

領域略称名：配位プログラム
領域番号：2107

平成23年度科学研究費補助金「新学術領域研究
(研究領域提案型)」に係る研究経過等の報告書

「配位プログラミング
— 分子超構造体の科学と化学素子の創製」

(領域設定期間)
平成21年度～平成25年度

平成23年6月

領域代表者 東京大学・大学院理学系研究科・教授・西原寛

目次

	ページ
1. 研究領域の目的及び概要	2
2. 研究の進展状況	3
3. 研究を推進する上での問題点と今後の対応策	4
4. 主な研究成果	5
5. 研究成果の公表の状況	
(1) 主な論文等一覧について	14
(2) ホームページについて	17
(3) 公開発表について	20
(4) 「国民との科学・技術対話」について	23
(5) その他（受賞，新聞・テレビ報道，雑誌表紙掲載）	23
6. 研究組織と各研究項目の連携状況	27
7. 研究費の使用状況	31
8. 今後の研究領域の推進方策	32
9. 総括班評価者による評価の状況	34

1. 研究領域の目的及び概要

研究領域名： 配位プログラミング — 分子超構造体の科学と化学素子の創製

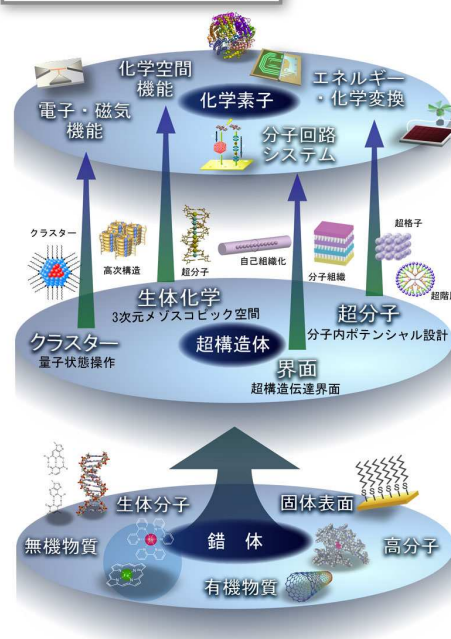
研究期間：平成 21 年度～平成 25 年度

領域代表者所属・職・氏名：東京大学・大学院理学系研究科・教授・西原 寛

補助金交付額：

年度	研究領域全体の直接経費額
平成21年度	180,600,000円
平成22年度	233,500,000円
平成23年度	218,300,000円 (内約額)
(但し、最先端・次世代研究開発支援Pに2名採択され、変更の可能性あり)	
平成24年度	218,300,000円 (内約額)
平成24年度	219,500,000円 (内約額)

配位プログラミング



目的：本領域では、「配位プログラミング」を“化学結合を自由度高くかつ可逆に制御できるという特徴を武器として、特異な物理・化学特性を持つ機能階層的な超構造体を設計通り、精密に組み上げる方法”と定義し、単純な小分子や均一分子集合体を超越して生体分子に迫り匹敵するような精密な超構造体を、様々な「配位プログラミング」法を駆使して作り上げ、創出する超構造体ならではの物理的、化学的新現象を見つけ、解き明かし、応用する新しい学問分野を創出する。具体的には、1. 界面プログラミングによる分子回路システム構築、2. クラスタープログラミングによる電子・磁気機能システム構築、3. 超分子プログラミングによるエネルギー・化学変換システム構築、4. 生体化学プログラミングによる化学空間機能システム構築の4項目を推進し、超構造体の構築から革新的な化学素子の創製へ展開する。

図 1-1 本領域の戦略とコンセプト。

概要：「配位」とは配位子から金属へ電子対を供給してできる化学結合を指す用語であり、配位結合により多彩な幾何構造の構築が可能なこと、結合の強さと可逆性を金属の種類や酸化状態と配位子の組合せで制御可能なこと、配位化合物＝金属錯体が多様な化学反応性と物性を示すことから、「配位」を用いる新物質創成は魅力的な研究テーマである。本領域は、「配位」を能動的に利用した「配位プログラミング」を基盤として機能階層的な精密超構造体の創製法を確立する第1段階と、その精密超構造体から革新的な化学素子を創製する第2段階から成る。第1段階では、多機能を集約したヘテロ分子組織体を構築する界面ボトムアップ合成、金属間電子・磁気相互作用等を操作する分子集積・階層構造をつくり出すクラスター化・階層化、規則的な化学ポテンシャル制御構造をつくる精密超分子合成、高次の分子集合体間の機能応答・連動・連鎖系をつくるバイオインスパイアード分子組織化の各方法論を先鋭化し、単純な自己集合でできる均一物質系では達成できないインテリジェントな性質を備えている精密超構造体をナノからメゾ領域にわたる広範な物質群として自在につくるところまで展開する。さらに第2段階として、様々な物性、化学現象や動き等を総合的に含む機能をもつ「化学素子」の創製へ展開する。

本領域で生まれる新現象や新機能の探求、さらに化学素子の開発まで展開する新しい学問分野は、高次構造＝機能物質の基礎科学を深化させるだけでなく、電子工学、光科学、材料科学、情報科学および生命科学へ幅広く波及する日本発の新しい科学技術分野である。

2. 研究の進展状況

本領域は A01-A04 班からなる。化学素子創成への基盤研究である界面超構造体 (A01 班), 双安定性分子超構造体 (A02 班), 超分子超構造体 (A03 班), 擬生体超構造体 (A04 班)の合成がそれぞれ下記のように達成され, 今後, 超構造体の最適化と化学素子へ向けて研究を押し進める。

A01 班「**界面プログラミングによる分子回路システムの構築**」では, 固体・分子界面での配位プログラミングで分子ワイヤを自在に作製し, その構造や動的挙動を解明するとともに, 物性・化学機能の解明や新発見に関する研究を進めた。具体的には, 固体表面での異種金属・配位子の組合せによるレドックス分子ワイヤや光機能分子ワイヤ, ポーラス三次元結晶体の構築を行い, それらの界面での三次元配列分子薄膜について放射光や走査プローブ顕微鏡を用いて構造解析するとともに, ダブルデッカーポルフィリン錯体の分子回転などの動的挙動の可視化, 分子ワイヤ構造に基づく電子移動特性の定量解析, 電位パルス印加に伴うメモリ効果, 光一導電性変換などの新現象発現を進めた。そして人工酵素修飾基板を用いる微生物の検出, 光合成コンポーネントと分子ワイヤを結合したフォトンセンサーの高感度化などの化学素子に向けた成果が現れた。

A02 班「**クラスタープログラミングによる電子・磁気機能システムの構築**」では, 電子・スピン状態を外部刺激で自在制御できる金属クラスターを創製し, 多機能分子システムである外場誘起双安定性金属錯体に関する研究を進めた。具体的には, 有機ラジカルと金属錯体からなる新規多重双安定性分子の合成と熱や光による電子移動の制御, 長鎖アルキル基をもつ双安定性ソフト金属錯体における固液相転移と電子状態変換がカップルする新しい外場誘起相転移機構の提案, 双安定性多孔性配位高分子におけるガス吸脱着による磁性変換, ヘテロ金属一次元金属錯体における光誘起電子移動を利用した常磁性から単一次元磁石への磁性変換に成功した。

A03 班「**超分子プログラミングによるエネルギー・化学変換システムの構築**」では, 金属イオン, 分子, 高分子などを自在かつ精密に配列させた新規超分子超構造体を設計通りに組み上げる配位プログラミングに取り組んできた。具体的には, ポテンシャル勾配型 dendrimer, 共役系高分子の交互配列・二次元シート, 金属架橋ナノカプセル, 分子チューブ, 金属酸化物クラスター, ロタキサンゲル, 多電子貯蔵型光機能錯体, 包接結晶, メタロポリマー, 多孔性配位高分子など, 多岐の超構造体を創製し, さらに得られた新物質が光電変換, 発光, エレクトロクロミズム, プロトン伝導, 分子認識, などの興味ある機能を示す事を明らかにした。既に, 光水素発生デバイス, フルカラー表示デバイス, 太陽電池, 酸化触媒など化学素子を実証した成果も現れた。

A04 班「**生体化学プログラミングによる化学空間機能システムの構築**」では, 生命現象の根幹をなす分子認識, 階層的組織形成, 物質・情報の変換・伝達, 複製, 進化などを分子レベルで捉えて設計したバイオインスパイアードな分子組織の組上げと分子間コミュニケーション制御に取り組んできた。具体的には, 多重ロタキサン, タンパク質複合ナノチューブ, 金属錯体ナノチューブ, 人工核酸, ナノポーラスタタンパク質結晶, タンパク質アレイ, 生体標識蛍光分子, MRI プローブ分子, π 共役空間錯体などの多様な物質群が構築され, 磁性スイッチング, 触媒, 発光, 分子認識, 生体プローブ, 光電変換等が達成され, 人工金属酵素による物質変換や, 生体物質の蛍光ラベル化剤, MRI イメージングプローブによる生命現象の解明などの顕著な成果も現れた。

以上のように, 研究期間前半で, 超構造体の創製と機能発現については, 多くの成果が得られ, 班内, 班間の強力な連携体制が整い, すでに共同研究成果が出始めている。さらに共同研究で, 素子化へ挑戦している研究も増え, 「化学素子」に係る新しい概念も創出し始めており, 独創的な分子や超構造体を化学素子へ展開できる段階に至っている。

3. 研究を推進する上での問題点と今後の対応策

研究推進時に生じた問題点とそれを解決するためにとった対応策

〔計画班員の研究活動への支障の発生と対応〕山田真実氏（東京農工大）は「ナノ粒子ポテンシャル制御界面の創製—電子移動とその光制御」を計画班員として展開し、2009年度は活発に研究を進展させていたが、2010年夏、突如体調を崩した。手術後にリハビリを続けていたが、研究継続が体力的に無理と判断して、2011年3月末をもって職を辞し、自宅静養をすることとなった。それに伴い、A02班の計画班員の資格が消失した。ナノサイズの精密構造体を対象とした研究はA02班のクラスタープログラミングでは不可欠であり山田氏の離脱は大きな痛手であるが、2010年度は公募班員の桑畑や、他班のナノ構造体研究者（西原，山元）らが成果を挙げてきた。

〔共同研究の推進〕A01班では、界面での物質創製法の開発、観察、測定法開発、素子化技術を展開し、様々な超構造体との連携研究の基礎を整えてきた。一方、残りの3班では様々な物質系の創製に挑み、多くの超構造体を創製した。そこでA02-A04班とA01班を核とする連携研究が必要になった。そこで、総括班として連携関係を強化する施策（連携希望調査と橋渡し、連携研究ミーティング経費補助など）をとり、共同研究を推進した。今後も継続的に班間、班内の連携研究の活性化を行っていく。

〔若手研究者の活性化〕領域内に多く参画する若手研究者の活性化が必要であったが、若手だけで企画する国内、国外でのシンポジウムを開催して、その高い企画力、実行力を示した。本領域における研究実績も後ろ盾となって、10名強の班員や分担研究者等のプロモーションがあり、また2名が最先端・次世代研究開発支援プログラムに、2名がCRESTに採択された。

現在問題となっている点とそれを解決するための今後の対応策

〔計画班員の研究活動への支障の発生と対応〕吉沢道人氏（東工大資源研）は「アントラセン環を有する金属架橋ナノカプセルの機能開拓」をA03班の計画班員として展開していた。平成23年4月より最先端・次世代研究開発支援プログラムに採択され、やむを得ず計画班員の資格が消失した。平成22年7月から1年半の短期間ではあるが、研究課題を強力に推進し、金属架橋カプセルの合成と機能分子の内包に既に成功し、更に化学素子への展開に向けて、特異な発光機能を見出している。今後、共同研究を通じて、素子の作製と評価が可能な状況である。吉沢氏は23年度は班友として領域に加わっているが、24年度から吉沢氏の共同研究者を計画班員として加えられれば、これまでの合成した物質を用いて、素子化への展開が無理なく可能であり、素子化に向けた研究の継続できると申請を計画している。また山田真実氏は、上記のように2011年3月末をもって大学の職を辞し、A02班の計画班員の資格を消失した。ナノサイズの精密超構造体の電子移動を対象とする研究はA02班のクラスタープログラミングでは不可欠であり、24年度からの後半2年では山田氏に代わるナノ金属錯体と低次元錯体の導電性・磁性のエキスパートである計画班員の補充が必要であり、申請を計画している。以上より、やむを得ない計画班員の変更はあるが、当初の研究目標の達成には支障のないものと判断している。

〔“配位プログラミング”の普及〕本領域「配位プログラミング：Coordination Programming」の概念は、まだ一般化されているとはいえない。これまで、本新領域では日本化学会年会、錯体化学討論会、高分子化学討論会、Eurasia会議、環太平洋国際会議、日中クラスター会議、日韓錯体会議、日仏錯体会議で広報活動を行って来た。本年度以降も、日米国際会議、日欧国際会議を開催し、各国第一線研究者と議論することにより国際共同研究を進め、さらに、欧米雑誌に“Coordination Programming”の特集号を発行することにより、この概念を一般化する。

4. 主な研究成果

下記に各班の主な研究成果を報告し、最後に全体を総括する。

A01班 界面プログラミングによる分子回路システム構築

A01班では電子基板などの固体表面と機能階層的な超構造体とを接合した超構造界面を構築し、光・電子・化学機能を高感度で出力する化学素子を創製することを展開している。研究課題は当初の計画通り進行している。具体的な成果について、以下に言及する。

西原（東大院理）は、配位結合を用いてレドックスユニットを末端に持つ錯体分子ワイヤを固体界面に自在に構築する方法論を金表面（Au-S結合）からシリコン表面（Si-C結合）へ拡張するとともに、ワイヤを通過する電子移動現象について界面ジャンクション効果の定量的解析に成功した。また光合成コンポーネントPSIと金ナノ粒子のsingle electron transfer現象を利用する少数フォトン検出において、二重界面活性効果を用いた感度増強にも成功した（図4-1）。

芳賀（中大理工）は、強い金属間相互作用をもつ二核ルテニウムおよびオスミウム錯体の合成と、これらの多脚型アンカー官能基による表面固定・積層化させた時の混合原子価状態の存在およびその機能性について検討し、錯体膜上での電位パルス印加に伴うメモリ効果を発見した（図4-2）。また、

プロトン共役電子移動系によるRu-OH₂ のオキソ錯体への変換に伴う触媒部位と光増感部位とを合わせ持つ光電気化学分子デバイスの作製を行った。

佐々木（京都工繊大院工芸科学）は放射光を利用した有機/高分子薄膜の動的階層構造評価技術の構築に努め、表面（界面）および深さ方向の局所構造評価のためのマイクロビーム光学系を透過計測および反射計測を想定して構築した。これと並行して、班内共同研究として、分子ワイヤ薄膜被覆表面の微小角入射小角X線散乱（GISAXS）計測と電気化学計測の同時計測法にも取り組んだ。

