォームを提供するものである^[10]。

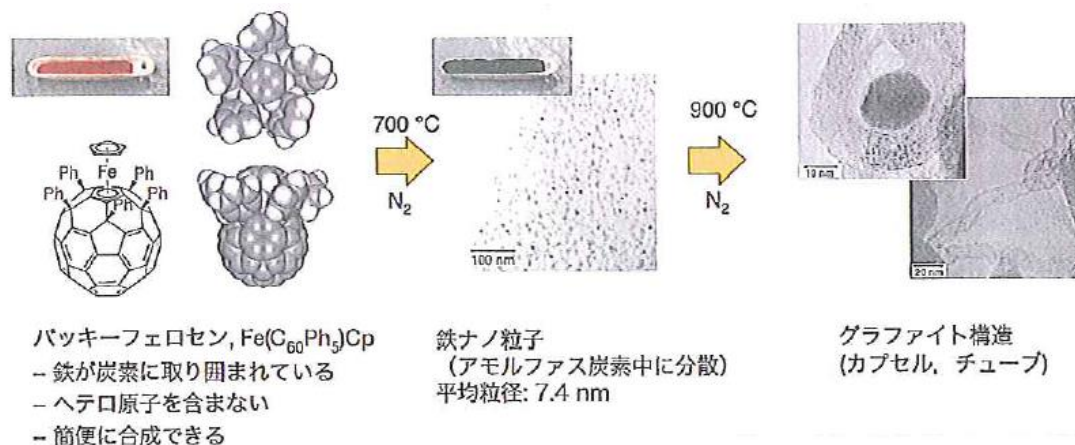


図 1-9 金属ナノ粒子炭素複合体の作成

(3) 新規ベルト型環状共役系の合成と発光機能の解明

フラーレンの官能基化反応を探索する過程で、 C_{60} に一気に10個の有機基を付加させる反応を発見し、これを用いてベルト型共役系分子(シクロフェナセン)を合成することに成功した(図1-10)^[11]。

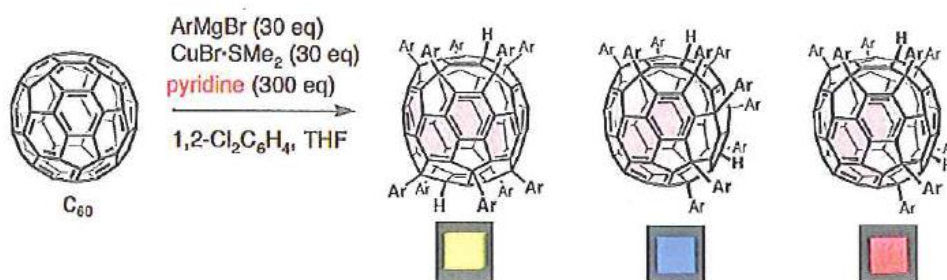


図 1-10 多重付加型フラーレン誘導体を与える一段階十重付加反応

フラーレンの曲面 π 電子共役系を修飾することにより、 π 電子共役系の形状が変化し、修飾基の数が 10 個、12 個、8 個、12 個、10 個、13 個と変わるとつれて発光色が黄、青、赤、緑、白色と劇的に変化するフラーレン誘導体を開発した (図 1-11)。有機 EL 素子への応用研究も行った^[12]。

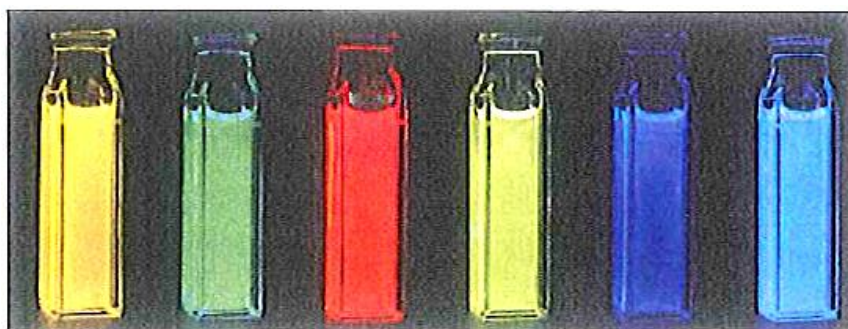


図 1-11 特異な π 電子共役系を有するフラーレン誘導体の色とりどりの発光

(4) フラーレン誘導体の液晶機能と超分子構造の構築

分子が形作る液晶などの超分子構造も光・電子機能デバイス設計上重要な因子となることに注目し、フラーレン誘導体、フラーレン金属錯体の液晶を構築した。

① 光電子活性なフラーレン金属錯体液晶の構築

金属がフラーレンに直接結合するフラーレン誘導体を液晶とした初めての例 (図 1-12) である。電子受容体であるフラーレンと電子供与体である金属原子の精密配列制御は有機デバイスへの開発が期待される^[13]。

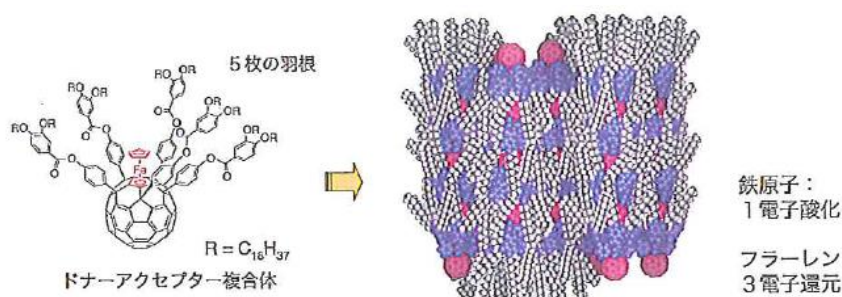


図 1-12 光電子活性なフラーレン金属錯体液晶の超分子構造

②層状液晶を形成するフラーレン誘導体の合成

液晶において層状構造を形成するフラーレン誘導体は、外部刺激に応答する電子輸送材料になると期待される。長鎖アルキル基の導入で層状液晶の合成に成功した(図 1-13)^[14]。

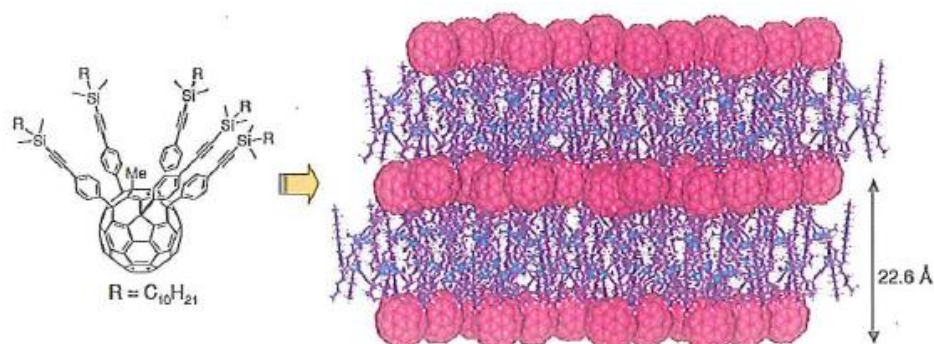


図 1-13 密なフラーレン層を持つ層状構造液晶

③異方的な発光を示す十重付加型[60]フラーレンメソゲンの合成

五重付加型 C_{60} の裏側をさらに修飾し、長鎖アルキル基を導入すると、ボウタイ型ノメソゲンが得られた(図 1-14)。この化合物もスメクチック液晶となる^[15]。

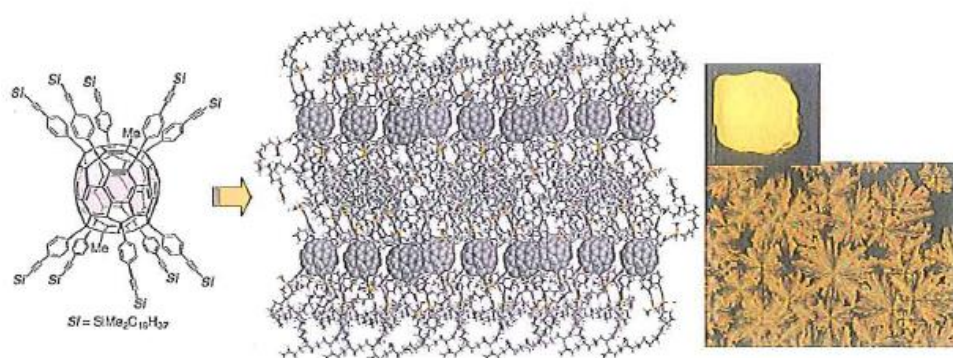


図 1-14 異方的な発光を示す十重付加型フラーレンメソゲン

④水を通しにくいフラーレン二重膜の構築

フラーレンから作った分子二重膜は通常の生体膜(脂質二重膜)に比べて水透過性が1万分の1になることを見出した(図 1-15)。水とエタノールの分離膜など将来の工業的応用が期待される^[16]。

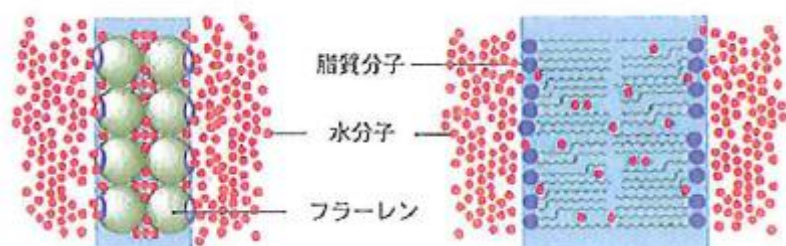


図 1-15 水を通しにくいフラーレン二重膜

(5) フラーレン誘導体を用いた光電流発生素子の構築

5つのカルボン酸を持つペンタポッド型のフラーレン誘導体の金属錯体を合成し、ITO基板上に固定した(図1-16)。この分子からなる単分子膜の光電流発生機能は構造および配向を変えることにより電流の向きを制御できる光発生デバイスとなることがわかった^[17]。

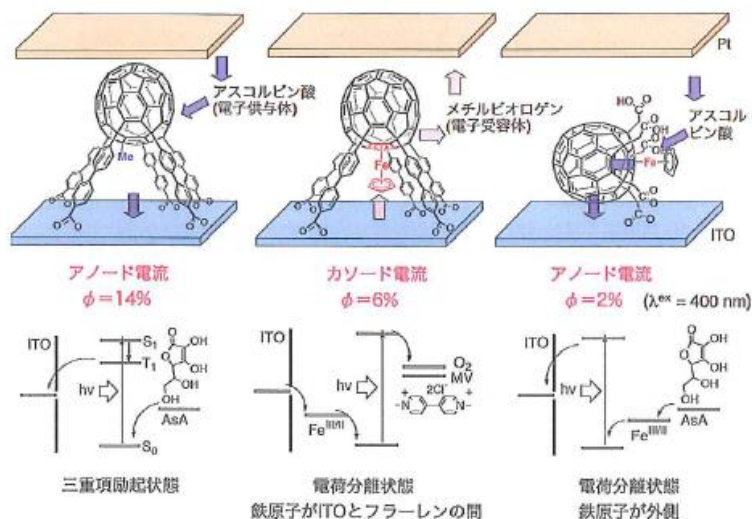


図 1-16 フラーレン誘導体単分子膜と光電流発生・電流方向スイッチ

(6) フラーレン誘導体を用いた有機薄膜太陽電池の開発

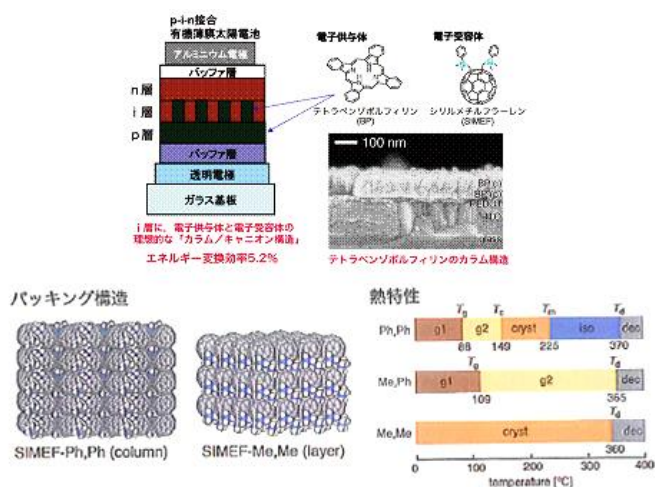


図 1-17 新規フラーレン誘導体 SIMEF と
テトラベンゾポルフィリンを用いた有機薄膜太陽電池

バルクヘテロ型有機薄膜太陽電池で、アクセプター材料として用いられている PCBM を超える性能を持つ新規フラーレン誘導体(SIMEF)を開発した。これを用いてドナーとして用いるテトラベンゾポルフィリンの結晶性薄膜をナノ構造制御し、PCBM で達成されていた 4% 台の光電変換効率を凌いでその時点で世界初となる 5.2% に達する新しい塗布型有機薄膜太陽電池を開発した(図1-17)^{[18], 1)}。

¹ 高効率化に挑む 新型有機薄膜太陽電池 (<https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2009/26.html>)

(7) 単分子デバイス創製に向けた挑戦

① フラーレンの二核金属錯体・ダブルデッカーバッキーフェロセンの合成

フラーレンの π 電子共役系を介して二つの金属原子が比較的大きな電子的相互作用を有することがわかり、分子レベルのエレクトロニクス材料として有力候補となることを示した(図 1-18) [19], [20]。

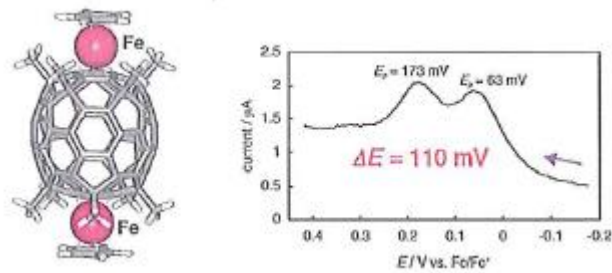


図 1-18 ダブルデッカーバッキーフェロセンの構造と鉄原子間の電子的相互作用

② フラーレンの三核金属錯体の合成

C₇₀ フラーレンに 3 つの金属を結合させたフラーレン誘導体(図 1-19)は、各金属原子が C₇₀ フラーレンの共役系によって接続されており、単分子トランジスタへの用途が想定される [21]。

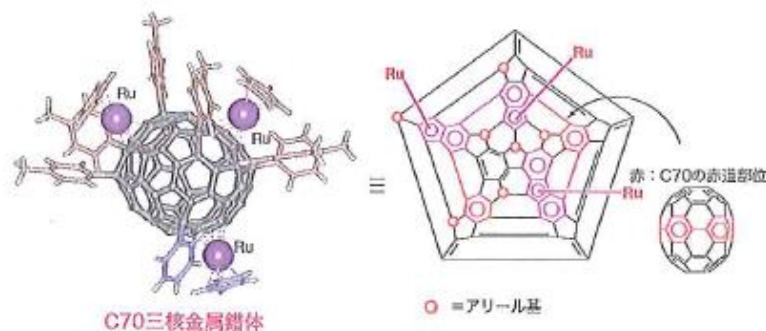


図 1-19 フラーレン三核金属錯体の結晶構造とシュレーゲル展開図

(8) 生体関連機能に関する開発

生体高分子を効率よく細胞内に導入する DDS 技術として、アミノフラーレン(図 1-20)を開発した。アミノフラーレンは人工ベクターのリポフェクチンに比べて優れた性能を示し、インシュリン遺伝子を持つ DNA と結合させて動物体内に注入すると、遺伝子が発現することで血糖値が下がることを世界で初めて実証した [22], [23]。



図 1-20 アミノフラーレン

1.5.2 デバイス創成グループ

フラーレン誘導体を初めとする新規化合物に特有な、光電変換機能、配向性、化学的安定性などに着目し、薄膜物性を出来る限り明らかにすることを最初の目的にした。特に有機薄膜太陽電池(OPV)の開発は、非晶質から結晶性材料へのパラダイムシフトのもとに位置づけられる研究である(図 1-21)。

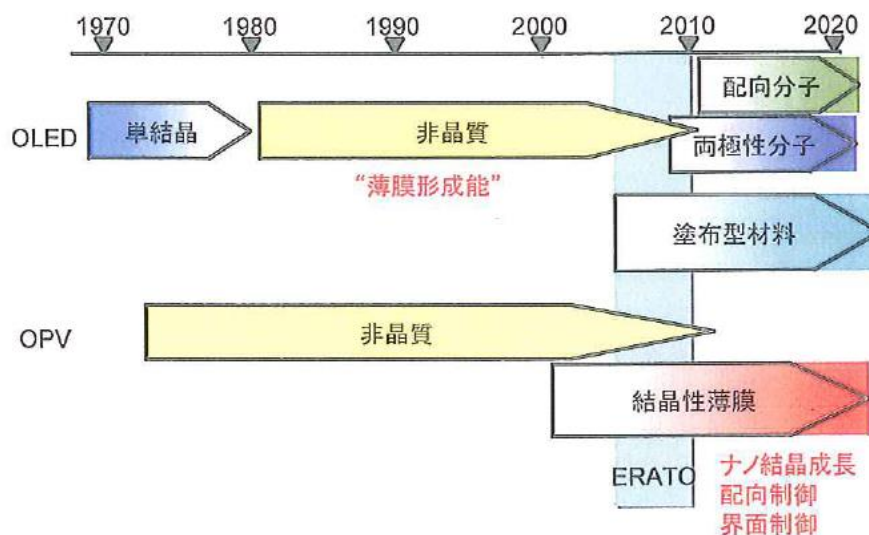


図 1-21 有機半導体材料の進化：非晶質から結晶へ

本グループにおける研究成果は以下の3項目に集約される。

- (i) 新規有機半導体の薄膜物性及び素子評価体制の構築
- (ii) 新規有機半導体を用いた有機薄膜太陽電池(OPV)の開発
- (iii) 新規電荷輸送材料・発光材料の有機EL素子への応用

これらのうち(ii)、(iii)は共同研究を積極的に活用した。

(1) 新規有機半導体の薄膜物性及び素子評価システムの構築

有機デバイスの設計で重要なエネルギー準位(HOMO 及び LUMO)とキャリア移動度などの薄膜物性とOPV、有機EL素子(OLED)の評価を一貫して行えるシステムを構築した(図 1-22)。

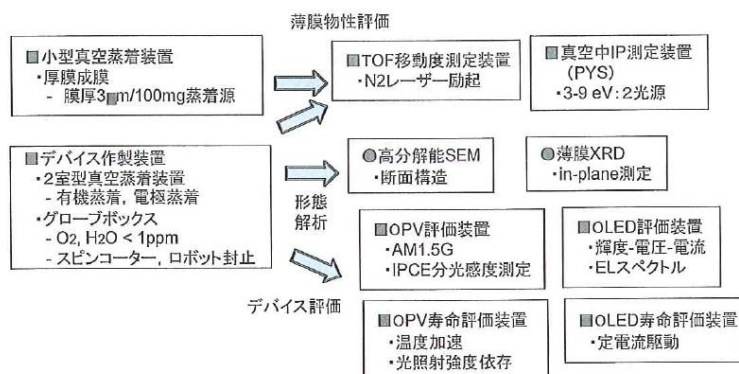
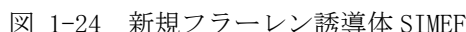
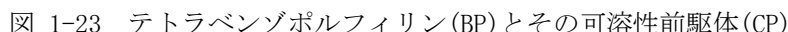


図 1-22 新規有機半導体の薄膜物性・デバイス評価システム

ドナー材料としては、従来のバルクヘテロ接合型素子の限界を乗り越えるために、テトラベンゾポルフィリン(BP)を検討した。可溶性前駆体から熱変換で形成され、結晶化、不溶化する(図 1-23)。

これら新規フラーレン誘導体(simef)化合物と従来検討されてきた化合物との物性評価から、二重付加型フラーレンとBPの組み合わせが発展性の高い系であることが分かった。



有機薄膜太陽電池に不可欠な n 型半導体材料として種々のフラーレン誘導体が開発されている。このような用途への材料設計指針としては、置換基の導入により塗布プロセスに十分な溶解性を持たせ、高い解放電圧が得られるように C_{60} よりやや浅い LUMO となるような電子供与基を導入し、(あるいは二付加体としてより共役を減少させ) BP などの p 型半導体との混合により微細なドメインを有するバルクヘテロジャンクション構造 [p-i-n] を形成するよう相溶性を高め隣接フラーレン分子間での電子移動がスムーズに起こるよう (π - π 面間距離が近接するよう) あまり嵩高い置換基を導入せず簡便かつ高収率 (安価) に合成できること等が望まれる (図 1-25)³⁾。

³ 特許第5106361号(特願2008-305535)「発明の名称:ベンゾホスホール化合物を用いた有機光電変換素子」

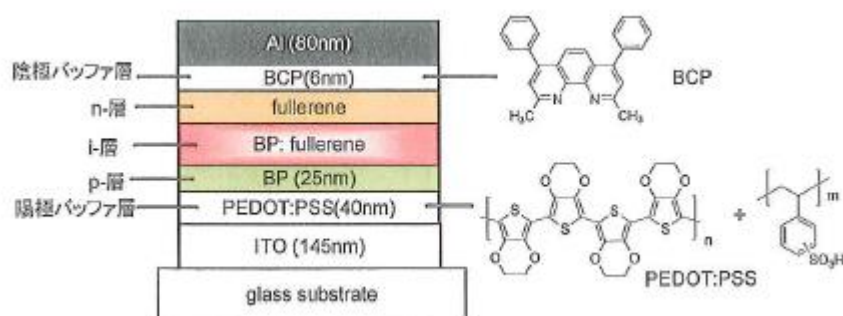


図 1-25 pin 接合型 OPV 素子の構造

NEDO の太陽光発電ロードマップ (PV2030+) では OPV の実用化に向けてのマイルストーンとして変換効率 12% を 2017 年までに、15% を 2025 年までに達成と定められている。と同時に高い生産性に基づく、低発電コスト (7 円/kWh) の実現が期待されている。

以上の考察結果を参考にして、高効率有機薄膜太陽電池の設計指針を確立することが出来た。すなわち、太陽電池素子に吸収された光の内部量子効率を上げるために p 層 BP 膜の均一性を上げ、厚膜化すること (BP 結晶形状の制御とフラーレン自体の物性値向上)、さらに 700nm より長波長の吸収材料の開発とタンデム構造等の素子構造も検討課題である。また BP の結晶成長を太陽電池として制御するための crystal engineering という学問的課題が見出だされた。

(3) 新規両極性電荷輸送材料の有機 EL 素子 (OLED) への応用

ベンゾジフランを骨格とする一連の新規化合物について、有機 EL 素子への応用を検討し、ベンゾジフラン骨格そのものが良好な正孔輸送機能を有することを見出した。さらにアミノ基の代わりにカルバゾール基を導入して (CZBDF) 電子輸送性を付加することに成功した (図 1-26) ^[25]。

