戦略的創造研究推進事業
－CRESTプログラム－

研究領域「分子複合系の構築と機能」

研究領域事後評価用資料

平成18年3月14日

1. 戦略目標

「分子レベルの新機能発現を通じた技術革新」

我が国が、長引く景気の停滞や国内産業の空洞化を克服し、活力ある社会を維持・発展させていくためには、既存の概念にとらわれず、新たな分野・領域を開拓し、独創的・革新的な技術の創生を通じて、新技術・新産業を創出していかねばならない。また、新しい革新技術の波が分子レベルでの新機能発現により誕生していることを考慮し、重点的にこの分野を推進し、社会の活性化を図っていくことが重要である。

このため、分子レベルでの機能発現の視点から、世界レベルの大きな成果が期待できる新機能デバイス等の開発、新たな物性や機能を有する新材料の開発、ゲノムの構造・機能の解明や遺伝子機能の特定・制御技術の開発を目指す研究等を進めることが不可欠である。

したがって、戦略目標を、知的資産を拡大するとともに、新技術・新産業の創出を目指す「分子レベルの新機能発現を通じた技術革新」とする。

2. 研究領域

「分子複合系の構築と機能」（平成 10 年度発足）

領域の概要

有機分子や無機分子等から成る分子複合系の構築ならびにそれに基づく新しい物性や機能の発現を目指す研究を対象とするものです。

具体的には、有機分子や無機分子等が分子内あるいは分子間でさまざまな相互作用を行い、新規の物性を発現することに着目し、これら分子の設計、分子複合系の構築、静的および動的な相互作用の解明、さらにはこれらの知見に基づく新しい機能材料の創出に関する研究が含まれます。

3. 研究総括

氏名 櫻井 英樹

(東北大学 名誉教授)

4. 採択課題・研究費

(百万円)

採択年度	研究代表者	終了時の所属・役職	研究課題	研究費
平成 10年度	小夫家芳明	奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 教授	生体のエネルギー変換・信号伝達機能の全構築	458
	高橋 保	北海道大学触媒化学研究センター 教授	次世代物質変換プロセスの開拓	587
	橘 和夫	東京大学大学院理学系研究科 教授	複合体形成に基づく膜タンパク質の機能制御	521
	堂免一成	東京工業大学資源化学研究所 教授	エネルギー変換機能を有する無機超分子系の構築	682
	藤木道也	奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 教授	らせん協調ハイパー高分子の創製と構造・物性・機能の相関	650
平成 11年度	桑嶋 功	北里大学生命科学研究所 教授	高次構造天然物の全合成：制癌活性物質の探索と創製	445
	鈴木啓介	東京工業大学大学院理工学研究科 教授	ハイブリッド型生理活性分子の高効率構築法の開発	285
	田中順三	物質・材料研究機構生体材料研究センターセンター長	無機ナノ結晶・高分子系の自己組織化と生体組織誘導材料の創出	587
	福住俊一	大阪大学大学院工学研究科 教授	有機・無機複合光電子移動触媒系の開発	418
	吉川研一	京都大学大学院理学研究科 教授	自己生成する高分子ナノ秩序体：高次構造制御と機能発現	534
平成 12年度	香月 昴	九州大学大学院理学研究院 教授	次世代合成のための多機能集約型触媒の構築	314
	清水敏美	産業技術総合研究所界面ナノアーキテクトニクス研究センター センター長	一次元孤立微小空間構造の組織化と機能発現	515
	田中晃二	自然科学研究機構分子科学研究所 教授	化学エネルギー変換素子の構築	507
	戸部義人	大阪大学大学院基礎工学研究科 教授	混合混成型巨大炭素パイ電子系の創出	309
	中西八郎	東北大学多元物質科学研究所 教授	有機ナノ結晶の作製・物性評価と多元ナノ構造への展開	525
			総研究費	7337

5. 研究総括のねらい

現代社会が化学と化学物質によって支えられているということは厳然たる事実である。空中窒素固定によって人類は飢えから解放され、高分子化学によって多彩な衣料を獲得し、ペニシリンのような分子の発見によって多くの伝染性疾患から解放され、人類の生活は一変した。有機合成化学や石油化学の驚異的な進歩などによって20世紀はまさに「化学の世紀」となったのである。ところで、これまでの化学は、分子や原子の化学結合の生成と消滅を主とするものであった。21世紀社会の要請は、より高機能で地球環境に負荷をかけることのない新しい化学の創造である。すなわち、高機能が期待される新規化学物質の創出と、それらを基礎とした複合系の構築である。そのため、有機、無機、高分子あるいは有機金属分子が行う様々な相互作用に着目し、分子レベルでの機能発現・解析を行うことである。その結果としての新技術の創出や新産業への導入といった、新しい手法による研究を推進することが要請される。

1998年の本領域発足当時は、未だこれらの分野はあまり注目されず、研究に必要な最新の解析装置等も充分整っていない状況であった。本領域の発足により、関連する意欲的な研究者の集結と組織化および最新研究設備・装置の充実をはかることによって、本分野の推進支援を行い、また、得られた研究成果を積極的に内外に特許出願することによって、新技術・新産業の創出に貢献することを目指した。

6. 選考方針

提案研究課題が、本領域の趣旨を充分理解し合致していること。また、ある程度の実績を有し、CRESTの趣旨に従った、研究構想および研究体制で、戦略的目的志向型の基礎研究を実施する能力があることを主眼として選考した。書類選考および面接選考により応募研究者の提案内容を充分吟味し、各分野のアドバイザーの意見を尊重し、公正で偏りのない選考を心がけた。特に特定の大学に偏在しないこと、国立研究機関や民間企業研究所等にも広く門戸を開放することを目指した。

7. 領域アドバイザーについて

本領域に関連する研究者は、大学学部では、理・工・薬などに、また国公立研究所や民間企業研究所にと広く分布している。研究領域も、有機、無機、高分子あるいは有機金属化学と多岐にわたっている。これらをできるだけ完全にカバーするために次表に記した優れた実績と高い見識を持っておられると判断される方々に領域のアドバイザーを依頼した。

なお、古賀憲司氏はアドバイザーを依頼したときには奈良先端科学技術大学教授であっ

たが、本研究期間中の平成16年7月25日に亡くなられた。奈良から東京にお帰りになって、これからもご活躍頂けるものと信じていただけて誠に痛恨の極みである。ここに謹んでご冥福を祈る。すでに3年間の研究代表者の選考は終わっていたので特に後任を依頼することはなかった。ただ、シンポジウム等に当たり、筑波大学名誉教授（元副学長）徳丸克己氏に外部評価者をお願いした。

領域アドバイザー	所属	役職	任期
今木 直	元三菱化学㈱	リサーチフェロー	平成10年7月～平成18年3月
岩村 秀	日本大学	客員教授	平成10年7月～平成18年3月
木村 茂行	元無機材質研究所	所長	平成10年7月～平成18年3月
国武 豊喜	北九州市立大学	副学長	平成10年7月～平成18年3月
古賀 憲司	東京大学	名誉教授	平成10年7月～平成16年7月
長谷川正木	東京大学	名誉教授	平成10年7月～平成18年3月
村井 眞二	大阪大学	名誉教授	平成10年7月～平成18年3月

8. 研究領域の運営について

- ① 基礎研究の推進支援にあたって、研究代表者の個性を十分尊重し、自由で意欲的な取り組みができるよう配慮することを基本方針とした。ただし、研究成果として物足りず、このままでは期待された成果の獲得に不安のある研究課題に対しては、研究体制の強化、すなわち研究スタッフの編成・補強や共同研究によるプロジェクト的とり進め等を提言、支援することにより、よりインパクトのある成果へと導いた。
- ② 基礎研究分野の研究者においても、研究成果の社会還元への意識向上を図り、特許出願を積極的に実施できるように推進支援した。特にナノテク分野における研究開発においては、基礎研究～実用化へのスピードアップが要求されるため、基礎研究と並行して、企業の共同研究参加による実用化への可能性や問題点への分担取り組みを積極的に推進支援した。
- ③ 領域研究事務所は、研究現場や研究者と一体となって、「真」の研究推進支援に繋がる親身な研究サポート業務の遂行を心がけた。
- ④ 領域アドバイザーや外部評価者の方々には中間評価、事後評価はもちろん領域シンポジウムや各研究グループのシンポジウムにも積極的に出席して頂き、有益な助言を頂いた。また、機会あるごとに研究の現場を訪問し、問題点の掘り出しと解決にご助言を頂いた。

⑤問題解決に当たっては、各研究代表者や技術参事の意見を十分に徴した後、研究総括の責任において決定し、遅滞なくできるだけ速やかに実施するよう心がけた。

9. 研究を実施した結果と所見

1) 研究領域全体としての特筆すべき研究成果

研究予算を最大限に研究成果に生かすため、初期の研究計画に対し、追加された研究予算については、更なるプロジェクト強化策の提案募集・検討し、これに追加予算を投資することによって、無駄遣いの防止をはかり、よりインパクトのある研究成果へと導くことができた。異分野の研究グループとの新たな共同研究、企業や海外の研究室との共同研究や最新鋭の設備の増強等がそれである。