吉本（熊大院先導機構）は電気化学STM観察技術を用いて、電極界面におけるテルピリジン誘導体分子の錯形成のレドックス応答とナノレベルの構造の対応を明らかにした。

阿部（九大院工）は、新しいレドックス活性な環状クラスターの構築とその機能解明に関して研究を行い、環状クラスター構造に由来する特異なマルチレドックス挙動の発現と構造—機能相関を明らかにした。

猪股（名工大院工）は、微生物を効率よく検出可能な高機能センサーの開発を目指し、水晶振動マイクロバランス法（QCM）に用いるチップ上の電極部分に人工シデロフォアを固定化することで、振動子の周波数変化による微生物の検出が可能な素子を開発した。

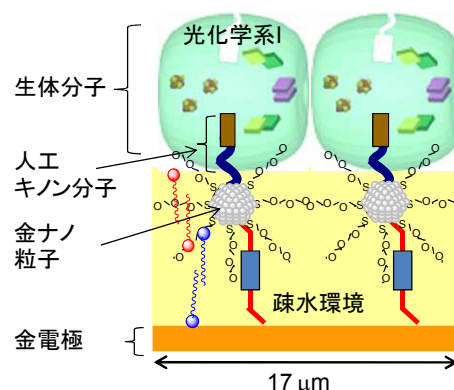


図4-1 PSI-AuNP フォトンセンサー。

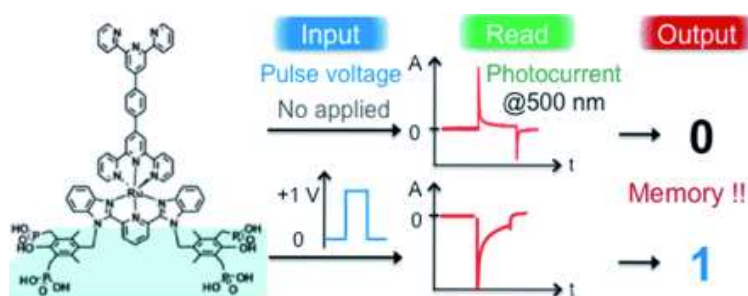


図4-2 光メモリ効果を示す錯体分子ワイヤ。

大月（日大理工）は、表面に固定化されたダブルデッカー錯体の回転を直接「見る」ことにより、単一分子のレベルで、分子回転子としてのダブルデッカー錯体の動きを明らかにすることを目指した。STM観察により、向きが変わらない錯体、向きが変わった錯体を数え上げることで、基板上的のダブルデッカー錯体の回転頻度（速度）を算出することに成功した（図4-3）。

河合（奈良先端大物質創成）は、希土類錯体の円偏光発光（CPL）が、配位子同士の非共有結合的な相互作用により強く誘起されることを見出した。この現象は、独自開発したCPL顕微計測システムにより解明された。

高見（東北大多元研）は3,4-dihydroxyhydrocinnamic acid (DHCA) をリンカー配位子として用いることで、水熱合成法による Fe_3O_4 ナノ結晶が集積した構造を構築することに成功した（図4-4）。得られた構造体は20 nm 程度の Fe_3O_4 ナノ結晶間をDHCA 分子が架橋することで形成され、複合構造の表面にはCOOH基が露出していることが明らかとなった。この手法で合成した Fe_3O_4 ナノ結晶複合体は、50 nm から500 nm の全ての大きさで超常磁性を示す事が明らかとなった。この現象は単一ナノ粒子では実現不可能であり、複合構造を形成する事で初めて達成された特性である。

棚瀬（奈良女大理）は Pd_8 核鎖状遷移金属クラスター（図4-5）の合成と超分子化に向けた末端有機配位子の導入を行った。また、その特異な電子状態についても理論・実験の両面から追究を行った。加えて、 $\text{Au}_4\text{Ag}_2\text{Cu}_2$ 核環状遷移金属クラスターの合成にも成功した。

中川（東北大多元研）は線幅100 nmから1 μm の電解金パターンが同じ高さで得られること、独自の技術である界面化学結合型熱ナノインプリントリソグラフィ（R-TNIL）を用いることで線幅160 nmまで金配線を細線化できること、mmサイズの接続端子部と μm スケールのリード線部を有する電極構造をR-TNIL法で作製できることを見出した。

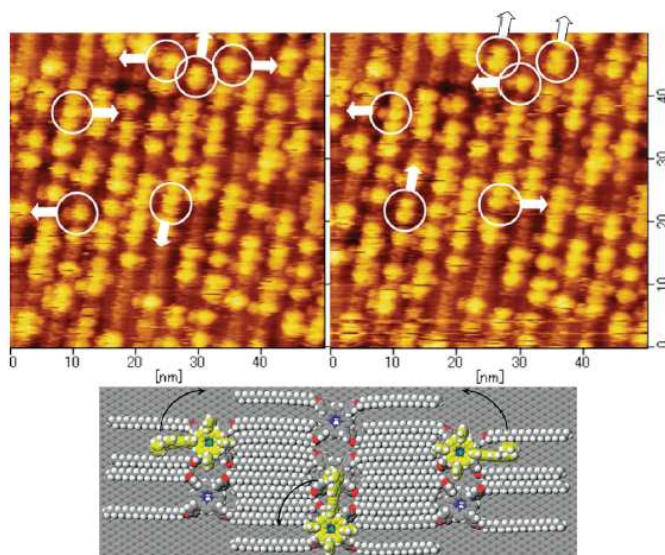


図 4-3 ダブルデッカー錯体の STM 図と模式図。

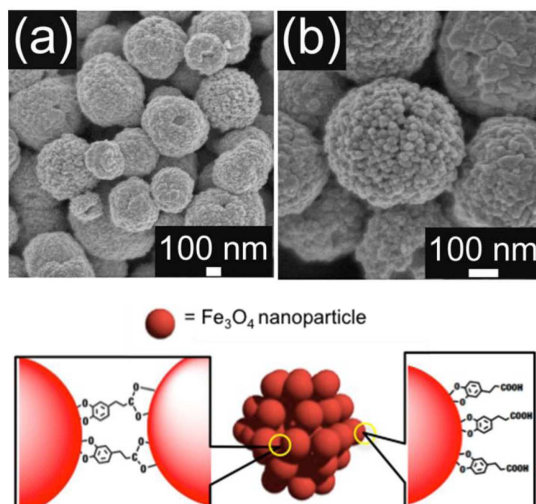


図 4-4 DHCA をリンカー配位子とする Fe_3O_4 ナノ結晶集合体。

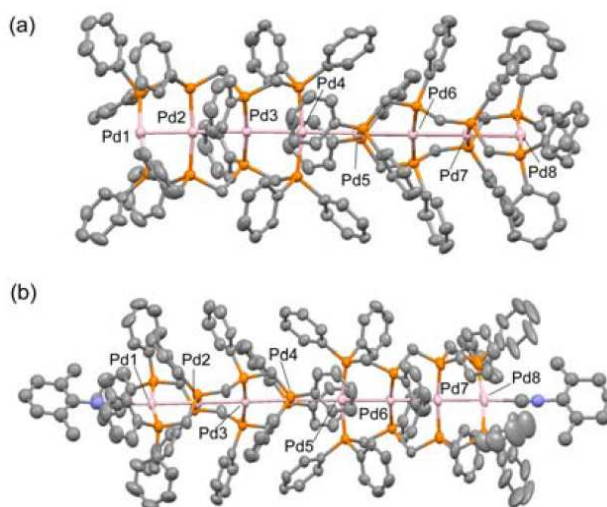


図 4-5 Pd_8 核鎖状遷移金属クラスター。

牧浦（阪府大ナノ科学・材料研究セ）は液面に二次元分子ネットワークLangmuir膜を形成し、Layer-by-Layer (LbL) 法によりこの二次元ネットワークを1層ずつ積層させることによる配位高分子ナノ薄膜の作製について実績を上げている。本研究期間内においては、カルボキシル基を有するフリーベースポルフィリンと銅イオンの組み合わせに関してLB-LbL法を適用することで、新規配位高分子ナノ薄膜の作製を試みた。その結果、カルボキシル基の数が液面上のネットワークの形成に大きな影響を与えることを明らかとした。

邨次（分子研）はSiO₂表面にピリジン配位子をアンカーとして結合させ、ここに亜鉛(II)ポルフィリン誘導体を錯形成により固定化することに成功した。亜鉛(II)ポルフィリン誘導体には金属配位部位を導入しており、今後これをプログラムテンプレートとした合金ナノ粒子超構造体触媒表面の創製を目指す。

山本（慶大理工）は酸化物ナノシートとプルシアンブルーをlayer-by-layerに積層させたナノ構造体を電子貯蔵層に見立て、これをポテンシャル勾配型の階層構造中へ組み込んだ光作動型整流性素子の構築を目指している。これまでに電子貯蔵層のパーツにあたるプルシアンブルーの電気伝導性の評価、および種々の組成をもつ酸化物ナノシートの合成について検討を行った。

叶（北大触研）は二次非線形振動分光法である和周波発生（SFG）分光法を用いた、(R)-または(S)-ビナフトールのキャスト薄膜のキラリティの検出が可能であることを見出した。今後は単分子膜レベルの界面キラリティが検出可能であることを実証するために、金基板上に作成したビナフトールの自己組織化単分子膜について測定を行う。

A02班 クラスタープログラミングによる電子・磁気機能システム構築

配位プログラミングにより、外部刺激に応答し電子状態やスピン状態を自在に制御できる金属クラスターを創成する。これをコンポーネントとする光・磁性・電気伝導性が相乗的に機能する分子システムを構築することを研究目的としている。計画班・公募班ともに当初の予定通りに研究は進行している。

大塩（筑波大院数物）は、双安定性部位を複数もつシアン化物イオン架橋環状四核錯体 [Fe^{III}₂Co^{II}₂]や、それぞれ双安定性化合物である有機ラジカル・金属錯体ハイブリッドシステムにおいて、多重双安定性分子を構築し、熱・光誘起相転移を示す分子素子の合成に成功した。バルク物質であるプルシアンブルー類縁体の最小単位であるシアン化物イオン架橋環状4核錯体 [Fe^{III}₂Co^{II}₂]を切り出し、この物質が光誘起電子移動により反磁性状態と常磁性状態を自在に変換

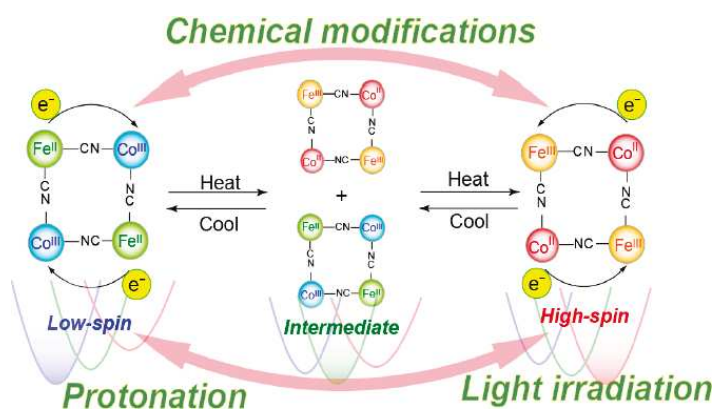


図 4-6 シアン化物イオン架橋環状4核錯体と光磁気特性のスイッチング.

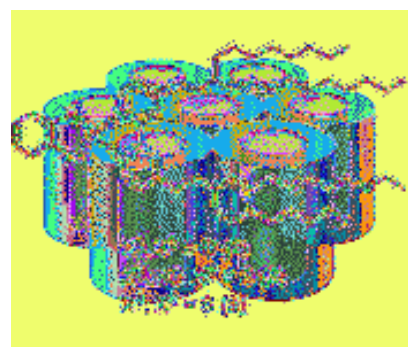


図 4-7 レドックス応答金属錯体液晶.

することができることを実証した（図4-6）。

張（北大院理）は、酸化還元活性金属及び配位子が創り出す「ソフトな電子」と、アルキル長鎖を主とする「ソフトなマクロ構造」を共存・連動・相互依存させた新しい多重安定系の構築を目指した。液晶相においてレドックス応答を示すヘキサゴ

ナルカラムナー液晶[Pt(L)(C8,10bpy)] (L = redox-active ligand)の固液状態における自己会合能を明らかにし、構造揺らぎに直結した基底状態の変調とそれに伴うサーモクロミズム及びサーモミノクロミズムを見いだした（図4-7）。

佐藤（九大先導研）は、光照射により磁気特性を制御できる単次元鎖磁石を合成した。 $\{[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{CN})_4]_2\text{Co}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpy})\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の組成を有する本錯体は、5 Kにおける光照射により Fe^{II} から Co^{III} への電子移動を誘起し、反磁性低温相から常磁性 $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}]$ へ光誘起相転移し、単次元鎖磁石になることを明らかにした（図4-8）。

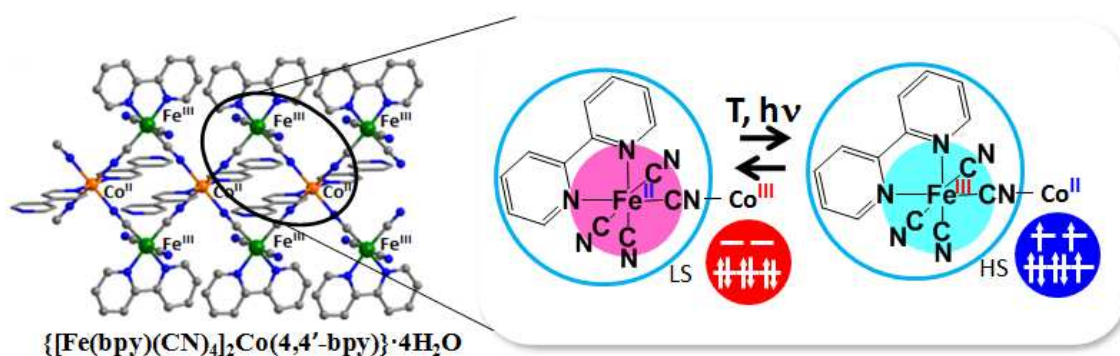


図 4-8 光制御型一次元鎖分子磁石.

大場（九大院理）は、配位高分子の骨格内に「機能性分子ユニット」を合理的かつ精密に配列させた多孔性構造を構築することで、構造内の空間、ゲスト分子、および機能性分子ユニットの持つ機能が相乗する多孔性金属錯体 $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{G}\}$ (1; pz = pyrazine, G = guest molecule) を合成した（図4-9）。本化合物は、室温で約20 Kのヒステリシスを伴うスピン転移を示し、ガスの吸脱着により構造変化を伴いスピン状態転移する新しい相転移現象を見いだした。

速水（熊大院自然）は、長鎖アルキル鎖を導入した柔軟な金属錯体を設計し、電場によるスピン状態転移や強誘電性の発現を目指した。長鎖アルキル鎖およびキラル部位を導入した配位子をもつバナジウム錯体 $[\text{VO}(4\text{-X-Cn-salmmen})]$ は大きな誘電応答を示し、自発分極の電場応答(P-E曲線)においてはヒステリシスを示す強誘電性金属錯体液晶であることを明らかにした（図4-10）。

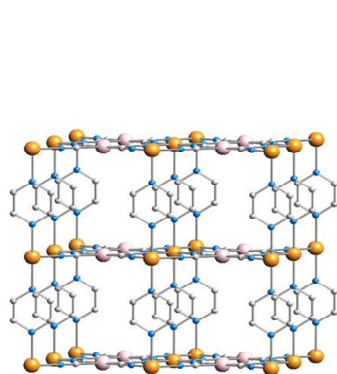


図 4-9 ゲスト応答性を示す多孔性磁性錯体.