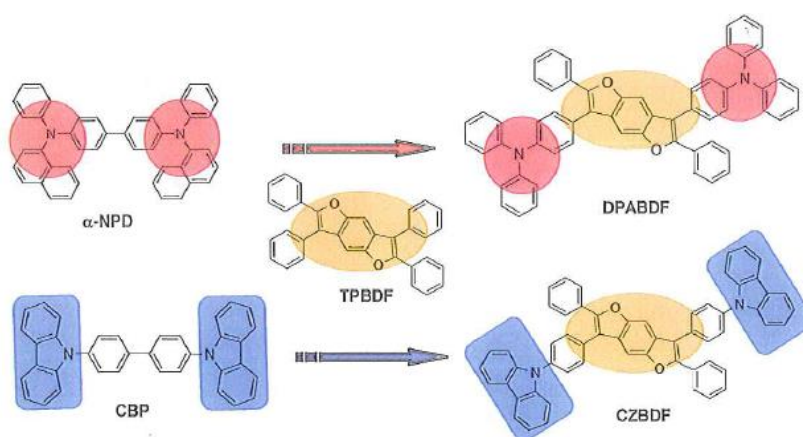


図 1-26 ベンゾジフランを骨格とする新規電荷輸送材料

またこの CZBDF は薄膜物性評価により極めて高い正孔移動度を示し、バランスのとれた両極性材料であることが判明した。この結果から p-i-n ホモ接合素子という半導体素子としての基本概念への適用 (図 1-27) が考えられた。

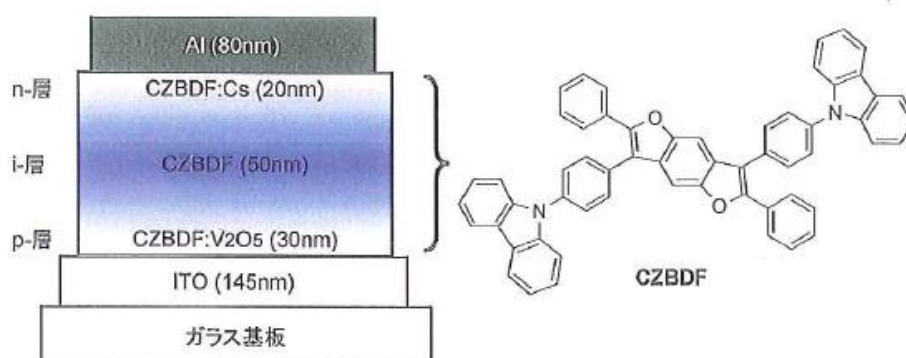


図 1-27 p-i-n ホモ接合素子の構造

この系において、i-層に青色発光層と黄色発光層を積層して白色発光の検討を行ったが、積層の順番、青色ドーパントと CZBDF ホストとの整合性、i-層の膜厚等さらに検討すべき問題点が明らかになった。

1.5.3 ナノ構造解析グループ

有機小分子の構造を高分解能電子顕微鏡によって観察する実験手法、およびそのための電子顕微鏡を開発することを目的として研究を開始した。炭素原子は低いコントラストしか与えず、好ましい支持材が無い状態では分子は非常に速く動くこと、有機分子は電子線損傷を受けやすいこと等の理由から、電子顕微鏡では単一の有機分子の姿をとらえることはできないというのが従来からの常識とされていた。

本プロジェクトでは、薄くて安定な支持材であるカーボンナノチューブ (CNT) に有機分子を内包してコントラストの向上をはかる一方で、電子顕微鏡の収差補正技術の向上がキーとなって加速電圧 120kV で観察を行い、高感度 CCD 検出器を用いて装置の感度も向上させ、以下の分子の可視化を検討した。

(1) フラーロピロリジンの可視化

フラーレンにピロリジンを付加した C_{60} - C_3NH_7 の高分解能電子顕微鏡撮影に成功した。 C_{60} に結合したピロリジン部分が回転し、チューブ壁に垂直に配列する様子が見られる (図 1-28)。この結果からフラーレンに目的の有機分子を結合することによって、単分子レベルで解析できることを示した^[26]。

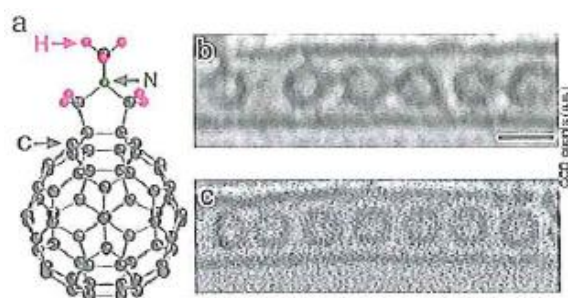


図 1-28 ピロリジン付加型フラーレンの構造図と電子顕微鏡写真
ピロリジン付加型 C_{60} - C_3NH_7 の構造図 (a) と CNT を内包した C_{60} - C_3NH_7 (b) および CNT に内包した C_{60} (c)

(2) 単分子アルキル鎖の運動様式の可視化

飽和炭化水素を持つ有機小分子が時々刻々と立体配座変化や回転運動する映像をとらえることに成功した^[27]。本研究では長さや数の異なるアルキル基をホウ素で構成されたカルボラン分子に結合させ(図 1-29)、CNT 内にその分子を孤立して固定し、検出効率を向上させた条件で撮影した(図 1-30)。

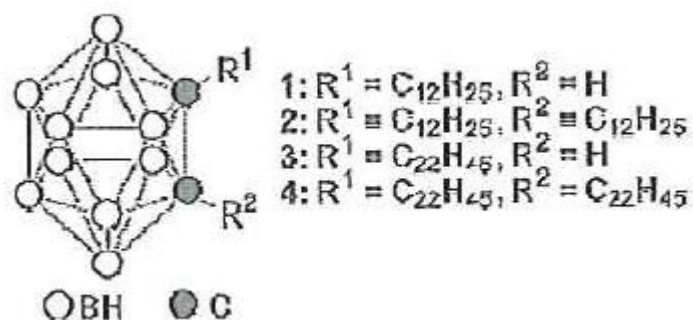


図 1-29 炭化水素鎖を一本または二本持ったカルボラン分子

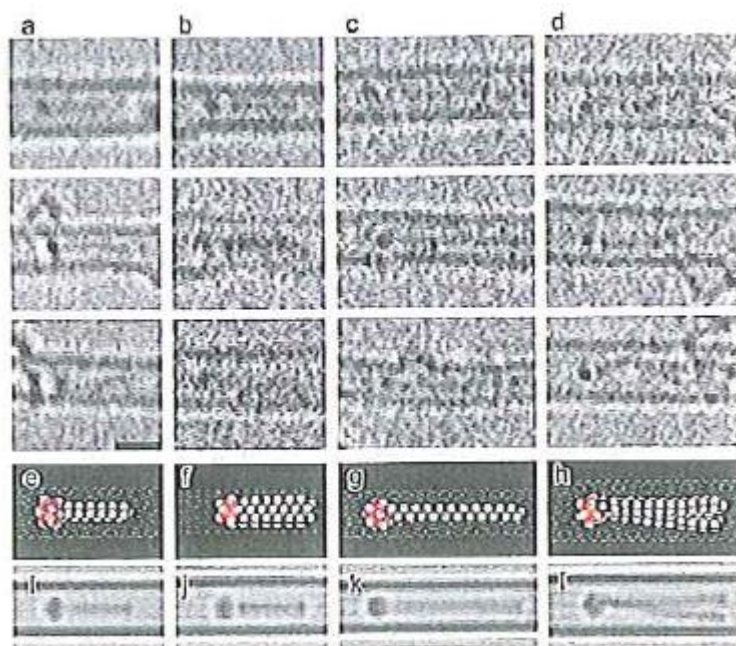


図 1-30 カーボンナノチューブに内包されたアルキルカルボラン分子の高分解能 TEM 像

この系では長い炭化水素鎖を 2 本持った化合物で交差する現象が認められ、短いアルキル基を持つ分子では CNT に内包するとチューブの軸方向に分子が併進運動する様子が観察された。またチューブの穴に引っかかった様子も見られた。これは炭化水素と CNT 表面の相互作用といった生体膜、潤滑油、脂質などの摩擦、潤滑といった性質を、最小の分子レベルで理解可能であることを示している。

(3) 芳香族アミド結合の可視化

フラーレンアミノピレン(図 1-31)を合成しCNTに内包させて高分解能 TEM 観察を行った(図 1-32)結果、飽和炭化水素だけでなく、芳香族、アミド結合基、など幅広い範囲の有機単分子を本手法で観察できることを実証した^[28]。

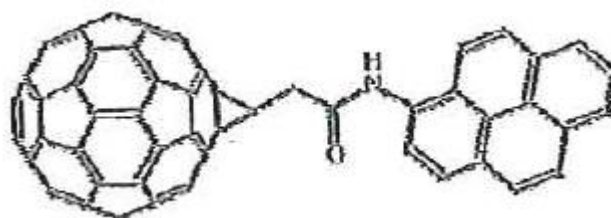


図 1-31 フラーレンアミドピレンの構造図

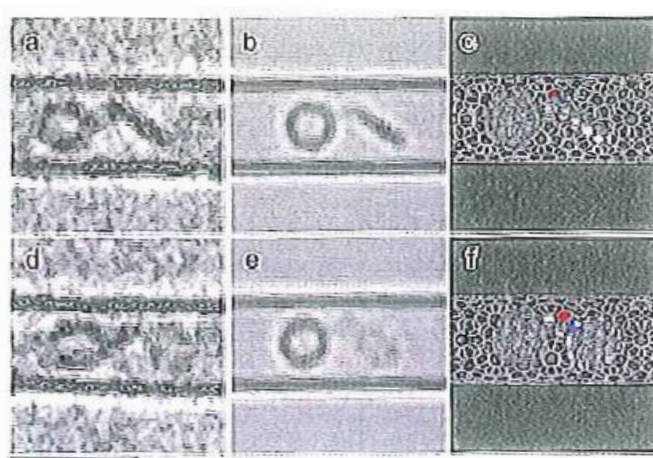


図 1-32 CNT 中のフラーレンアミドピレン

(4) ナノホーン外部に結合した巨大分子の動的挙動の可視化

ナノ構造体の外部に分子を固定することが出来れば、分子サイズに制限されない新たな単分子観察法となる。ここではカーボンナノホーンを化学的にアミノ化して修飾し、ビオチン分子が付いた巨大分子を共有結合で固定して(図 1-33)高分解能 TEM 写真観察(図 1-34)に成功した^[29]。

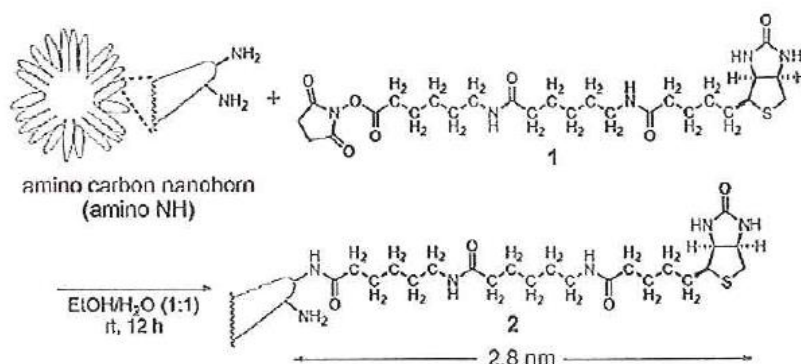


図 1-33 ビオチン分子およびアミド結合を含む巨大分子が結合したカーボンナノホーン

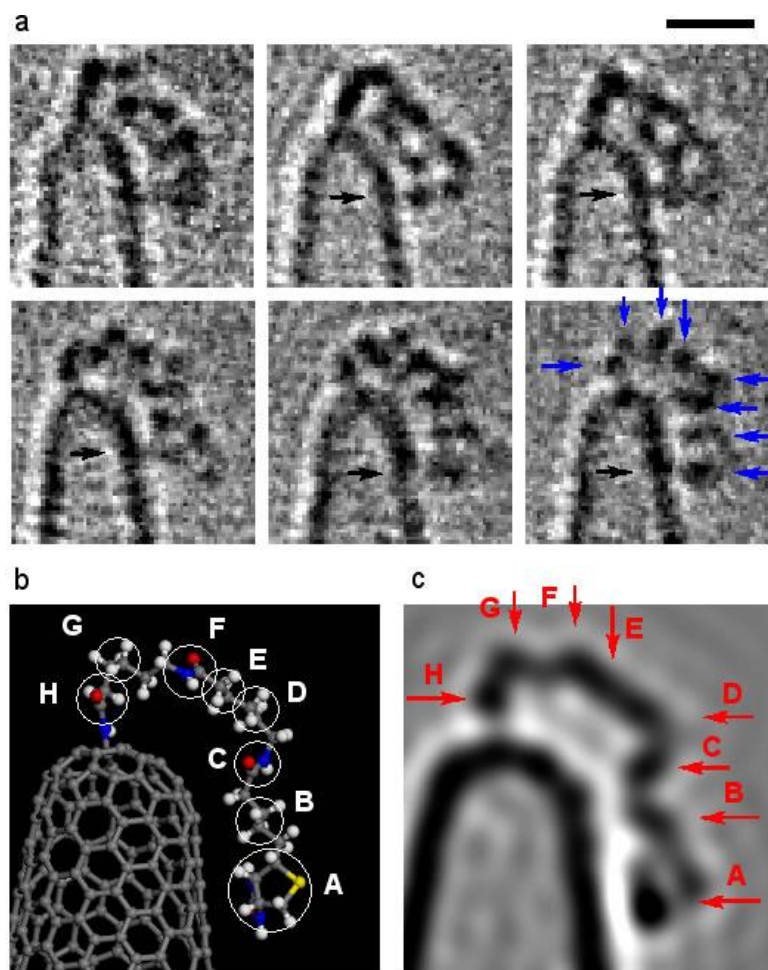


図 1-34 ビオチン分子を持ったアミド側鎖を化学結合させたカーボンナノチューブの構造変化⁴⁾
a: 数字は観察開始からの秒数。上方の黒い棒は1ナノメートルを表す。
b: 105.0 秒の映像に対応する分子の分子模型

この手法により、ナノチューブの外側に付けた様々な分子、例えばたんぱく質や DNA などの分子構造の動きを一分子ごとに観察する道が開けた。

(5) ナノサイズの穴を通過する分子の観察

炭化水素鎖状部分が自由に動き回れるよう C60 フラーレンに結合させてナノチューブ内に閉じ込めて(図 1-35) 電子顕微鏡観察を行った。ここでは鎖状の炭化水素分子が色々な形に折れ曲がっている様子や、紐状の分子が回転する様子が撮影された(図 1-36)。また一つの有機分子が形を変えながら CNT の壁に空いた小さな穴を通過する様子を動画で観察することが出来た(図 1-37) ^[30]。

今後、ナノチューブの内側や外側の空間を利用した「有機分子の動的構造解析」が化学反応、生体分子の相互作用などに関する研究を推進すると考えられる。

⁴ <http://www.jst.go.jp/pr/announce/20080915/>

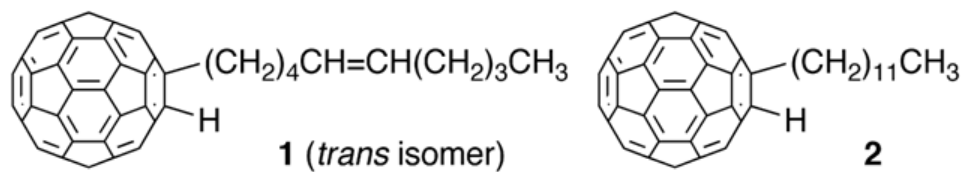


図 1-35 二種類の直鎖状炭化水素分子をフラーレンに結合¹⁾
 左はアルケニル C₆₀ 分子 (二重結合を持つ炭素水素鎖)、右はアルキル C₆₀ 分子 (単結合の炭素水素鎖)

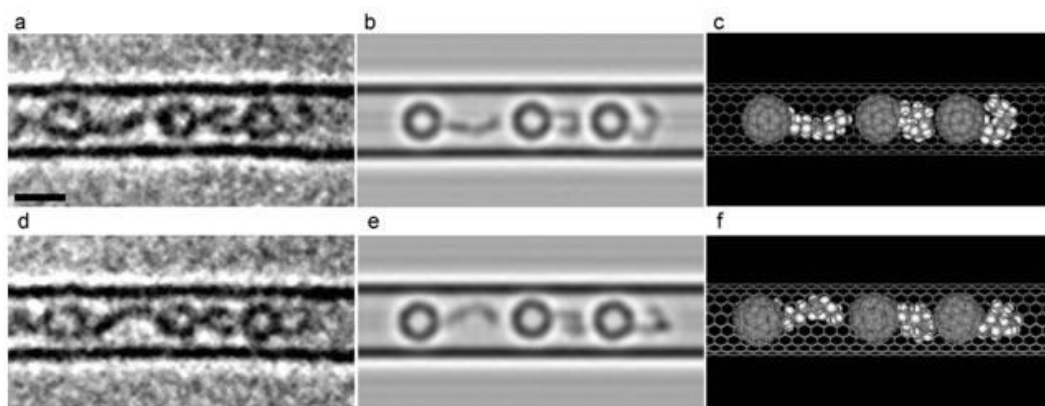


図 1-36 CNT に入った化合物の電子顕微鏡写真¹⁾
 バーの長さは1ナノメートル。2.1秒ごとに映像を記録して、連続した3枚を重ねて表示したもの。左上は観察後2.1~6.3秒、左下は観察後8.4~12.6秒で、ひものように伸びたアルケニル分子はゆっくりとチューブの中で約70度回転している。室温(20度)の電子顕微鏡で観察

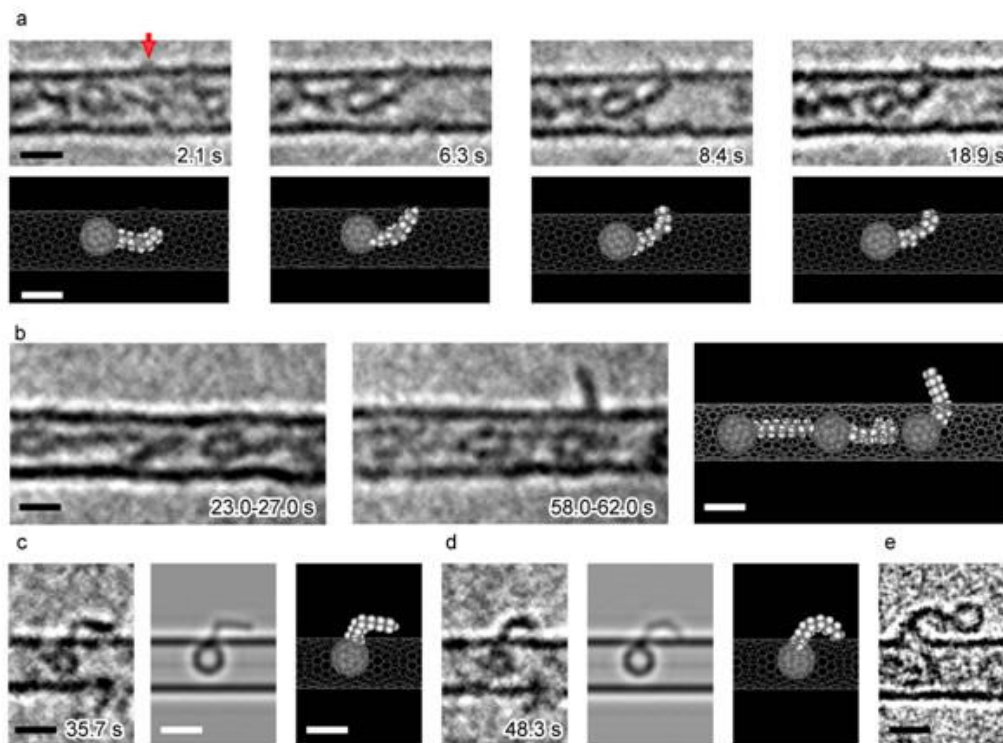


図 1-37 CNT の壁の穴から化合物が外側へ出る様子¹⁾

図 1-37 の説明

バーの長さは1ナノメートル。

a と c ～ e は室温 (20 度) の観察で 2.1 秒ごとに映像を記録して、そのうちの 1 枚を表示したもの。a の上図はアルケニル C60 分子が 25.4 秒間に渡って変化する顕微鏡画像で、下図がそのモデル。赤い矢印がカーボンナノチューブ上の壁に開いた穴を示す。

b は零下 269 度で観察したアルキル C60 分子で、1 秒ごとに映像を記録して、そのうちの連続した 5 枚を重ねて表示したもの。左図は 23.0 ～ 27.0 秒で 5 枚の写真を重ね合わせた像でカーボンナノチューブの中にアルキル C60 分子が 3 つ並んでいる。真ん中の 58.0 ～ 62.0 秒の写真では一番右側の分子の炭素鎖がチューブから突き出している。この結果から、周りの温度の影響が小さい極低温でも、観察に使う電子ビームによって分子がゆっくりと動くことが証明された。逆に、室温での分子のゆっくりとした動きから、外部の熱による影響は小さいものと推測される。

c と d は室温で観察された炭素鎖が外に出ているアルキル C60 分子で、真空状態においてもその動きがゆっくりとしていることが分かる。またこの炭化水素鎖は、観察の間に短くなったりすることはなく、カーボンナノチューブの内部でも外部でも電子線によって切れたり飛んでいたりしないことが示された。e はアルキル C60 分子が完全にチューブの外に出た画像。これまで、室温にある分子はその熱エネルギーにより非常に高速に動くため、その動きの観察は困難だと考えられていたが、単分子を孤立して観察するこの電子顕微鏡手法は、室温から極低温までの分子の動きを直接観察するのに有効な手段であることが示された。

(6) フラーレンの二量化反応の原子レベルでの観察

ここではフラーレンおよび金属フラーレン分子をカーボンナノチューブの中に閉じ込め、分子ひとつひとつが二量化反応する様子を原子レベルで観察することに初めて成功した (図 1-38) ^[31]。

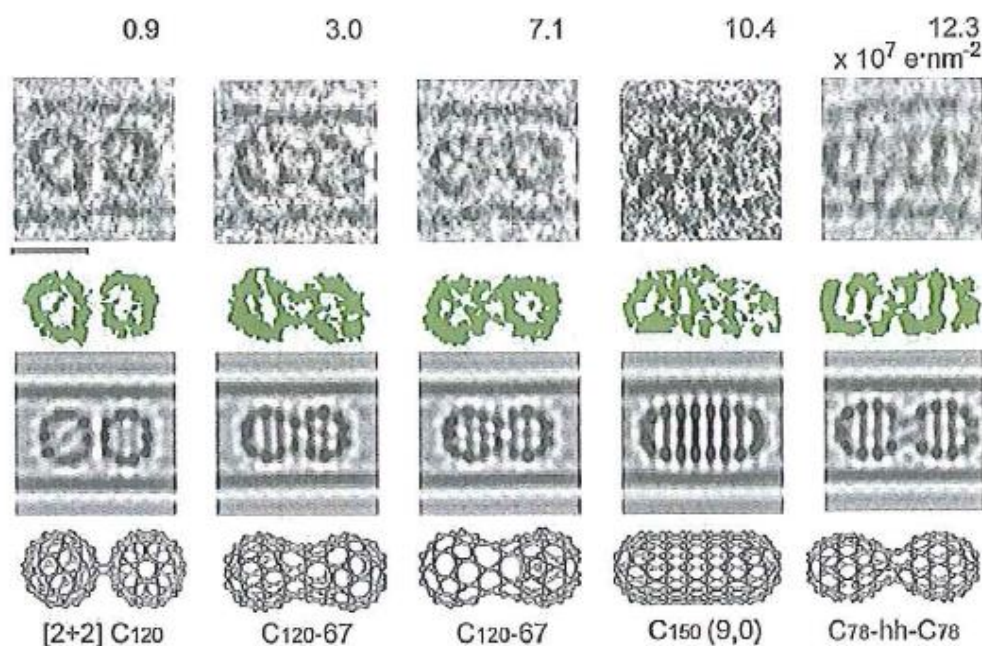


図 1-38 電子線照射で融合するフラーレンの電子顕微鏡写真

電子線を照射するにつれて融合していくフラーレン分子の化学変化を捉えた電子顕微鏡 (TEM) 映像 (最上段)。左から右にかけて照射する電子線が増加している。(上の数字が電子線量)。最上段の画像から黒いコントラストを強調した像には分子の中のコントラストが識別できる (2 段目)。3 段目の電子顕微鏡像シミュレーション像は、最下段のモデル図を基に作成されている。スケールは1ナノメートル