2) 研究成果の科学技術・国民生活・社会経済等に対する効果への展望

当研究領域は新しい「化学」として、科学技術基本計画に基づく重点4分野に対して、貢献することができる数々の基本的な研究成果が得られており、またその研究成果は、300件を超える特許出願として、将来の産業の創出への足がかりを築くことができた。既にその一部は、企業による実用化検討段階に進展しているものもある。

3) 今後の期待や展望、懸案事項

本研究領域に所属した15チームの研究業績は素晴らしいものがある。現在、米国と肩を並べ世界一ともいわれる我が国の化学研究の実情を示す良いサンプルとすることができる。これだけ研究費を潤沢にし、研究に専念できる環境を与えればできるということでもあるが、また、10-4)で述べるが、CRESTという方式が大いにプラスに作用したと考えられる。

日本版バイドール法の適用により、各研究機関における特許出願が実施されるようになったが、基礎研究成果の特許出願・活用において、全体として、種々の不具合があり、早急に国としての総合的な戦略策定が必要であると考えます。

10. 総合所見

1) 現時点での研究領域としての成果

本研究領域は多様な目的と方法論を具有しているため、領域として先鋭に方向付けられた成果を示しにくい、いくつかの顕著な成果を示す。

高橋保氏の研究では前周期遷移金属、特にジルコニウムを用いた炭素-炭素結合活性化による選択的な骨格変換反応を展開し、さらに新しい基本的な素反応の開拓とその基

質の機能制御、および桑嶋功氏の高次構造天然物の全合成：制癌活性物質の探索と創製の2研究が、はっきりとした目的のもと、現在得られる方法論を駆使して一定の成果を挙げている。

田中順三氏の無機ナノ結晶・高分子系の自己組織化と生体組織誘導材料の創出、戸部義人氏の混合混成型巨大炭素パイ電子系の創出、清水敏美氏の一次元孤立微小空間構造の組織化と機能発現、或いは中西八郎氏の有機ナノ結晶の作製・物性評価と多元ナノ構造への展開などの研究はそれぞれの伝統をふまえながら大きく発展していった。

2) 本研究領域が存在したことによるメリット、基礎研究に対する功績、問題点

①本研究領域発足当初は、分子レベルでの相互作用に着目し解析するといった、新しい手法による化学の研究は、未だ目立たない存在であったが、領域発足により、本分野の研究者の集結と研究環境・設備の充実を強力に押し進めることができ、本分野の研究の活性化に寄与することができた。本分野はますます注目され、その重要性は高まるばかりである。

②本研究領域に参加した若手研究者にとっては、最新の研究環境での研究と多くの発表機会を与えられ、極めて貴重な経験を修得、将来、これらの研究者の活力により、本分野が大きく発展することが期待できる。

3) 研究領域単位で研究を遂行することの意義

研究領域単位で研究を遂行することの意義はきわめて大きかったと考える。すなわち、

①中間評価や事後評価により、研究内容・成果をしっかりと把握し評価できる体制であるため、研究代表者等は、外見的な論文発表数や特許出願数などに囚われることなく、また、基礎研究で陥りがちな自己中心的でなく、見識の高い多くの専門家から、広い視野で示唆に富む指摘・指導が与えられ、研究の位置づけや方向づけなどを確認しながら研究を健全に進めることができた。

②各研究課題間での相互作用による研究への貢献度は顕著とは言えないが、領域シンポジウム等を通じて、各研究課題におけるCREST的プロジェクト研究の手法や取り組み方に関しての情報交換により、相互に刺激を受けよりインパクトのある研究成果に繋がったと考えられる。なお、CRESTは各研究課題自体がそれぞれ比較的大きな研究グループの集合体であったため、相互に特質を生かして研究を共同で進めることができています。

③一つの領域事務所により、効率良く研究管理推進ができたこと、また、研究分野に合った、研究現場の特質や状況に対応した柔軟できめ細かい日常の研究サポート業務の遂行が可能であり、研究者に対する事務的労力の負担を大幅に削減することができた。

4) 感想、その他

最終領域シンポジウムの席上、研究代表者からの自発提案により、この研究領域のOB会を発足させ、毎年一回、研究代表者等が集まり研究交流を図ることが決定され、来年の開催場所および幹事も決定された。これは、本研究領域が求心力をもち、一体となって研究活動を行ってきたことの証であり、新しい研究推進支援システムとして極めて有効に機能してきたと言える。研究者がそれぞれ所属する研究機関ではなく、CRESTといういわば仮想研究所 (virtual institute) に属して一定期間研究を行ったという経験は将来大きなものになるであろう。研究事務局が大きな役割を果たした。ここでは技術参事の能力と人望が重要な因子である。

本研究期間中、北海道大学では研究用のプレハブ建造物の設置が、東京工業大学では全室フード化した実験室の設置などが認められた。これは従来の研究費では実現困難で、CREST の機動性の豊かなことを示すものである。今後このような組織がなくなれば、CREST も他の科研費と大差なくなるのではないかと危惧される。CREST のプロジェクト的研究を成功させるためには、研究代表者の選定に当たっては、実績だけでなく、リーダーシップ力およびマネジメント力についても考慮することも必要であると感じられた。

また、優秀で意欲的な研究者ほど、所属研究機関の雑用に追われ、研究へのエネルギーが大幅に損なわれているのが現状であり、研究に専念することができる研究推進支援システムの必要性を痛感させられた。

領域評価用資料 添付資料 (CRESTタイプ)

研究領域「分子複合系の構築と機能」

1. 応募件数・採択件数

採択年度	応募件数	面接件数	採択件数
平成10年度	104	13	5
平成11年度	89	13	5
平成12年度	84	12	5
採択数 計			15

2. 主要業績

(1) 論文・特許件数

論文件数(海外のみ)

研究代表者	年								合 計
	H10	H11	H12	H13	H14	H15	H16	H17*	
小夫家芳明	0	6	12	11	11	18			58
高橋 保	3	19	19	17	11	4			73
橘 和夫	1	9	10	10	12	12			54
堂免 一成	7	9	13	20	35	23			107
藤木 道也	1	12	16	23	20	45			117
桑嶋 功	2	6	5	4	2	15			34
鈴木 啓介		2	11	16	25	13	12		79
田中 順三		0	11	12	3	22	15		63
福住 俊一		13	38	36	34	54	49		224
吉川 研一		8	24	18	30	32	35		147
香月 勲			6	22	24	22	16	16	106
清水 敏美			3	16	28	12	17	16	92
田中 晃二			13	12	7	10	13	9	64
戸部 義人			1	10	14	17	18	6	66
中西 八郎			8	9	8	7	7	2	41
領域合計	14	84	190	236	264	306	182	49	1276

*H17.9.末まで

特許出願件数(カッコ内:海外)

*研究機関出願分も含む

研究代表者	年								合 計
	H10	H11	H12	H13	H14	H15	H16	H17	
小夫家芳明	0	1	2(2)	1	5(1)	3(2)			12(5)
高橋 保	5	19(1)	20(2)	17	10(1)	6			77(4)
橘 和夫	0	2	4(1)	0	1	3	1		11(1)
堂免 一成	0	4	5(2)	5(3)	12(4)	3(2)			29(11)
藤木 道也	0	6(1)	5	4	16(4)	25(1)	1(1)	1	57(7)
桑嶋 功		0	1	0	0	2	1(1)		4(1)
鈴木 啓介		0	0	3	2(2)	8	1(3)		14(5)
田中 順三		1	3	8(1)	5(10)	2(2)	4(1)	1	23(14)
福住 俊一		0	4	4	0(1)	10	0(3)		18(4)
吉川 研一		0	1	1	0	5	0		7
香月 昴			1	3(1)	9(1)	2(4)	3(2)	2(1)	19(8)
清水 敏美			1	9(4)	7(2)	3(4)	2(1)	(1)	21(11)
田中 晃二			0	1	0	2	1	2	5
戸部 義人			1	0(1)	2	2(1)	0(1)		5(3)
中西 八郎			0	4(2)	6	4(4)	3	3	17(6)
領域合計	5	33(2)	48(7)	60(12)	75(26)	80(20)	17(13)	9(2)	327(82)

(2) 主要論文

1. 小夫家チーム;

著者名: K. Ogawa and Y. Kobuke

論文表題: Giant Supramolecular Porphyrin Array by Self-Coordination

掲載雑誌: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 4070-4073 (2000)

論文概要: イミダゾリルポルフィリン二分子をメソ位で結合したビスイミダゾリルポルフィリン亜鉛二量体は、非常に大きい錯形成定数 ($K = 10^{11} \text{ M}^{-1}$) のために、クロロホルム中で自己組織化し、1次元に伸長した巨大高分子を形成した。この高分子錯体は励起エネルギーの散逸が無く、光捕集アンテナ機能を持つことが後に実証されている。