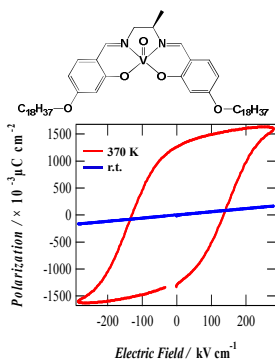


図 4-10 強誘電性金属錯体液晶

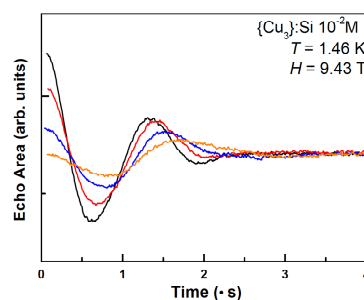


図 4-11 シリコンナノ細孔中における銅三角錯体のラビ振動.

野尻（東北大金研）は、銅三角錯体 Cu_3 スピンリングを陽極酸化したシリコンのナノ細孔に埋め込んだ系において、ラビ振動の観測に成功した（図4-11）。この系のスピン格子緩和時間ならびに位相緩和時間は、30-300 μsec および0.3 μsec と比較的長く、ナノ細孔へのクラスターの埋め込みがコヒーレンスの保護に有効である事を示した。

北河（阪大院理）は、「構造・電子状態・物性発現の相関」を量子化学計算により明らかにし、機能性分子素子設計のための指針を提案した。A02班で合成した各種金属錯体の磁性・伝導性・光物性発現の理論的解釈を行った。

桑畑（阪大院工）は、金属イオンや生体物質の検出・定量が可能な蛍光発光型センシングシステム開発を目指し、半導体量子ドット ZnS-AgInS_2 および $\text{AgInS}_2\text{-AgGaS}_2$ 半導体量子ドット蛍光体を合成し、物質の酸化還元電位の変化が蛍光スイッチとして機能することを見いだした。さらに、Ga比率の増加に伴いバンドギャップがブルーシフトし、バンド間準位の存在が蛍光収率・寿命に影響することを見いだした。

田所（東理大理）は、混合原子価金属錯体 $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{PPr}_3)_2(\text{H}_2\text{bim})]$ $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{PPr}_3)_2(\text{bim})]$ ($\text{Bim}^{2-} = \text{bisbenzimidazolate}$) を合成し、分子間水素結合が混合原子価状態の安定化に寄与していることを明らかにした。さらに、本錯体の単結晶誘電率測定によりプロトン移動と電子移動がカップルする量子常誘電性を示すことを見いだした。

A03班 超分子プログラミングによるエネルギー・化学変換システム構築

金属イオン、分子、高分子などを自在・精密に配列させた超構造体を設計通りに組み上げる方法を確立することが研究の支柱である。さらにこの独自の構築法を駆使し、エネルギー・化学変換などの機能をロスなく連動・増幅させる物質系へと展開する。研究課題は当初の計画通り進行している。具体的な成果を以下に示す。

山元（東工大資源研）はポテンシャル勾配を持つ独自の dendrimer を合成、種々の金属・分子・イオンを精密に配置させて、分子内のポテンシャル勾配を制御した超構造体を構築している。Dendrimer のポテンシャル勾配の制御により、逆電子移動を抑制した太陽電池の開発に成功している（図4-12）。更に、ポテンシャル勾配を制御した逆勾配型の新規 dendrimer の合成を達成しており、新たな素子への展開が期待される。

竹内（物材機構）は種々の π 共役高分子を二次元および三次元に配列させる方法を駆使することで、三次元に電子ネットワークが発達した超構造体を創製し、電子機能を効率よく取り出す素子の開発を目指している。例えば1分子中にポルフィリン錯体とパラジウム錯体という異なる相互作用部位を有するヘテロな aligner を合成し、これを用いた共役系高分子

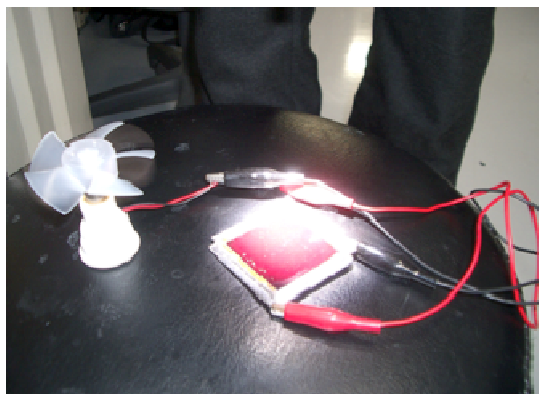


図 4-12 ポテンシャル勾配 dendrimer を用いた太陽電池。

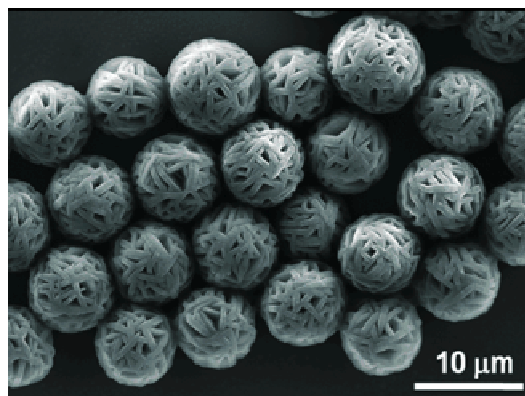


図 4-13 ポルフィリンポリマーを利用した結晶性フラレン集合体。

の交互配列に成功している。また、ポルフィリン環を含むポリマーを利用する事により、非常にユニークな結晶性フラレン集合体（図4-13）をBiomimetalizationに近い機構で得る事にも成功している。

吉沢（東工大資源研）は、芳香環に囲まれたナノサイズの π 電子系空間を活用し、有機分子や金属錯体を精密集積した超分子構造体を自在構築するとともに、新奇な機能性材料を志向した分子集積素子の開発を目指している。吉沢独自に合成した箱型錯体の芳香環に挟まれた π 電子空間に、平面状金属錯体を包接す

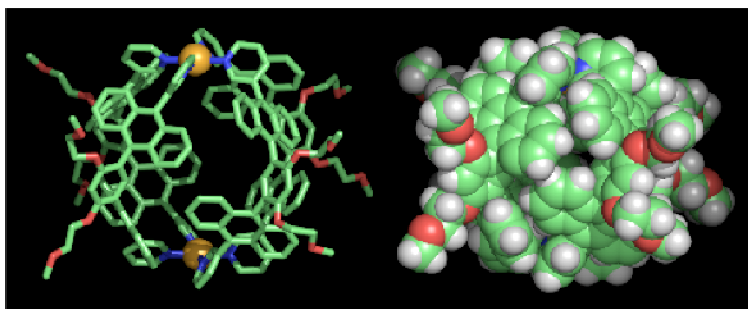


図 4-14 有機二座配位子を利用した金属架橋ナノカプセル。

ることで、金属錯体の配位環境を変化することなくその磁気特性をチューニングすることに成功している。また、アントラセンとピリジル基を導入した有機二座配位子を設計し、パラジウムイオンを配位させて新しい金属架橋ナノカプセルの構築にも成功している（図4-14）。

秋根（筑波大院数物）はカリックスアレーンをベースとする配位子を用い、可逆な金属-配位子間の結合の特性を活かした自己集合によるチューブ構造の構築を展開している。一例として、ヘキサピリジルカリックスアレーンを合成し、金属と配位させてチューブ状の高分子体を得たことを挙げる。

内田（東大院総合文化）は触媒機能を示す結晶性複合体の合成に成功している。ポリオキソメタレートと有機アンモニウムとの複合化により得られた超構造体が、オレフィンの分子サイズ選択的な酸化触媒機能を示すことを見出した。

小坂田（東工大資源研）は、フェロセニル基を有する擬ロタキサンとアルキルピリジニウム塩から、温度感応性ゲルを合成することに成功している。従来分子と一線を描くロタキサン部位の運動性により、スイッチング型の物性変化可能になると期待される。

酒井（九大院理）は白金(II)錯体を dendrolic に連結した多電子貯蔵型光触媒の構築を目指している。Pt-Pt 結合を有する中間体の生成が重要である事を突き止め、これらの化学種が光水素発生デバイスとして機能する事を実証している。

藤内（阪大院工）は種々のスルホン酸誘導体とトリフェニルメチルアミンの有機塩による超分子クラスターを基本構造とし、これらを階層的に組み上げることによって、空孔径が大きい、空隙率が高い、物質の吸着脱離によって空孔が変化するなど、柔軟な構造特性を有する多孔性結晶を得ることに成功している。この空孔の利用法として、外部刺激により分子集合を変換し、物性を制御することに成功している。

中菌（東工大院理工）は側鎖に酸・塩基応答性の光学活性なロタキサンを導入したポリアセチレンを合成し、主鎖近傍と光学活性な輪成分の距離を変化させると、らせん構造や有効共役長の制御が可逆的に達成されることを見いだした。機能や構造情報の効果的な伝達あるいは増幅を可能とする素子への応用が期待される。

樋口（物材機構）はテルピリジンなどからなる架橋配位子と金属イオンの配位プログラミングにより、一次元直鎖状メタロ超分子ポリマーの開発に成功している。既にこれを不揮発性メモリデバイス、エレクトロクロミック素子（図4-15）として組み上げる事にも成功し、その実用性を確認している。

舟橋（香川大工）は新しいタイプの光電変換素子の開発を目指し、高いホール移動度を示す側鎖型液晶性ポリシロキサンのナノ相分離構造の構築を検討している。

森内（阪大院工）は相補的な水素結合能，不斉会合特性および配列・組合せが可能な核酸塩基に着目し，自己組織化に基づく配位プログラムにより発光性金属錯体の緻密配列制御について検討を行なっている。白金錯体部位の配列制御により，700~800 nm付近に白金-白金相互作用に基づく，³MMLCT励起状態からの発光を見出している。

山田（京大院理）は，配位高分子内にカルボキシル基やジメチルアンモニウム基を導入することで，高いプロトン伝導性を発現させる事に成功した。さらにこのプロトン伝導性を利用した電気化学触媒活性を見出しており，将来的には燃料電池などのエネルギーデバイスへの応用が期待される。



図 4-15 一次元直鎖状メタロ超分子ポリマーを用いたエレクトロクロミック素子。

A04班 生物化学プログラミングによる化学空間機能システム構築

生命現象の根幹をなす化学現象を分子レベルで捉えることにより設計されたバイオインスパイアードな分子組織を，配位化学を基盤としたプログラミングにより精密に組み上げる。これらを，多様な分子間コミュニケーション制御に基づく生物化学デバイスへと展開することがA04班の研究目的である。それぞれの研究課題は，当初の計画通りに進行している。

田中（名大院理）は，生体高分子や超分子をモチーフとして多種・多種類の金属錯体を精密に配置することにより，金属イオン間の相互作用を制御した超構造体の構築を目指している。平面状金属錯体をロタキサン形成により精密な空間配置で会合させることにより，酸/塩基などの外部刺激による磁性スイッチングに成功している（図4-16）。また，ソフトなナノ空間の形成が可能な，大環状金属錯体がチャンネル状にスタックしたカラムナー液晶の合成に成功している。

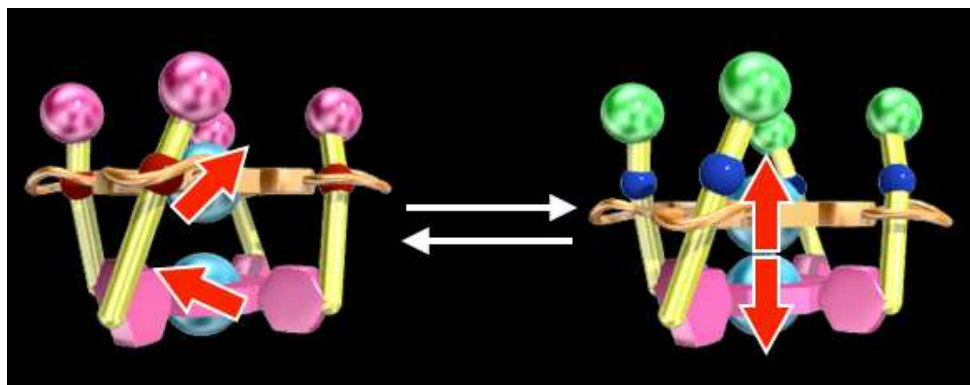


図 4-16 ロタキサン型平面状金属錯体の外場応答。

小松（中大理工）は，人工的にデザインされたタンパク質変異体を望みの序列で階層的に組織化する方法により，中空シリンダー構造のナノチューブを構築し，その管壁や一次元内孔空間を利用した新しい機能の創出を行っている。数百ナノメートルの直径を持つタンパク質ナノチューブから，酵素触媒能，超常磁性や光触媒活性を示す材料を得ることに成功した（図4-17）。

藤田（東大院工）は、数ナノメートルの直径を持つ大環状金属錯体を合成し、ゲルなどのソフトメゾスコピック材料への展開を目指している。例えばプルシアンブルーを内包する一次元ゲルナノファイバーの合成に成功している（図4-18）。明確な空孔を持った大環状金属錯体の合成への展開を図っている。

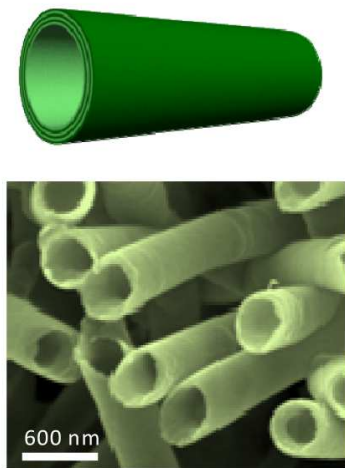


図 4-17 機能性を付与できるタンパク質ナノチューブ.

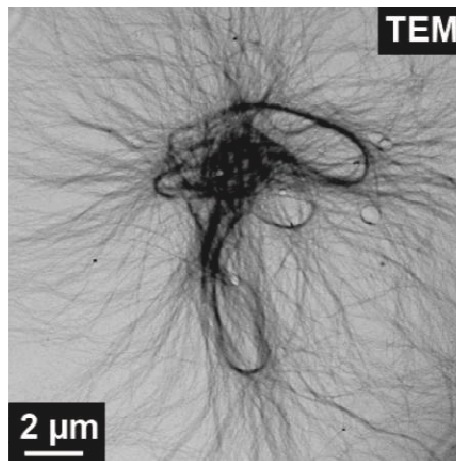


図 4-18 プルシアンブルー内包一次元ナノファイバー.