2 つのフラーレン分子の模様の変化から分子同士の相互作用と結合の再構成が起こる様子を判定し、チューブ内の分子の濃度、反応系の温度、触媒の効果、電子の加速電圧などの化学反応に与える影響を調べることにより、色々な実験条件下で原子レベルの反応の可視化が可能になる。有機分子や生体分子へこの技術を応用することで、個別分子の反応機構の解明等、幅広い展開が可能になると考えている。

第 2 章 プロジェクト終了から現在に至る状況

2.1 各研究テーマの現在の状況

2.1.1 調査方法

調査は、文献調査（プロジェクト報告書、解説、原著論文など）、インターネットによる調査、各種データベースによる業績（論文・特許・受賞他）の調査からなる基礎データ調査と、プロジェクト関係者や外部有識者へのインタビュー調査により行った。これに基づき、プロジェクト期間中の成果の現時点での発展状況及び波及効果等についてまとめた。

(1) 基礎データ調査の方法

基礎データ調査については、基本的にプロジェクトメンバー全員を対象として、プロジェクトの研究に関連した成果の発展状況について、文献による成果の把握と、論文や研究助成金の獲得状況等のデータ調査を行った。各項目について利用したデータベースと調査範囲等を下記に記す。

①論文

プロジェクト期間中の論文は、プロジェクトの終了報告書に成果論文としてリストアップされている論文とした。成果論文リストの中で in press, submit 等と表記があり、その後発表されたものについても基本的には期間中の論文とした。

プロジェクト終了後の論文は、2010 年 4 月以降に発表され、かつプロジェクトメンバーが著者になっている論文を収集した（ただし、プロジェクト期間中の論文に含むものは除く）。収集した論文の中で、プロジェクトとの関連を Abstract 等で確認し、関連のあるものを関連論文としてリストアップした。

データベースは、Scopus および、Web of Science を利用した。

②競争的研究資金の獲得状況

プロジェクトメンバー全員を対象として、研究内容がプロジェクトの研究内容に関連している研究課題について調べた。

データベースとしては、調査対象者の所属する研究室や本人の WEB サイトおよび科学研究費助成事業データベース KAKEN 等の競争的研究資金に関する検索サイトと、補助的に Google 等の検索サイトを利用した。表 2-1 には総額 1 千万円以上の研究資金に限定し、示した。

③特許の出願・登録状況

プロジェクト期間中の特許は、プロジェクト終了報告書の成果リスト記載の特許とした。プロジェクト終了後の特許は 2010 年 4 月以降に出願された特許で、プロジェクト関係者が発明者に入っているものから、プロジェクトの成果と関連のある特許を収集した。

データベースは、PatentSquare と補助的に特許電子図書館 espacenet を利用した。

④招待講演

プロジェクト関係者の終了後の招待講演実績を調査対象者の所属する研究室や本人のWEBサイトの調査、Google等の検索サイト、①で記述した文献データベースの会議録情報等を併せて収集し、かつ、インタビューの際に主な招待講演について確認した。

(2) インタビュー調査の方法

インタビュー調査はプロジェクト関係者（研究総括、グループリーダー、アドバイザー等）からは、基礎調査で知り得た情報のプロジェクトとの関連や、その後の展開等についての情報を収集した。また、外部有識者からは、プロジェクトの成果および、研究総括の研究をよく把握している研究者にプロジェクト外部から見たプロジェクトの意義や、当該研究分野における波及効果等の情報を収集した。

2.1.2 競争的研究資金の獲得状況

表 2-1 競争的研究資金の獲得状況

元の数字		競争的研究資金		研究課題名	予算額 (億円)	研究 代表者	研究年度													
							2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
		ERATO		中村活性炭素クラスター	総額：18.53	中村栄一														
3	1	科研費 基盤研究 (S)		元素の多様性と多元素協働効果の解明および有機合成への展開	総額：1.12	中村栄一														
	8	CREST「物質現象の解明と応用に資する新しい計測・分析基盤技術（研究総括 田中道義名誉教授）」		ソフトマターの分子・原子レベルでの観察を可能にする低加速高感度電子顕微鏡開発	総額：7.50	末永和知														
	9	3 科研費 特定領域研究		機能性カーボンナノチューブの原子レベル構造解析	総額：0.88	末永和知														
	2	4 JST戦略的イノベーション創出推進事業（Sイノベーション）開発		「逆布型長寿命有機太陽電池の創出と実用化に向けた基盤技術開発」	総額：7.50	中村栄一														
	1	5 科研費 特別推進研究		有機半導体分子の合成とナノ組織化による高効率光電変換	総額：5.96	中村栄一														
	10	6 科研費 若手研究 (A)		電子顕微鏡による分子の動的解析法の高速化	総額：0.18	越野 雅至														
	5	7 最先端次世代研究開発支援 (NEXT) プロジェクト		グラレーン誘導体の合成を基盤とした化学的アプローチによる高効率有機薄膜太陽電池の開発	総額：1.69	松尾 豊														
	6	8 CREST「新機能創出を目指す分子技術の構築」領域（研究総括 山本尚教授）」		新しい電子顕微鏡科学を基盤としたゆらぎ分子システムの分子技術	総額：5.00	中村栄一														

概要

1	「原理に立ち返った有機合成反応設計」の実現を目指し、8-13 族金属元素の反応性およびこれらの元素の係わる多元素協働作用の解明と、それを基盤とする高効率かつ高立体・官能基選択的な炭素-炭素結合生成反応の開発を行った。元素の多様性と多元素協働効果を最大限に活かし、効率性、選択性、また環境負荷低減の面で特徴を持つ斬新な合成反応を見いだすと同時にこれらの合成反応を駆使して有機デバイス等に資する新規機能性 π 電子系化合物を創出することに成功した。
2	ナノ材料やバイオ材料の研究開発が加速する中で、電子顕微鏡による構造観察が担う役割は急速に拡大しつつある。生体分子などソフトマターの高倍率観察においては、試料の照射損傷の低減ならびに軽元素の検出感度や時間分解能の向上が、依然として重要課題である。本研究課題では、これまで電子顕微鏡による観察が困難であるとされてきた有機分子などソフトマターの高分解能観察を可能にするために、入射電子線の波長を小さくすることなしに電子顕微鏡の分解能・感度を向上させることを目的とする。そのために洗練された電子光学系を新たに設計し、電子顕微鏡の磁界レンズの球面収差および色収差の低減という独自の手法に基づき、世界をリードする革新的な低損傷・高分解能電子顕微鏡技術の開発を行った。

3	カーボンナノチューブのエレクトロニクスデバイスとしての応用を目指すうえで、「物性」と「構造」の相関を明らかにすることは必要不可欠であった。本研究では、カーボンナノチューブの構造、特に欠陥やキラリティおよびドーパントなどを可視化する TEM 技術を確立させた。これにより、カーボンナノチューブの光学特性と輸送特性に及ぼすナノチューブの欠陥やドーパントの影響を明らかにすることが可能になった。具体的には、(1)カーボンナノチューブ中の格子欠陥や吸着種の直接観察および同定と、(2)それら原子レベルでの構造が明らかになったカーボンナノチューブの輸送特性および光物性の測定実験の関連付けが可能である。本研究では一例として、コロネン内包ナノチューブの光学特性測定も行った。
4	最高レベルの性能を持つ有機半導体の設計・合成技術とナノからマイクロスケールでの分子組織体の階層構造制御技術をコア技術とし、柔軟・頑丈(長寿命)・簡便(プリンタブル)・便利(高効率)な次世代型新構造有機薄膜太陽電池を創出することを目的とする。バルクヘテロ接合層をナノメートルオーダーで構造制御する p-i-n 接合 3 層構造(剣山構造)の構築・解析、界面制御、性能劣化原因の解明等を合わせ実施する。更に、薄膜印刷技術やフレキシブル基板材料などの開発を行い、実用化に向けた工業的基盤技術の確立を目指す。
5	半導体性を示す新型の分子やそれらの分子組織体のナノレベル構造制御法を開発し、有機薄膜太陽電池に代表される高効率有機デバイスに結実させることを目的とした。
6	分子ひとつひとつを可視化し、その時間的構造変化や化学変化を原子レベルで解析する研究手法を提案した。特に結晶構造解析のようにたくさんの分子を必要とせず、また同時にいくつもの化学反応が起こった場合でも、それぞれの反応をひとつずつ解析できる分析手法の開発を行うことを狙いとして研究を進めた。これまでに達成した個別分子の運動および化学反応の測定をさらに発展させ、より信頼度の高い測定と、高速 CCD カメラを用いた測定により現行の 10 倍以上の速い動きに対応したミリ秒での分子の動きや化学反応の解析を目指した。
7	新型電子受容体・電子供与体の設計・合成、およびそれらの薄膜中における分子組織体のナノレベル構造制御法の開発を行い、世界最高レベルのエネルギー変換効率を与える、高効率かつ安価で長寿命な有機薄膜太陽電池を実現することを目的とした。
8	未発表(2014 年 10 月から開始のプロジェクト)

2.1.3 論文の発表状況

プロジェクト期間中及び、終了後の論文の発表数と被引用件数の累計の推移を示した。1 報、1 年あたりの平均被引用件数は、各論文について、1 年に何報引用されたいのかを算出し、その平均を求めた。例えば、A 論文は 32 報の被引用があり、出版年が 2010 年の場合、4 年経過しているため、1 年平均は 8 報。B 論文は 40 報の被引用があり、出版年が 2013 年の場合、2 年を経過しているため、1 年の平均は 20 報。よって、A 論文と B 論文の平均は、 $(8+20)/2=14$ となる。この方法で、対象論文についての平均を求めた。

プロジェクト期間中の成果論文の内、Scopus で検索でき、かつドキュメントタイプが Article 及び Review の 74 報の被引用件数の累積と論文の発表数の推移を図 2-1 に示した。図 2-2 は成果論文の被引用件数の上位 5 件の年次推移を示した。

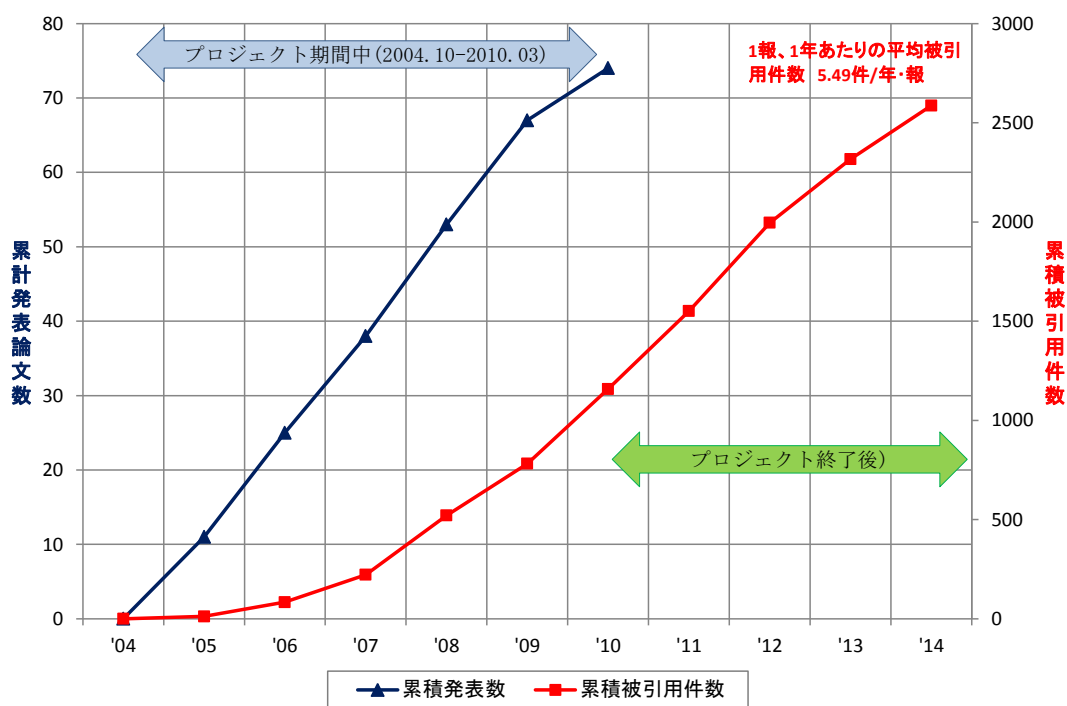


図 2-1 プロジェクト期間中成果論文の発表数と被引用件数の累積推移
(検索 DB : Scopus 検索日 : 2014/10/29)

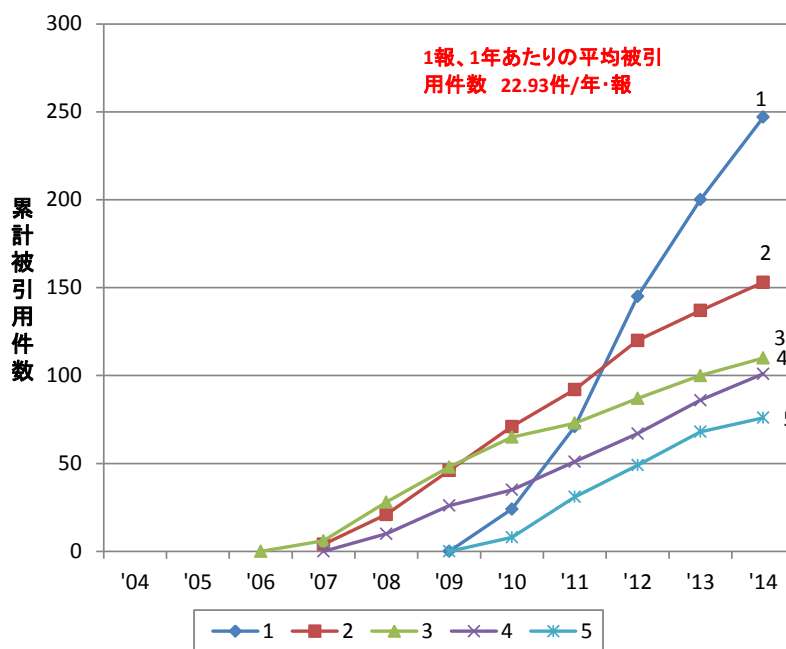


図 2-2 期間中成果論文の被引用件数上位 5 件の累積推移
(検索 DB : Scopus 検索日 : 2014/10/29)

表 2-2 図 2-2 の論文の書誌と概要

No.	タイトル	著者	掲載誌	巻	ページ	発行年	被引用件数
1	Columnar structure in bulk heterojunction in solution-processable three-layered p-i-n organic photovoltaic devices using tetrabenzoporphyrin precursor and silylmethyl[60]fullerene	Matsuo Y, Sato Y, Niinomi T, Soga I, Tanaka H, Nakamura E	Journal of the American Chemical Society	131	16048-16050	2009	247
	概要：可溶性のテトラベンゾポルフィリン前駆体と SIMEF から溶液製造法で p-i-n 三層構造の有機光電池デバイスを作った。I 層はバルクヘテロジャンクション構造をとり、垂直に立った円柱状の BP の結晶が見られた。変換効率は 5.2%に達した。						
2	Imaging active topological defects in carbon nanotubes	Suenaga K, Wakabayashi H, Koshino M, Sato Y, Urita K, Iijima S	Nature Nanotechnology	2	358-360	2007	153
	概要：カーボンナノチューブの炭素ネットワーク中の六員環以外の構造、例えば五員環や七員環などのトポロジカル対欠陥(Stone-Wales 変態)の生成を、初めて高分解電子顕微鏡観察に成功した。						
3	Preparation, purification, characterization, and cytotoxicity assessment of water-soluble, transition-metal-free carbon nanotube aggregates	Isobe H, Tanaka T, Maeda R, Noiri E, Solin N, Yudasaka M, Iijima S, Nakamura E	Angewandte Chemie - International Edition	45	6676-6680	2006	110
	概要：水溶性、遷移金属フリーのカーボンナノチューブ凝集体の合成法、性質、安全性アセスメント						
4	Synthesis and properties of 2,3,6,7-tetraarylbenzo[1,2-b:4,5-b'] difurans as hole-transporting material	Tsuji H, Mitsui C, Ilies L, Sato Y, Nakamura E	Journal of the American Chemical Society	129	11902-11903	2007	101
	概要：亜鉛触媒でレジオ選択的な 2,3,6,7-テトラアシルベンゾ[1,2-b:4,5-b]ジフランの環化反応。これを用いた有機発光デバイスは正孔移動、ガラス転移点も現行標準 HTM である α NPd より優れていた。						
5	Bis(carbazolyl)benzodifuran: A high-mobility ambipolar material for homojunction organic light-emitting diode devices	Tsuji H, Mitsui C, Sato Y, Nakamura E	Advanced Materials	21	3776-3779+3722	2009	76
	概要：新規な両極性物質であるビスカルバゾイルベンゾジフラン(CZBDF)は高い正孔率と非晶質の薄膜 P タイプ半導体材料である。青、緑、赤、の 3 原色の EL 発光を達成した。						

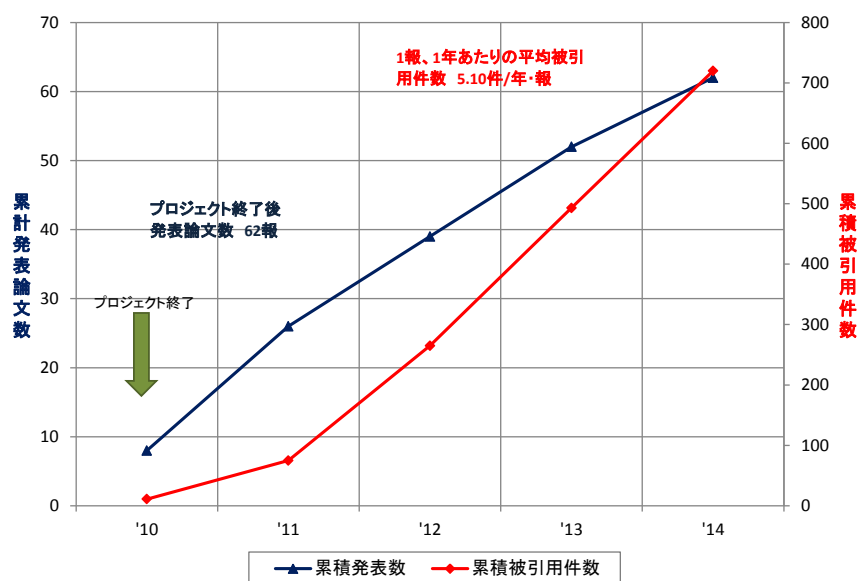


図 2-3 プロジェクト終了後論文の発表数と被引用件数の累積推移
(検索 DB : Scopus 検索日 : 2014/10/29)

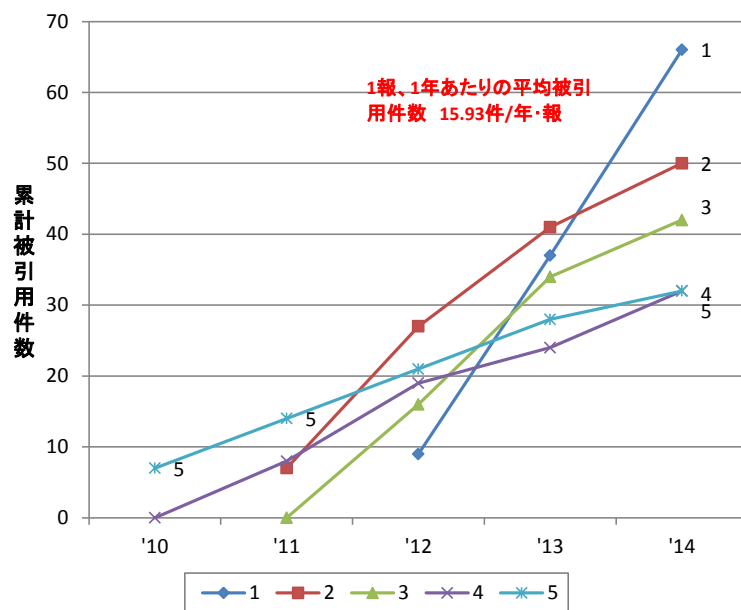


図 2-4 終了後論文の被引用件数上位 5 件の累積推移
(検索 DB : Scopus 検索日 : 2014/10/29)

表 2-3 図 2-4 の論文の書誌と概要

No.	タイトル	著者	掲載誌	巻	ページ	発行年	被引用 件数
1	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	Mitsui C, Soeda J, Miwa K, Tsuji H, Takeya J, Nakamura E	Journal of the American Chemical Society	134(12)	5448 — 5451	2012	66
	概要: ナフト[2,1-b:6,5-b']ジフランは溶液製造による単結晶有機電界効果型トランジスタで、 $3.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の高い移動度を示す。このような性質は密な結晶構造に由来する。						
2	A scalable synthesis of methano[60]fullerene and congeners by the oxidative cyclopropanation reaction of silylmethylfullerene	Zhang Y, Matsuo Y, Li CZ, Tanaka H, Nakamura E	Journal of the American Chemical Society	133(21)	8086 — 8089	2011	50
	概要: 1,2-ジヒドロメタノ[60]フラーレンは興味ある化合物であるが合成収率が非常に低い。シリルメチルマグネシウムクロリドをフラーレンに反応させ、アニオン性の中間体を CuCl_2 で酸化して、メタノ C_{60} では 90%、メタノ C_{70} では 70% の収率で目的物を得た。						
3	Facile synthesis of a 56π - electron 1,2-dihydromethano-[60]PCBM and its application for thermally stable polymer solar cells	Li CZ, Chien SC, Yip HL, Chueh CC, Chen FC, Matsuo Y, Nakamura E, Jen AKY	Chemical Communicati ons	47(36)	10082 — 10084	2011	42
	概要: 56π 電子系の 1,2-ジヒドロメタノ[60]PCBM の簡便な合成法。この化合物は高い電子移動度と高い LUMO エネルギーレベルをしめす。						
4	Face-to-face C_6F_5 -[60]fullerene interaction for ordering fullerene molecules and application to thin-film organic photovoltaics	Li CZ, Matsuo Y, Niinomi T, Sato Y, Nakamura E	Chemical Communicati ons	46(45)	8582 — 8584	2010	32
	概要: C_{60} をメチルナフタレンカリウムと過剰の $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{Br}$ と反応させて、1,4-ビスペンタフロロベンジル[60]フラーレンを得た。高機能性光電池として有用である。						
5	Nanometer-sized fluorous fullerene vesicles in water and on solid surfaces	Homma T, Harano K, Isobe H, Nakamura E	Angewandte Chemie- Internation al Edition	49(9)	1665 — 1668	2010	32
	概要: ナノメートルサイズのフッ素化フラーレンは自己組織化により水中で疎水的二重層のベシクルを形成する。						