著者名: R. Takahashi and Y. Kobuke

論文表題: Hexameric Macroring of Gable-Porphyrins as a Light-Harvesting Antenna Mimic

掲載雑誌: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2372-2373 (2003)

論文概要: 二つのイミダゾリルポルフィリンをメタフェニレンにより架橋した亜鉛ポルフィリン二量体の自己再組織化により、光合成細菌が持つリング状光捕集系 LH2 の構造・機能を正確に模したポルフィリン大環状組織体を選択的に合成することに成功した。その後環内部にゲスト配位子を固定する LH1 モデルの構築も報告している。

著者名: K. Ogawa, A. Ohashi, Y. Kobuke, K. Kamada, and K. Ohta

論文表題: Strong Two-Photon Absorption of Self-Assembled Butadiyne-Linked Bisporphyrin

掲載雑誌: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 13356-13357 (2003)

論文概要: ブタジイン架橋のビスイミダゾリルポルフィリンモノ亜鉛錯体の自己組織化により形成される組織体は、フェムト秒レーザー励起で非常に大きい二光子吸収断面積 (7600GM) を与えた。これは従来値より1~2桁大きな値で、二光子吸収材料の新しい設計指針を確立した。この研究はその後、ガン細胞の二光子光線力学療法材料開発に結びついた。

著者名: H. Ozeki, A. Nomoto, K. Ogawa, Y. Kobuke, M. Murakami, K. Hosoda, M. Ohtani, S. Nakashima, H. Miyasaka, and T. Okada

論文表題: Role of Special Pair in Charge-Separating Event in Photosynthesis

掲載雑誌: *Chem. Eur. J.*, **10**, 6393-6401 (2004)

論文概要: “スペシャルペア”構造を正確に模したイミダゾリルポルフィリン二量体に電子受容体を結合させ、過渡吸収測定の結果、単量体が二量化することで電荷分離反応を加速する一方、電荷再結合反応を減速することを見出した。光合成系はスペシャルペア構造をとることで、電荷分離反応を有利にしていることが単純分子系を用いて初めて立証された。

2. 高橋チーム;

著者名: T. Takahashi, F.-Y. Tsai, Y. Li, K. Nakajima, M. Kotora,

論文表題: “Carbon-Carbon Bond Formation of Reaction Zirconacyclopentadienes with Alkynes in the Presence of Ni(II)-complexes,

掲載雑誌: *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11093-11100 (1999)

論文概要: 化学量論量の NiBr₂(PPh₃)₂ 存在下での, 二種類のアルキン又は一種類のジインから調製したジルコナシクロペンタジエン類(I)とアルキル-, トリメチルシリル-, 又はアルコキシ置換の第三のアルキン並びに電子吸引性基を持つアルキンとの反応で, ベンゼン誘導体が良好な収率で得られた。ジプロパルギルベンジルアミン, プロパルギル-ホモプロパルギルベンジルアミンなどのヘテロ原子含有ジインを用いた同様の反応ではイソインドリン誘導体及びテトラヒドロイソキノリン誘導体が高収率で生成した。三種類の異なるアルキンを用いたこの合成法で, ベンゼン誘導体を選択的に合成できた。

著者名: T. Takahashi, M. Kitamura, B. Shen, K. Nakajima,

論文表題: “Straightforward Method for the Synthesis of Highly Alkyl-substituted Naphthalene and Pentacene Derivatives by Homologation”,

掲載雑誌: *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12876-12877 (2000)

論文概要: CuCl 又は NiX₂(PPh₃)₂ (X=Cl または Br) の存在下で, ジルコナシクロペンタジエン類とアセチレンジカルボン酸ジメチル(DMAD)とを反応させると, 高アルキル置換フタル酸エステルが生成することを先に報告したが, 高アルキル置換フタル酸ジメチルを出発原料として対応するジイン誘導体を合成し, それを Cp₂ZrBu₂ で処理し, ジルコナシクロペンタジエン類(I)を in situ 生成させた。DMAD と I の銅媒介カップリング反応でジヒドロアントラセンジカルボン酸ジメチル誘導体を得た。ジカルボン酸エステルのジイン誘導体化, ジルコナシクロペンタジエン化, DMAD との反応を繰り返して, 奇数環線状多環化合物を合成した。同様にテトラヒドロナフタレンジカルボン酸ジメチル誘導体から偶数環線状多環化合物を得た。

著者名: T. Takahashi, Y. Li, P. Stepnicka, M. Kitamura, Y. Liu, K. Nakajima, M. Kotora,

論文表題: “Coupling Reaction of Zirconacyclopentadienes with Dihalonaphthalenes and Dihalopyridines: A New Procedure for The Preparation of Substituted Anthracenes, Quinolines, and Isoquinolines”

掲載雑誌: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 576-582 (2002)

論文概要: テトラヨードベンゼンとジルコナシクロペンタジエン類(I)の反応で1,2,3,4-四置換ジヨードナフタレン誘導体(II)を高収率で得た。IIを更にIと反応させると1,2,3,4,5,6,7,8-八置換アントラセン誘導体に変換できた。異なる種類のIを使用すると非対称アントラセン誘導体を得られた。2-ブロモ-3-ヨードピリジンとIと反応させ5,6,7,8-四置換キノリン誘導体を高収率で得た。4-クロロ-3-ヨードピリジンとIの反応では5,6,7,8-四置換イソキノリン誘導体が収率良く得られた。

著者名: T. Takahashi, F.-Y. Tsai, Y. Li, H. Wang, Y. Kondo, M. Yamanaka, K. Nakajima, M. Kotora,

論文表題: “Selective Preparation of Pyridines, Pyridones, and Iminopyridines from Two

Different Alkynes via Azazirconacycles”,

掲載雑誌: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5059–5067 (2002)

論文概要: 最初に一種類のアルキンとニトリルのカップリングでアザジルコナシクロペンタジエン(I)を生成させ、引き続いて、当量の $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (II)の存在下、第二のアルキンで処理する方法で、2 種類のアルキンと一種類のニトリルから、標題ピリジン誘導体を選択的に調製した。この合成法により、非常に近似した 2 種類の対称アルキン、3-ヘキシンと 4-オクチン、とアセトニトリルから、可能性のある二個のピリジン異性体を単一生成物として、完全かつ別々に、得た。選択性の起源は 2 種類のアルキンの付加順序に由来していた。また、ニトリルの代わりにイソシアナート及びカルボジイミド誘導体を用いて、それぞれ、ピリドン類及びイミノピリジン類を合成した。アルキンと Cp_2ZrEt_2 及びイソシアナート又はカルボジイミドの反応で I が生成し、これを 1 当量の II の存在下、第二のアルキンで処理することで、ピリドン類又はイミノピリジン類が生成した。第一アルキンがトリアルキルシリル基、第二アルキンがフェニル基を有する二種類の非対称アルキンを用いることで、5 個の異なる置換基を持つピリジン類を得た。一方、 CuCl 存在下でのアザジルコナシクロペンタジエン類と臭化プロパルギルとの反応で、位置特異的に、四置換ピリジン類を単一生成物として得た。

著者名: Xi, Z.; Sato, K.; Gao, Y.; Lu, J.; Takahashi, T.

論文表題: “Unprecedented Double C–C Bond Cleavage of a Cyclopentadienyl Ligand”

掲載雑誌: *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 9568–9569 (2003)

論文概要: シクロペンタジエニル配位子の前例のない二重 C–C 結合開裂および生成した二個の切片、すなわち 2 炭素ユニットと 3 炭素ユニットの、それぞれ、ベンゼン及びピリジン誘導体へのワンポット変換を検討した。還流 THF 中での、 Cp_2TiBu_2 と 2 当量の 3-ヘキシンから in situ 生成したチタナシクロペンタジエンと 2 当量の PhCN との反応で、1,2,3,4-テトラエチルベンゼンと 2,6-ジフェニルピリジンが、それぞれ 60%および 52%収率で生成した。 PhCN 以外に、種々の芳香族及び脂肪族ニトリルが前記反応に使用できた。 Cp_2TiCl_2 の代わりに $(\text{C}_5\text{D}_5)_2\text{TiCl}_2$ をこの反応に用いた時、 PhCN との反応では二重水素化テトラエチルベンゼンと 3,4,5-トリジューテロ-2,6-ジフェニルピリジンが生成し、重水素導入位置を ^{13}C NMR スペクトルで確認した。シクロペンタジエニル配位子の 2 箇所で C–C 結合の切断が起こることが確認された。

3. 橋チーム;

著者名: K. Konoki, M. Hashimoto, M. Murata, and K. Tachibana .

論文表題: Maitotoxin-induced calcium influx in erythrocyte ghosts and rat glioma C6 cells, and blockade by gangliosides and other membrane lipids.