井原（熊大院自然）らは、色素分子—シクロデキストリン間の分子認識をDNA内に導入した人工DNA鎖を構築し、蛍光応答をもとにした相補的なDNA鎖の精密識別に成功した。特定配列のDNA鎖の検出などへの展開が期待できる。DNAは究極のプログラム分子であることから、今後特異的な反応場の構築も望まれる。

上野（京大iCeMS）は、タンパク質結晶を多孔性材料として捉えた、新規物質の創製と触媒や光電材料への展開を目指している。タンパク質は、組み換え技術により特定の位置に特定の官能基を導入することが可能である。よって、多孔性タンパク質結晶を作成することにより、配位能など特異な機能性を有するナノ空間を形成することができる。これらの空間を利用して、金属イオンの集積化や長寿命光励起電子伝達システムの創製に成功している（図4-19）。研究成果は多数の学術雑誌の表紙などに取り上げられている。

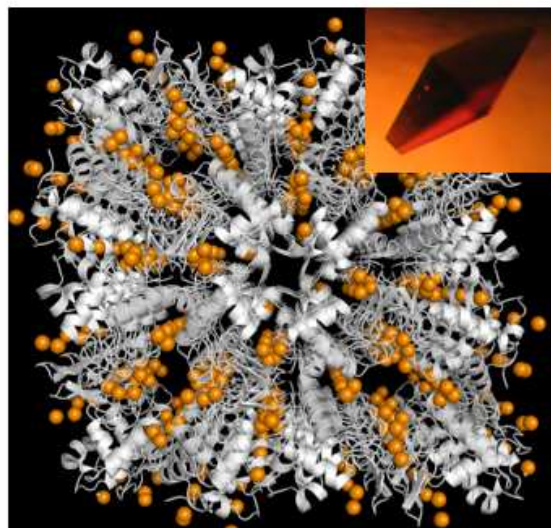


図 4-19 ナノ空間を有するタンパク質結晶.

小野田（阪大院工）らは、タンパク質とそのリガンドのコンジュゲートを基板表面上に階層化したタンパク質アレイを構築し、光電変換特性を見出した。また、金属ナノ粒子とタンパク質のヘテロコンジュゲートを作成した。これらの電子移動・触媒・センサー機能への展開を目指し、領域内の共同研究がスタートしている。

狩野（東大院理）は、典型元素の配位結合形成を利用した蛍光発光特性を示す分子群の合成に成功した。これらの蛍光分子は、高い蛍光量子収率を示し、また生体毒性が極めて低いことから、これらをプローブとして、アフリカツメガエルの胚の成長過程観察と機能分化観察を行った（図4-20）。

菊地（阪大院工）は、常磁性金属錯体とフッ素化糖、ペプチドの三元系ハイブリッド分子をプログラム合成し、¹⁹F核のシグナルを用いたMRIプローブを作成した。この系は、動物個体内での酵素活性を視覚化することに用いることができる。本研究は、これらの分子プローブを細胞や動物個体へ適用し、生きたサンプル中における酵素活性のMRIによる可視化法の確立に向かっている。

杉本（阪大院工）らは、モリブデンを活性部位に持つ金属酵素に着想を得、分子認識、触媒、ポテンシャル勾配の構築への展開を目指している。モリブデンの高原子価錯体を合成し、硫黄や水素分子の活性化、それに伴う反応を詳細に検討し、これらの錯体が硫化水素等を与える反応の機構を解明した。

前田（立命館大院理工）は、特異な電子構造を持つ擬ポルフィリン化合物をもとに、電子・光学材料への展開を目指している。温度や溶媒の効果により構造制御が可能な不斉空間を構築し、外部刺激による分子構造変化やそれに伴う蛍光挙動のスイッチング挙動を見出した。

総括 以上のように、超構造体創製を行っている班員9割近くが多様な超構造体をこれまでに完成させ、さらにそれらの新しい光、電子、磁気物性やメカニカルな動き、触媒能、分子認識能、生体作用などの機能発現を達成している。また計測解析、理論解析、素子工学、生物化学の班員との連携で素子化を目指した研究成果も得られ、さらに分子光デバイスや表示素子、化学センサー、分子触媒、生体分子プローブなどの「化学素子」の要素技術が生み出されている。研究進展状況を班員数でカウントすると表4-1のようになる。

なお、発明に関しては、上記の研究成果に関連してこれまでに13件の特許出願を行った。

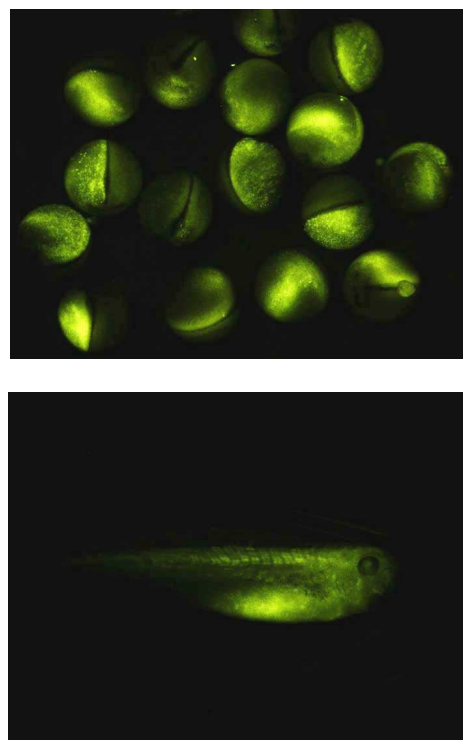


図 4-20 典型元素の配位結合形成を利用した生体蛍光プローブ。

表4-1 班員の研究進展状況

進捗度	状況	班員数
I	超構造体を設計し、現在合成中である。	4
II	超構造体の合成に成功した。	4
III	超構造体の機能発現を見出した。	19
IV	化学素子作製を試みている。	6
V	化学素子に関する成果が出た。	7

A	測定・構造解析、理論解析を担当。	5

5. 研究成果の公表の状況（主な論文等一覧，ホームページ，公開発表等）

(1) 主な論文等一覧について

表5-1 新学術領域「配位プログラム」 研究成果集計結果

	原著論文	総説・解説	著書	国際会議発表	国内会議発表	特許出願	新聞報道	表紙掲載	受賞	共著論文
21年度	44	14	14	60	88	0	6	5	13	3
22年度	198	39	19	305	410	12	11	10	41	6
23年度	55	10	5	28	51	1	2	7	3	6
合計	297	63	39	393	549	13	19	22	57	15

[A01 班]

- 1) *S. Kume, K. Nomoto, T. Kusamoto, H. Nishihara, “Intramolecular Electron Arrangement with a Rotative Trigger”, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *40*, 14198-14199.
- 2) M. Kondo, M. Uchikawa, K. Namiki, W. W. Zhang, S. Kume, E. Nishibori, H. Suwa, S. Aoyagi, M. Sakata, M. Murata, Y. Kobayashi, *H. Nishihara, “Counterion-Dependent Valence Tautomerization of Ferrocenyl-Conjugated Pyrylium Salts”, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *31*, 12112-12124.
- 3) T. Kurita, Y. Nishimori, F. Toshimitsu, S. Muratsugu, S. Kume, *H. Nishihara, “Surface Junction Effects on the Electron Conduction of Molecular Wires”, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4524-4525.
- 4) K. P. Rao, T. Kusamoto, F. Toshimitsu, K. Inayoshi, S. Kume, R. Sakamoto, *H. Nishihara, “Double Protonation of 1,5-Bis(triarylaminoethynyl)anthraquinone To Form a Paramagnetic Pentacyclic Dipyrilium Salt”, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12472-12479.
- 5) M. Nishikawa, K. Nomoto, S. Kume, K. Inoue, M. Sakai, M. Fujii, *H. Nishihara, “Dual Emission Caused by Ring Inversion Isomerization of a 4-Methyl-2-pyridyl-pyrimidine Copper(I) Complex”, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9579-9581.
- 6) T. Kusamoto, S. Kume, *H. Nishihara, “Cyclization of TEMPO Radicals Bound to Metalladithiolene Induced by SOMO-HOMO Energy-Level Conversion”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 529-531.
- 7) Y. Shishino, T. Yonezawa, S. Udagawa, K. Hase, *H. Nishihara, Preparation of Optical Resins Containing Dispersed Gold Nanoparticles by the Matrix Sputtering Method”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 703-705.
- 8) K. Uchida, Y. Yamanoi, T. Yonezawa, *H. Nishihara, “Reversible On/Off Conductance Switching of Single Diarylethene Immobilized on a Silicon Surface”, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9239-9241.
- 9) I. Nakamura, Y. Yamanoi, T. Imaoka, *K. Yamamoto, *H. Nishihara, “A Uniform Bimetallic Rhodium/Iron Nanoparticle Catalyst for the Hydrogenation of Olefins and Nitroarenes”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press.
- 10) K. Terada, K. Kanaizuka, V. M. Iyer, M. Sannodo, S. Saito, K. Kobayashi, *M. Haga, “Memory Effects in Molecular Films of Free-Standing Rod-Shaped Ruthenium Complexes on an Electrode”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press.
- 11) D. Siga, D. Nakane, T. Inomata, Y. Funahashi, H. Masuda, A. Kikuchi, M. Oda, M. Noda, S. Uchiyama, K. Fukui, K. Kanaori, K. Tajima, Y. Takano, H. Nakamura, *T. Tanaka, “Creation of Type 1 Blue Copper Site within a de Novo Coiled-Coil Protein Scaffold”, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18191-18198.
- 12) *I. Otsuki, Y. Komatsu, D. Kobayashi, M. Asakawa, K. Miyake, “Rotational Libration of a Double-Decker Porphyrin Visualized”, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6870-6871.
- 13) T. Ogawa, J. Yuasa, *T. Kawai, “Highly Selective Ratiometric Color Change by Zinc-Assisted Self-Assembly Processes”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5110-5114.
- 14) *H. Maeda, Y. Bando, K. Shimomura, I. Yamada, M. Naito, K. Nobusawa, H. Tsumatori, T. Kawai, “Chemical-Stimuli-Controllable Circularly Polarized Luminescence from Anion-Responsive π -Conjugated Molecules”, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9266-9269.

- 15) J. Yuasa, T. Ohno, K. Miyata, H. Tsumatori, Y. Hasegawa, *T. Kawaj, “Noncovalent Ligand-to-Ligand Interactions Alter Sense of Optical Chirality in Luminescent Tris(β -diketonate) Lanthanide(III) Complexes Containing a Chiral Bis(oxazolonyl) Pyridine Ligand”, *J. Am. Chem. Soc.* in press.
- 16) Y. Takemura, T. Nishida, B. Kure, T. Nakajima, M. Iida, *T. Tanase, “Stepwise Construction of Au₄Ag₂Cu₂ Coinage Rings Supported by Tetrachophine Ligands”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press.
- 17) A. Hosokawa, B. Kure, T. Nakajima, *T. Tanase, “Intramolecular Metal-Metal Bond Rearrangement in a Pt₂PdHg Heterometallic Cluster Forming a HgI–PdI Covalent Bond”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press.
- 18) S. Motoyama, *R. Makiura, O. Sakata, *H. Kitagawa, “Highly Crystalline Nanofilm by Layering of Porphyrin Metal–Organic Framework Sheets”, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5640-5643.

[A02 班]

- 19) N. Hoshino, M. Nakano, H. Nojiri, W. Wernsdorfer, *H. Oshio, “Templating Odd numbered Magnetic Rings: Oxovanadium heptagons sandwiched by β -cyclodextrins”, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15100-15101.
- 20) M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, K. Nakazawa, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, *H. Oshio, “Controlled Intramolecular Electron Transfers in Cyanide-bridged Molecular Squares by Chemical Modifications and External Stimuli”, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3592-3600.
- 21) M. Nihei, H. Tahira, N. Takahashi, Y. Otake, Y. Yamamura, K. Saito, *H. Oshio, “Multiple Bistability and Tristability with Dual Spin-State Conversions in [Fe(dpp)₂][Ni(mnt)₂]₂ · MeNO₂”, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3553-3560.
- 22) G. N. Newton, S. Yamashita, K. Hasumi, J. Matsuno, N. Yoshida, M. Nihei, T. Shiga, M. Nakano, H. Nojiri, W. Wernsdorfer, *H. Oshio, “Redox-Controlled Magnetic {Mn₁₃} Keggin Systems”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *25*, 5587-5771.
- 23) G. N. Newton, T. Onuki, T. Shiga, M. Noguchi, T. Matsumoto, J. S. Mathieson, M. Nihei, L. Cronin, *H. Oshio, “Mapping the Sequential Self-Assembly of Heterometallic Clusters: From a Helix to a Grid”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4844-4848.
- 24) T. Toyota, N. Maru, M. Hanczyc, T. Ikegami, *T. Sugawara, “Self-Propelled Oil Droplets Consuming 'Fuel' Surfactant”, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5012-5013.
- 25) H. Komatsu, M. M. Matsuhita, S. Yamamura, Y. Sugawara, K. Suzuki, *T. Sugawara, “Influence of Magnetic Field upon Conductance of Unicomponent Crystal of TTF-based Nitronyl Nitroxide”, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *132*, 4528-4529.
- 26) R. Ohtani, K. Yoneda, S. Furukawa, N. Horike, S. Kitagawa, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, *J. A. Real, *M. Ohba, “Precise Control and Consecutive Modulation of Spin Transition Temperature Using Chemical Migration between Porous Coordination Polymers”, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8600-8605.
- 27) Tao Liu, Yan-Juan Zhang, S. Kanegawa, *O. Sato, “Water-Switching of Metal-to-Metal Charge Transfer Induced Spin Transition in a Microporous Framework”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8645-8648.
- 28) Tao Liu, Yan-Juan Zhang, S. Kanegawa, *O. Sato, “Photoinduced Metal-to-Metal Charge Transfer toward Single-Chain Magnet”, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8250-8251.

[A03 班]

- 29) *K. Yamamoto, T. Imaoka, W. Chun, O. Enoki, H. Katoh, M. Takenaga, A. Sonoi, “Size-specific catalytic activity of platinum clusters enhances oxygen reduction reactions”, *Nature Chemistry* **2009**, *1*, 397-402.
- 30) Y. Ochi, M. Suzuki, T. Imaoka, M. Murata, H. Nishihara, Y. Einaga, *K. Yamamoto, “Controlled Storage of Ferrocene Derivatives as Redox Active Molecules in Dendrimers”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 5061-5069.
- 31) X. Zhang, *M. Takeuchi, “Controlled Fabrication of Fullerene C₆₀ into Microsphere of Nanoplates through Porphyrin Polymer Assisted Self-Assembly”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9646-9651.
- 32) K. Sugiyasu, Y. Honsho, R. Harrison, A. Sato, T. Yasuda, S. Seki, *M. Takeuchi, “Self-Threading Polythiophene: Defect-Free Insulated Molecular Wires Endowed with Long Effective Conjugation Length”, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14754-14755.
- 33) T. Kaseyama, S. Furumi, X. Zhang, K. Tanaka, *M. Takeuchi, “Hierarchical Assembly of a Helicene functionalized with Phthalhydrazide”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press.
- 34) K. Ono, J. K. Klosterman, *M. Yoshizawa, K. Sekiguchi, T. Tahara, and *M. Fujita, “ON/OFF Red Emission from Azaporphine in a Coordination Cage in Water”, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12526-12527.