2.1.4 特許の出願・登録状況

表 2-4 プロジェクト期間中に出願特許

No.		発明の名称	優先権主張日 (出願日)	出願番号	公開番号	登録番号	法的状況	出願人	備考
国内出願	1	フラレン誘導体及びフラレン金属錯体、並びにそれらの製造方法	2004.01.22(JP20040014450)	特願2010-224661	特開2011-026339	特許第5265640号	登録（権利有）	三菱化学株式会社、 中村 栄一	JP2005014594Aの分割 特願2004-14450の優先権主張
	2	芳香族化合物の製造方法	2004.02.10(JP20040033941) ・2004.09.28(JP20040282578)	特願2010-164070	特開2011-001369	特許第5305303号	登録（権利有）	独立行政法人科学技術振興機構	特願2004-33941、特願特願2004-282578の優先権主張 特願2005-517836の分割
	3	フラレン誘導体及びフラレン金属錯体、並びにそれらの製造方法	2005.01.28	特願2005-021961	特開2006-206522	特許第4627440号	登録（権利有）	国立大学法人 東京大学、三菱化学株式会社	
	4	マクレオシド誘導体	2006.01.30	特願2006-021330	特開2007-204367	特許第5075340号	登録（権利有）	独立行政法人科学技術振興機構	
	5	フラレン誘導体およびその製造方法	2006.02.17	特願2006-040203	特開2007-217350	特許第4699233号	登録（権利有：審判中）	独立行政法人科学技術振興機構	終了報告書
	6	有機光電変換素子の製造方法	2006.05.02	特願2007-121209	特開2007-324587		拒絶査定（1年経過）	三菱化学株式会社、独立行政法人科学技術振興機構	終了報告書 特願2006-128541の優先権主張
	7	光学活性三級ホスフィン化合物、これを配位子とする金属錯体およびその用途	2006.05.23	特願2006-142601	特開2007-314433		拒絶査定（1年経過）	国立大学法人 東京大学	
	8	有機光電変換素子の製造方法及び有機光電変換素子	2006.06.09	特願2007-151210	特開2008-016834		拒絶査定（1年経過）	三菱化学株式会社、独立行政法人科学技術振興機構	終了報告書 特願2006-161374の優先権主張
	9	キャップ効果を備えた物質内包カーボン複合体及びその製造方法	2006.06.23	特願2006-174226	特開2008-001570	特許第5105501号	登録（権利有）	独立行政法人科学技術振興機構、国立大学法人 東京大学、日本電気株式会社	
	10	光電変換素子およびその素子を用いた太陽電池	2006.11.22	特願2006-315474	特開2008-130889	特許第4875469号	登録（権利有）	独立行政法人科学技術振興機構、三菱化学株式会社	終了報告書
	11	有機光電変換素子の製造方法及び有機光電変換素子	2006.11.29	特願2006-321475	特開2008-135622	特許第5243714号	登録（権利有）	三菱化学株式会社、独立行政法人科学技術振興機構	終了報告書
	12	フラレン誘導体の製造方法	2007.02.20	特願2007-039836	特開2008-201721	特許第4877800号	登録（権利有）	独立行政法人科学技術振興機構	終了報告書
	13	オレフィン用重合触媒	2007.02.21	特願2007-041438	特開2008-201962	特許第4953124号	登録（権利有）	独立行政法人科学技術振興機構	終了報告書
	14	中～大員環化合物の製造方法	2007.02.22	特願2007-042040	特開2008-201757		未審査請求によるみなし取下	国立大学法人 東京大学	
	15	フラレン誘導体およびその製造方法	2007.03.09	特願2007-059740	特開2008-222583	特許第4849410号	登録（権利有）	独立行政法人科学技術振興機構	終了報告書
	16	芳香族アミン化合物を用いた有機電界発光素子	2007.05.07	特願2008-106225	特開2008-306168	特許第4583470号	登録（権利有）	独立行政法人科学技術振興機構	終了報告書 国内優先権主張特願2007-122892
	17	単分子トランジスタおよび単分子トランジスタに用いるフラレン誘導体	2007.05.18	特願2007-132739	特開2008-288421	特許第5004656号	登録（権利有）	独立行政法人科学技術振興機構	終了報告書
	18	光電変換素子およびその素子を用いた太陽電池	2007.07.09, 2008.02.01	特願2008-174166	特開2009-206470	特許第5548933号	登録（権利有）	独立行政法人科学技術振興機構、三菱化学株式会社	終了報告書 国内優先権主張特願2007-179271
	19	シロール化合物とその製造方法およびそれを用いた有機電界発光素子	2007.10.11	特願2008-264653	特開2009-108053	特許第5159551号	登録（権利有）	独立行政法人科学技術振興機構	終了報告書
	20	フラレン誘導体およびその製造方法	2008.02.08	特願2008-029291	特開2009-185000		未審査請求によるみなし取下	国立大学法人 東京大学	
	21	ポリベンゾホスホール化合物とその製造方法	2008.05.20	特願2008-132426	特開2009-280512		拒絶査定（1年経過）	独立行政法人科学技術振興機構、三菱化学株式会社	終了報告書
	22	ベンゾピロール化合物を用いた有機電界発光素子	2008.08.13	特願2008-208762	特開2010-045229	特許第4906810号	登録（権利有）	独立行政法人科学技術振興機構	終了報告書
	23	ベンゾホスホール化合物を用いた有機光電変換素子	2008.11.28	特願2008-305535	特開2010-129919	特許第5106361号	登録（権利有）	独立行政法人科学技術振興機構、三菱化学株式会社	終了報告書

No.	発明の名称	優先権主張日 (出願日)	出願番号	公開番号	登録番号	法的状況	出願人	備考
国内出願	24 半導体デバイスの製造方法及び太陽電池	2009.01.23	特願2010-012546	特開2010-192891	特許第5531243号	登録（権利有）	三菱化学株式会社, 独立行政法人科学技術振興機構	終了報告書 国内優先権主張特願2009-013354
	25 ペンゾホスホール化合物を用いた有機光電変換素子	2009.02.06	特願2009-026566	特開2010-182959	特許第4964258号	登録（権利有）	独立行政法人科学技術振興機構, 三菱化学株式会社	終了報告書
	26 フラーレン誘導体の製造方法	2009.03.05	特願2009-051894	特開2010-202611	特許第5142221号	登録（権利有）	独立行政法人科学技術振興機構	終了報告書
	27 フラーレン誘導体および当該誘導体を含む光電変換材料	2009.05.19	特願2009-121429	特開2010-270018	特許第5072044号	登録（権利有）	独立行政法人科学技術振興機構	終了報告書
	28 インタセン誘導体及びその製造方法、並びに炭素架橋p-フェニレンビニレン誘導体及びその製造方法	2009.07.31	特願2009-178975	特開2011-032197		登録査定（最新審査中間C参照）	国立大学法人 東京大学	
	29 フェナントロリン誘導体を用いた光電変換素子及び太陽電池	2009.09.29	特願2009-224305	特開2011-077107	特許第5102818号	登録（権利有）	独立行政法人科学技術振興機構, 三菱化学株式会社	終了報告書
	30 フラーレン誘導体、半導体材料、光電変換素子及び太陽電池	2009.11.05	特願2009-254456	特開2011-098906	特許第5531241号	登録（権利有）	三菱化学株式会社, 独立行政法人科学技術振興機構	終了報告書
	31 発光性組成物、有機電界発光素子、及びペンジフラン誘導体	2010.01.21	特願2010-010770	特開2011-148725		通常審査中	国立大学法人 東京大学	
	32 光電変換素子およびその製造方法	2010.01.26	特願2010-014573	特開2011-154822		通常審査中	独立行政法人科学技術振興機構, 三菱化学株式会社	終了報告書
	33 フラーレン二量体およびその製造方法	2010.03.05	特願2010-049276	特開2011-184326	特許第5633873号	登録	独立行政法人科学技術振興機構, 三菱化学株式会社, 国立大学法人 東京大学	終了報告書

No.	発明の名称	優先権主張日 (出願日)	出願番号	公開番号	登録番号	法的状況	出願人	備考
国際出願	2-1 Process for production of aromatic compounds	2004.02.10 (JP20040033941) ・2004.09.28 (JP2004028257)	W02005JP02529	W02005075384 (A1)			JST	
	2-2 Process for production of aromatic compounds	2004.02.10 (JP20040033941) ・2004.09.28 (JP2004028257)	CA20052555453	CA2555453 (A1)	CA2555453 (C)	登録（権利有）	JST	
	2-3 Process for production of aromatic compounds	2004.02.10 (JP20040033941) ・2004.09.28 (JP2004028257)	EP20050710375	EP1724248 (A1)			JST	2013.07.15 最初の審査報告 (17Q)
	2-4 Process for production of aromatic compounds	2004.02.10 (JP20040033941) ・2004.09.28 (JP2004028257)	US20050588552	US2007123734 (A1)	US7781599 (B2)	登録（権利有）	JST	
	34 Method for producing compound through coupling	2005.02.08 (PCT/JP2006/302395)	W02006JP302395	W02006/085628 (A1)			The University of Tokyo	
	34-1 カップリング化合物の製造方法	2005.02.08 (PCT/JP2006/302395)	特願2007-502666	W02006/085628		拒絶査定（1年経過）	国立大学法人 東京大学	
	35 Hydrophilic carbon cluster	2006.02.20 (JP20060042872)	W02007JP53335	W02007097406 (A1)			JST	
	35-1 親水性炭素クラスター	2006.02.20 (JP20060042872)	特願2008-501758	W02007/097406	特許第5113036号	登録（権利有）	独立行政法人科学技術振興機構	
	36 Fullerene derivatives	2006.03.07 (JP20060061143)	W02006JP322409	W02007/102255			JST	終了報告書
	36-1 フラーレン誘導体	2006.03.07 (JP20060061143)	特願2008-503749	W02007/102255	特許第4988702号	登録（権利有）	独立行政法人科学技術振興機構	終了報告書
	36-2 Fullerene derivatives	2006.03.07 (JP20060061143)	US20060281294	US2009247777 (A1)	US8153835 (B2)	登録（権利有）	JST	終了報告書
	37 Fullerene derivative and method for producing same	2006.03.24 (JP20060081836)	W02007JP55933	W02007/111226			JST	終了報告書
	37-1 フラーレン誘導体およびその製造方法	2006.03.24 (JP20060081836)	特願2008-507459	W02007/111226	特許第4942220号	登録（権利有）	独立行政法人科学技術振興機構	終了報告書
	37-2 Fullerene derivative and method for producing same	2006.03.24 (JP20060081836)	CN2007807016	CN101405252 (A)	CN101405252 (B)	登録（権利有）	JST	終了報告書
	37-3 Fullerene derivative and method for producing same	2006.03.24 (JP20060081836)	EP20070739375	EP2006276 (A2)			JST	終了報告書
	37-4 Fullerene derivative and method for producing same	2006.03.24 (JP20060081836)	US20070294002	US2009118527 (A1)	US7790913 (B2)	登録（権利有）	JST	終了報告書

No.	発明の名称	優先権主張日 (出願日)	出願番号	公開番号	登録番号	法的状況	出願人	備考
6, 8, 11-1	有機光電変換素子の製造方法及び有機光電変換素子(Process for producing organic photo-electric converting element and organic photo-electric converting element)	2006.05.02(JP20060128541), 2006.06.09(JP20060161374), 2006.11.29(JP20060321475)	W02007JP59338	W02007/126102			Mitsubishi Chem. Corp. ; JST	終了報告書
6, 8, 11-2	Process for producing organic photo-electric converting element and organic photo-electric converting element	2006.05.02(JP20060128541), 2006.06.09(JP20060161374), 2006.11.29(JP20060321475)	CN2007815742	CN101432904 (A)	CN101432904 (B)	登録 (権利有)	Mitsubishi Chem. Corp. ; JST	終了報告書
6, 8, 11-3	Process for producing organic photo-electric converting element and organic photo-electric converting element	2006.05.02(JP20060128541), 2006.06.09(JP20060161374), 2006.11.29(JP20060321475)	EP20070742773	EP2023419 (A1)			Mitsubishi Chem. Corp. ; JST	終了報告書 2013.10.08最初の審査報告(17Q)
6, 8, 11-4	Process for producing organic photo-electric converting element and organic photo-electric converting element	2006.05.02(JP20060128541), 2006.06.09(JP20060161374), 2006.11.29(JP20060321475)	KR20117018520	KR20110106439	KR101165656 (B1)	登録 (権利有)	Mitsubishi Chem. Corp	
6, 8, 11-5	Process for producing organic photo-electric converting element and organic photo-electric converting element	2006.05.02(JP20060128541), 2006.06.09(JP20060161374), 2006.11.29(JP20060321475)	KR20087029231	KR20090017552 (A)	KR101197505 (B1)	登録 (権利有)	Mitsubishi Chem. Corp	
6, 8, 11-6	Process for producing organic photo-electric converting element and organic photo-electric converting element	2006.05.02(JP20060128541), 2006.06.09(JP20060161374), 2006.11.29(JP20060321475)	US20070299183	US2009308458 (A1)			Mitsubishi Chem. Corp. ; JST	終了報告書
38	Photoelectric conversion material containing fullerene derivative	2006.05.09(JP20060129854)	W02007JP59810	W02007/129767			JST	終了報告書 特願2006-129854の優先権主張
38-1	フラーレン誘導体を含む光電変換材料	2006.05.09(JP20060129854)	特願2008-514530	W02007/129767	特許第5062765号	登録 (権利有)	独立行政法人科学技術振興機構	終了報告書 特願2006-129854の優先権主張
38-2	Photoelectric conversion material containing fullerene derivative	2006.05.09(JP20060129854)	US20070299898	US2009194158 (A1)			JST	終了報告書 特願2006-129854の優先権主張
39	Photoelectric conversion material containing fullerene derivative	2006.05.09(JP20060129857)	W02007JP59811	W02007/129768 (A1)			JST	終了報告書
39-1	フラーレン誘導体を含む光電変換材料	2006.05.09(JP20060129857)	特願2008-514531	W02007/129768	特許第5062766号	登録 (権利有)	独立行政法人科学技術振興機構	終了報告書
39-2	Photoelectric conversion material containing fullerene derivative	2006.05.09(JP20060129857)	US20070299894	US2009101200 (A1)	US8304643 (B2)	登録 (権利有)	JST	終了報告書
40	Process for producing fullerene derivative	2006.11.14(JP20060308357)	W02007JP71868	W02008059771 (A1)			JST	終了報告書
40-1	フラーレン誘導体の製造方法	2006.11.14(JP20060308357)	特願2008-544124	W02008/059771	特許第5246699号	登録 (権利有)	独立行政法人科学技術振興機構	終了報告書
40-2	Process for producing fullerene derivative	2006.11.14(JP20060308357)	CN2007842150	CN101535220 (A)	CN101535220 (B)	登録 (権利有)	JST	終了報告書
40-3	Process for producing fullerene derivative	2006.11.14(JP20060308357)	EP20070831598	EP2116521 (A1)			JST	終了報告書 2014.02.11最初の審査報告(17Q)
40-4	Process for producing fullerene derivative	2006.11.14(JP20060308357)	US20070514782	US2010048934 (A1)	US8134019 (B2)	登録 (権利有)	JST	終了報告書
18-1	Photoelectric converter and solar cell using the same	2007.07.09, 2008.02.01	W02008JP62054	W02009008323 (A1)			JST	終了報告書
18-2	Photoelectric conversion element and solar cell comprising the same	2007.07.09, 2008.02.01	TW20080125858	TW200919797 (A)			JST	終了報告書
18-3	Photoelectric converter and solar cell using the same	2007.07.09, 2008.02.01	CN2008824029	CN101689611 (A)	CN101689611 (B)	登録 (権利有)	Mitsubishi Chem. Corp	
18-4	Photoelectric converter and solar cell using the same	2007.07.09, 2008.02.01	EP20080777806	EP2175502 (A1)			Mitsubishi Chem. Corp	2012.05.23最初の審査報告(17Q)
18-5	Photoelectric converter and solar cell using the same	2007.07.09, 2008.02.01	US20080668141	US2011005597 (A1)			Mitsubishi Chem. Corp	
28-1	Indacene derivative and method for producing same, and carbon-bridged p-phenylene vinylene derivative and method for producing same	2009.07.31(JP20090178975)	W02010JP62753	W02011013732 (A1)		国際公開	The University of Tokyo	

国内出願、海外出願ともに実用化を十分意識した出願となっている。特に海外では米国、中国、欧州への出願が目立ち、国際競争力の観点からも十分配慮されている。これは本プロジェクトが当初より産学の連携で組織化された効果である。また出願特許のほとんどが特許として成立しており、新規性の高い研究であることが伺える。

表 2-5 終了後の出願特許

特許ファミリー番号	発明の名称	優先権主張日 (出願日)	出願番号	公開番号	登録番号	法的状況	出願人	備考
国内出願	41 有機デバイスの製造方法および当該製法で得られた有機デバイス	2010.08.24	特願2010-187072	特開2012-049168	特許第5660532号	登録	独立行政法人科学技術振興機構、三菱化学株式会社	
	42 光電変換素子、フラーレン化合物の製造方法、及びフラーレン化合物	2010.09.30	特願2011-192064	特開2012-094829		審査請求無し	三菱化学株式会社、国立大学法人 東京大学	
	43 光電変換素子及びその製造方法、太陽電池、並びに光電変換素子材料	2011.03.10	特願2011-053549	特開2012-191017		通常審査中	三菱化学株式会社、国立大学法人 東京大学	
	44 キノイド型炭素架橋フェニレンビニレン化合物、及びキノイド型フェニレンビニレン化合物の安定化方法	2011.03.16	特願2011-058222	特開2012-193145		通常審査中	国立大学法人 東京大学	
	45 光電変換素子およびその素子を用いた太陽電池	2011.08.25	特願2011-183531	特開2011-258980	特許第5435508号	登録（権利有）	独立行政法人科学技術振興機構、三菱化学株式会社	
	46 電子材料およびこれを用いた電子素子	2012.02.07	特願2012-023946	特開2013-159584		審査請求無し	国立大学法人 東京大学	
	47 光電変換素子、太陽電池、及び太陽電池モジュール	2012.03.07	特願2012-050904	特開2013-187329		審査請求無し	三菱化学株式会社、国立大学法人 東京大学	
	48 光電変換素子及び太陽電池モジュール	2012.03.08	特願2012-052198	特開2013-187419		審査請求無し	三菱化学株式会社、国立大学法人 東京大学	
	49 光電変換素子の製造方法、太陽電池及び太陽電池モジュール	2012.05.10	特願2013-098889	特開2013-254949		審査請求無し	三菱化学株式会社、国立大学法人 東京大学	
	50 有機光電変換素子の製造方法及び有機光電変換素子	2012.06.05	特願2012-128213	特開2012-231149		拒絶査定（1年未満・最新審査中間C参	三菱化学株式会社、独立行政法人科学技術振興機構	特願2006-321475の分割（
	51 炭素架橋フェニレンビニレン誘導体、及びこれを用いた色素増感太陽電池	2012.09.18	特願2012-204334	特開2014-058475		審査請求無し	国立大学法人 東京大学	
国際出願	52 金属酸化物含有半導体層の製造方法及び電子デバイス（Method for producing metal oxide-containing semiconductor layer and electronic device）	2012.06.01（JP20120126227）、2012.09.27（JP20120214659）	W02013JP65078	W02013/180230			Mitsubishi Chem. Corp	

終了後は実用化を目指す三菱化学株式会社が出願人である特許が多いが、まだ、特願2011-183531 が成立している以外は、審査請求中もしくは審査前のものが多い。

2.1.5 招待講演

プロジェクト終了時から最近までの招待講演数は、中村総括に関しては国際講演が 60 件を超え、中でも英国王立化学会創立百周年記念賞受賞講演などのようにフラーレンを含む有機化学全般のテーマが多い。国内講演は、松尾特任教授が 46 件と多く、ERATO 中村プロジェクトで展開された活性炭素クラスターの化学が、プロジェクトの目的通り、大きく育ちつつあることを反映しているものと思われる。

2.1.6 各研究テーマの現在の状況のまとめ

(1) 機能素子グループ

本プロジェクト期間中の機能素子グループの研究テーマは大別して、

- (i) フラーレン誘導体及び官能基を導入する新規手法の開発、
- (ii) フラーレン金属錯体の合成、
- (iii) 電子機能分野（発光、液晶、光電流等）へのフラーレン誘導体の応用展開
- (iv) 生体関連機能

があげられる。

① フラーレン誘導体の合成

(i) リチウムイオン内包フラーレンの化学修飾の検討

フラーレンの特性制御法としてフラーレンの外側を化学修飾する方法が広く研究されているが、フラーレン骨格そのものを変換する手法に加えて、フラーレンの内部空間に原子やクラスターを導入する方法がある。金属原子をフラーレンに内包すると、金属原子の低いイオン化ポテンシャルとフラーレンの高い電子親和力に基づき内包金属からフラーレン cage への電子移動が起こる。これによりフラーレンの電子状態が大きく変化するために、空のフラーレンでは見られない新規な物性や化学反応性が発現する。リチウムイオン内包フラーレンは有機薄膜太陽電池等の光電変換材料として興味を持たれたが、その問題点は溶解性の低いことであり、塗布型の有機薄膜太陽電池への応用では欠点となる。

松尾らはリチウム内包フラーレンの有機化学修飾により、溶解性を大幅に改善することに成功し、優れた電子補足能を持つ新たな太陽電池材料を開発した^{[32], [33]}。

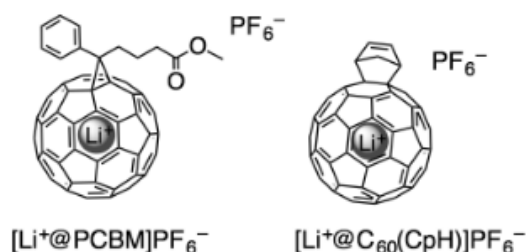


図 2-5 リチウムイオン内包 PCBM とディールスアルダー反応生成物⁵⁾

またリチウム内包フラーレンとシクロオクタジエンとのディールスアルダー反応を行い、可溶性の付加化合物を得るとともに、この反応が通常のフラーレンに比べて 2400 倍も反応性が高いことを明らかにした(図 2-5, 2-6)^[34]。このようなリチウム内包フラーレンのすぐれた反応性は、今後新たな触媒の設計や有機機能性材料、特に電池材料などの応用が期待される。