掲載雑誌: *Chemical Research in Toxicology* **12**, 993–1001.(1999)

論文概要: 海洋植物プランクトン由来である強力な海産毒マイトキシンは多種の細胞にてカルシウムを細胞内に輸送することでその毒性を発揮することが知られるが、細胞側の標的タンパク質は分かっていない。今回、赤血球を用いたカルシウム導入に関する実験により、その標的が何らかの膜結合タンパク質であるという知見を得た。

著者名: H. Takakura, M. Sasaki, S. Honda, and K. Tachibana.

論文表題: Progress toward the total synthesis of ciguatoxins: a convergent synthesis of the FGHIJKLM ring fragment.

掲載雑誌: *Organic Letters* **4**, 2771-2774.(2002)

論文概要: 海産魚の食中毒であるシガテラの主たる原因物質、シガトキシンは、その強力な毒性ゆえ、毒性解明のための魚からの抽出による調達は現実的に困難である。このため、その有機合成が望まれるが、今回、該当分子の2/3にあたる部分構造を達成した。

著者名: H. Fuwa, N. Kainuma, K. Tachibana, and M. Sasaki

論文表題: Total synthesis of (-)-gambierol.

掲載雑誌: *Journal of American Chemical Society*. **124**, 14983-14992.(2002)

論文概要: 海産魚の食中毒であるシガテラの原因となる植物プランクトンの培養により単離されたガンビエロールは、本中毒の原因のひとつとされているが、毒性機構解明研究のための培養による調達は微量であるため現実的ではない。今回、この有機合成を初めて達成し、機構解明の道を開いた。

著者名: H. Sasaki, M. Araki, S. Fukuzawa, and K. Tachibana.

論文表題: The packing of lipid chains changes the character of bacteriorhodopsin reconstituted in a model membrane.

掲載雑誌: *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters* **13**, 3583-2585.(2003)

論文概要: 膜結合タンパク質は様々な生理活性関与するが、生体膜に結合した状態での化学的な解析は困難である。このため多くの研究はこれを解明活性剤で可溶化した状態で行われているが、近年開発された脂質二重膜モデルであるバイセルを用いることで、細胞中での状態をより再現する実験系を開発した。

4. 堂免チーム;

著者名: A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi and K. Domen

論文表題: "Oxysulfide $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ as a Stable Photocatalyst for Water Oxidation and Reduction under Visible Light Irradiation ($\lambda < 650\text{nm}$)."

掲載雑誌: *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*(45), 13547-13553.

論文概要: オキシサルファイド $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ が、可視光照射下で水を還元、酸化できる安定な光触媒として機能することを見出した。密度汎関数法によるバンド構造計算から、価電子帯上端を形成する硫黄(S)の 3p 軌道が可視光応答性発現に大きく寄与していることが明らかとなった。光電気化学測定によって、 $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ の価電子帯上端、伝導帯下端は、それぞれ水の酸化、還元に対して十分なポテンシャルをもっていることが示された。

著者名: W. J. Chun, A. Ishikawa, H. Fujisawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, M. Kawai, Y.

Matsumoto and K. Domen

論文表題: "Conduction and valence band positions of Ta₂O₅, TaON, and Ta₃N₅ by UPS and electrochemical methods."

掲載雑誌: *J. Phys. Chem. B.*, **2003**, 107(8), 1798–1803.

論文概要: 真空紫外光電子分光法及び光電気化学測定によって、Ta₂O₅、TaON、Ta₃N₅のバンド位置とフェルミレベルを決定した。これらの材料における価電子帯上端の位置は、Ta₂O₅、TaON、Ta₃N₅の順に高エネルギー側にシフトしたが、伝導帯下端の位置はほとんど変化しなかった。これらの結果から、TaON、Ta₃N₅が可視光照射下で水を分解する光触媒として有望であることが示された。

著者名: M. Hara, T. Yoshida, A. Takagaki, T. Takata, J. N. Kondo, K. Domen, S. Hayashi,

論文表題: "A carbon material as a strong protonic acid."

掲載雑誌: *Angew. Chem. -Inter. Ed.*, **2004**, 43, 2955–2958.

論文概要: 炭素材料を炭化、スルホン化して得られるカーボン材料が、エステル化などの様々な酸を触媒とする反応に対して、硫酸に匹敵する高い活性を示すことを見出した。合成した試料は茶色から黒色の固体で、粉末 X 線回折法、アンモニア昇温脱離、元素分析などの結果から、スルホン酸基を有するアモルファスカーボンであることがわかった。

5. 藤木チーム;

著者名: Michiya Fujiki

論文表題: Helix magic. Thermo-driven chiroptical switching and screw-sense inversion of flexible rod helical polysilylenes

掲載雑誌: JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY 122: 3336–3343 2000

論文概要: ケイ素骨格の主鎖とエナンチオピュアなアルキル側鎖を持つ理想的な柔らかい棒状らせん構造のポリシラン、poly{(S)-3,7-dimethyloctyl-3-methylbutylsilylene}、の熱的に可逆ならせん反転転移特性について報告する。

らせん転移特性は円二色性および紫外線吸収スペクトルから定量的に解析できた。共重合化と側鎖基の選択により、らせん転移温度を-64 からの+79°C の範囲で自由に設計可能となった。

著者名: Julian R. Koe, Michiya Fujiki, Masao Motonaga, Hiroshi Nakashima

論文表題: Temperature-dependent helix-helix transition of an optically active poly(diarylsilylene)

掲載雑誌: CHEMICAL COMMUNICATIONS: 389–390 2000

論文概要: ケイ素骨格の主鎖と(S)-2-methylbutyl 基/n-butyl 基とを有する棒状構造のジアリルポリシランコポリマーにおいて、ある種のコポリマー組成において、-10°Cで 熱的に可逆ならせん反転転移特性を見出した。

著者名: Julian R. Koe, Michiya Fujiki, Hiroshi Nakashima

論文表題: First optically active diarylpolysilanes: Facile helical screw sense control with only (S)-enantiopure side chains

掲載雑誌: JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY 121: 9734-9735 1999

論文概要: ケイ素骨格の主鎖と(S)-2-methylbutyl 基/n-butyl 基とを有する棒状構造のジアリルポリシランにおいて、アリル基上の(S)-2-methylbutyl 基の数のみで、ジアリルポリシランのらせん巻き性を左右どちらにも制御できることを見出した。

著者名: Michiya Fujiki, Julian R. Koe, Hiroshi Nakashima, Masao Motonaga, Ken Terao, Akio Teramoto

論文表題: Computing handedness: Quantized and superposed switch and dynamic memory of helical polysilylene

掲載雑誌: JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY 123: 6253-6261 2001

論文概要: らせん分子を用いた量子コンピュータ実現の可否に関連して、ケイ素骨格の主鎖とエナンチオピュアなアルキル側鎖を持つ理想的な柔らかい棒状らせん構造のポリシラン、poly{(R)-3,7-dimethyloctyl)-(S)-3-methylpentyl)silane}、の熱的に可逆ならせん反転特性について報告する。らせん転移特性は、らせん反転温度以上、以下で、右巻き(P)と 左巻き(M)の割合が温度というエネルギーバイアスに対して一定と言う量子的振る舞いをした。らせん転移温度付近では、Pと Mの割合が温度変化に対して直線的に変化し、らせんの量子混合が起こっている可能性に言及した。

6. 桑嶋チーム;

著者名: H.. Kusama, R. Hara, S. Kawahara, T. Nishimori, H. Kashima, N. Nakamura, K. Morihira, and I. Kuwajima

論文表題: Enantioselective Total Synthesis of (-)-Taxol

掲載雑誌: *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 3811-3820.

論文概要: タキサン型天然物は橋頭位に sp²-炭素を含む特異な炭素骨格から成り、その中でも Pacific Yew Tree の樹皮から単離されるタキソールは強力な制癌活性を示す事から特に注目されてきた。本論文では、タキサンジテルペノイドに共通する特異な三環性炭素骨格の一般的構築法および A 環の不斉構築法を開発し、これらの手法を基盤としてタキソールの不斉全合成を達成した。

著者名: K. Tanino, K. Ohnuki, K. Asano, M. Miyashita, T. Nakamura, Y. Takahashi, and I. Kuwajima,

論文表題: Total Synthesis of Ingenol

掲載雑誌: *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 1498–1500.

論文概要: インゲノールは "inside-outside bridged" BC 環を含む特異な構造を持ち、且つ、その高級脂肪酸エステルは抗白血病作用、抗 HIV などの生理活性を示す。本論文では、炭素陽イオン種の閉環とピナコール転位を併発する有効な三環性炭素骨格構築法を開発し、これを基盤として世界で2番目の全合成に成功した。また、合成の初期段階で不斉源を導入することにより不斉全合成をも達成した。

著者名: N. Arai, N. Chikaraishi, S. Omura, and I. Kuwajima

論文表題: First Total Synthesis of Antitumor Compound (-)-Kazusamycin A and Absolute Structure Determination

掲載雑誌: *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 2845–2848.