- 35) Y. Yamauchi, *M. Yoshizawa, M. Akita, *M. Fujita, “Engineering Double to Quintuple Stacks of a Polarized Aromatic in Confined Cavities”, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 960-966.
- 36) Y. Yamauchi, Y. Hanaoka, *M. Yoshizawa, M. Akita, T. Ichikawa, M. Yoshio, *T. Kato, *M. Fujita, “m × n Stacks of Discrete Aromatic Stacks in Solution”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 9555-9557.
- 37) A. Yamashita, A. Watanabe, S. Akine, *T. Nabeshima, M. Nakano, T. Yamamura, *T. Kajiwara, “Wheel-Shaped Er^{III}Zn^{II}₃ Single-Molecule Magnet: A Macrocyclic Approach to Designing Magnetic Anisotropy”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4016-4019.
- 38) S. Uchida, R. Eguchi, *N. Mizuno, “Zeotype Organic-Inorganic Ionic Crystals by Facile Cation-Exchange and the Controllable Sorption Properties”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9930-9934.
- 39) *N. Mizuno, S. Uchida, K. Kamata, R. Ishimoto, S. Nojima, K. Yonehara, Y. Sumida, “Flexible Non-porous Heterogeneous Catalyst for Size-selective Oxidation”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9972-9976.
- 40) *T. Itoh, T. Suzuki, T. Uno, M. Kubo, N. Tohnai, M. Miyata, “Cis-Specific Topochemical Polymerization: Alternating Copolymerization of 7,7,8,8-Tetrakis(methoxycarbonyl)quinodimethane with 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane in the Solid State”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2253-2256.
- 41) Y. Kohsaka, K. Nakazono, Y. Koyama, *T. Takata, “Size-complementary Rotaxane Cross-link for Stabilization and Degradation of Supramolecular Gel”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press.
- 42) A. Bandyopadhyay, S. Sahu, *M. Higuchi, “Tuning of Nonvolatile Bipolar Memristive Switching in Co(III) Polymer with an Extended Azo Aromatic Ligand”, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1168-1171.
- 43) S. Yazaki, *M. Funahashi, J. Kagimoto, H. Ohno, *T. Kato, “Nanostructured Liquid Crystals Combining Ionic and Electronic Functions”, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7702-7708.
- 44) L. Yang, S. Kinoshita, T. Yamada, S. Kanda, *H. Kitagawa, M. Tokunaga, T. Ishimoto, T. Ogura, R. Nagumo, A. Miyamoto, M. Koyama, “A Metal-Organic Framework as An Electrocatalyst for Ethanol Oxidation”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5348-5351.
- 45) A. Shigematsu, T. Yamada, *H. Kitagawa “Wide Control of Proton Conductivity in Porous Coordination Polymers”, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2034–2036.
- 46) M. Sadakiyo, T. Yamada, *H. Kitagawa, “Hydroxyl Group Recognition by Hydrogen-Bonding Donor and Acceptor Sites Embedded in a Layered Metal–Organic Framework”, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.

[A04 班]

- 47) S. Liu, G. H. Clever, Y. Takezawa, M. Kaneko, K. Tanaka, X. Guo, *M. Shionoya, “Direct Conductance Measurement of Individual Metallo-DNA Duplexes within Single-Molecule Break Junctions”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press.
- 48) *T. Komatsu, X. Qu, H. Ihara, M. Fujihara, H. Azuma, H. Ikeda, “Virus Trap in Human Serum Albumin Nanotube”, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *133*, 3246–3248
- 49) T. Koshiyama, M. Shirai, T. Hikage, H. Tabe, K. Tanaka, *S. Kitagawa, *T. Ueno, “Post-Crystal Engineering of Zinc- Substituted Myoglobin to Construct a Long-lived Photo-induced Charge Separation System”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press.
- 50) S. Mizukami, M. Hosoda, T. Satake, S. Okada, Y. Hori, T. Furuta, *K. Kikuchi, “Photocontrolled Compound Release System Using Caged Antimicrobial Peptide”, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9524-9525.
- 51) Y. Haketa, S. Sasaki, N. Ohta, H. Masunaga, H. Ogawa, N. Mizuno, F. Araoka, H. Takezoe, *H. Maeda, “Oriented Salts: Dimension-Controlled Charge-by-Charge Assemblies from Planar Receptor-Anion Complexes”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10079-10083.
- 52) *H. Maeda, K. Naritani, Y. Honsho, S. Seki, “Anion Modules: Building Blocks of Supramolecular Assemblies by Combination with π -Conjugated Anion Receptors”, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8896–8899.

(その他 21～23 年度で査読付き論文を計 245 報報告)

[共同研究論文]

- 1) T. Shiga, T. Onuki, T. Matsumoto, H. Nojiri, G. N. Newton, N. Hoshino, *H. Oshio, “Undecanuclear Mixed-Valence 3d-4f Bimetallic Clusters”, *Chem. Comm.* **2009**, 3568-3570.

- 2) N. Hoshino, M. Nakano, H. Nojiri, W. Wernsdorfer, *H. Oshio, “Templating Odd numbered Magnetic Rings: Oxovanadium heptagons sandwiched by β -cyclodextrins”, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15100-15101.
- 3) Y. Nishimori, K. Kanaizuka, T. Kurita, T. Nagatsu, Y. Segawa, F. Toshimitsu, S. Muratsugu, M. Utsuno, S. Kume, M. Murata, *H. Nishihara, “Superior Electron-Transport Ability of π -Conjugated Redox Molecular Wires Prepared by the Stepwise Coordination Method on a Surface”, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1361-1367.
- 4) T. Kurita, Y. Nishimori, F. Toshimitsu, S. Muratsugu, S. Kume, *H. Nishihara, “Surface Junction Effects on the Electron Conduction of Molecular Wires”, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4524-4525.
- 5) Y. Ochi, M. Suzuki, T. Imaoka, M. Murata, H. Nishihara, Y. Einaga, *K. Yamamoto, “Controlled Storage of Ferrocene Derivatives as Redox Active Molecules in Dendrimers”, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14, 5061-5069.
- 6) Sk. Jasimuddin, T. Yamada, K. Fukuju, *J. Otsuki, K. Sakai, “Photocatalytic Hydrogen Production from Water in Self-assembled Supramolecular Iridium-cobalt Systems”, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8466-8468.
- 7) *H. Maeda, Y. Bando, Y. Haketa, Y. Honsho, *S. Seki, H. Nakajima, *N. Tohnai, “Electronic and optical properties in the solid-state molecular assemblies of anion-responsive pyrrole-based π -conjugated systems”, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10994-11002.
- 8) Y. Haketa, S. Sasaki, N. Ohta, H. Masunaga, H. Ogawa, N. Mizuno, F. Araoka, H. Takezoe, *H. Maeda, “Oriented Salts: Dimension-Controlled Charge-by-Charge Assemblies from Planar Receptor-Anion Complexes”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10079-10083.
- 9) A. Onoda, Y. Ueya, T. Sakamoto, T. Uematsu, *T. Hayashi, “Supramolecular Hemoprotein-Gold Nanoparticle Conjugates”, *Chem. Commun.* **2010**, 9107-9109
- 10) K. P. Rao, T. Kusamoto, R. Sakamoto, Y. Yamamoto, S. Kume, M. Nihei, H. Oshio and *H. Nishihara, “Platinadithiolene-conjugated pyrylium salt with strong intramolecular donor-acceptor interaction”, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2330-2332.
- 11) *S. Hayami, K. Kato, Y. Komatsu, A. Fuyuhiko, M. Ohba, “Unique Spin Transition and Wide Thermal Hysteresis Loop for a Cobalt(II) Compound with Long Alkyl Chain”, *Dalton Trans.* **2011**, *49*, 2167-2169.
- 12) I. Nakamura, Y. Yamanoj, T. Imaoka, *K. Yamamoto, *H. Nishihara, “A Uniform Bimetallic Rhodium/Iron Nanoparticle Catalyst for the Hydrogenation of Olefins and Nitroarenes”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, in press.
- 13) K. Kobayashi, M. Ishikubo, K. Kanaizuka, K. Kosuge, S. Masaoka, K. Sakai, K. Nozaki, *M. Haga, “Proton-Induced Tuning of Metal-Metal Communication in Rack-Type Dinuclear Ru Complexes Containing Benzimidazolyl Moieties”, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6954-6963.
- 14) *H. Maeda, Y. Bando, K. Shimomura, I. Yamada, M. Naito, K. Nobusawa, H. Tsumatori, T. Kawai, “Chemical-Stimuli-Controllable Circularly Polarized Luminescence from Anion-Responsive π -Conjugated Molecules”, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9266-9269.
- 15) G. N. Newton, S. Yamashita, K. Hasumi, J. Matsuno, N. Yoshida, M. Nihei, T. Shiga, M. Nakano, H. Nojiri, W. Wernsdorfer, *H. Oshio, “Cover Picture: Redox-Controlled Magnetic {Mn₁₃} Keggin Systems”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *25*, 5587-5771.

(2) ホームページについて

本領域は、新しい物質構築概念である「配位プログラミング」の研究目的と研究成果を国内外へ発信し、また領域内での研究促進を目的とし、独自のホームページを専門スタッフにより作成して公開している (<http://coord-prog.chem.nagoya-u.ac.jp/>)。ホームページは、下記の項目で構成されている。

トップページ：最新のトピックスを掲載し、シンポジウムや会議の告知や、研究成果の掲載など、更新状況を示すことにより、活動状況をわかりやすく示している（下記参照）。

研究目的：配位プログラミングの概念と期待できる成果について、日本語と英語にとどまらず、中国語、韓国語でも示すことにより日本発の新学術領域を広く世界にアピールしている（下記参照）。

研究概要：各研究班で目指す具体的な研究内容を、ムービーやキーワードを配し、直感的

にも概要が捉えられるようにデザインした。

研究組織：研究者の班構成と各班員の研究課題を1ページずつ示している。研究内容を広く発信するとともに、領域内の研究者間での問題意識の共有に役立っている。

研究成果：特筆すべき研究成果をいち早く掲載している。月に2回以上のペースで新しい研究成果が報告されている。

シンポジウム：公開シンポジウム、若手フォーラム、全体会議、班会議などの情報を事前、事後に掲載し、アクティビティを示すとともに、これらのシンポジウムへのオンライン登録を行えるようにして、シンポジウムへ参加しやすいシステムとしている。

ニュースレター：毎月1日と15日に発行されると同時に、ホームページ上にも掲載し、PDFファイルとしてダウンロードが可能である。2011年6月15日までに27号のニュースレターを発行した（下記参照）。

ギャラリー：学術雑誌等の表紙に掲載された研究論文を紹介している。

設備・機器リスト：領域内での資産の相互活用、有効利用を促進するために、本新学術領域で購入した高額研究設備の紹介をしている。

本領域のホームページは、領域発足時から多くのアクセスがあり、すでに13,000台のコンピュータから、延べ260,000回以上の訪問を受けている。「ac.jp」ドメインからのニュースレターダウンロード数は2,500件あった。また、ドイツ、フランス、アメリカ、ギリシャ、中国など、海外の様々な国から100件を超えるアクセスがあった。これらは、本研究領域の関心の高さを示している。今後は、最新成果の掲載も増えることが予想されるため、より閲覧しやすいホームページとすることとともに、領域内外での共同研究促進のための情報を掲載する予定である。特に、領域外のデバイス研究者などに興味を持ってもらえるように、すでに構築された超構造体を閲覧できる「超構造体ギャラリー」を開設する予定である。

日本語版ホームページ（トップページ）

分子超構造体の化学と化学素子の創製
平成21年度～22年度 文部科学省研究費補助金(新学術領域研究)

配位プログラミング coordination PROGRAMMING

日本語 English Chinese Korean

Information インフォメーション News Letter ニュースレター Members Only メンバー専用

配位プログラミング coordination PROGRAMMING

分子超構造体の化学と化学素子の創製

Information

H23.6.15	NEW!	News Letter Vol.2 No.6が発行されました。
H23.6.10	NEW!	新しく設備・機器リストのページが作成されました。
H23.6.1		News Letter Vol.2 No.5が発行されました。
H23.5.16		News Letter Vol.2 No.4が発行されました。
H23.5.12		第5回全体会議の要旨提出・参加登録受付中 受付終了しました。 ●要旨提出 締切日4月16日(月) ●参加登録 締切日4月30日(月)
H23.5.2		News Letter Vol.2 No.3が発行されました。
H23.4.26		第5回全体会議の参加申し込み受付を開始しました。 班員・関係者は参加登録をお願いします。
H23.4.20		平成23年5月の日(月)・日(火)に 第4回全体会議を 東京大学 小ホールで開催します。 今回は班員・関係者のみのロードのみ開催です。 尚、要旨提出・参加登録等につきましては、 近日中に改めてお知らせ致します。
H23.4.15		News Letter Vol.2 No.2が発行されました。
H23.4.1		News Letter Vol.2 No.1が発行されました。

「新学術領域研究」として「配位プログラミング」分子超構造体の化学と化学素子の創製が発表されました。

ニュースレター（2011年6月15日号）

Coordination PROGRAMMING News Letter

文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究 領域名称「配位プログラミング」領域番号「2107」 配位プログラミング -分子超構造体の化学と化学素子の創製-

◆ 班員からの論文の紹介

ら、分子膜による機能発現であることがわかった。しかし、表面分子を変えてもアノード光電流の大きさはあまり大きく変化しない。一方、カソード電流値はアセトニトリル溶液中のイオン強度やアニオンにも大きく依存する。このメモリ現象は、次のようなイオン取り込み機構で起こると考えている。ITO電極上に固定した表面錯体は、錯体が酸化される電位パルスを加えると、電荷補償のためにアニオンが電極近傍に引き寄せられて、それがパルス後も電極近傍にイオンの非対称的な分布を生み出す。この非対称性が錯体のMLCT帯の励起によりイオン放出を誘起してカソード過渡電流を生じる。このような錯体修飾膜の光電流の逆転現象を利用すると、これまでない新しいタイプのメモリデバイスが構築できる。つまり、挿図に示したようなアドレスを持たせたクロスバー-ITO電極上に分子を固定し、クロス点の[A0, B2]や[A1, B3] 番地に電位が印加された点を[1]、それ以外は[0]と定義すると、LEDなどの光によりどの番地に書き込まれたかを[0]、[1]として読み出すことが可能なメモリデバイスを構築することが可能である。(A01班 中央大理工 芳賀正明)

書き込み・読み込み可能な表面錯体膜のメモリ機能
Forget me not: Memory Effects in Molecular Films of Free-standing Rod-shaped Ruthenium-complexes on an Electrode* K. Terada, K. Kanazuka, V. M. Iyer, M. Samoto, S. Saito, K. Kobayashi, and M. Hagi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, in press (2011).