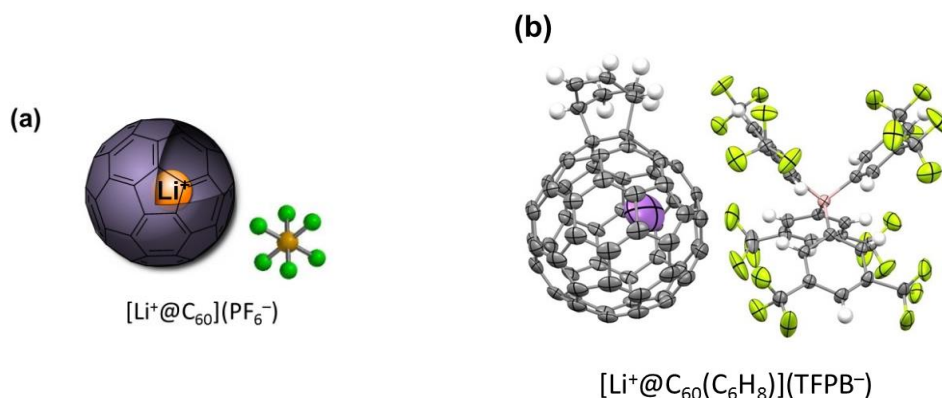


図 2-6 溶解性を高めたリチウムイオン内包フラーレン

⁵⁾ <http://www.wako-chem.co.jp/siyaku/journal/org/pdf/org47.pdf>

(ii) 塩化第二鉄を利用した簡便なフラーレン誘導体の合成法の開発

フラーレン及びその誘導体は数多くの興味深い特性を有しているため、材料としてのポテンシャルは極めて高いが、本格的な工業材料となるための最大の障壁は、製造コストであると考えられる。特に特定の機能を付与するための誘導体化反応には、原料のフラーレンが高価であるためきわめて低コストなプロセスの開発が必要である。ここでは安価で工業材料として入手可能な塩化第二鉄を用いた誘導体合成を検討し、室温下1ポット反応でフラーレニルエステル誘導体を合成した(図 2-7)^[35]。

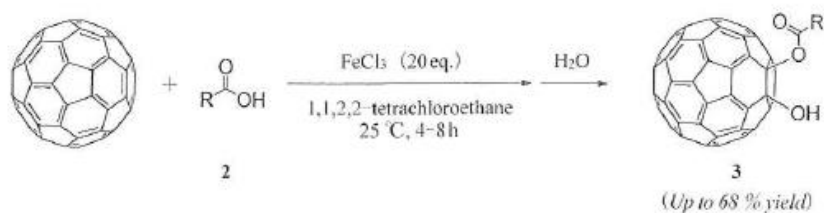


図 2-7 塩化第二鉄を用いたフラーレニルエステル誘導体の合成

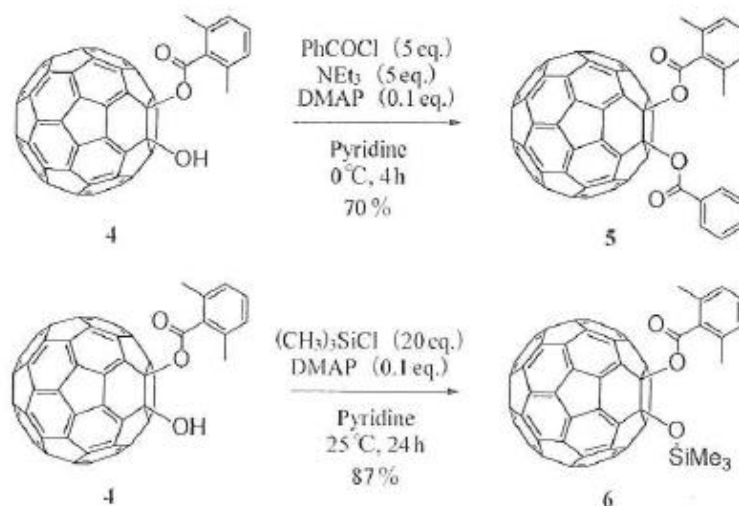


図 2-8 有機薄膜太陽電池アクセプター化合物への誘導

図 2-8 の化合物 5, 6 のようなフラーレニルエステル誘導体は、フラーレンとほぼ同等のアクセプター性を有しながら有機溶媒可溶性であり、安価な塗布法による薄膜形成が可能である。

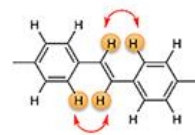
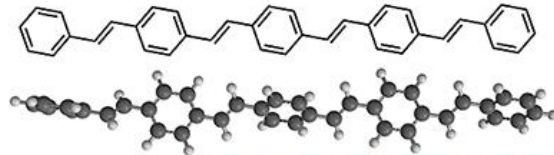
②電子機能分野への有機化合物の展開

(i) 炭素架橋によるオリゴフェニレンビニレン化合物(COPV)の合成

フェニレンビニレンは有機エレクトロニクス等に広く用いられているが、単結合廻りの自由回転のために安定性に問題があった。ここではフェニレンビニレンの単結合部分に環化反応により炭素架橋して完全平面型に強固に固定した化合物を合成した(図 2-9)。この

化合物は鎖長により発光色が変化し(図 2-10)、蛍光量子収率がほぼ 100%で電気化学的にも安定である。COPV は有機分子ワイヤとしても注目されており(後述: 2.1.6.2 デバイス創成グループ(2)②有機分子ワイヤを通る電子移動速度の高速化を実現)、単分子トランジスタ等への応用が期待される^[36]。

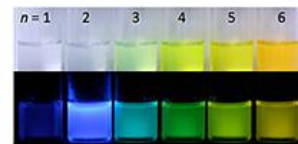
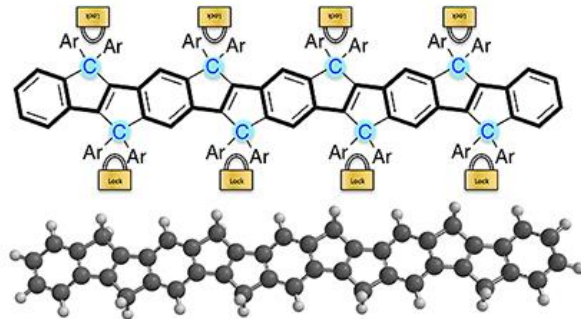
a. オリゴ(フェニレンビニレン) (OPV)



グニャグニャしている → 空間的に近い水素原子同士の反発のため

b. 炭素架橋オリゴ(フェニレンビニレン) (COPV) : 独自開発の新分子

炭素架橋により、平面構造に「ロック」されている



・優れた光物性
・高い安定性 等

図 2-9 COPV の構造

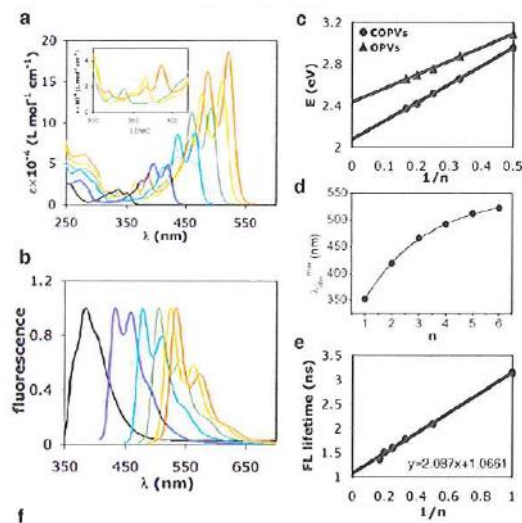
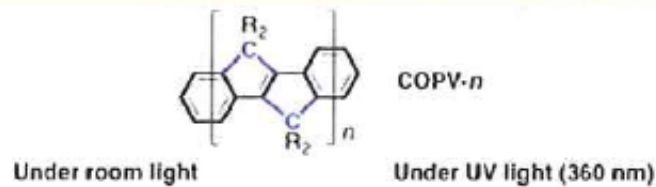


図 2-10 構造と発色の関係

(ii) 近赤外吸収・発光を持つ安定化ビラジカル化合物の開発

トリキノジメタン構造化合物を合成し、近赤外吸収・発光を持つ安定ビラジカル化合物(図 2-11)の開発に成功した。この化合物は化学的に安定であり 1100nm に最長吸収極大と 1179nm に発光極大を示し(図 2-12)、化学的または電氣的還元により、吸収と発光が可視領域に変化する(図 2-13)ことも見出した。このような近赤外吸収・発光特性や酸化還元による光物性のスイッチング現象の利用が今後の課題である。 [37]。

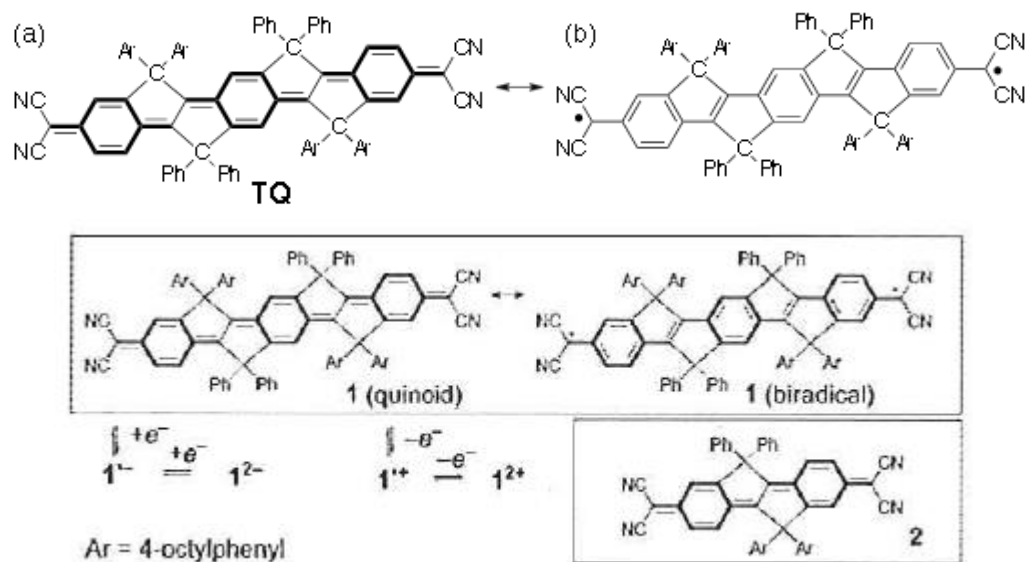


図 2-11 トリキノジメタン化合物の共鳴構造

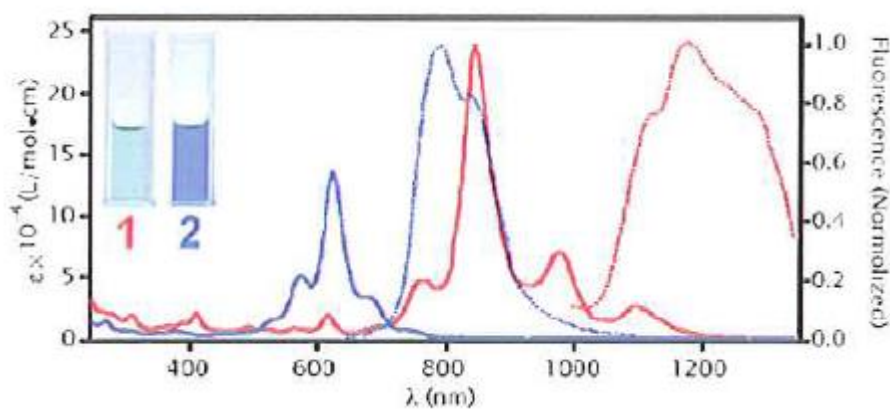


図 2-12 ジクロロメタン中の吸発光スペクトル

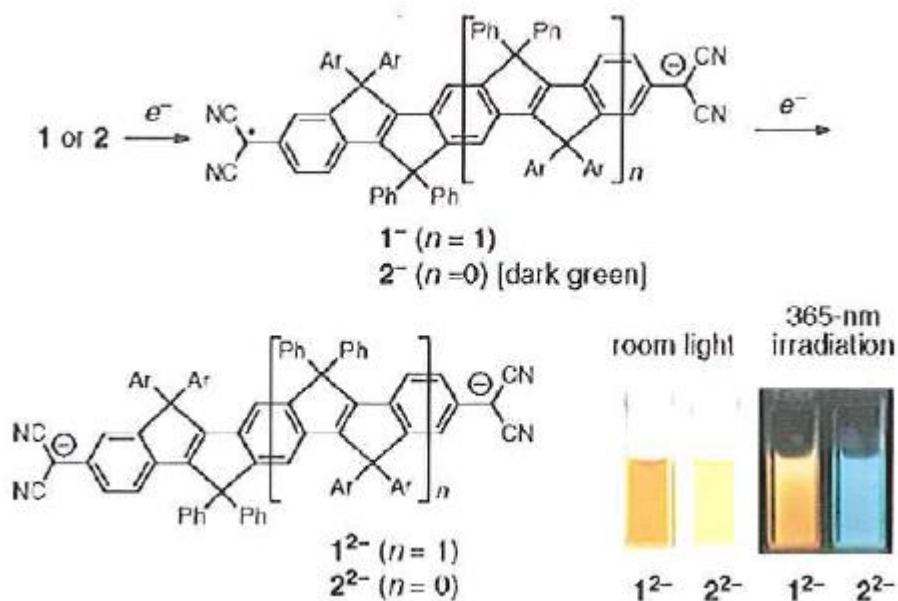


図 2-13 還元による変化

(iii) 固相で光発光するアントラジフラレンの合成

ペンタセン類縁化合物であるアントラジフラレンおよびそのアイソマーを合成した。これらの化合物は固相で発光することを見出した(図 2-14) [38]。

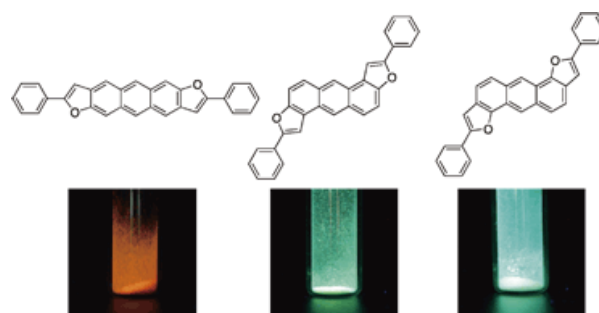


図 2-14 アントラジフラレンアイソマーの発光

③ 化学修飾フラレンによる新規界面機能の検討

(i) 化学修飾フラレンが形成する三元型構造の二重膜ベシクルの研究

各種疎水基を結合したフラレンは水溶性であるが、水中で自己組織化して直径 30nm 程度の二重膜ベシクル構造を形成し、疎水-親水-疎水の三元型構造を持った、フラレンの側鎖が水層側に向けた極めて特異な水溶性集合体であることが判った(図 2-15)、従来の分子膜では見られない「水層に呈示された疎水性表面」という特殊な界面環境を生み出し、水を通しにくい脂質を持っていて、ベシクル表層への疎水性分子の結合が可能である [39]。

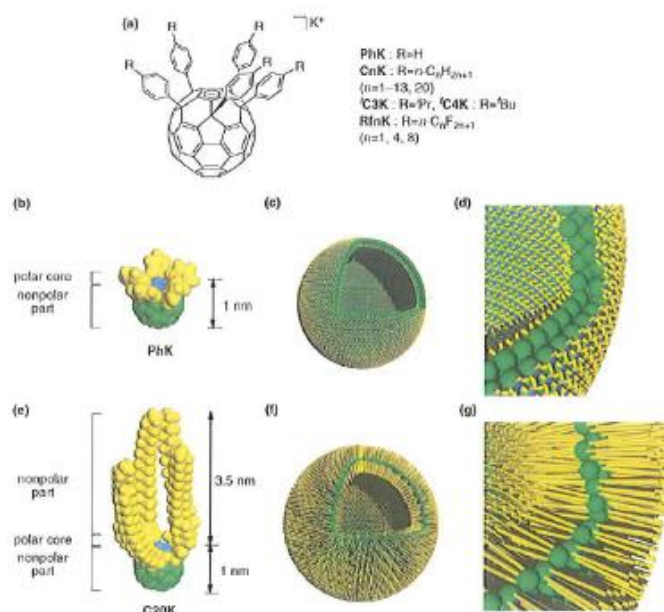


図 2-15 フラーレンアニオンが形成するベシクル

(ii) 無機固体表面へのフラーレンベシクルの吸着性の検討

三元型フラーレンベシクルは水相に呈示された疎水性表面を持ち、卵の殻のような固体表面で、熱にも安定にその形状を保つことが出来る。細胞などと異なり、水の透過性は極めて少ない(図 2-16a)。

一方で無機電極表面にアンブレラ型フラーレンの単分子膜を作成することができた(図 2-16b)。分子が持つ双極子の効果によりマクロな性質である仕事関数や接触角の制御ができるようになった^[41]。

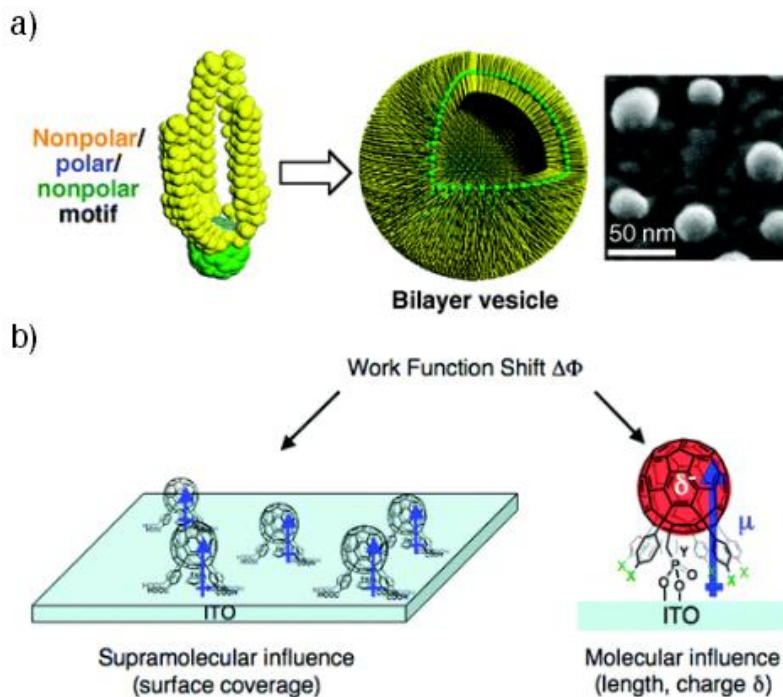


図 2-16 三元型フラーレン両親媒性分子の自己組織化による二重膜ベシクル形成

(iii) フラーレン誘導体による分子光電素子の開発

C_{60} フラーレン誘導体と鉄原子を持った C_{70} フラーレン誘導体から ITO 上に単層膜を形成することにより、光の波長に応じて電流の向きが変わるデバイス機能の発現を見出した(図 2-17) [40]。

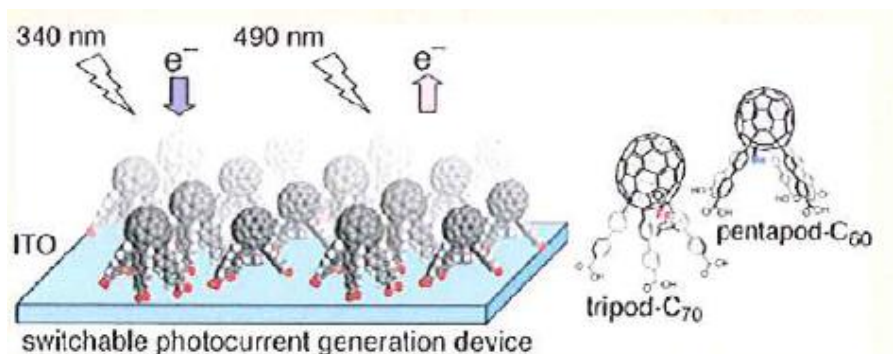


図 2-17 二種類のフラーレン誘導体薄膜による分子光電スイッチ

④生体関連機能に関する検討

(i) カチオン性テトラアミノフラーレンによる肺への siRNA 導入の検討

肺への DDS において、肺毛細血管に留まるためには粒子は $6\mu m$ 以上であって、薬剤放出後は塞栓による毒性を避けるために除去されねばならない。一方薬剤複合体は肺細胞に吸収されるためには $100nm$ から $1\mu m$ であることが必要である。水溶性のテトラピペラジノフラーレンエポキシド (TPFE) は緩衝液中で siRNA と μm 以下のサイズの複合体を形成し、さらに血液中で血漿タンパク質と μm サイズの凝集体を形成する。この凝集体は肺毛細血管に詰まって肺細胞中へ siRNA を放出し、その後直ぐに消失して害を与えない(図 2-18) [42]。

この系の siRNA を敗血症モデル動物に投与して肺への集積による効果を確認し(図 2-19)、臨床応用への可能性を確認した。

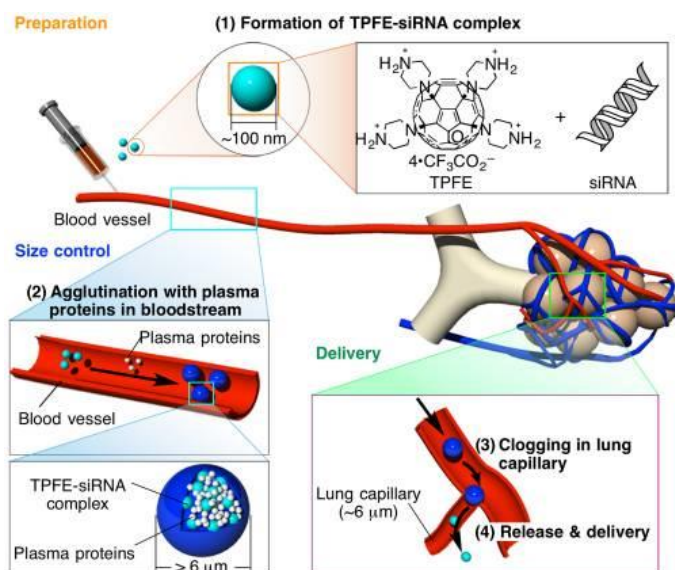


図 2-18 テトラピペラジノフラーレンによる siRNA の肺への導入

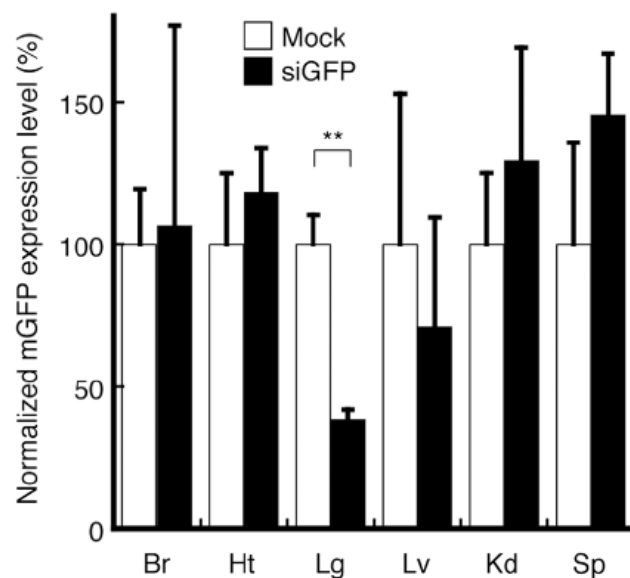


図 2-19 投与した siRNA の各臓器への分布による効果

(2) デバイス創成グループ

本プロジェクトの成果(図 2-20)を受けて、JST 戦略的イノベーション創出推進プログラム(S-イノベ)の研究開発テーマ「有機材料を基礎とした新規エレクトロニクス技術の開発」の課題として「塗布型長寿命有機太陽電池の創出と実用化に向けた基盤技術開発(2010～2019)、プロジェクトマネージャー&研究リーダー東京大学中村栄一教授、開発リーダー三菱化学株式会社山岡弘明」を提案し、採択された。また実用化をさらに促進する目的で NEDO 助成金「有機系太陽電池実用化先導技術開発・有機薄膜太陽電池の生産プロセス技術開発および実証化検討」(2012～2014)を得て、開発を促進している(図 2-21)。