論文概要: 放線菌の代謝産物から得られるカズサマイシンは超強力な制癌活性を示すが、その平面構造が提示されているのみで相対並びに絶対構造は不明であった。本論文では、2-プロピオニル-1,3-プロパンジオールの非対称化並びに2個の酸素原子を区別したアルドール反応を開発して、主鎖の立体選択的構築に成功し、この化合物の最初の全合成を達成すると共にその絶対構造を決定した。

著者名: N. Arai, H. Ui, S. Omura, and I. Kuwajima,

論文表題: Studies toward the Total Synthesis of GKK-1032A2, a Structurally Unique Antitumor Compound: Stereoselective Construction of the Basic Carbon Skeleton

掲載雑誌: *Synlett*, **2005**, 1691–1694.

論文概要: 抗腫瘍活性物質 GKK1032A2 は *Penicillium sp* の培養液から単離・構造決定され、これまでの天然物に見られない極めてユニークな骨格を持つ。本論文では、既知の二環性不飽和ジケトンから出発して、必要なアリールエーテル部位を導入した後二環性ジエンとし、この[4 + 2]環化付加反応により三環性炭素骨格を構築、次いで2個のメチル基およびビニル基を導入して、アリールエーテル部位を含む基本炭素骨格の立体選択的構築を達成した。

7. 鈴木チーム;

著者名: K. Ohmori, M. Tamiya, M. Kitamura, H. Kato, M. Oorui, K. Suzuki

論文表題: Regio- and Stereo-Controlled Total Synthesis of Benanomicin B

掲載雑誌: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 3871–3875 (2005)

論文概要: プラジミシン-ベナノミシン系抗生物質は、真菌やエイズウィルスの表層糖鎖に結合能を示し、またポリケチド系5環性骨格に糖ならびにアミノ酸が結合した特異な構造を

有している。我々は、擬似 C_2 対称性を有するジオール部位をエナンチオ選択的かつ位置選択的に構築するための不斉開環反応およびセミピナコール生成反応を鍵段階として、その全合成を完成した。

著者名: K. Ohmori, N. Ushimaru, K. Suzuki

論文表題: Oligomeric Catechins: Enabling Synthetic Strategy via Orthogonal Activation and C(8)-Protection

掲載雑誌: Proc. Nat. Acad. Sci., **101**, 12002-12007 (2004)

論文概要: ワインや茶などに含まれるポリフェノール類にはフラバン単位から成るオリゴマー構造のものが見られるが、これらは一般に分離困難な混合物としてしか天然から得られず、個々の生理活性を調べることはできなかった。我々はこの状況を打開すべく、カテキンの選択的オリゴマー化を検討し、糖質化合物との類比に基づくオルトゴナル活性化法ならびにプロモ保護基の導入をもとに、高次構造構築の基礎となる手法を確立した。

著者名: K. Ohmori, K. Mori, Y. Ishikawa, H. Tsuruta, K. Suzuki

論文表題: Concise Total Synthesis and Structural Assignment of (+)-TAN-1085

掲載雑誌: Angew. Chem., Int. Ed., **43**, 3167-3171 (2004)

論文概要: TAN-1085 は、血管新生阻害活性を有する抗生物質である。我々は、この四環性芳香族骨格に糖の結合したハイブリッド型構造に興味を持ち、不明であった立体構造の解明を目指し、全合成研究を行った。その結果、ベンゾシクロブテン誘導体を活用する [2+2+2] 型の骨格構築、ならびピナコール生成反応を駆使し、その初の全合成に成功し、CD 差スペクトルならびに改良 Mosher 法を用い立体化学を決定した。

著者名: Y. Hachisu, J. W. Bode, K. Suzuki

論文表題: Catalytic Intramolecular Crossed Aldehyde-Ketone Benzoin Reactions: A Novel Synthesis of Functionalized Preanthraquinones

掲載雑誌: J. Am. Chem. Soc., **125**, 8432-8433 (2003)

論文概要: ポリケチド生合成経路により産生される二次代謝産物は、生理活性物質の宝庫であるが、それらの中には多環性構造を持ち、その一部芳香化を免れ、多くの不斉中心を有するものが見られる。我々は、こうした構造の構築法の開拓を目指し、その基礎となる反応としてチアゾリウム塩触媒を用いた分子内ベンゾイン生成反応を開発した。

8. 田中順三チーム;

著者名: Mutsuzaki H, Sakane M, Ito A, Nakajima H, Hattori S, Miyanaga Y, Tanaka J, Ochiai N,

論文表題: The interaction between osteoclast-like cells and osteoblasts mediated by nanophase calcium phosphate-hybridized tendons

掲載雑誌: BIOMATERIALS 26(9):1027-1034,2005

論文概要: カルシウムとリン酸水素ナトリウム溶液を用いた交互浸漬法により、軟組織(靭帯組織)にリン酸カルシウムを沈着させた。20-50nm の低結晶性アパタイト針状結晶がコラーゲン線維間や表面に析出していた。動物実験により、2 週間には破骨細胞がアパタイトコーティングした靭帯を溶かし、4 週間には新生骨とインプラント材料の直接的な結合が

観測された。リン酸カルシウムを沈着させた靱帯組織は早期に骨組織と結合することを明らかにした。

著者名: Kikuchi M, Matsumoto HN, Yamada T, Koyama Y, Takakuda K, Tanaka J

論文表題: Glutaraldehyde cross-linked hydroxyapatite/collagen self-organized nanocomposites

掲載雑誌: BIOMATERIALS 25(1):63-69 2004

論文概要: 水酸アパタイトとコラーゲン自己組織化体の機械的特性と生分解性を制御するため、グルタルアルデヒドによるコラーゲン架橋を行った。グルタルアルデヒドの架橋密度を高くすることで機械強度が優位に上昇した。また、動物実験により、グルタルアルデヒドによる生分解性が制御でき、また毒性は観測されなかった。

著者名: Ikoma T, Kobayashi H, Tanaka J, Walsh D, Mann S

論文表題: Microstructure, mechanical and biomimetic properties of fish scales from *Pagrus major*

掲載雑誌: JOURNAL OF STRUCTURAL BIOLOGY 142(3):327-333 JUN 2003

論文概要: 鯛鱗は、70-80nm のコラーゲン線維と水酸アパタイトで形成されていた。特にコラーゲン線維は 1-2 μ m 平板構造が交互に 90 度回転したプライウッド構造をしていた。鱗の引張り強度は 90MPa と高く、脱灰後には 36MPa と低くなった。これは水酸アパタイトとコラーゲン線維の相互作用によると考えられる。また焼成することで水酸アパタイトの特異的な構造が観測された。

著者名: Wang YC, Uemura T, Dong R, Kojima H, Tanaka J, Tateishi T

論文表題: Application of perfusion culture system improves in vitro and in vivo osteogenesis of bone marrow-derived osteoblastic cells in porous ceramic materials

掲載雑誌: TISSUE ENGINEERING 9(6):1205-1214 2003

論文概要: 骨髄誘導骨芽細胞を用いたパフュージョン法により培養骨の作製を行った。ALP 活性やオステオカルシン活性が通常培養と比較して高く発現することが明らかとなった。

9. 福住チーム;

著者名: Hiroshi Imahori, Dirk M. Guldi, Koichi Tamaki, Yutaka Yoshida, Chuping Luo, Yoshiteru Sakata, and Shunichi Fukuzumi

論文表題: Charge Separation in a Novel Artificial Photosynthetic Reaction Center Lives 380 ms

掲載雑誌: *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 6617-6628 (2001)

論文概要: 電子供与体としてフェロセン(Fc)、光増感剤として亜鉛ポルフィリン(ZnP)、フリー

ベースポルフィリン(H2P)、電子受容体として C60 を用いた4分子連結系(Fc-ZnP-H2P-C60)を設計・合成し、紅色光合成細菌の反応中心複合体における多段階電子移動を経る長寿命の電荷分離状態を初めて人工的に実現することができた

著者名: Shunichi Fukuzumi, Ken Okamoto, Yutaka Yoshida, Hiroshi Imahori, Yasuyuki Araki, and Osamu Ito

論文表題: Effects of Hydrogen Bonding on Metal Ion-Promoted Intramolecular Electron Transfer and Photoinduced Electron Transfer in a Ferrocene-Quinone Dyad with a Rigid Amide Spacer

掲載雑誌: *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 1007-1013 (2003)

論文概要: 電子移動反応における水素結合の効果を初めて定量的に明らかにした。すなわち、セミキノラジカルアニオンと水素結合を形成できるアミド基を有するフェロセン-キノン連結分子にルイス酸性を有する金属塩を添加すると、分子内電子移動反応が効率良く進行することを見出した。このアミドプロトン部位をメチル化して水素結合をできなくしたフェロセン-キノン連結系分子では、その電子移動活性は約1万倍低下することがわかった。