最近、このメモリ機能を分子で置き換えるという研究が報告されてきている（このNews Letterでも取り上げられた樋口氏の研究例など）。

我々は、これまでに4個のホスホン酸基を有する4脚型アンカー基をもつビス（ペンズイミダゾリル）ピリジンが三座配位子として働き、種々の単核・二核ルテニウム錯体分子が表面で垂直配向することを報告してきた。ITO電極上に固定した剛直な直線型錯体膜の電荷トラップ過程をメモリとして利用しようとして錯体膜の光電気化学挙動を研究している時、錯体膜が加えた電位パルスを履歴として記憶していることを見いだした。すなわち、何も電位パルスを加えない状態ではアノード過渡光電流を示すが、錯体が酸化される電位パルスを修飾基板に印加した後では電流方向が逆転してカソード過渡光電流となることを見いだした。応答カソード電流は、表面に固定した直線型錯体分子の分子サイズが長くなると光電流が大きくなることか

最新の論文より
A G-8-oxamer scaffold via self-assembly of a guanaseino-based Au(I) isonitrile complex for Au(I)-Au(I) interaction
X. Meng, T. Moriuchi, M. Kawahata, K. Yamaguchi and T. Haseo
Chem. Commun., 2011, 47, 4682-4684 (表内 載之 A03)

◆ 最新トピックス
● Angew. Chem. 誌のHot articleに選出
メモリデバイス構築に関する研究成果 (A01班, 芳賀正明) がAngew. Chem.に掲載され、Hot articleとして選ばれました。(DOI:10.1002/anie.201100142)

新学術領域「配位プログラミング」ニュースレター 第2巻・第6号（通算第27号）
平成23年6月15日発行
発行責任者：西原 寛（東京大学大学院 理学系研究科）
編集責任者：山元公寿（東京工業大学 資源化学研究所）
http://coord-prog.chem.nagoya-u.ac.jp

英語版

Science of Super-molecular Structure and Creation of Chemical Elements
Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas (2009-2013)

◇ 日本語 ◇ English ◇ Chinese ◇ Korean

配位プログラミング
coordination PROGRAMMING

Information
インフォメーション

News Letter
ニュースレター

Members Only
メンバー専用

Address

Area Leader | Hiroshi Nishihara

Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas "The Coordination Programming - Science of Super-molecular Structure and Creation of Chemical Elements" (area abbr.: Coordination program), which is a project of five years long inaugurated in 2009 has now entered its second year. It started with just 13 project research members, but is going to deploy as an expanded project with additional 35 open recruitment members starting from this business year. Total 108 members will be involved in this organization by adding academic investigators, evaluation committee members, research share stuffs, collaborate researchers, area advisors and cooperating members.

This area consists of various study fields. Fundamental scientific theory for material group (super-molecular

韓国語版

Science of Super-molecular Structure and Creation of Chemical Elements
Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas (2009-2013)

◇ 日本語 ◇ English ◇ Chinese ◇ Korean

配位プログラミング
coordination PROGRAMMING

Information
인포메이션

News Letter
뉴스레터

Members Only
멤버 전용

인사말

영역대표 | 니시하라 히로시

2009년도에5년간의 프로젝트로발족한 신화학영역연구「배위 프로그래밍-분자 초구조체의 과학과 화학 소자의 창제」(영역 약칭명: 배위 프로그램)가 2년째에 들어갑니다. 첫년도에는 계획연구만원 13명뿐이었 습니다만, 금년도부터 공모 인원 35명이 추가되어 확대 프로젝트로서 전개해 나갑니다. 학술 조사관, 평가 위원, 연구 분담자, 연계 연구자, 영역 어드바이저, 반우(班友, 다른 반에 속한 같은 분야의 연구자)를 포함 하면 총 108명으로 조직됩니다.

본 영역에는 여러가지 연구분야가 포함됩니다. 착체화학이 키워 온 d-케도나 f-케도가 연출하는 다양한 결합과 화학구조, 물성, 화학반응성의 과학을 주축으로 하여 「프로그래밍」개념에 근거하여, 다른 물질과 학, 계면화학 및 전자공학 분야 등의 주변 분야와의 결합, 조합에 따라 나노메소 영역의 정밀구조로 된 분 질군(초구조체)의 기초과학을 만들어 내, 그것을 바탕으로, 물리적, 화학적, 생물학적인 입력 신호를 다른 출력 신호로 변환함으로써 새로운 원리에 기초를두는 신기능의 고성능 소자로 소개하는 것을 목표로 하고 있습니다.

中国語版

Science of Super-molecular Structure and Creation of Chemical Elements
Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas (2009-2013)

◇ 日本語 ◇ English ◇ Chinese ◇ Korean

配位プログラミング
coordination PROGRAMMING

Information
인포메이션

News Letter
뉴스레터

Members Only
멤버 전용

致 辞

領域代表 | 西原 寛

2009年开始的5年项目——新学术领域研究“配位设计—超分子结构科学与化学元件的组装”(领域内简称:配位设计), 迈入了第二个年度。第一年的规划研究班只有13名成员, 从今年开始增加了公开招聘的35名成员来扩大项目运作, 加上学术调研人员、评估委员、共同研究人员、协作研究人员、领域顾问、班友(同班聘评估顾问), 共由108人组成。

本领域包括各种研究范畴, 以配位化学中d轨道和f轨道演绎的多彩组合和化学结构、物性、化学反应性的科学为核心, 基于“设计”这一概念, 通过与材料科学、界面化学以及电子工程技术等周边领域相结合与合作, 为在纳米—介观区域内具有精确结构的物质群(超分子结构)创造基础科学理论。基于新理论, 通过将物理、化学、生物学的输入信号转换成其他输出信号, 开展具有新功能的高性能元件的研究工作。

这需要与擅长独特物质(合成)和测量方法、理论、元件设计和构建等不同领域的研究人员密切合作, 我们将组建研究人员之间能够灵活协作的研究团队, 以挑战上述目标。

(3) 公開発表について

(a) シンポジウム・セミナーの開催状況

- 2009/9/16-18 高分子学会シンポジウム「超分子プログラミング」, 熊本大学, 100人
10/10 配位プログラム 第1回全体会議, 東京大学, 100人
- 2010/1/18-19 配位プログラム 第2回全体会議, 第1回公開講演会, つくば国際会議場, 150人
1/21 超分子研究会シンポジウム「精密無機化学を基盤とする超分子金属錯体」, 慶応義塾大学, 100人
6/4-5 配位プログラム 第3回全体会議, 東京大学
8/30-31 日本化学会第4回関東支部大会シンポジウム「配位プログラミング: 分子超構造体の科学と化学素子」, 筑波大学, 100人
9/15-17 第59回高分子討論会「バイオ超分子材料の最前線—機能プログラミングと応用展開」, 北海道大学, 150人
9/27-30 第60回錯体化学討論会+60ICCCO シンポジウム, “Coordination Programming Directed toward Molecule-based Electronic Devices”, 大阪国際会議場, 200人
10/6-10 11th Eurasia Conference (EuAsCS-11), “Coordination Programming – Science of Molecular Superstructures”, Dead Sea, Jordan, 150人
10/30-31 配位プログラム A01 班会議, 熊本, 30人
11/5-6 配位プログラム A02 班会議, 登別, 25人
11/5-6 配位プログラム A03 班会議および物質材料研究機構見学, 筑波, 25人
11/29-30 配位プログラム A04 班会議, 箱根, 25人
12/15-20 Pacificchem 2010, Honolulu, USA
Symposium ID: #187 “Electron Transfer and Electrochemistry of Transition Metal Containing Inorganic and Organometallic Materials”, 50人
Symposium ID: #82 “Hybrid Conjugated Polymer Materials”, 50人
- 2011/2/4-5 配位プログラム 第4回全体会議, 第2回公開講演会, 名古屋大学, 150人
2/10-12 3rd Japan-Korea Joint Symposium on Coordination Chemistry, Okinawa, Japan, 15人
3/28 日本化学会第91回春季年会 ATP セッション 未来材料: 超分子素子を目指したプログラミング (学会は成立したが講演会は中止)
5/20, 21 配位プログラム 第1回若手フォーラム, 東京大学, 140人
6/16-19 配位プログラム 第1回若手国際シンポジウム The 1st China-Japan Joint Inorganic Chemistry Symposium for Young Scientist: Supramolecular Science and Nanomaterials, Nanjing, China), 日本9名, 中国15名
6/20, 21 配位プログラム 第5回全体会議, 東京大学, 150人
6/28-7/2 France-Japan Symposium on Coordination Chemistry, Rennes, France
8/14-17 14th IUPAC International Symposium on MacroMolecular Complexes (MMC-14) Session: Coordination Programming, Helsinki, Finland

(b) 国内外の会議等での招待講演による発表

[A01 班]

- 1) The 2nd Asian Conference on Coordination Chemistry, Nanjing, China, 2009.11.3. “Coordination Programming of Electro-Functional Molecular Wires on the Surface”, [H. Nishihara](#)
- 2) 8th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Xi'an, China, 2010.8.11. “Coordination Programming of Electro-Functional Molecular Wires on the Surface”, [H. Nishihara](#)
- 3) 11th Eurasia Conference on Chemical Sciences, The Dead Sea, Jordan, 2010.10.9. “Coordination programming of electro-functional molecular wires on the surface”, [H. Nishihara](#)

- 4) PACIFICHEM2010, Honolulu, USA, 2010.12.18. "Bottom-up synthesis of electro- and photo-functional molecular wires on the surface", H. Nishihara
- 5) Shikata Discussion 2011 International Symposium on Electroanalytical Chemistry, Awaji, Japan, 2011.5.28. "Modification of Hydrogen-terminated Silicon Surface with Redox Molecular Wires", H. Nishihara, H. Maeda, J. Sendo, R. Sakamoto, Y. Yamanoi
- 6) International Symposium on Frontiers in Inorganic Chemistry (FIC-2010), 2010.12.12. "Development of Surface Chemistry Based on Redox-active Complexes Towards Functional Molecular Devices", M. Haga
- 7) Pacificchem2010 Honolulu, Hawaii, USA. 2010.12.20. "Direct formation of redox active 2D complexed adlayer consisting of bisterpyridine and cobalt ion on Au(111)", S. Yoshimoto
- 8) The 39th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC39), July 26-30, Adelaide, Australia, 2010.7.26. "Macrocyclic Coordination Architectures Displaying Multiple Electron-Transfer Processes", M. Abe, A. Inatomi, Y. Hisaeda
- 9) 第23回生物無機化学夏季セミナー, 山梨, 2010.8.29. "酸素の4電子還元を指向した鉄二核錯体固定化電極の構築", 猪股智彦, 北川竜也, 林裕也, 篠崎数馬, 有井秀和, 舩橋靖博, 小澤智宏, 増田秀樹
- 10) Second International Symposium on the Photofunctional Chemistry of Complex Systems, Keauhou Beach, Kona, Hawaii, USA. 2010.12.12. "Supramolecular approach to photodriven hydrogen production with metal complexes", J. Otsuki
- 11) Gordon Research Conference on Green Chemistry, Davidson, U.S.A. 2010.7.29. "Green Supercritical Water Process for Biomass Conversion and Materials Synthesis", S. Takami
- 12) The International School and Symposium on Multifunctional Molecule-based Materials, Argonne National Laboratory, USA. 2011.3.17. "Surface molecular architecture of coordination materials", R. Makiura
- 13) JSPS-DST Asian Academic Seminar 2010, India, Kolkata, 2010.11.29. "Design of Surface Molecularly Imprinted Ru Catalysts for Regioselective Epoxidation of Limonene", S. Muratsugu
- 14) 日本化学会新領域研究グループ「低次元無機-有機複合系の光化学」第3回研究講演会 東京・御茶ノ水, 2010.7.9. "無機ナノシート介在型プルシアンブルー超薄膜における光磁気効果", 山本崇史

[A02 班]

- 15) Pacificchem 2010, Honolulu, Hawaii, USA. 2010.12.15.-20. "Metal complexes with multiple bistability", H. Oshio
- 16) 2nd Dalton Transactions International Symposium (DTIS2), Hong Kong, China. 2010.11.16. "Magnetism Characteristic of Molecular Structures", H. Oshio
- 17) The 12th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM12), Beijing, China. 2010.10.8.-10.12. "Spin Transition in a Cyanide-Bridged Tetradecanuclear Complex", K. Mitsumoto, H. Nishikawa, H. Oshio
- 18) 11th Eurasia Conference on Chemical sciences (EuAsCs11), the Dead sea, Jordan. 2010.10.6.-10.10. "Multiple bistability in multinuclear metal complexes", H. Oshio
- 20) The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacificchem 2010) Honolulu, USA 2010.12.17. "Guest-induced Magnetic Switching in Porous Spin-crossover Coordination Polymer", M. Ohba, K. Yoneda, R. Ohtani, A. B. Gaspar, J. A. Real, S. Kitagawa
- 21) The 60th JSCC Symposium and the 60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry, Sep. 27-30, 2010, Osaka, Japan. 2010.9.27. "Theoretical study of electronic structures, magnetic interactions and electron conductivities of 1D-chain Ni complexes" Y. Kitagawa
- 22) 217th ECS Meeting, Apr. 25-30, 2010, Vancouver, Canada 2010.4.27. "Emission Quenching of Semiconductor Quantum Dots and its Application to Biosensing", S. Kuwabata, T. Uematsu, T. Torimoto
- 23) 第14回 NAIST 科学技術セミナー 奈良, 2010.12.1. "外場応答性分子磁性材料の開発", 佐藤 治
- 24) The Third International Workshop on Dynamics and Manipulation of Quantum Systems, Tokyo, Japan. 2011.2.16. "Spin Freezing in Keplerate Clusters" H. Nojiri
- 25) The 39th ICCS, Adelaide, Australia. 2010.7.27. "Soft Spin Crossover Compounds with Multifunction", S. Hayami

[A03 班]

- 26) International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry: (ISMSC) Nara(Japan) 2010.6.6. "Metallo-dendrimers based on Fine-controlled Metal-assembly", K. Yamamoto