一方で有機エレクトロニクス素材(有機 EL、トランジスタ等)全般にわたる新規素材の基礎研究を推進したが(2.1.6.1 に記載)、実用化を目指すデバイス開発は企業側のデバイスとの整合性もあり、基礎研究が主体となった。

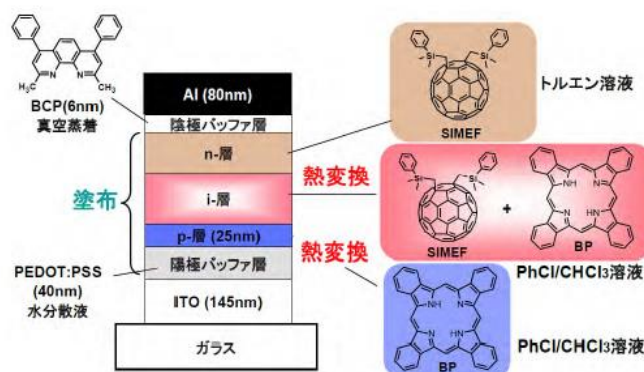


図 2-20 本研究の出発点 本プロジェクトの成果⁶⁾

⁶⁾ http://www.jst.go.jp/s-innova/research/hyoka/theme_midterm/sanko/shiryo_02-1.pdf



図 2-21 塗布型有機薄膜太陽電池開発の流れ

①塗布型有機薄膜太陽電池の開発

JST 戦略的イノベーション創出プログラムでは、本プロジェクトプロジェクトの成果(図 2-20)を受けて、最高レベルの性能を持つ有機半導体の設計・合成技術とナノからマイクロスケールでの分子組織体の階層構造制御技術をコアとし、柔軟・頑丈(長寿命)・簡便(プリンタブル)・便利(高効率)な次世代型新構造有機薄膜太陽電池を創出することを目的とした。各種有機太陽電池の性能比較(2012 年時点)を図 2-23 に示す。

三菱化学株式会社ではバルクヘテロ接合層をナノメートルオーダーで構造制御する p-i-n 接合 3 層構造(剣山構造)の構築・解析、界面制御、性能劣化原因の究明等を合わせて実施し、さらに薄膜印刷技術やフレキシブル基板材料などの開発を行い、実用化に向けた工業的基盤技術の確立を目指して、有機薄膜系太陽電池では最高の 11.7%の変換効率を達成(2012 年)している(図 2-22)。

総合化学グループの技術を結集

- ・ 有機半導体設計技術
- ・ 有機合成技術
- ・ 電子デバイス技術
- ・ 材料技術
- ・ 光学設計技術
- ・ 印刷、プロセス技術

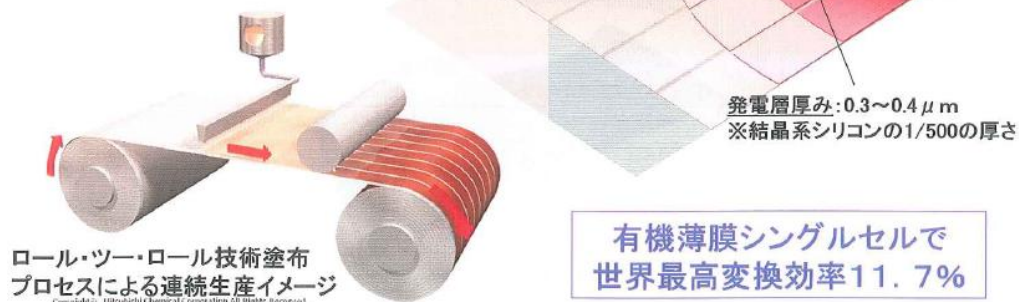


図 2-22 開発技術

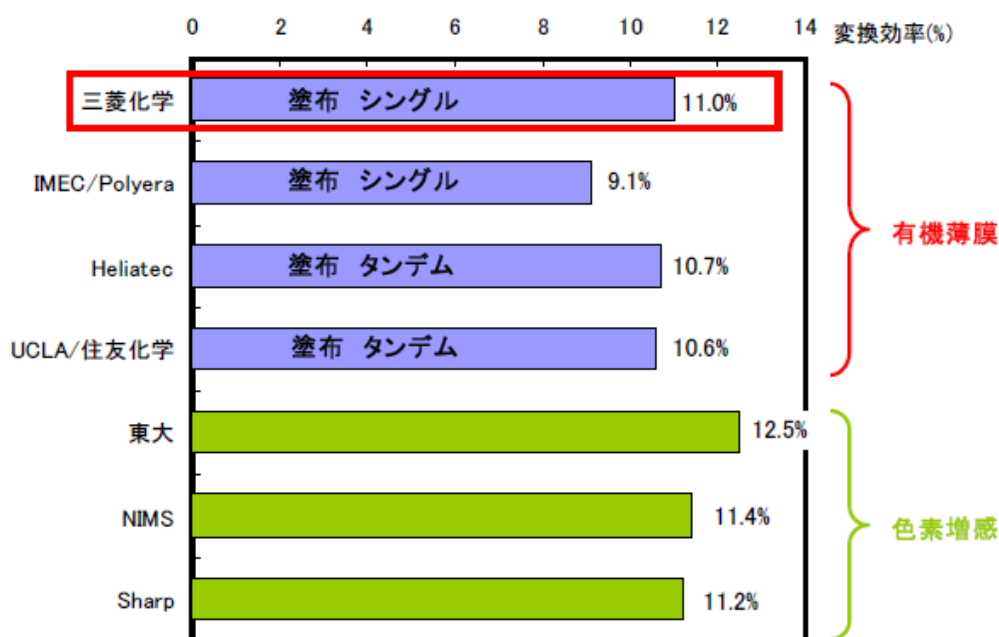


図 2-23 2012 年時点での有機太陽電池の性能

(i) 有機半導体材料ライブラリーの構築

60π系のフラレン誘導体を化学修飾して 58π系および 56π系電子共役系のすぐれた特性を持つジヒドロメタノフラレン誘導体等の高効率合成を開発し、多くの新規フラレン誘導体を合成した(図 2-24)。これらの化合物は有機エレクトロニクス技術分野に斬新な分子制御科学および技術を提供するものである。

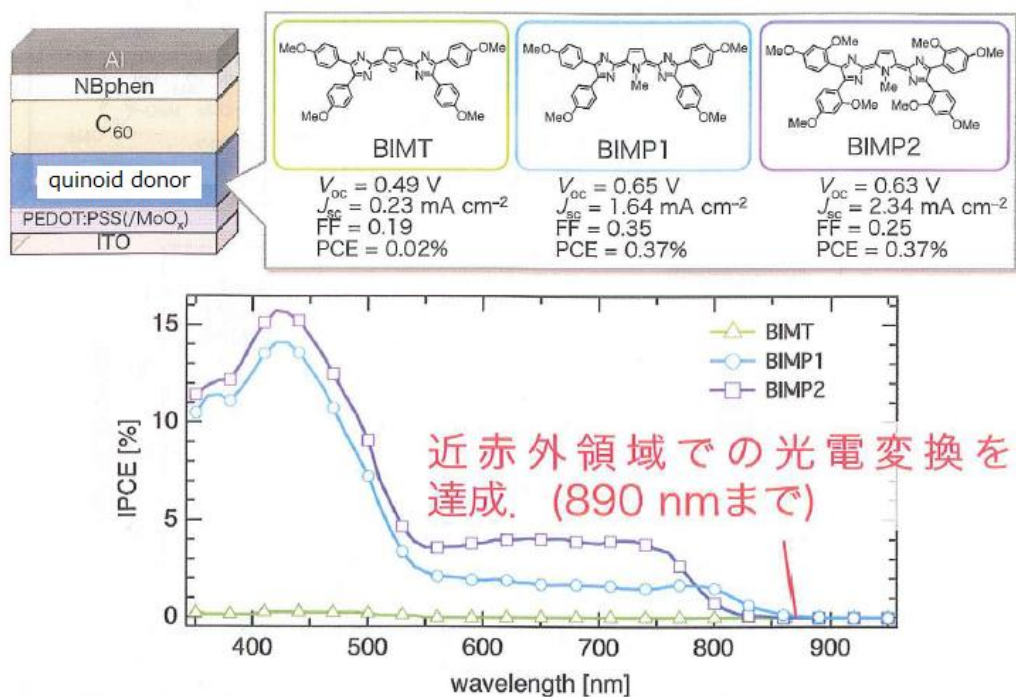


図 2-26 キノイド分子のドナー層としての活用

(iii) 高純度有機半導体材料の製造法の開発

フラーレン誘導体について拡大合成を行い、純度 99.9%のフラーレン誘導体を 2.4g/日程度の規模で製造可能とした。また三菱化学株式会社が保有するスケールアップが可能な疑似移動床による精製法を利用して 1kg スケールの量産化も可能となり、工業的製造法の基礎技術を確認した。原料フラーレンの大量生産に関しては、三菱化学株式会社の関連会社フロンティアカーボン株式会社が世界で唯一の供給可能な企業である。

(iv) タンデム素子および有機固溶体を含む三成分系太陽電池の開発

光電変換効率向上策として、フロントセル(可視光領域)とバックセル(近赤外領域)の組み合わせを検討し(図 2-27)、これらをつなぐ塗布型中間層に求められる条件の最適化を検討している。

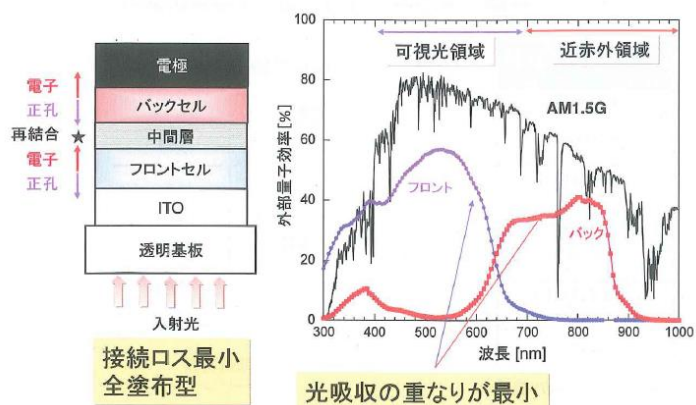


図 2-27 タンデム素子

(v) 三成分系ブレンド型太陽電池の開発

タンデム素子の開発と並行して、簡便な三成分系(ドナー1、ドナー2、アクセプター)ブレンド型太陽電池としてベンゾポルフィリン類縁体からなる有機固溶体を用いた三成分系太陽電池を開発し(図 2-28~2-31)、性能向上を図っている。

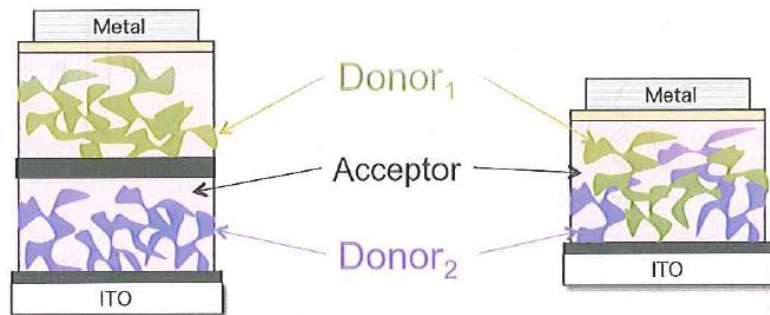


図 2-28 三成分系ブレンド型太陽電池

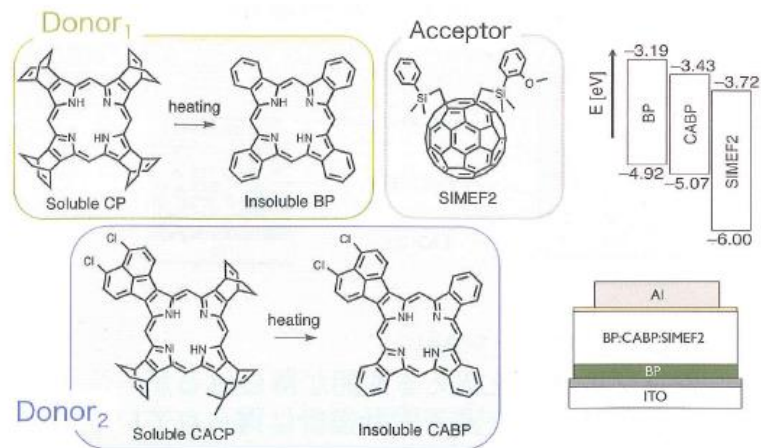


図 2-29 二種類の熱転換型ポルフィリンドナーと SIMEF アクセプター

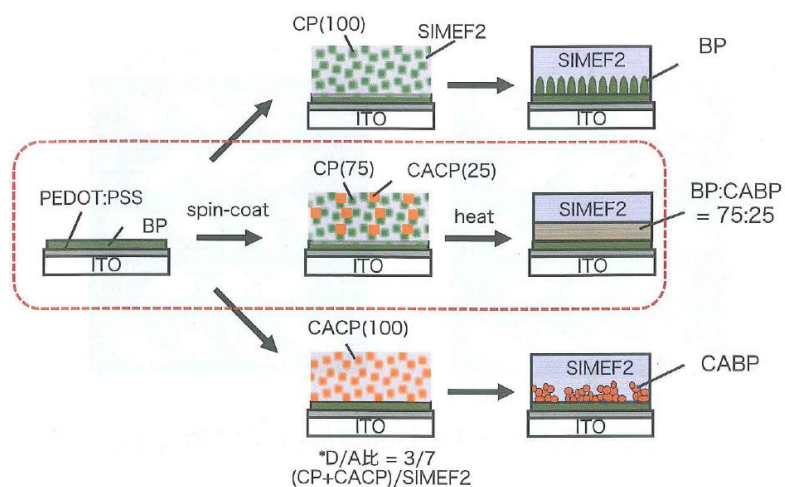


図 2-30 ブレンド型三成分系素子

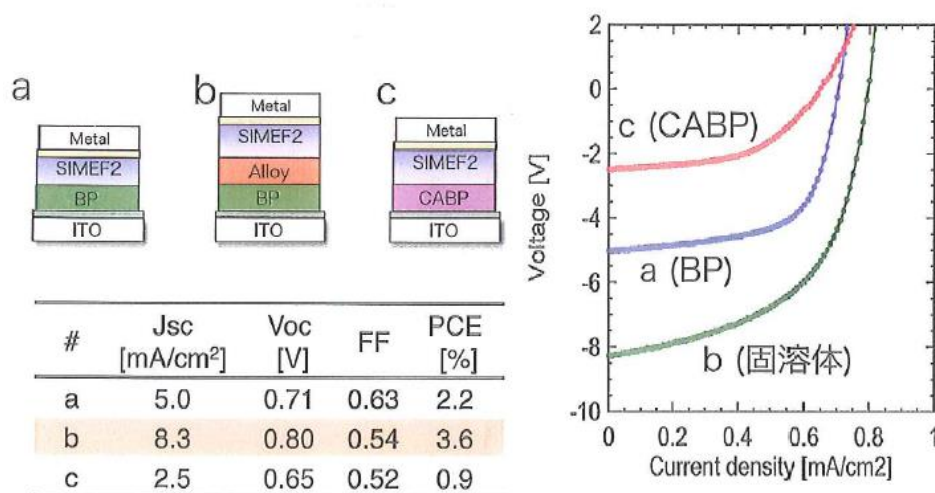


図 2-31 最適化したプラナーヘテロ接合型太陽電池

(vi) モジュール設計と塗布印刷プロセス製造技術の開発

スプレーによる均一塗布技術、パターン印刷技術、連続塗布技術等の開発を進め、有機薄膜太陽電池の特徴である 3D 曲面モジュールの開発を進め、初期段階では変換効率 1.3% 程度を得ている。具体的なアプリケーションに関する市場調査も開始した。

(vii) NEDO 助成金による生産プロセス技術開発

ロール・ツー・ロール技術塗布プロセスによる連続生産法およびスプレー塗布技術を検討した。またプラスチック基板によるシースルータイプの開発を進め、首都高代々木パーキングエリアや岡山県庁など各所における実証試験データを集積中である。垂直面の太陽光発電を実証し、またモジュール表面温度の光電変換効率への影響は小さいことを確認した。

② その他新規デバイス関連研究

実証的有機薄膜太陽電池の開発以外にも基礎的研究の進歩が見られた。

(i) 熱アニールによる安定なフラレンラジカルの生成と電子移動度の向上検討

フラレンダイマーの固体薄膜は加熱下で解離して安定なラジカルを生成し、冷却下でも再結合しない(図 2-32)。このような相転移によりフラレンラジカルはドーパントとして働き、電子移動度を向上させる(図 2-33, 2-34) ^[45] ことが判明した。

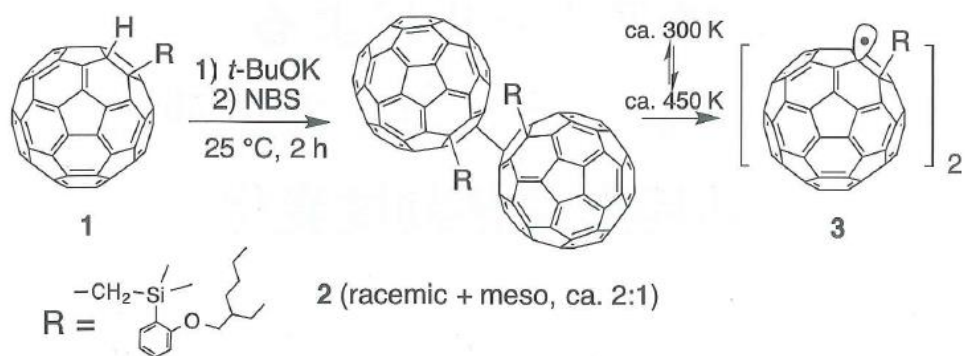


図 2-32 加熱によるフラーレンジマーの解離

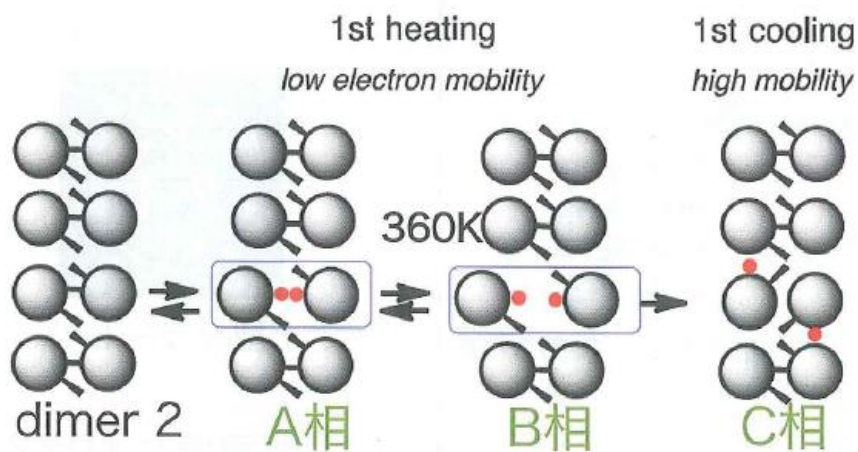


図 2-33 加熱／冷却によるダイマーフラーレン個体薄膜の相転移挙動
安定状態となったフラーレンラジカル (C 相)
→ドーパントとして働き、移動度を向上させる

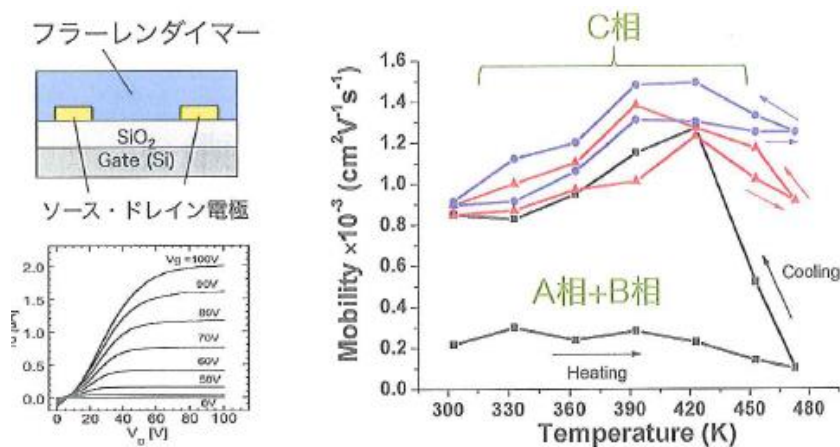


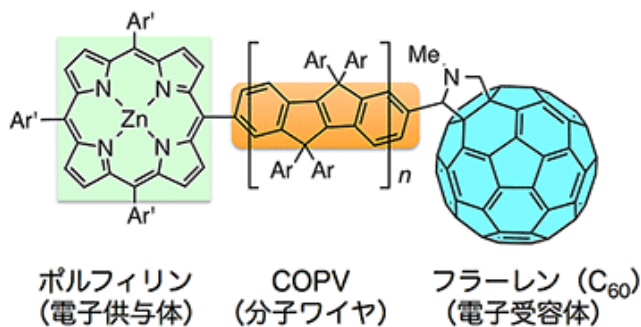
図 2-34 相転移による FET 電子移動度の向上

(ii) 有機分子ワイヤを通る電子移動速度の高速化の実現

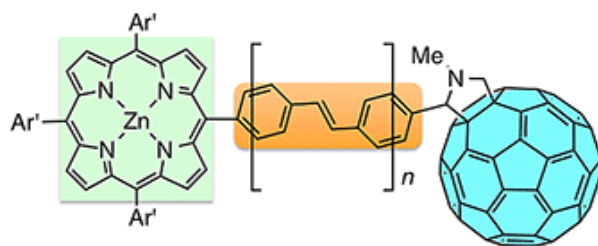
電子素子同士の配線のための分子ワイヤとして π 電子共役系有機分子が有望とされている。炭素架橋フェニレンビニレン(COPV)の両端末に電子供与体(D)と電子受容体(A)を連結し、光誘起電子移動速度を測定した。その結果既存のオリゴフェニレンビニレン(OPV)に比べて840倍程度も早くなっていることを発見した^[46]。

a. 分子構造

本研究で用いた
ハイブリッド分子
(ZnP-COPV-C₆₀)