著者名: Kei Ohkubo, Hiroaki Kotani, Jianguo Shao, Zhongping Ou, Karl M. Kadish, Guolin Li, Ravindra K. Pandey, Mamoru Fujitsuka, Osamu Ito, Hiroshi Imahori, and Shunichi Fukuzumi

論文表題: Production of an Ultra-Long-Lived Charge-Separated State in a Zinc Chlorin-C60 Dyad by One-Step Photoinduced Electron Transfer

掲載雑誌: *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43, 853-856 (2004)

論文概要: 金属間が近接したパックマン型コバルトポルフィリン2量体を触媒として用いると、1電子還元剤であるフェロセン類(Fc)による酸素の4電子還元反応が効率良く進行することを見出した。この触媒反応系ではフェロセン類による酸素の4電子還元反応の進行プロセスを紫外可視吸収スペクトルにより容易に追跡することができる。その結果、詳細な速度論解析が初めて可能になり、酸素の4電子還元触媒作用機構を明らかにすることができた。

著者名: Shunichi Fukuzumi, Hiroaki Kotani, Kei Ohkubo, Seiji Ogo, Nikolai V. Tkachenko, and Helge Lemmetyinen

論文表題: Electron-Transfer State of 9-Mesityl-10-methylacridinium Ion with a Much Longer Lifetime and Higher Energy than that of Natural Photosynthetic Reaction Center

掲載雑誌: *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1600-1601 (2004)

論文概要: 一段階の光誘起電子移動によって高エネルギー・長寿命電荷分離状態を得ることを目指して、アクリジニウムイオンにメシチレンを直結したドナー・アクセプター連結分子(Acr⁺-Mes)を合成した。可視光照射によって Mes 部位から Acr⁺部位の一重項励起状態への電子移動速度が起り、電子移動状態が 98%の量子収率で得られた。その寿命は-70度

で2時間、液体窒素温度では無限大に近いという驚異的に長いものとなった。

10. 吉川チーム;

著者名: A. A. Zinchenko, V. G. Sergeyev, V. A. Kabanov, S. Murata, and K. Yoshikawa

論文表題: "Stereoisomeric Discrimination in DNA Compaction"

掲載雑誌: Angew. Chem. Int. Ed., 43, 2378-2381 (2004).

論文概要: 二つの不整炭素を有するジカチオンを合成し、長鎖 DNA の高次構造に対する効果を調べた。その結果、SS 体は DNA を効率良く折り畳むのに対して、RR 体は折り畳み転移を全く起こさないことを明らかにした。DNA の折り畳みでの不整選択を、100パーセントの効率で起こした初めての研究例である。

著者名: S-i. M. Nomura, K. Tsumoto, T. Hamada, K. Akiyoshi, Y. Nakatani and K. Yoshikawa

論文表題: "Gene Expression Within Cell-Sized Lipid Vesicles"

掲載雑誌: ChemBioChem. 4, 1172-1175 (2003).

論文概要: DNA と転写反応・発現反応の酵素および基質を含む溶液中で、リン脂質多重膜を自然膨潤させたところ、10ミクロン程度のリン脂質方法が自発的に生成し、小胞内では外液中に比して一桁、たんぱく質合成活性が昂進していることを見出した。モデル人工細胞系の研究として、これまでにない成果である。

著者名: Y. Yoshikawa, M. Suzuki, N. Chen, A. Zinchenko, S. Murata, T. Kanbe, T. Nakai, H. Oana and K. Yoshikawa

論文表題: "Ascorbic acid induces a marked conformational change in long duplex DNA"

掲載雑誌: Eur. J. Biochem. 270, 3101-3106 (2003).

論文概要: アスコルビン酸は長鎖 DNA に作用して、パーリング構造(真珠の首輪の形態)を作り出すことを見出した。さらに、DNA の二次構造の B 型から C 型への変換と、高次構造転移が協同的に起こることを明らかにした。アスコルビン酸の DNA への作用としてこれまでに知られていなかった現象であり、ミトコンドリアなどでの高濃度アスコルビン酸の生物学的意義を示唆するものとなっている。

著者名: A. A. Zinchenko, V. G. Sergeyev, S. Murata and K. Yoshikawa

論文表題: "Controlling the intrachain segregation on a single DNA molecule"

掲載雑誌: J. Am. Chem. Soc., 125, 4414-4415 (2003).

論文概要: アルキル側鎖を結合させたジカチオンを合成し、DNA に作用させたところ、カチオンの疎水性に依存して、分子鎖内相分離構造の部分凝縮体(ミニグロビュール)の個数が変化する事を見出した。疎水性を調節することにより、単一荷電高分子のナノ構造を制御するこ

とを可能であることを実証した研究である。

11. 香月チーム;

著者名: Hideki Shimizu, Satoaki Onitsuka, Hiromichi Egami, and Tsutomu Katsuki

論文表題: Ruthenium(salen)-Catalyzed Aerobic Oxidative Desymmetrization of *meso*-Diols and Its Kinetics

掲載雑誌: *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(15), 5396-5413.

論文概要: 光照射下で活性化される新規ルテニウム(サレン)錯体を創製し、酸素酸化によるメソ-ジオールの高エナンチオ選択的非対称化を達成した。また、速度論および速度論的同位体効果の詳細な解析により、電子移動を含む触媒サイクルを明らかにすることができた。

著者名: Kazuhiro Matsumoto, Yuji Sawada, Bunnai Saito, Ken Sakai, and Tsutomu Katsuki

論文表題: Construction of Pseudo Heterochiral- and Homochiral Di- μ -oxo titanium (Schiff-base) Dimers and Enantioselective Epoxidation Using Aqueous Hydrogen Peroxide

掲載雑誌: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44(31), 4935-4939.

論文概要: ホモキラルなジ- μ -オキシチタン(サラレン)錯体を創製して過酸化水素水を用いる不斉エポキシ化を達成した。本法では高エナンチオ選択性、高触媒回転数が達成されているのみならず、従来法で問題であった過酸化水素の自己分解の抑制も解決されており、高い実用性が実現されている。

著者名: Shuji Kanemasa, Kennosuke Ito

論文表題: Double Catalytic Activation with Chiral Lewis Acid and Amine Catalysts

掲載雑誌: *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 4741-4753.

論文概要: アルコール溶媒中で共に触媒量のキラルルイス酸触媒とアミンを用いて、求電子剤と求核剤前駆体を同時に活性化する新しい二重触媒的活性化反応を開発した。求核剤前駆体としてマロノニトリル、ニトロメタン、環状 1,3-ジケトン、1,3-ジエステル、1,3-ジアミン、 β -ケトエステルを用いたエナンチオ選択的 Michael 付加反応を開発した結果をまとめた。

著者名: Katsukiyo Miura, Di Wang, and Akira Hosomi

論文表題: Highly Diastereoselective Hydrostannylation of Allyl and Homoallyl Alcohols with Dibutyl(trifluoromethanesulfoxy)stannane

掲載雑誌: *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(26), 9366-9367.

論文概要: スズ上にトリフルオロメタンスルホキシ基を導入した、Lewis 酸性の高いヒドロスタナンを用いることで、アリルアルコールやホモアリルアルコールをラジカル連鎖機構により、高ジアステレオ選択的にヒドロスタンニル化できることを見つけた。また、このようにしてアリルア

ルコールから得られた γ -スタンニルアルコールが炭素-炭素結合形成に利用できることも明らかにした。

12. 清水チーム;

著者名 : T. Shimizu, M. Masuda, and H. Minamikawa

論文表題: Supramolecular Nanotube Architectures Based on Amphiphilic Molecules

掲載雑誌: *Chem. Rev.* **105**, 1401-1443 (2005)

論文概要: 高分子を含む両親媒性分子から構成される超分子ナノチューブ構造に関して、理論的背景、ナノチューブ形成のメカニズム、分子構造とナノチューブ形態との相関関係、最近の次元制御の進歩、分子集合を起点とするハイブリッドナノチューブの調製、脂質ナノチューブの応用とこれからの展望に関して、この10年間の関連研究成果、約400報をまとめ、系統的に初めて整理し、その潮流と意義を議論した。

著者名 : N. Kameta, M. Masuda, H. Minamikawa, N.V. Goutev, J.A. Rim, J.H. Jung, and T. Shimizu

論文表題: Selective Construction of Supramolecular Nanotube Hosts with Cationic Inner Surfaces

掲載雑誌: *Adv. Mater.*, **17**, 2732-2736 (2005)

論文概要: くさび形双頭型脂質の初期分子パッキング様式を制御することにより、カチオン性内表面を有するナノチューブを水中で選択的に自己集合させることを見いだした。このナノチューブは内外表面が各々、アミノ基とグルコース水酸基で覆われ、アニオン性のナノ構造体(10~20nm径)を中空シリンダー中に毛細管力に依存せず、包接できることを初めて実証した。

著者名 : M. Masuda and T. Shimizu

論文表題: Lipid Nanotubes and Microtubes: Experimental Evidence for Asymmetric Monolayer Membrane Formation from Asymmetric Bolaamphiphiles