- 27) 5th Forum on New Materials (CIMTEC), Montecatini, Italy, 2010.6.13. “Suprametallodendrimers based on Fine-controlled Metal-assembly”, K. Yamamoto
- 28) 6th International Symposium On High-Tech Polymer Materials (HTPM-VI), Xiamen City,(China). 2010.11.7-11. “Synthesis of Fine-controlled Metallodendrimers”, K. Yamamoto
- 29) Pacifichem2010, Hawaii(USA) 2010.12-15-20. “Fine Controlled Metal-assembly in Nano-space of Rigid Dendrimers”, K. Yamamoto
- 30) INTERNATIONAL WORKSHOP ON ADVANCED FUNCTIONAL NANOMATERIALS, Chennai, India. 2011.2.23. “Design of π -Conjugated Molecules and Supramolecular Assemblies”, M. Takeuchi
- 31) 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), USA, Hawaii. 2010.12.19. “Tape- and capsule-shaped anthracene oligomers”, M. Yoshizawa
- 32) 理研シンポジウム「第11回 分析・解析技術と化学の最先端」, 和光, 2010.12.2. “協同的錯形成によるらせん構造の構築と動的機能の創出”, 秋根茂久
- 33) 神奈川大学工学部 GF 公開シンポジウム「生命現象に学ぶ超機能物質の創製」, 神奈川大学横浜キャンパス, 2011.10.2. “無機-有機ユニットの階層的配列制御による機能性空間の創製”, 内田さやか
- 34) Tanta University, Egypt, 2010.11.24. “Photochemical Hydrogen Evolution from Water Catalyzed by Platinum(II)-Based Molecular Catalysts”, K. Sakai
- 35) Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, Changchun, China 2010.7.25. “Fluorescence Tuning System by Supramolecular Process in Crystalline State”, N. Tohnai, M. Sugino, I. Hisaki, M. Miyata
- 36) 高分子学会高分子基礎物性研究会, 東京, 2011.3.4. “液晶性 π 共役分子組織体とデバイスへの応用”, 舟橋正浩
- 37) 60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry, Osaka, Japan. 2010.9.27. “Synthesis of Bioorganometallic Gold(III) Complexes Bearing the Guanosine Moieties”, X. Meng, T. Moriuchi, T. Hirao
- 38) 60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry, Osaka, JAPAN. 2010.9.28. “Synthesis of Metal-Organic Frameworks Having Phosphate Group and Their Proton Conductivity”, T. Yamada, H. Kitagawa

[A04 班]

- 39) One Day Workshop on Physical Chemistry of Nano-Structured Materials, March 7, 2011, Nagoya, Japan. 2011.3.7. “Hierarchical and Programmable Arraying of Metal Complexes”, K. Tanaka
- 40) The 3rd Japan-Korea Joint Symposium on Transition Metal Complexes, Okinawa, Japan. 2011.2.11. “Hierarchical and Programmable Array of Metal Complexes”, K. Tanaka
- 41) 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), Honolulu, USA. 2010.12.16. “Programmable Metal Assembly in Artificial DNA and PNA”, K. Tanaka, Y. Yamada, M. Suzuki, Y. Majima, S. Kano, Y. Minagawa, Y. Azuma, Y. Majima
- 42) 8th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (8th CJSMCC), Xian, China. 2010.8.11. “Hierarchical Programmed Arrays of Metal Complexes”, K. Tanaka
- 43) 第17回日本血液代替物学会年次大会, 熊本 2010.10.18. “完全合成系人工酸素運搬体の開発”, 小松晃之
- 44) 第20回アンチセンスシンポジウム, 神戸, 2010.12.2. “核酸上でのデザインされた特異的反応およびその分析化学的応用”, 井原敏博
- 45) Gordon Research Conference “Physical Virology”, Ventura, CA, USA. 2011.1.18. “Bio-hybrid materials constructed by Tubular Component Proteins of bacteriophage T4”, T. Ueno
- 46) Pacifichem 2010 Molecular Design in Bioinorganic Chemistry #173, 2010.12.18. Honolulu, USA. “Modification of Hemoproteins by Heme-substitution”, T. Hayashi, T. Matsuo, A. Onoda
- 47) Universite de Strasbourg-JSPS Joint Seminar, Strasbourg, France, 2010.10.28. “Development of Organic Fluorescent Materials by Taking Advantage of N-B Interaction”, N. Kano
- 48) Sweden-Japan Joint Colloquium, “Direct imaging in Bio/Medical science”. Lund, Sweden. 2011.1.18. “Development of in Vivo Imaging Probes with Tunable Chemical Switches, Which Convert Biological Signals to MRI Contrast Enhancement and Optical Readout”, K. Kikuchi
- 49) International Symposium on Chemistry of Reductases IV, Nagoya, Japan. 2011.1.20. “Coordination Chemistry of Bis(dithiolene)metal Complexes Related to the Reaction Centers of Molybdenum and

Tungsten Enzymes”, H. Sugimoto

- 50) Second International Symposium on the Photofunctional Chemistry of Complex Systems (ISPCCS), Kona, USA. 2010.12.13. “CHARGE-BY-CHARGE ASSEMBLY”, H. Maeda
(その他 109 件)

(4) 「国民との化学・技術対話」について

本領域では既に、2回の公開講演会と1回の若手フォーラムを開催し、研究概念や成果などの領域外への情報発信、若手研究者・学生の啓蒙、領域外の研究者との交流を図ってきた。また、各班員が、一般講演会、高等学校への出張講義、一般紙への寄稿などを通して、本領域の活動を積極的に公表している。

情報発信方法	件数	対象人数
市民講座・地域へ向けた一般講演会など	10 件	600 人以上
高校出張講義・体験入学など	22 件	600 人以上
一般向け解説記事・テレビ紹介など	13 件	未確認

* 対象人数には未確認の人数を含めていない

また、平成 23 年 2 月 4 日に開催した第 2 回公開シンポジウムにおいて、シンポジウムに関するアンケート調査を行った。同数の学生と研究者からの回答を得た。

質問項目

シンポジウムの難易度・・・わかりやすい 80% 難しい 20%

「配位プログラミング」に関する理解が深まったか・・・深まった 100% そう思わない 0%

「配位プログラミング」に関してもっと深く知りたいと感じたか

・・・知りたい 60% 機会があれば知りたい 40% そう思わない 0%

シンポジウムから受けた「配位プログラミング」のイメージ

・・・「未来」「挑戦」「不可思議」「カッコいい」

今後期待する企画・・・公開シンポジウム 市民講座などの一般講演会

アンケートから、公開シンポジウムが、「配位プログラミング」の概念や研究成果を伝える手段として成功し、聴衆の興味を喚起したことが明らかとなった。今後は、さらに研究成果の公表を積極的に行うこととともに、様々な一般向けの公開情報に対する追跡調査を行うことで、「国民との化学・技術対話」の視点で質の高い活動ができたかを精度よく確認することとする。錯体化学会（約 1000 件）、日本化学会ナノテク・材料科学ディビジョン（約 2500 件）のメーリングリストを用いて、ニュースレターに関する情報を研究者に幅広く配信する予定である。

(5) その他（受賞、新聞・テレビ報道、雑誌表紙掲載）

(a) 受賞

- 1) 田中 健太郎, Asian Core Program Lectureship Award, “Programmable Assembly of Metal Complexes”, 2009年12月3日
- 2) 邨次 智, The Royal Society of Chemistry Poster Prize, “Design of a Molecularly-Imprinted Ru Catalyst for Regulating Regioselective Epoxidation of Limonene”, 2010年4月
- 3) 吉沢 道人, 科学技術分野の文部科学大臣表彰若手科学者賞, “自己組織化を利用した有限分子集積体の研究”, 2010年4月1日
- 4) 狩野 直和, 科学技術分野の文部科学大臣表彰若手科学者賞, “典型元素間相互作用の構築に基づく特性発現の制御の研究”, 2010年4月1日

(その他の受賞53件)

(b) 新聞・テレビ報道

1) 山元 公寿 [A03] 2009.7.20
Chemistry World (RSC)



2) 山元 公寿 [A03] 2009.7.27 C&En
News



3) 山元 公寿 [A03]
2009.7.27 日経産業新聞



4) 山元 公寿 [A03]
2010.2.21 日本経済新聞



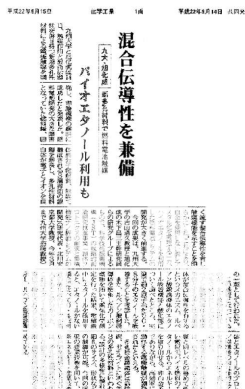
5) 西原 寛 [A01] 2010.3.22 Chem. Commun.
(Hot article)



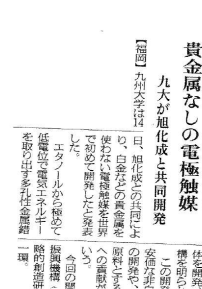
6) 山元 公寿 [A03] 2010.4.8 テレ
ビ東京系列 ワールドビジネス
サテライト



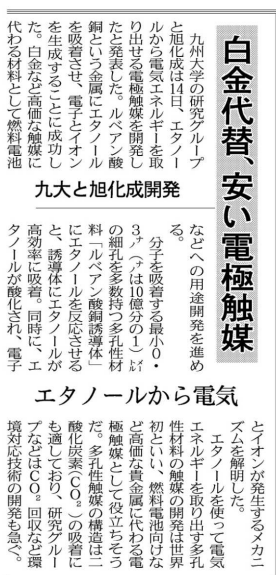
7) 山田 鉄兵 [A03] 2010.6.15
化学工業 1面



8) 山田 鉄兵 [A03] 2010.6.15
日刊工業 24面



9) 山田 鉄兵 [A03] 2010.6.15
日本経済新聞・地方経済



10) 山田 鉄兵 [A03]
2010.6.18 日経産業新聞



11) 山田 鉄兵 [A03] 2010.6.25
科学新聞 2面



12) 西原 寛 [A01] 2010.6.21
NPG Asia Materials featured highlight



NPG Asia Materials featured highlight | doi:10.1038/asiamat.2010.07
Published online 21 June 2010

Photosensors: Going for gold

Gold nanoparticles turn a photosynthetic complex into a highly sensitive light detector.

Scientists from Japan have developed a light-sensing system based on a chemical component that has a crucial role in photosynthesis — the most efficient known process for converting light into a flow of electrons.

In plants, photosynthesis begins when a photon of light frees an electron from a chlorophyll molecule. A team led by Hiroshi Nishihara of the University of Tokyo, Kazuo Nakazawa of Nagoya University and Yasunori Inoue of the Tokyo University of Science* have now developed a system that mimics photosynthesis and harnesses the flow of electrons to produce a voltage change in a thin wafer of gold. The device is potentially sensitive enough to detect even a single photon, making it useful as a light sensor.

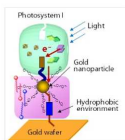
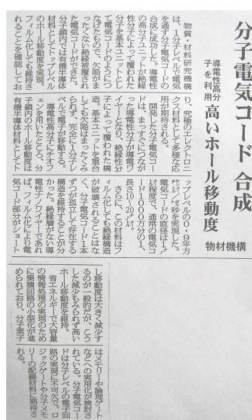


Fig. 1 | Schematic representation of photosystem I, an essential complex in photosynthesis, adapted into a light sensor using gold nanoparticles.

15) 竹内 正之 [A03]
2010.10.25
化学工業日報 4面



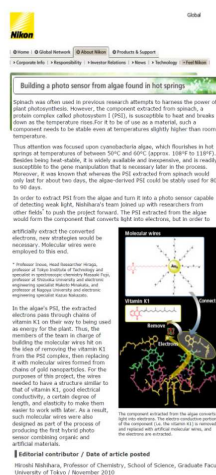
13) 西原 寛 [A01] 2010.7.7
半導体産業新聞



14) 田所 誠 [A02] 2010.10.22
科学新聞 第3281



16) 西原 寛 [A01] 2010.11
Nikon “The story of light and people”