比較対象分子
(ZnP-OPV-C₆₀)



b. 自由エネルギー(横軸) と電子移動速度(縦軸)の関係

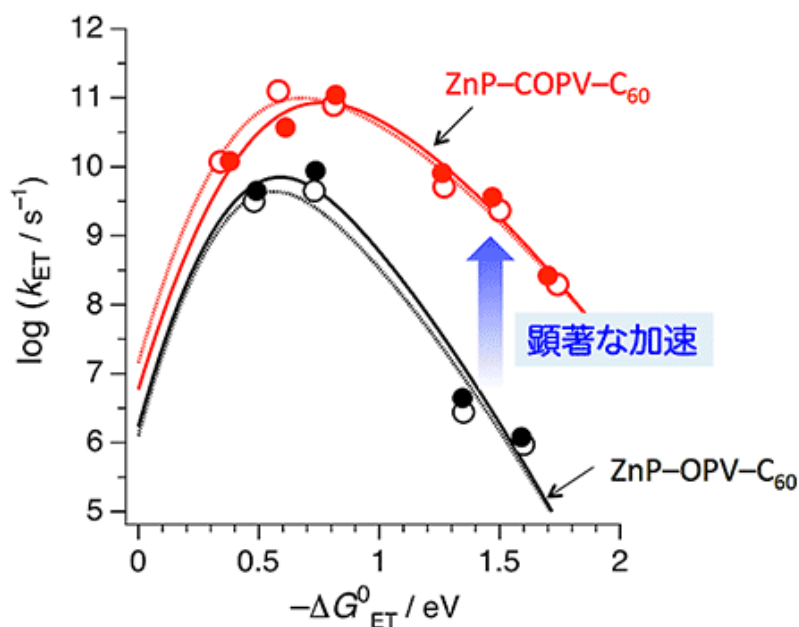


図 2-35 分子ワイヤとしての性能⁷⁾

⁷⁾ <http://www.jst.go.jp/pr/announce/20140825/> (有機分子ワイヤを通る電子移動速度の高速化を実現 東京大学・JST プレスリリース)

カーボンナノチューブ等の混合物では非弾性トンネリング効果による電子移動の高速化は観測されていたが、明確な単一構造を持つ有機分子ワイヤで常温駆動する例は初めてで、基礎科学的重要性とともに単分子エレクトロニクス素子などへの応用に貢献すると思われる(JST 戦略的創造研究推進事業個人型研究(さきがけ)「新物質科学と元素戦略」研究領域における研究課題「有機エレクトロニクスの革新に資するユビキタス有機材料の開発」(研究者：辻勇人)の一環として実施)。

(iii) 単結晶有機電界型トランジスタの構築

ナフト[2,1-b:6,5-b']ジフラン誘導体は、正孔移動度が $3.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の単結晶型有機電界型半導体である(図 2-36)。これは密な結晶のパックによる π 電子の大きな重なりによるものである^[47]。この報告では高い正孔移動度が注目され、本プロジェクト終了後から現在までに発表された論文の中で被引用件数が最多であった。

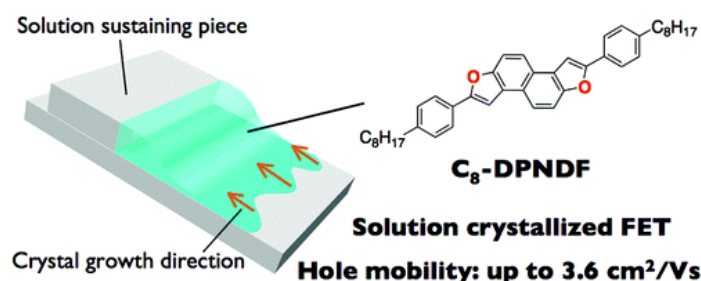


図 2-36 単結晶有機電解型トランジスタ

(3) ナノ構造解析グループ

本プロジェクトにおける高感度電子顕微鏡による単一有機分子の観察と、ここで開発された CNT に単分子を固定して観察する手法を用いて、アルキル鎖、アミド結合、 π 共役縮合環等の有機分子の基本骨格を直接可視化することや、さらにこれらの有機分子が構造変化する様子、フラーレンの化学的相互作用の単分子レベルでの観察まで可能としたことで、その先の研究成果に対する蛋白質化学、有機金属触媒化学等の分野からの期待は大きい。

①一つの金属原子(鉄原子)が化学反応を触媒する様子の動的挙動の可視化

鉄およびルテニウムの一原子が炭素-炭素結合組み換え反応を触媒的に加速することを実験的に実証した。すなわちフラーレンや有機フラーレンの炭素結合組み換え反応において、鉄触媒存在下で反応に必要なとされる電子エネルギーの総量として 100 分の 1 程度で反応が進むことを実証した。

さらにバッキーフェロセン分子を格納するのにぴったりの太さのカーボンナノチューブに隙間なく沢山詰め込んで原子の移動を抑制した状態で電子線照射すると、バッキーフェロセンは速やかに分解して C_{60} から C_{70} 様の分子へ成長した。この反応を透過型電子顕微鏡で観察し、鉄の一分子がフラーレン分子の廻りを動き回って結合組み換え反応を触媒する様子の動的挙動の可視化に成功した(図 2-37)^[48]。

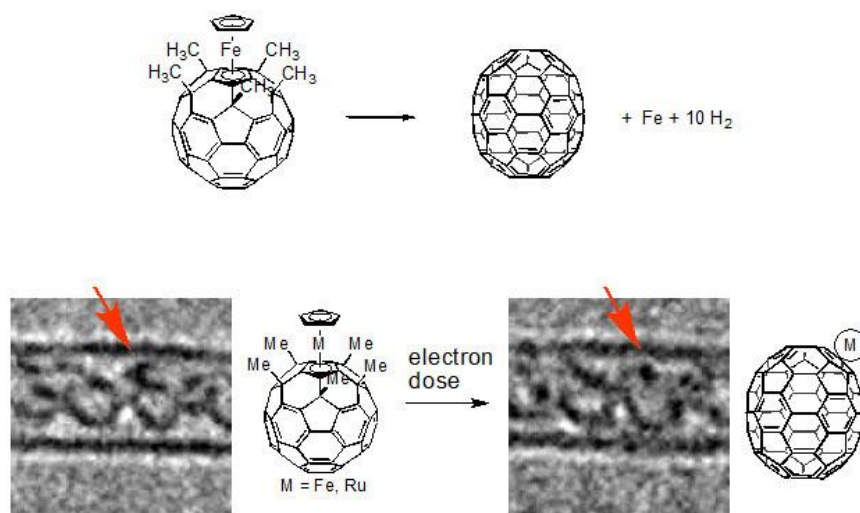


図 2-37 組み換え反応の電子顕微鏡写真⁸⁾
赤の矢印は金属原子を示す。

本成果は、今後の触媒反応、ナノ炭素化合物、燃料電池などの研究分野において、高効率、高選択的な物質合成への新しい道を開くと期待される。

②可視化による固体表面における有機分子の結晶化機構の解明

物質の表面で分子ひとつひとつが積み重なり大きな結晶へ成長していく機構を、単分子実時間電子顕微鏡イメージング (SMRT-TEM Imaging) を用いて初めて実験的に解明した。すなわち CNH の表面に Y 字型をした有機分子 1 分子 (タネ分子) を結合させ、この材料を Y 分子の過飽和溶液に加えて結晶の成長を観察した結果、固体の上に付けたタネ分子の上に数個の分子からなる集合体が沢山形成し、その中のごく一部だけが結晶へ成長するという確率的過程であることが実験的に証明された (図 2-38)。有機分子の結晶化は従来の説では、物質の表面の周期性が大きく影響すると考えられてきたが、今回の成果により、物質表面に付いた分子の形と性質が決定要因であることが分かった^[49]。タネ分子のデザインを工夫すれば同じ分子からでも違う性質をもった結晶を作り分けることが出来、物質の性質を様々に変えることが可能となる。

⁸⁾ <https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2011/26.html>

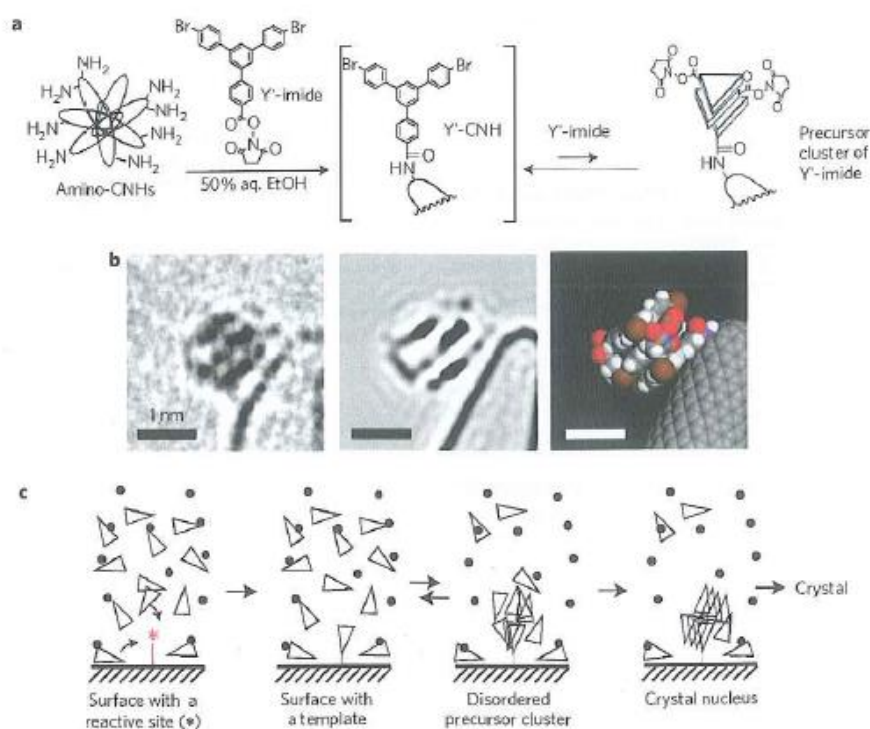


図 2-38 CNH に結合したタネ分子から結晶が成長する機構
赤丸はブロモフェニル基の臭素原子を示す

この研究は 2013 年度から東京大学 COI プログラムに引き継がれ、「結晶成長制御によるジェネリック医薬品の探索と開発」のテーマで研究推進されている(図 2-39)⁹⁾。

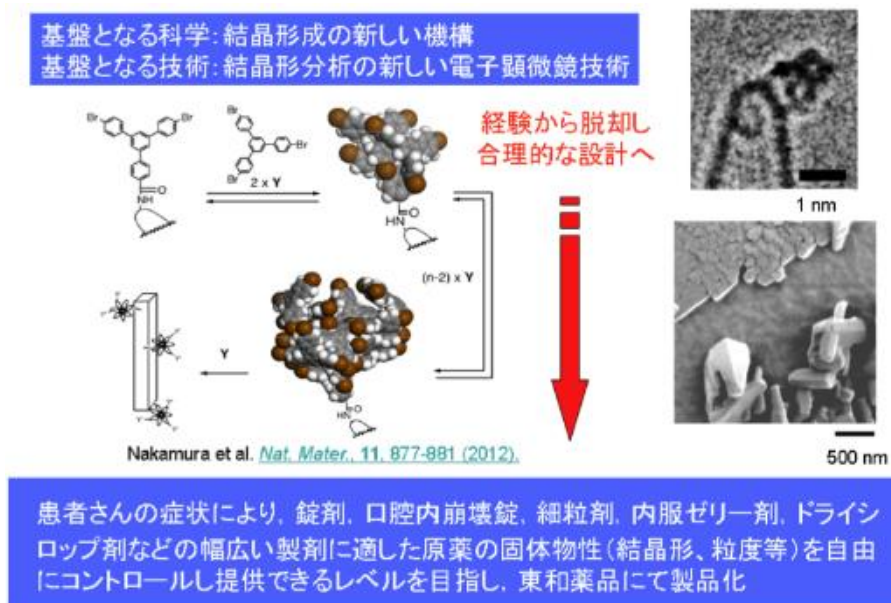


図 2-39 オリジナルな結晶多形制御技術の開発

⁹⁾ <https://www.towayakuhin.co.jp/coi.html>

③単分子実時間電子顕微鏡によるパーフルオロ炭素鎖のコンフォメーション解析

最近になって SMRT-TEM により個々の分子構造の時間変化を見ることが出来るようになった。ここではカーボンナノチューブに封じ込めたパーフルオロアルキルフラーレンの全て(82 個)の分子における C-C 結合について電子顕微鏡像から検討して、アンチ/ゴーシュ比を求めた。加速電圧 120V 下では $\text{CF}_2\text{-CF}_2$ (1) 各結合の 6% がゴーシュ型であったのに対して $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ (2) の場合は各結合の 20% がゴーシュ型であった。集計結果の図 2-22 から C-C 結合がゴーシュ型をとるのは 1~10% 以内であり全てがアンチである可能性はパーフルオロ鎖では 70%、アルキル鎖では 10% であると推定された(図 2-40~2-42) [50]。

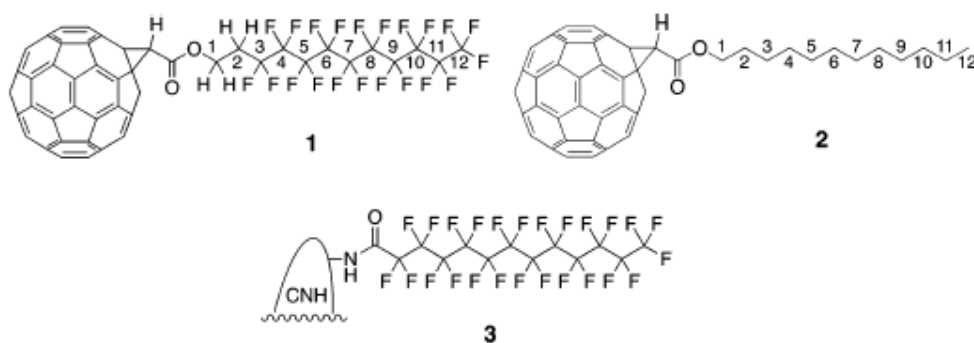


図 2-40 検討した化合物

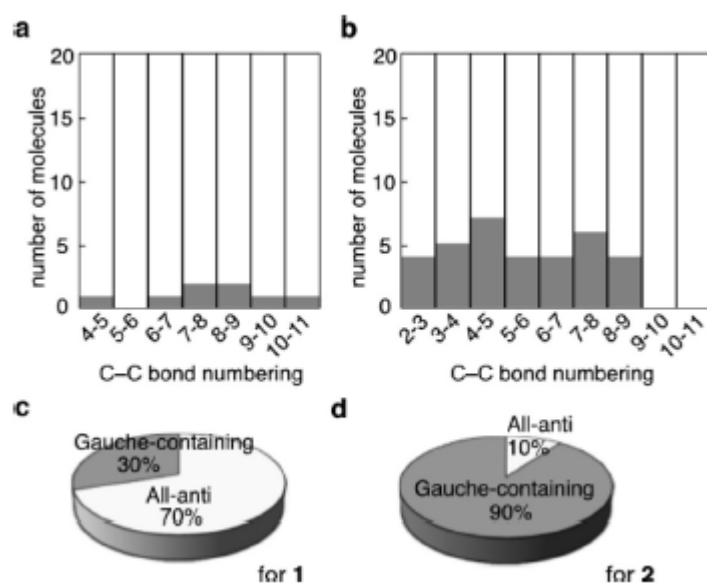


図 2-41 CNT 中の化合物 1, 2, のアンチ/ゴーシュ構造の可能性

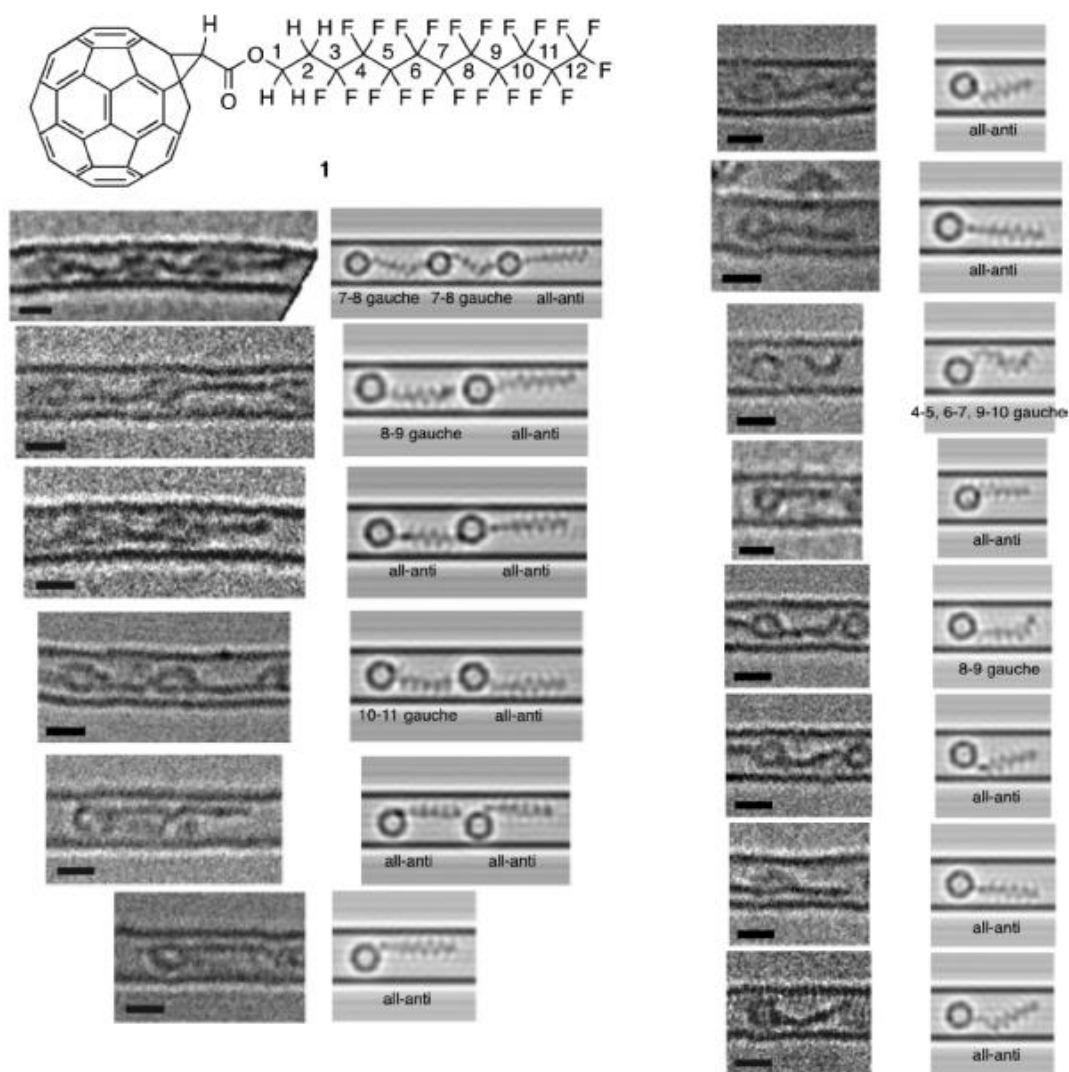


図 2-42 20 個の PF フラーレン(1)の TEM イメージ像とシミュレーションの例

本研究分野の進展には、高分解能、高感度、高速検出を達成するための高度な電子顕微鏡および周辺の機器の進歩が必須である。

2014 年 10 月 CREST「新機能創出を目指した分子技術の構築」領域(研究総括: 山本尚 中部大学教授)、課題名「新しい顕微鏡化学を基軸としたゆらぎ分子システムの分子技術」の代表研究者として応募し、採択された。分子の構造とその集合体としての化学的、物理的性質を追及する分子技術研究における重要な手段の一つとなる。有機化合物をエレクトロニクス分野等へ応用する際に、そのメカニズムを解明するための学術的貢献が期待される。

2.2 プロジェクト参加研究者の活動状況

本プロジェクトに参加した研究者の多くは、終了後は大学等の重要なポストに就いており、研究者の育成に関しても、多大な役割を果たしたことが窺える。

2.3 2 章のまとめ

機能素子グループ、デバイス創成グループ、ナノ構造解析グループの専門領域を跨る 3 グループによる研究体制で展開された本プロジェクトプロジェクトの、基礎研究から応用研究に至る組織作りを背景として、プロジェクト終了後の研究開発も、それぞれの研究活動を引き継いだ形でプロジェクト期間中を上回る顕著な成果をあげている。

機能素子グループはフラーレン誘導体の合成、大量製造等の展開の中からリチウムフラーレンを代表とする新しい金属内包フラーレン系化合物群の化学を立ち上げて、活発な学会活動を展開した。また光電子変換素子の新規な材料を供給し、さらに生体内に siRNA を導入するバイオ領域への展開など、専門領域の異なる研究者との共同研究により、活性炭素クラスターに内在する性質を引き出すと同時に、新たな性質を付与するというコンセプトによるフラーレン化学の新しい分野の開拓を進めた。

デバイス創成グループは三菱化学株式会社を開発研究の中心に置き、東大に光電変換化学講座（社会連携講座）を誕生させて、産学の連携によるフラーレン誘導体による有機薄膜太陽電池の実用化を促進した。S イノベおよび NEDO 資金も得て、切れ目のない実用化開発を進めて、有機薄膜太陽電池として世界最高の変換効率 11.7%を達成している。

ナノ構造解析グループは有機小分子の構造を電子顕微鏡で直接見るという野心的な目標をプロジェクト期間中に達成した。また有機単結晶の生成過程の解明という世界初の成果を報告し、この研究に関連して東大 COI プログラムとして東和薬品による寄付講座も開設されて、ジェネリック医薬品のオリジナルな結晶多形制御技術の開発が始まった。

第 3 章 プロジェクトの成果の波及と展望

3.1 科学技術への波及と展望

本プロジェクトは、炭素クラスターに内在する活性に着目し、様々な元素を有する高活性・高機能な炭素クラスター新物質を作り出し、それらの性質の多様性を活用して物質科学、ナノ科学や生命科学の学術や技術の基礎に貢献することを目的として展開された。また同時に単分子エレクトロニクス、ナノバイオテクノロジーなどの未来技術の萌芽を探索することを目的とした。十分に練られた研究計画の下にプロジェクトは運営され、期待値以上の成果を上げて終了したが、その後 5 年間を経て、それぞれの分野における研究も、以下に述べるように進展が見られた。

3.1.1 学術的な新発見や発明による科学技術の波及

大別して二つの大きな流れを提供した。一つは優れた有機合成の力を駆使してフラレーンに代表される高次 π 電子空間を持つ新規化合物を数多く誕生させ、それら化合物の新規な用途、特に光電子変換等のエレクトロニクスの世界に、新規な有機化合物材料を持ち込んで、有機薄膜太陽電池などの応用研究を推進したことである。さらに電子供与体や電子受容体の化合物(多くは低分子)の組み合わせに相互貫入型等のナノ階層構造をデザインするという手法により、高純度化が可能な低分子化合物を用い、塗布型の有機薄膜太陽電池を構築して変換効率向上の道を開いた。低分子化合物においても高分子体と同じく配向性や結晶性といった構造体としての性能を引き出す分子技術(そのためには電子顕微鏡や物理学的測定が必要)により、目的に叶った物性を持つ構造体が得られる。