掲載雑誌: *Langmuir*, **20**, 5969-5977 (2004)

論文概要: 分子両端に親水部としてグルコース基とカルボキシル基を有し、オリゴメチレン(炭素数が12, 14, 16, 18, 20)で連結されたくさび形双頭型脂質を合成し、水中でナノチューブ構造に自己集合することを見いだした。さらに、連結鎖の炭素数増減2個あたり、1.5nm刻みで内径を精密に制御できることを初めて見いだした。さらに、詳細な分子パッキングの解析から、ナノチューブ内表面はカルボキシル基、外表面はグルコース水酸基で覆われていることを証拠をもって実証した。

著者名: H. Frusawa, A. Fukagawa, Y. Ikeda, J. Araki, K. Ito, G. John, and T. Shimizu

論文表題: Aligning a Single-Lipid Nanotube with Moderate Stiffness

掲載雑誌: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 72-74 (2003)

論文概要: 光ピンセットを用いて糖脂質ナノチューブのマニピュレーションを行い、当該糖脂質ナノチューブの水中での曲げ弾性率をヤング率で720Mpaと評価した。脂質ナノチューブの機械的物性としては最初の数値である。さらに、500nm径のガラスキャピラリー先端から脂質ナノチューブを1本ずつマイクロインジェクションした結果、線画をガラス基板上に自由に描画できる手法を開発した。

13. 田中Kチーム:

著者名: 小泉武昭、田中晃二

論文表題: Reversible Hydride Generation and Release from the Ligand of $[\text{Ru}(\text{pbn})(\text{bpy})_2(\text{PF}_6)_2]$ Driven by a pbn Localized Redox Reaction

掲載雑誌: *Angew. Chem., Intl. Edit.* **2005**, 44, 5891-5894.

論文概要: 補酵素の NAD^+/NADH 型の酸化還元反応同様に、ルテニウム錯体の配位子上でプロトンと2電子の酸化還元反応で有機ヒドリド試薬の生成に成功し、 NADH 型の反応としては初めてケトン類の触媒的な還元反応に成功した。

著者名: 小林克彰、大津英輝、和田 亨、田中晃二

論文表題: Characterization of a Stable Ruthenium Complex with an oxyl radical,

掲載雑誌: *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6729-6739.

論文概要: アクアールテニウム(III)セミキノン錯体のアクア配位子からのプロトン解離(酸塩基平衡)とルテニウム(II/III)の酸化還元反応を共役させることに成功した。その結果、金属-オキシラジカル結合を有する初めてのオキソールテニウム(II)セミキノン錯体の単離・同定に成功した。この錯体は末端オキソとセミキノン配位子上に二つのラジカルを有する極めて珍しい3重項の錯体である。

著者名: 日野貴美、和田 亨、藤原哲晶、田中晃二

論文表題: Redox Behavior of New Ru-Dioxolene-Ammime Complexes and Catalytic Activity toward Electrochemical Oxidation of Alcohol under Mild Conditions

掲載雑誌: *Chem. Lett.*, **2004** 1596-1597.

論文概要: ルテニウム-オキシラジカルは有機化合物に対して、強い酸化力を示さなかったが、アンモニアールテニウム(III)セミキノン錯体からのアミノプロトンの解離で生じるアミノラジカル錯体はアルコール類に対して強い酸化力を示した。特に、塩化メチレン等の非極性溶媒中ではメタノールの酸化反応が 0 V(vs. SCE) 付近でも電気化学的に進行することを確認した。

著者名: 和田 亨、田中晃二

論文表題: Reversible Bond Formation and Cleavage of the Oxo Bridge of

$[\text{Ru}_2(\mu\text{-O})(\text{dioxolene})_2(\text{btpyxa})]^{3+}$ Derivastive by Three-Electron Redox Reaction.

掲載雑誌: *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3832–3839.

論文概要: 柔軟性のある架橋配位子を有する二核ルテニウム錯体では、中心金属の酸化還元反応でミューオキシダイマー形成と開裂を制御することが可能であることを明らかにした。その結果、2つのルテニウム金属上

14. 戸部チーム;

著者名: Yoshito Tobe, Naoto Utsumi, Kazuya Kawabata, Atsushi Nagano, Kiyomi Adachi, Shuji Araki, Motohiro Sonoda, Keiji Hirose, and Koichiro Naemura

論文表題: *m*-Diethynylbenzene Macrocycles: Syntheses and Self-Association Behavior in Solution

掲載雑誌: *Journal of the American Chemical Society*, **124**, 5350–5364 (2002).

論文概要: 剛直な平面構造を有する大環状化合物であるブタジイン架橋メタシクロファン類を合成し、その溶液中における会合挙動における、分子骨格の構造、側鎖の性質、溶媒の効果について系統的な研究を行った。特に、VPO を用いた分子量測定を行うことにより会合に関する巨視的な情報を得、その結果を詳細に解析することにより、上記の点に関して多くの重要な知見を得た。そのため、その後の関連する研究において数多く引用されている。

著者名: Tomonari Wakabayashi, Aik-Loong Ong, Dmitry Strelnikov, and Wolfgang Krätschmer

論文表題: Flashing Carbon on Cold Surfaces

掲載雑誌: *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 3686–3690 (2004).

論文概要: 炭素蒸気中に含まれる直鎖分子 C_n ($n=3-21$) を低温の希ガス固体中に補足したマトリックス試料を昇華させた際に起こる微粒子生成は、ミリ秒以下の発光現象(フラッシュ現象)と白熱する微粒子の放出を伴うことを見出した。さらに、そのスペクトルは約 2500 K の黒体輻射に一致することを明らかにした。この発熱は準安定な sp 炭素からより安定な sp^2 炭素への結合様式の変換に伴う化学エネルギーの解放ととらえることができる。

著者名: Yoshito Tobe, Rui Umeda, Motohiro Sonoda, and Tomonari Wakabayashi

論文表題: Size-Selective Formation of C_{78} Fullerene from a Three-Dimensional Polyene Precursor

掲載雑誌: *Chemistry A European Journal*, **11**, 1603–1609 (2005).

論文概要: C_{78} フラーレンのサイズ選択的生成を目的として、多環シクロファン化合物 $C_{78}H_{18}(C_9H_{10})_6$ および $C_{78}H_{12}Cl_6(C_9H_{10})_6$ を合成し、パルスレーザー光照射条件下において、前駆体の安定化のための置換基がすべて脱離した $C_{78}H_{18}$ および $C_{78}H_{12}Cl_6$ の生成を質量分析により確認した。さらにフラレン骨格への再配列を示唆する炭素分子フラグメント C_{78} の生成を確認した。この成果は、通常の方法では生成量の少ない高級フラレン分子のサイズ選択的

合成への途を拓くものである。

著者名: Shuuhei Furukawa, Hiroshi Uji-i, Kazukuni Tahara, Tomoyuki Ichikawa, Motohiro Sonoda, Frans C. De Schryver, Yoshito Tobe, and Steven De Feyter

論文表題: Molecular Geometry Directed Kagomé and Honeycomb Networks: towards Two-Dimensional Crystal Engineering

掲載雑誌: Journal of the American Chemical Society, submitted for publication.

論文概要: 三角あるいはひし形構造をもつデヒドロベンゾ[1,2]アヌレン誘導体の溶液/固体(グラファイト)界面における2次元結晶の形態と分子構造の関係について調べた。その結果、三角構造の分子はハニカム形の集合体を形成するのに対し、ひし形分子は2次元結晶において初めての観測例であるカゴメ構造の2次元集合体を形成することを見いだした。この成果は、固体表面のナノパターンニング、さらには2次元における結晶工学へと発展する可能性をもっている。

15. 中西チーム:

著者名: Yuji Kaneko, Satoru Shimada, Takashi Fukuda, Tatsumi Kimura, Hiroyuki Yokoi, Hiro Matsuda, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Hachiro Nakanishi

論文表題: "A Novel Method for Fixing the Anisotropic Orientation of Dispersed Organic Nanocrystals in a Magnetic Field"

掲載雑誌: *Advanced Materials*, 17(2), 160-163(2005)

論文概要: 2 次の非線形光学効果を示す DAST (trans-4-[4-(dimethylamino)]stilbazolium p-toluenesulfonate) ナノ結晶のラウリルアクリレート分散系が、再沈法により作製された。これに光開始剤を加え、窒素置換後、15 T の磁場下で UV 光照射した結果、反磁性相互作用によって配向固定化された DAST ナノ結晶分散系重合体が初めて作製された。作製された重合体は、室温で6ヶ月以上および100°Cで24時間、配向緩和することはなかった。

著者名: Takayuki Ishizaka, Hitoshi Kasai, Hachiro Nakanishi

論文表題: "Intensity-Controllable Luminescence of Eu³⁺-Doped Polyimide Nanoparticles by UV Irradiation and Heat-Treatment"

掲載雑誌: *Japanese Journal of Applied Physics*, 43(4B), L516-L518(2004)

論文概要: Eu³⁺をドーブしたポリイミドナノ粒子分散液を再沈法により作製し、電着法によりナノ粒子膜をITO基板上に作製した。作製後、全く蛍光は観測されなかったが、UV光照射処理を施すことでEu³⁺の発光ピークが出現して、処理時間の増加と共に増強した。一方、増強した発光は熱処理温度の上昇に伴い減少し、200°Cでほぼ消失した。更に発光の消去後、UV光照射処理により再び発光は増強した。以上のように、熱・光により発光強度を制御可能であつ

た。

著者名: Victor V. Volkov, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Masuhara, Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, Hachiro Nakanishi

論文表題: "Size-Dependent Optical Properties of Polydiacetylene Nanocrystal"

掲載雑誌: *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(23), 7674-7680(2004)

論文概要: ポリジアセチレンナノ結晶の光学特性とそのサイズ・形状依存性を単一粒子形状・分光測定により調べた。ナノ結晶中では結晶の長軸方向に沿って高分子主鎖が配列し、ナノ結晶を短軸方向で切った断面積が小さいほど主鎖の共役π電子の光遷移による可視域の吸収ピークが短波長へシフトすることを見出した。その機構として、サイズ(結晶の太さ)の減少にともなう格子構造の乱れによって主鎖骨格の歪が増大し、その結果π電子の有効共役長が短くなりというモデルを提案した。

著者名: A. Masuhara, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, M. Terauchi, M. Tanaka, H. Nakanishi

論文表題: "Hybridized Microcrystals Composed of Metal Fine Particles"

掲載雑誌: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, L1129-L1131(2001).

論文概要: 再沈法を改良した共沈法を用いて銀ナノ粒子をコア、ポリジアセチレンナノ結晶をシェルとしたコア-シェル型ナノ結晶の簡便な作成法を確立し、その構造と光学特性について明らかにした。具体的には、コアである銀ナノ粒子とシェルであるポリジアセチレンナノ結晶間での相互作用を見い出している。これは、ナノ複合体やナノコンポジットの報告例は多数あるが、電子状態の混成つまり「ハイブリッド化」を示唆する初めての事例といえる。

3. 受賞等

受賞者名	賞の名称	授与者名	受賞日(時期)
工藤 昭彦	奨励賞	触媒学会	H12年
樋口 真弘	研究奨励賞	日本膜学会	H12年
入江 亮	進歩賞	日本化学会	H13年
田中 順三	貢献賞	市村学術賞	H13年
朝日 剛	進歩賞	光化学協会	H13年
笠井 均	研究奨励賞	トーキン科学技術振興財団	H13年
香月 昴	学会賞	日本化学会	H13年
香月 昴	モレキュラーキラリティー賞	モレキュラーキラリティー・リサーチ・オーガニゼーション	H13年
清水 敏美	学会賞	高分子学会	H14年
笠井 均	進歩賞	日本化学会	H14年
古賀 智之	研究奨励賞	日本MRS	H14年
久新莊一郎	横山科学技術賞	横山科学技術賞委員会	H14年
細見 彰	学会賞	日本化学会	H14年
大森 建	進歩賞	日本化学会	H15年
鈴木 啓介	協会賞	有機合成協会	H15年
井上 泰宣	新潟日報文化賞	新潟日報	H15年
若林 知成	大澤賞	フラーレン・ナノチューブ研究会	H16年
海野 雅司	横山科学技術賞	横山科学技術賞委員会	H16年
中西 二郎	高分子科学功績賞	高分子学会	H16年
福住 俊一	学会賞	日本化学会	H17年
入江 亮	若手科学者賞	文部科学省	H17年
香月 昴	Ryoji Noyori Award	有機合成協会	H17年
今堀 博	学術賞	日本化学会	H18年
佐々木 誠	学術賞	日本化学会	H18年

「H18年3月現在」

4. シンポジウム等

シンポジウム名	日時	場所	入場者数	特記事項
H12 領域シンポジウム	H12.11.28	野口英世記念会館	213	
H13 領域シンポジウム	H13.10.29	日本科学未来館	322	
H14 領域シンポジウム	H14.11.20	日本科学未来館	323	
特集シンポジウム	H15.12.3	日本科学未来館	284	
H15 領域シンポジウム	H15.12.4	日本科学未来館	173	
H16 領域シンポジウム	H16.10.25	日本科学未来館	221	
総合シンポジウム	H17.10.20	日本科学未来館	212	

「平成18年1月現在」

5. その他の重要事項(新聞・雑誌・テレビ等)

主な新聞報道

研究チーム	新聞名	タイトル	発行日
小夫家チーム	日本経済新聞	人工光合成、細菌システムに着目	H14.7.2
	朝日新聞 日経産業新聞 奈良新聞 京都新聞 奈良テレビ	受光アンテナを作製 光合成、細菌手本に再現	H15.3.6
	日本経済新聞	次世代製品 生物に学べ	H15.1.19
橘チーム	日経産業新聞 化学工業日報 日刊工業新聞 日本工業新聞	渦鞭毛藻の毒「ガンビエロール」 東北大・東大 完全合成	H14.7.18
堂免チーム	日刊工業新聞	光触媒で水完全分解	H13.7.18
	日刊工業新聞	可視光で安定な材料群	H13.8.29
	日刊工業新聞	高活性の固体酸触媒	H14.9.18
藤木チーム	日刊工業新聞	分子エレ材料にシリコン再浮上	H16.6.11
田中 J チーム	毎日新聞 読売新聞	アパタイトで接着・膝靭帯損傷	H13.8.29

	日経産業新聞 日刊工業新聞 日本工業新聞		
	日本経済新聞	カニで神経細胞再生	H14.2.4
	日本経済新聞	再生臓器、宇宙で研究	H14.1.21
	日本工業新聞 日刊工業新聞	ペンタックスは「生体置換」する人工骨(委託開発事業)	H15.7.29
	朝日新聞	人工骨、3ヶ月後「本物」に	H15.8.12
	日本経済新聞	移植可能な大型軟骨作製	H16.1.19
福住チーム	日刊工業新聞 日経産業新聞	人工光合成を実現	H13.1.12
	日経産業新聞	太陽電池、効率高める	H13.6.27
吉川チーム	日刊工業新聞	光ピンセットで非接触	H15.3.20
	東京新聞 京都新聞 静岡新聞	本格的な人工細胞を作製	H16.1.9
清水チーム	日本経済新聞 読売新聞 朝日新聞 毎日新聞 日経産業新聞 日本工業新聞 日刊工業新聞	O-157が産出するペロ毒素 水晶振動子で迅速に検出	H13.7.4
	日刊工業新聞	脂質ナノチューブ 異なる親水基で被覆	H16.11.9
中西チーム	日経産業新聞 化学工業日報 日刊工業新聞	新物質・材料系を発見 有機化合物と金属接触(ナノテクで新現象)	H13.10.16
	日経産業新聞 日刊工業新聞	バルク異方性材を作製 有機ナノ結晶の配向制御	H17.1.31

6. その他の添付資料

1) 研究成果の発展；

・ 委託開発事業

人工骨：田中 J チーム／ペンタックス社

・ 独創的研究成果育成事業

ポリアセン：高橋チーム／関東化学

靱帯再生：田中 J チーム／エスコム社

・ 研究成果最適移転事業

骨・軟骨・骨髄組織自己再生促進化技術：田中 J チーム

・ ライセンス

人工骨（4 件）：田中 J チーム／ペンタックス

多置換ポリアセン：高橋チーム／関東化学

多置換ポリアセン：高橋チーム／A 社

不斉エポキシ化：香月チーム／日産化学

炭素系固体酸触媒：堂免チーム／東工大 TLO→多企業

・ 成果発展型研究継続課題

高橋チーム、堂免チーム、鈴木チーム、福住チーム、清水チーム

7. 中間評価結果

平成 10 年度採択課題（平成 13 年 中間課題評価実施）

<http://www.jst.go.jp/kisoken/crest/eval/chukan/20030401/bunshi/index.html>

平成 11 年度採択課題（平成 14 年 中間課題評価実施）

http://www.jst.go.jp/kisoken/crest/eval/chukan/20030912/2_creation/index.html

平成 12 年度採択課題（平成 15 年 中間課題評価実施）

http://www.jst.go.jp/kisoken/crest/eval/chukan/20040611/2_creation/index.html

8. 事後評価結果

平成 10 年度採択課題（平成 15 年 事後課題評価実施）

http://www.jst.go.jp/kisoken/crest/eval/jigo/20040611/5_creation/index.html

平成 11 年度採択課題（平成 16 年 事後課題評価実施）

http://www.jst.go.jp/kisoken/crest/eval/jigo/20050527/5_bunshi/index.html

平成 12 年度採択課題（平成 17 年 事後課題評価実施）

http://www.jst.go.jp/kisoken/crest/eval/jigo/20060614/2_creation/index.html