本プロジェクト以降、フラレーン等の炭素クラスター関連化合物の誘導体合成は膨大な数に及び、かつて煤の中から見出だされたベンゼンがその後の有機化学の進歩により誘導体合成を通じて今日の巨大な化学製品群を生み出した歴史と同様に、フラレーンを中心とする新しい化学の世界が開け始めている。 π 電子空間の特性を生かして、応用研究は電子材料への展開が先行しているが、すでに DDS の材料として医薬・医療分野への応用も始まった。さらには植物の炭酸同化作用も光エネルギーの変換と言う意味で関連があり、今後生物化学分野への展開が期待される。

もう一つの大きな流れは、高機能性電子顕微鏡による単一有機化合物の観察である。かつて電子顕微鏡では個別の有機分子の観察は困難であると考えられ、化学反応は集団(マス)での分子の振る舞いとして捉えられ、平均値として見られてきた。今回、電子顕微鏡で有機分子の動きの観察を世界で初めて成功した成果は、集団から個の世界への意識改革と言う意味で世界観を変える画期的成果である(読売新聞時評 2007 年 4 月 19 日)。今後ナノチューブの内側や外側の空間を利用した「有機分子の動的構造解析」が化学反応や生体分子の相互作用を見る上で、新しい手段となる。

3.1.2 新たな研究領域や研究の潮流の形成

炭素クラスターの研究開発は、本プロジェクトに先行して他の研究者によりカーボンナノチューブ、グラフェンなどに多くの業績が出されているが、本プロジェクトに参加したグループは、特にフラレーンに注目し、優れた有機合成手法を駆使して新規誘導体合成法

を確立し、その結果として膨大なフラーレン誘導体の合成に成功して、この分野のけん引力になっている。2014 年には機能素子グループリーダーであった松尾豊東大特任教授の監修により「フラーレン誘導体・内包技術の最前線」が出版された。特筆すべきプロジェクト終了後の業績の一つにリチウムイオン内包フラーレン領域の研究がある。金属包接フラーレンの中でも特異的な性質を有するリチウムイオン内包フラーレン(および誘導体)は、フラーレンに比べて LUMO のエネルギー準位が低く、電子受容能が高いこと、および誘導体は溶解性が向上することから光電子材料として興味を持たれる。さらにリチウムイオン内包フラーレンの陽イオ的な性質と対陰イオンとの間に働く静電引力に注目した分子スイッチへの応用の可能性もあり。今後大いに注目される。

また本プロジェクトで活躍した研究者が参加して、2008 年度から文部科学省の新学術領域研究「高次 π 空間の創発と機能開発」が進められ、フラーレンを含むより活性化された曲がった有機 π 電子系による高次 π 空間の構築を目指した研究がおこなわれた。その成果は赤坂健ら監修「高次 π 空間の創発と機能開発」として 2013 年 3 月にシーエムシー出版より出版された。

3.1.3 科学技術への波及のまとめと展望

全く新規な研究領域の開拓でありながら、概念の提唱と言うよりは実証に重点を置いた研究成果であり、そのために関連技術を持つ産官学を総動員する研究組織構築を必要とし、これが基礎研究に留まらず広範な応用研究を誘発し、開発研究へ進展する原動力となっている。基本は有機化合物一分子であるが、その分子の並べ方等、物理的環境を工夫することで新しい性質を引き出す(誘導する)分子技術的発想が見られる。これを実現するためのデバイスへの応用と化合物の構造および物性に関わる測定、研究手段までを含めた広範な研究領域を、産官学の協力によって開拓する取り組みによって、本プロジェクトの成果はますます発展するものと思われる。

3.2 社会経済への波及と展望

本プロジェクトは、当初より研究成果の応用による社会経済への波及を意識した研究組織とし、デバイス創製グループリーダーは三菱化学株式会社出向者を起用した。またプロジェクト終了時には東大に光電変換化学講座(社会連携講座)を設け、機能素子グループ松尾豊リーダーを特任教授に任命して三菱化学株式会社との産学連携体制を敷いた。さらにプロジェクト終了直前の 2010 年 1 月には JST 戦略的イノベーション創出事業に「塗布型長寿命有機太陽電池の創出と実用化に向けた基盤技術開発」という中村総括らの提案課題が採択されたことで、実用化研究は加速された。

3.2.1 有機薄膜太陽電池への応用

S イノベ事業(JST)に採択され(プロジェクトマネージャー兼研究リーダー:中村栄一、開発リーダー:山岡弘明)さらに NEDO「有機系太陽電池実用化先導技術開発」助成金(2012～2014)を得て、実証試験用の塗布型有機太陽電池の製造技術をほぼ完成し(図 3-1)、シングルセルで世界最高変換効率 11.7%を達成した。本プロジェクトの成果と企業の総合化学グループの技術を結集した成果である。さらに高性能へのマイルストーン(図 3-2)を目標

として開発と上市を検討中である。



図 3-1 実証試験例



図 3-2 有機太陽電池高性能化へのマイルストーン

3.2.2 結晶成長制御によるジェネリック医薬品の探索と開発

最近報告された有機化合物の結晶化の過程を見る最先端の電子顕微鏡イメージング技術^[49]を活用し、幅広い薬剤に適した原薬の固体物性(結晶型)をコントロールする技術確立し、高齢者の嚥下障害に対する口腔内崩壊錠など飲みやすい医薬品を開発することを目

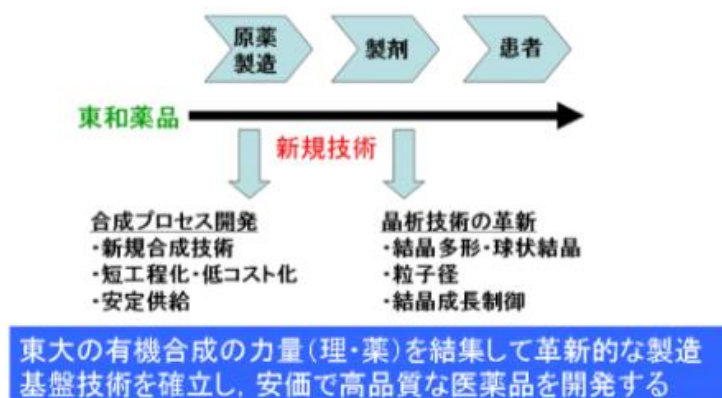


図 3-3 ジェネリック医薬品の探索と開発

標に、東和薬品と共に東大のセンターオブイノベーション(COI)プログラムに参加して、研究開発を開始した(図 3-3)。

3.2.3 社会への貢献

研究成果の実用化を通じて直接的に社会への貢献を果たすという見地からは、塗布型有機薄膜太陽電池の実用化が大きい。シリコン系の太陽電池と異なり、軽量、フレキシブル、シースルー、曲面施行などの特長を生かした用途開発は、今後新しい分野で人類の生活一般に影響を与えるものである(図 3-4)。植物工場(野菜生産)への適用検討も進んでいる。

また本プロジェクト中から大量製造法を念頭に置いて研究を進めたことも実用化を促進することに役立ってきた。

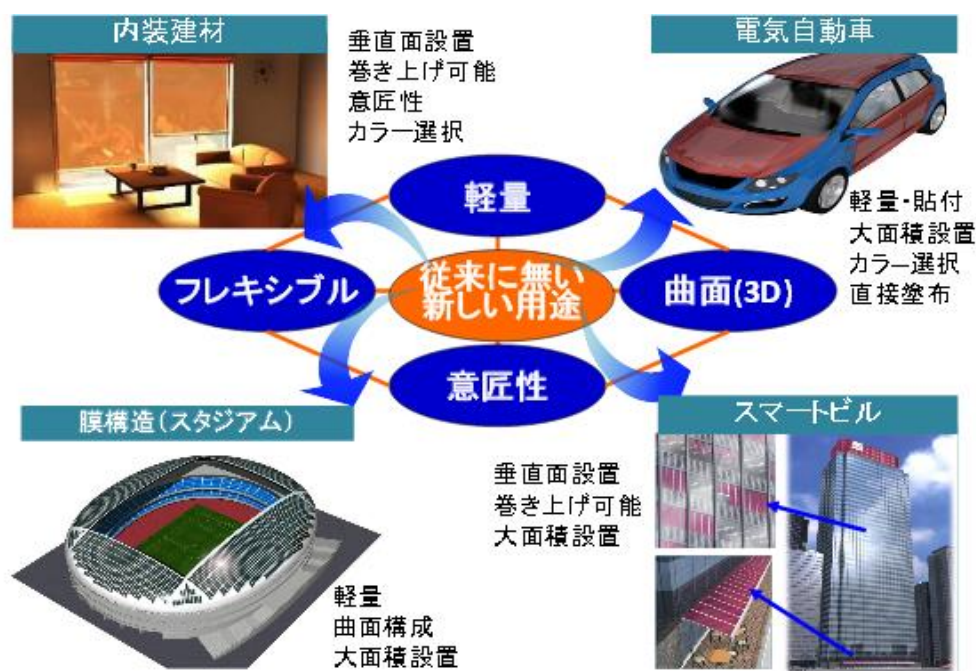


図 3-4 太陽電池の新しい用途¹⁰⁾

3.2.4 メディアを介した研究成果の発信

積極的にマスコミに情報提供したこともあって、テレビ、新聞、雑誌等のマスメディアを通じた普及活動は活発に行われた。本終了ビデオは第 51 回科学技術映像祭で研究開発部門優秀賞を受賞し、一般にも公開されている。最先端の科学技術の成果を一般国民に伝える活動は、化学の理解を深めるために大いに役立っている。

3.2.5 社会経済への波及のまとめと展望

ベンゼン環研究からの産業展開を新たにフラーレン化学で展開することを目指した本研究は、可溶性フラーレン誘導体を得たことから大きく発展し、ERATO 中村活性炭素クラスタープロジェクトとして展開された。本プロジェクトは不可能を可能にするための綿密

¹⁰⁾ http://www.nikkeipr.co.jp/pv/japan/seminar1_2.pdf

に検討された研究計画と、横断的研究分野の協力者を得て構築された広範なプロジェクト組織により、プロジェクト期間中には大きな成果を上げ、そしてプロジェクト終了後も予め設定された計画通り研究、開発、実用化への道を着々と歩んでいる。研究成果の応用が最も進んでいる有機薄膜太陽電池は、日本国のエネルギー政策上重要な位置を占めるものであり、シリコン系の太陽電池との使い分けにより、再生エネルギーの民生利用、産業利用を一層拡大させていくことが可能となる。

一方で研究の原点であるフラーレンを含む光電変換有機化合物の研究からは、新しい材料、発明からスタートする新規エレクトロニクス分野の立ち上げに、今後大きな役割を果たすことが期待される。

【引用文献】

- [1] Matsuo Y, Nakamura E, “Selective multiaddition of organocopper reagents to fullerenes.”, *Chem Rev*, 108, 3016–3028, 2008
- [2] Zhong YW, Matsuo Y, Nakamura E, “Convergent synthesis of a polyfunctionalized fullerene by regioselective five-fold addition of a functionalized organocopper reagent to C₆₀”, *Org Lett*, 8, 1463–1466, 2006
- [3] Nakae T, Matsuo Y, Nakamura E, “Synthesis of C₅-symmetric functionalized [60]fullerenes by copper-mediated 5-fold addition of Reformatsky reagents”, *Org Lett*, 10, 621–623, 2008
- [4] Matsuo Y, Tahara K, Morita K, Matsuo K, Nakamura E, “Regioselective eightfold and tenfold additions of a pyridine-modified organocopper reagent to [60]fullerene”, *Angew Chem Int Ed*, 46, 2844–2847, 2007
- [5] Matsuo Y, Tahara K, Fujita T, Nakamura E, “Di- and trinuclear [70]fullerene complexes: syntheses and metal-metal electronic interactions”, *Angew Chem Int Ed*, 48, 6239–6241, 2009
- [6] Iwashita A, Matsuo Y, Nakamura E, “AlCl₃(3)-mediated mono-, di-, and trihydroarylation of [60]fullerene”, *AngewChemIntEd*, 46, 3513–3516, 2007
- [7] Matsuo Y, Iwashita A, Nakamura E, “Group 6 metal complexes of the eta(5)-pentamethyl[60]fullerene”, *Organometallics*, 27, 3403–3409, 2008
- [8] Zhong Y-W, Matsuo Y, Nakamura E, “Chiral ruthenium-allenylidene complexes that bear a fullerene cyclopentadienyl ligand: Synthesis, characterization, and remote chirality transfer”, *Chemistry Asian J*, 2, 358–366, 2007
- [9] Matsuo Y, Maruyama M, Gayathri SS, Uchida T, Guldi DM, Kishida H, Nakamura A, Nakamura E, “pi-Conjugated multidonor/acceptor arrays of fullerene-cobaltadithiolene-tetrathiafulvalene: from synthesis and structure to electronic interactions”, *J Am Chem Soc*, 131, 12643–12649, 2009
- [10] Nakae T, Matsuo Y, Takagi M, Sato Y, Suenaga K, Nakamura E, “Iron and ruthenium nanoparticles in carbon prepared by thermolysis of buckymetalloenes.”, *Chem Asian J*, 4, 457–465, 2009
- [11] Matsuo Y, Tahara K, Morita K, Matsuo K, Nakamura E, “Regioselective eightfold and tenfold additions of a pyridine-modified organocopper reagent to [60]fullerene”, *Angew Chem Int Ed*, 46, 2844–2847, 2007
- [12] Matsuo Y, Sato Y, Hashiguchi M, Matsuo K, Nakamura E, “Synthesis, Electrochemical and Photophysical Properties, and Electroluminescent Performance of the Octa- and Deca(aryl)[60]fullerene Derivatives”, *Adv Funct Mater*, 19, 2224–2229, 2009
- [13] Matsuo Y, Muramatsu A, Kamikawa Y, Kato T, Nakamura E, “Synthesis and structural, electrochemical, and stacking properties of conical molecules possessing buckyferrocene on the apex”, *J Am Chem Soc*, 128, 9586–9587, 2006
- [14] Zhong YW, Matsuo Y, Nakamura E, “Lamellar assembly of conical molecules possessing a fullerene apex in crystals and liquid crystals”, *J Am Chem Soc*, 129, 3052–3053, 2007
- [15] Li CZ, Matsuo Y, Nakamura E, “Luminescent bow-tie-shaped decaaryl[60]fullerene mesogens.”, *J Am Chem Soc*, 131, 17058–17059, 2009
- [16] Isobe H, Homma T, Nakamura E, “Energetics of water permeation through fullerene membrane”, *Proc Natl Acad Sci U S A*, 104, 14895–14898, 2007
- [17] Matsuo Y, Kanaizuka K, Matsuo K, Zhong YW, Nakae T, Nakamura E, “Photocurrent-generating properties of organometallic fullerene molecules on an electrode”, *J Am Chem Soc*, 130, 5016–5017, 2008
- [18] Matsuo Y, Sato Y, Niinomi T, Soga I, Tanaka H, Nakamura E, “Columnar structure in bulk heterojunction in solution-processable three-layered p-i-n organic photovoltaic devices using tetrabenzoporphyrin precursor and silylmethyl[60]fullerene”, *J Am Chem Soc*, 131, 16048–16050, 2009
- [19] Matsuo Y, Tahara K, Nakamura E, “Synthesis and electrochemistry of double-decker buckyferrocenes”, *J Am Chem Soc*, 128, 7154–7155, 2006
- [20] Marczak R, Wielopolski M, Gayathri SS, Guldi DM, Matsuo Y, Matsuo K, Tahara K, Nakamura E, “Uniquely shaped double-decker buckyferrocenes—distinct electron donor-acceptor interactions”, *J Am Chem Soc*, 130, 16207–16215, 2008

- [21] Matsuo Y, Tahara K, Fujita T, Nakamura E, "Di- and trinuclear [70]fullerene complexes: syntheses and metal-metal electronic interactions", *AngewChemIntEd*, 48, 6239-6241, 2009
- [22] Isobe H, Nakanishi W, Tomita N, Jinno S, Okayama H, Nakamura E, "Gene delivery by aminofullerenes: structural requirements for efficient transfection", *Chemistry Asian J*, 1, 167-175, 2006
- [23] Maeda-Mamiya R, Noiri E, Isobe H, Nakanishi W, Okamoto K, Doi K, Sugaya T, Izumi T, Homma T, Nakamura E, "In vivo gene delivery by cationic tetraamino fullerene", *Proc Natl Acad Sci U S A*, 107, 5339-5344, 2010
- [24] Sato Y, Niinomi T, Abe Y, Matsuo Y, Nakamura E, "Organic photovoltaic cell based on benzoporphyrin with p-i-n junction", *Proc SPIE*, 7052-17, 2008
- [25] Tsuji H, Mitsui C, Sato Y, Nakamura E, "Bis(carbazolyl)benzodifuran: A High-Mobility Ambipolar Material for Homo Junction Organic Light-Emitting Diode Devices", *Adv Mater*, 21, 3776, 2009
- [26] Liu Z, Koshino M, Suenaga K, Mrzel A, Kataura H, Iijima S, "Transmission electron microscopy imaging of individual functional groups of fullerene derivatives", *Phys Rev Lett*, 96, 088304, 2006
- [27] Koshino M, Tanaka T, Solin N, Suenaga K, Isobe H, Nakamura E, "Imaging of single organic molecules in motion", *Science*, 316, 853, 2007
- [28] Solin N, Koshino M, Tanaka T, Takenaga S, Kataura H, Isobe H, Nakamura E, "Imaging of aromatic amide molecules in motion", *ChemLett*, 36, 1208-1209, 2007
- [29] Nakamura E, Koshino M, Tanaka T, Niimi Y, Harano K, Nakamura Y, Isobe H, "Imaging of conformational changes of biotinylated triamide molecules covalently bonded to a carbon nanotube surface", *J Am Chem Soc*, 130, 7808-7809, 2008
- [30] Koshino M, Solin N, Tanaka T, Isobe H, Nakamura E, "Imaging the passage of a single hydrocarbon chain through a nanopore", *Nat Nanotechnol*, 3, 595-597, 2008
- [31] Koshino M, Niimi Y, Nakamura E, Kataura H, Okazaki T, Suenaga K, Iijima S, "Analysis of the reactivity and selectivity of fullerene dimerization reactions at the atomic level", *Nat Chem*, 2, 117-124, 2010
- [32] Matsuo Y, Okada H, Maruyama M, Sato H, Tobita H, Ono Y, Omote K, Kawachi K, Kasama Y, "Covalently chemical modification of lithium ion-encapsulated fullerene: synthesis and characterization of [Li+@PCBM]PF6(-)", *Org Lett*, 14, 3784-3787, 2012
- [33] Kawakami H, Okada H, Matsuo Y, "Efficient Diels-Alder addition of cyclopentadiene to lithium ion encapsulated [60]fullerene", *Org Lett*, 15, 4466-4469, 2013
- [34] Ueno H, Kawakami H, Nakagawa K, Okada H, Ikuma N, Aoyagi S, Kokubo K, Matsuo Y, Oshima T, "Kinetic study of the Diels-Alder reaction of Li+@C60 with cyclohexadiene: greatly increased reaction rate by encapsulated Li+", *J Am Chem Soc*, 136, 11162-11167, 2014
- [35] Hashiguchi M, Obata N, Maruyama M, Yeo KS, Ueno T, Ikebe T, Takahashi I, Matsuo Y, "FeCl3-mediated synthesis of fullerenyl esters as low-LUMO acceptors for organic photovoltaic devices", *Org Lett*, 14, 3276-3277, 2012
- [36] Zhu X, Tsuji H, Navarrete JT, Casado J, Nakamura E, "Carbon-bridged oligo(phenylenevinylene)s: stable π -systems with high responsiveness to doping and excitation", *J Am Chem Soc*, 134, 19254-19259, 2012
- [37] Zhu X, Tsuji H, Nakabayashi K, Ohkoshi S, Nakamura E, "Air- and heat-stable planar tri-p-quinodimethane with distinct biradical characteristics", *J Am Chem Soc*, 133, 16342-16345, 2011
- [38] Tsuji H, Shoyama K, Nakamura E, "Anthradifuran, a Furan Analogue of Pentacene, and Its Isomers, Exhibiting Solid-state Photoluminescence", *Chem Lett*, 41, 957-959, 2012
- [39] Homma T, Harano K, Isobe H, Nakamura E, "Preparation and properties of vesicles made of nonpolar/polar/nonpolar fullerene amphiphiles", *J Am Chem Soc*, 133, 6364-6370, 2011
- [40] Matsuo Y, Ichiki T, Nakamura E, "Molecular photoelectric switch using a mixed SAM of organic [60]fullerene and [70]fullerene doped with a single iron atom", *J Am Chem Soc*, 133, 9932-9937, 2011
- [41] Lacher S, Matsuo Y, Nakamura E, "Molecular and supramolecular control of the work function of an inorganic electrode with self-assembled monolayer of umbrella-shaped fullerene derivatives", *J Am Chem Soc*, 133, 16997-17004, 2011

- [42] Minami K, Okamoto K, Doi K, Harano K, Noiri E, Nakamura E, “siRNA delivery targeting to the lung via agglutination-induced accumulation and clearance of cationic tetraamino fullerene.” , *Sci Rep*, 4, 4916, 2014
- [43] Tsuji H, Yokoi Y, Furukawa S, Nakamura E, “Hexaaryl-benzodipyrroles: Properties and Application as Amorphous Carrier-Transporting Materials” , *Heterocycles* , Published online: 1st May, 2014, DOI: 10.3987/COM-14-S(K)16
- [44] Ay E, Furukawa S, Nakamura E, “Near-infrared absorbing heterocyclic quinoid donors for organic solar cell devices” , *Org Chem Front*, 1, 988-991, 2014
- [45] Abe Y, Tanaka H, Guo Y, Matsuo Y, Nakamura E, “Mobility of long-lived fullerene radical in solid state and nonlinear temperature dependence” , *J Am Chem Soc*, 136, 3366-3369, 2014
- [46] Sukegawa J, Schubert C, Zhu X, Tsuji H, Guldi DM, Nakamura E, “Electron transfer through rigid organic molecular wires enhanced by electronic and electron-vibration coupling” , *Nat Chem*, 6, 899-905, 2014
- [47] Mitsui C, Soeda J, Miwa K, Tsuji H, Takeya J, Nakamura E, “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
- [48] Nakamura E, Koshino M, Saito T, Niimi Y, Suenaga K, Matsuo Y, “ Electron microscopic imaging of a single Group 8 metal atom catalyzing C-C bond reorganization of fullerenes” , *J Am Chem Soc*, , 133, 14151-14153, 2011
- [49] Harano K, Homma T, Niimi Y, Koshino M, Suenaga K, Leibler L, Nakamura E, “ Heterogeneous nucleation of organic crystals mediated by single-molecule templates” , *Nat Mater*, 11, 877-881, 2012
- [50] Harano K, Takenaga S, Okada S, Niimi Y, Yoshikai N, Isobe H, Suenaga K, Kataura H, Koshino M, Nakamura E, “Conformational analysis of single perfluoroalkyl chains by single-molecule real-time transmission electron microscopic imaging” , *J Am Chem Soc*, 136, 466-473, 2014