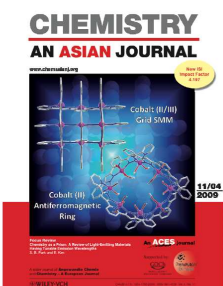


17) 小松 晃之 [A04] 2011.2.28
英国王立化学会 (RSC) 会誌
Chemistry World の News

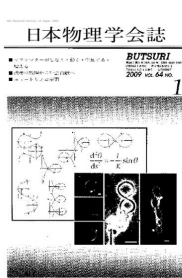


(c) 雑誌表紙掲載

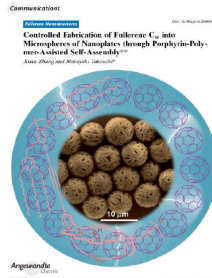
1) 大塩 寛紀 [A02]
Chem. Asian J. 2009



2) 菅原 正 [A02]
日本物理学会誌 2009



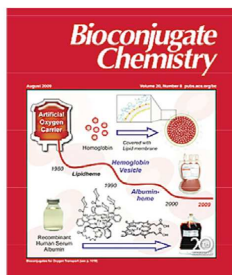
3) 竹内 正之 [A03]
Angew. Chem. 2009



4) 竹内 正之 [A03]
Chem. Eur. J. 2009



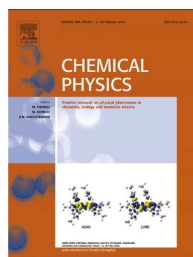
5) 小松 晃之 [A04]
Bioconjugate Chem. 2009



6) 西原 寛 [A01]
Dalton Trans. 2011



7) 北河 康隆 [A02]
Chem. Phys. 2010



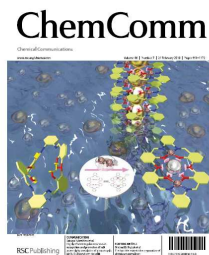
8) 山元 公寿 [A03]
Chem. Eur. J. 2011



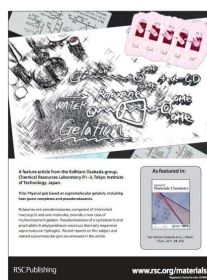
9) 山元 公寿 [A03]
Chem. Eur. J. 2010



10) 秋根 茂久 [A03]
Chem. Commun. 2010



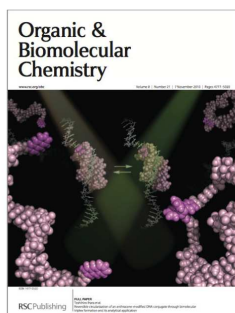
11) 小坂田耕太郎 [A03]
Material. Chem. 2011



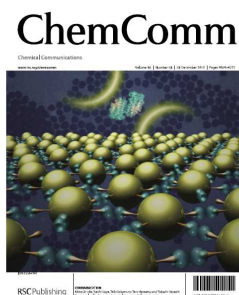
12) 狩野 直和 [A04]
Chem. Eur. J. 2010



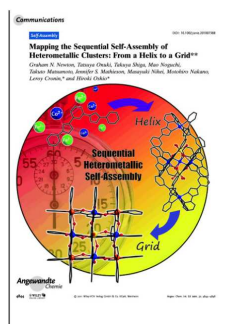
13) 井原 敏博 [A04]
Org. Bio. Chem. 2010



14) 小野田 晃 [A04]
Chem. Comm. 2010



15) 大塩 寛紀 [A02]
Angew. Chem. 2010



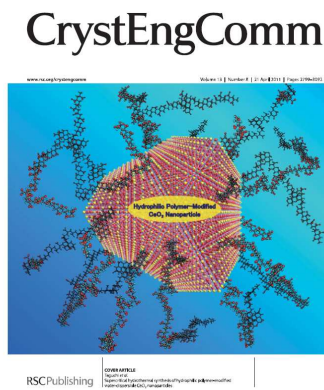
16) 芳賀 正明 [A01]
Chem. Eur. J. 2011



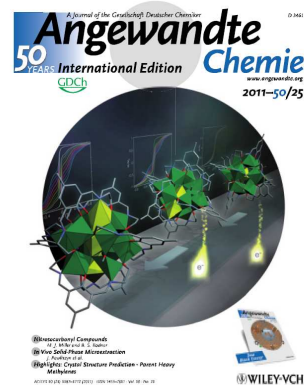
17) 高見 誠一 [A01] Chem. Cat.
Chem. 2011



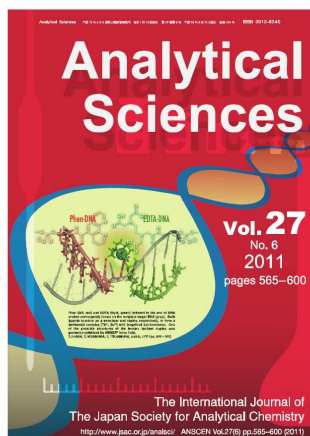
18) 高見 誠一 [A01] Cryst. Eng.
Comm. 2011



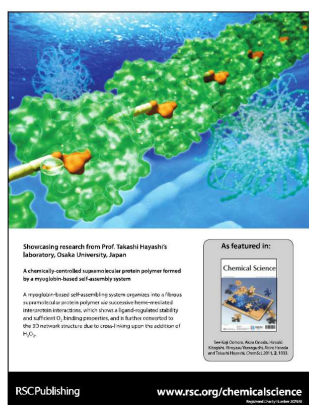
19) 大塩 寛紀 [A02] Angew.
Chem. 2011



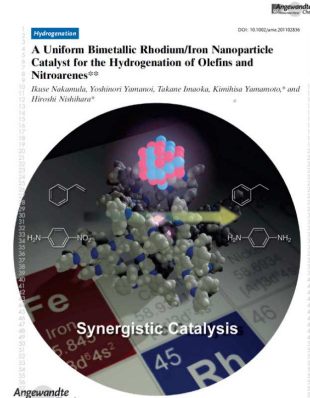
20) 井原 敏博 [A04] Anal. Sci.
2011



21) 小野田 晃 [A04] Chem. Sci.
2011



22) 西原 寛 [A01]
山元 公寿 [A03]
Angew. Chem. 2011



6. 研究組織と各研究項目の連携状況

【研究組織】

現在、本領域は総括班評価者7名、領域アドバイザー6名、A01班15名、A02班10名、A03班13名、A04班10名、研究分担者17名、連携研究者23名、班友9名の計110名の体制で推進している。当初(2009年度)から、本領域に関連する研究分野の第一人者を評価者として総括班に入れていたが、さらに2010年度から「配位」に関連した最先端の研究プロジェクトを推進している6名の先端的研究者を領域アドバイザーとして新たに加え、若い研究者の多い本領域へ学術的、人的連携に支援を戴く体制を組んでいる。本領域では若い数多くの研究分担者や連携研究者が積極的に研究に参画している事も特徴で、若い研究者の育成にも力を注いでいる。既に、若手が主催し、研究発表、討議を行う若手シンポジウムを開催し(2011/5/20-21 配位プログラム 第1回若手フォーラム, 東京大学)、また日中の若手研究者同士の国際会議(2011/6/16-19 The 1st China-Japan Joint Inorganic Chemistry Symposium for Young Scientist: Supramolecular Science and Nanomaterials (Nanjing, China))を開催した。合わせて、活発に研究活動を展開し、領域への積極的な参加を希望している若手研究者を班友に加えて旅費などを支援し、活発な研究交流を支援している。さらに本領域が主催する国際学会への若手研究者の発表を積極的に取り入れている。

[総括班]

研究代表者：西原 寛(東大院理・教授) 領域代表, A01班長, 研究統括

研究分担者：山元公寿(慶大理工・教授) 事務局長, A03班長, 研究企画, 運営補佐

連携研究者：[計画研究代表者]

大塩寛紀(筑波大院数物・教授) A02班長, 国際広報, 研究企画, 運営補佐

田中健太郎(名大院理・教授) A04班長, 国内広報, 研究企画, 運営補佐

芳賀正明(中央大・教授), 佐々木 園(京工繊大・准教授), 吉本惣一郎(熊本大・特任助教),

張 浩徹(北大・准教授), 竹内正之(物材研・グループリーダー), 小松晃之(中央大・教授),

藤田典史(東大院工・講師)

[評価者]

板谷 謹悟(東北大原子分子材料科学高等研究機構・教授), 岡本 佳男(名古屋大・特別招聘教授),

北川 進(京都大物質-細胞統合システム拠点副拠点長), 坂田 誠(名古屋大・名誉教授),

谷口 功(熊本大学・学長), 山口 兆(大阪大・名誉教授), 吉野 勝美(島根県産業技術センター・所長)

領域アドバイザー：北川 宏(京都大院理・教授), 巽 和行(名古屋大物質科学国際研究センター・

センター長), 田中 晃二(分子科学研究所・教授), 西出 宏之(早稲田大学院先進理工・教授),

増田 秀樹(名古屋工業大院工・教授), 山下 正廣(東大院理・教授)

班友：小江 誠司(九州大院工・教授), 金 潤根(東北大 WPI-AIMR・助教), 西山 勝彦(熊本大院

自然科学・准教授), 小柳津 研一(早稲田大院理工・准教授), 佐藤 宗英(物質・材料研・研究

員), 根岸 雄一(東京理科大院統合化学・講師), 梅澤 直樹(名古屋市立大院薬・准教授),

高谷 光(京都大化学研究所・准教授), 松浦 和則(九州大院工・准教授), 吉沢 道人(東京工

業大資源研・准教授), 上野 隆史(京都大物質-細胞統合・准教授)

[A01班] 「界面プログラミングによる分子回路システムの構築」(計画班員)

西原 寛(東京大院理・教授) 「刺激応答分子の創製とその精密配列による化学素子の開発」

研究分担者：中里 和郎(名古屋大院工・教授), 山野井 慶徳(東京大院理・准教授),

久米 晶子(東京大院理・助教), 坂本 良太(東京大院理・助教)

佐々木 園(京都工芸繊維大工芸科学・准教授) 「外場刺激による表層分子トポロジー可視化システムの構築」

研究分担者：小川 紘樹（高輝度光科学研究センター・研究員），増永 啓康（高輝度光科学研究センター・研究員）
芳賀 正明（中央大理工・教授）「階層的ボトムアップ法による機能性分子結合ナノ界面の構築」

研究分担者：金井塚 勝彦（山形大理・助教）

吉本惣一郎（熊本大院先導機構・特任助教）「階層構造を持つナノ分子積層界面の作製と精密制御」
（公募班員）

阿部 正明（九州大院工・准教授）「多核金属錯体の精密環状クラスタリングとレドックス活性超構造体界面の創製」

猪股 智彦（名古屋工業大院工・助教）「人工シデロフォアを利用した高機能微生物センサーの開発」

大月 穰（日本大理工・教授）「分子回転子の構築と回転の制御」

河合 壯（奈良先端科技大物質創成・教授）「配位プログラミングを利用した円偏光発光セキュリティ分子システムの開発」

高見 誠一（東北大多元研・准教授）「多彩な形状を持つ金属酸化物ナノ結晶表面への配位結合能の付与と異方集積化手法の開発」

棚瀬 知明（奈良女子大理・教授）「鎖と環の遷移金属クラスターを用いた単電子機能を目指した超分子組織体の創製」

中川 勝（東北大多元研・教授）「分子エレクトロニクスに資する電極作製技術と機能分子接合」

牧浦 理恵（大阪府立大 21 世紀科学・特別講師）「配位高分子を基盤材料とした多孔性ナノ薄膜の構築と機能開拓」

邨次 智（分子科学研究所・助教）「テンプレート電気化学法を駆使した合金ナノ粒子超構造体触媒表面の創製」

山本 崇史（慶應大理工・助教）「電子貯蔵型階層構造の構築と整流性素子への展開」

叶 深（北海道大触媒研・准教授）「不斉界面の構築とキラリティ評価」

[A02 班] 「クラスタプログラミングによる電子・磁気機能システムの構築」（計画班員）

大塩 寛紀（筑波大院数理物質・教授）「特異な分子構造に基づく電子機能」

研究分担者：二瓶 雅之（筑波大院数理物質・准教授），中野 元裕（大阪大院工・准教授），
菅原 正（東京大院総合文化・教授）

張 浩徹（北海道大院理・准教授）「レドックス活性錯体クラスターによる双安定性結晶・液晶・液体場の創成」

研究分担者：加藤 昌子（北海道大院理・教授），小林 厚志（北海道大院理・助教）

（公募班員）

大場 正昭（九州大院理・教授）「機能性分子ユニットの合理的集積化による磁気および化学的機能の創出」

北河 康隆（大阪大院理・助教）「量子化学計算による多核金属錯体の物性発現機構の解明と分子素子設計への展開」

桑畑 進（大阪大院工・教授）「配位結合による半導体量子ドットの蛍光オン・オフ機能システムの構築」

研究分担者：上松 太郎（大阪大院工・助教），望月 衛子（大阪大院工・教務職員）

佐藤 治（九州大先導研・教授）「刺激応答型クラスターの合成」

速水 真也（熊本大院自然科学・教授）「柔軟な金属錯体の電場応答および強誘電性の発現」

田所 誠（東京理科大理工・教授）「プロトン—電子連動型錯体による分子デバイスの創成」

野尻 浩之（東北大金属材料研・教授）「超高速超強磁場による量子巨大応答と階層機能創出」

[A03 班] 「超分子プログラミングによるエネルギー・化学変換システムの構築」（計画班員）

山元 公寿（東京工業大資源研・教授）「 dendroliamer による配位プログラミング」

研究分担者：今岡 享稔（東京工業大資源研・助教），Wang Jae Chun（国際基督教大・上級准教授）

竹内 正之（物質・材料研・グループリーダー）「 π 電子系の分子間相互作用の緻密制御による配列制御」

連携研究者：杉安 和憲（物質・材料研・主任研究員），相見 順子（物質・材料研・研究員），
中西 尚志（物質・材料研・主幹研究員）

（公募班員）

秋根 茂久（筑波大院数理物質・准教授）「円筒型分子の配位プログラミングによるチューブ状超構造体の構築と物質移動」

内田 さやか（東京大院総合文化・准教授）「金属酸化物クラスターの配列制御によるエネルギー・化学変換システムの構築」

小坂田 耕太郎（東京工業大資源研・教授）「両親媒性含遷移金属ロタキサンを用いる分散系の制御—温度可逆ゾルゲル相転移」

酒井 健（九州大院理・教授）「バイオロゲンナノワイヤーを有する可視光変換デバイスの構築と光機能界面への応用」

藤内 謙光（大阪大院工・准教授）「機能性多孔質超構造体の特殊ナノ空間を利用した外場応答性光電素子の創製」

中藪 和子（東京工業大院理工・助教）「動的らせん高分子とロタキサンの階層的集積化と空間的不斉伝達制御」

樋口 昌芳（物質・材料研・研究員）「デバイス応用を指向したメタロ超分子ポリマーの配位プログラミング」

舟橋 正浩（香川大工・教授）「液晶性高分子半導体の超分子プログラミングによるナノ構造の制御と太陽電池への応用」

森内 敏之 (大阪大院工・准教授)「核酸塩基の自己組織化に基づく配位プログラムを活用した高次配列制御」
山田 鉄兵 (京都大院理・助教)「PCD法による配位高分子への酸性基の導入と、新規プロトン伝導体の開発」

[A04 班] 「生体化学プログラミングによる化学空間機能システムの構築」(計画班員)

田中 健太郎 (名古屋大院理・教授)「金属錯体の階層的な組織化によるソフトな化学空間の配位プログラミング」

研究分担者： 山田 泰之 (名古屋大物産センター・助教)， 河野 慎一郎 (名古屋大院理・助教)

小松 晃之 (中央大理工・教授)「蛋白質ナノチューブを用いた機能分子システムの創製」

藤田 典史 (東京大院工・講師)「階層分子プログラミングによる機能性有機・無機複合材料の開発」
(公募班員)

井原 敏博 (熊本大院自然科学・教授)「核酸構造上にプログラムされた特異的化学反应」

小野田 晃 (大阪大院工・助教)「ヘムタンパク質階層プログラミングによる機能性デバイスの創製」

狩野 直和 (東京大院理・准教授)「典型元素間配位結合を利用した生体化学プログラミング」

菊地 和也 (大阪大院工・教授)「分子フォトニクス制御に基づいた生命現象探索錯体プローブ」

杉本 秀樹 (大阪大院工・准教授)「モリブドプテリン形成空間の分子認識能に基づく高次酸化還元触媒化プログラミング」

前田 大光 (立命館大薬・准教授)「半分のポルフィリン：ジピリン金属錯体を基軸とした階層的 π 空間の制御」

【各研究項目の連携状況】

領域内で 68 テーマ (2 グループで 1 テーマ)、交渉中が 36 件、領域外とは 155 件の共同研究が展開されている。延べ 136 件 (68 テーマ \times 2) は領域の班員代表者が 48 名であるので、1 人あたり 3 件近い共同研究に関わっていることに成り、研究者間での網の目の大きなネットワークが構築されてきている事実を示すものである (表 6-1, 図 6-1 を参照)。連携は班内に留まらず、班を越えてネットワークが広がっている。合宿形式の班会議や若手シンポジウムなど積極的に若手班員が交流出来る場を提供する努力は行なってきたが、当初の期待した以上に、極めて活発な研究の連携が展開されている。領域代表の西原も自ら率先して 7 件の共同研究を推進しており、共同論文を既に 4 件を報告している。領域が始まりまだ 1 年半と短い期間にも関わらず、領域全体で共同研究の成果として 15 件の論文が発表されている。いずれも、高いインパクトファクターの雑誌に掲載されており、共同研究の推進により、質の高い成果として結実している事がわかる。共同研究開始予定も 36 件あり、今後ますます、共同研究が増える予定である。

本領域では前半 2 年間で研究者独自の超構造体の創製に磨きをかけ、これを研究期間の後半で化学素子への展開へ持ち込む事を目論んでいる。これには共同研究が重要となるが、現在の活発な共同研究の実績は当初を上回り、後半の研究進展を確実にするものと判断できる。密接な研究交流と活発な共同研究を基盤に、研究期間後半でも格段の研究の進展が期待できる。予想以上の研究連携が構築されたのは、研究交流を促進する工夫を絶えず行なってきた事と、活発な研究展開を行なっている若い研究者を計画班員、公募班員として積極的に参画させている本領域の方針によるものと高く評価される。

領域では異分野間での交流を更に促進し、素子展開への研究を加速するため更なる研究連携促進の努力も行なっている。領域内で共同研究を希望する研究者のアンケートをとり、共同研究のきっかけをつくる打ち合わせの旅費を総括班経から支援する仕組みを構築し、更なる有機的な連携の強化を行なっている事も本領域独自のものである。

今後、後半の素子への展開に向けて、ますます異分野 (微細加工, デバイス工学, 電子情報など) の研究者との交流が必要となる。現在領域外の研究者との共同研究も盛んに行なわれており、155 件の共同研究が推進中である。今後の領域の順調な展開に向けて、極めて高い信頼性を示す実績と考えている。

表 6-1 新学術研究領域「配位プログラム」の共同研究推進状況

	論文 印刷・投稿中	執行中	開始予定	領域内合計	領域外
合計	15	53	36	104	155

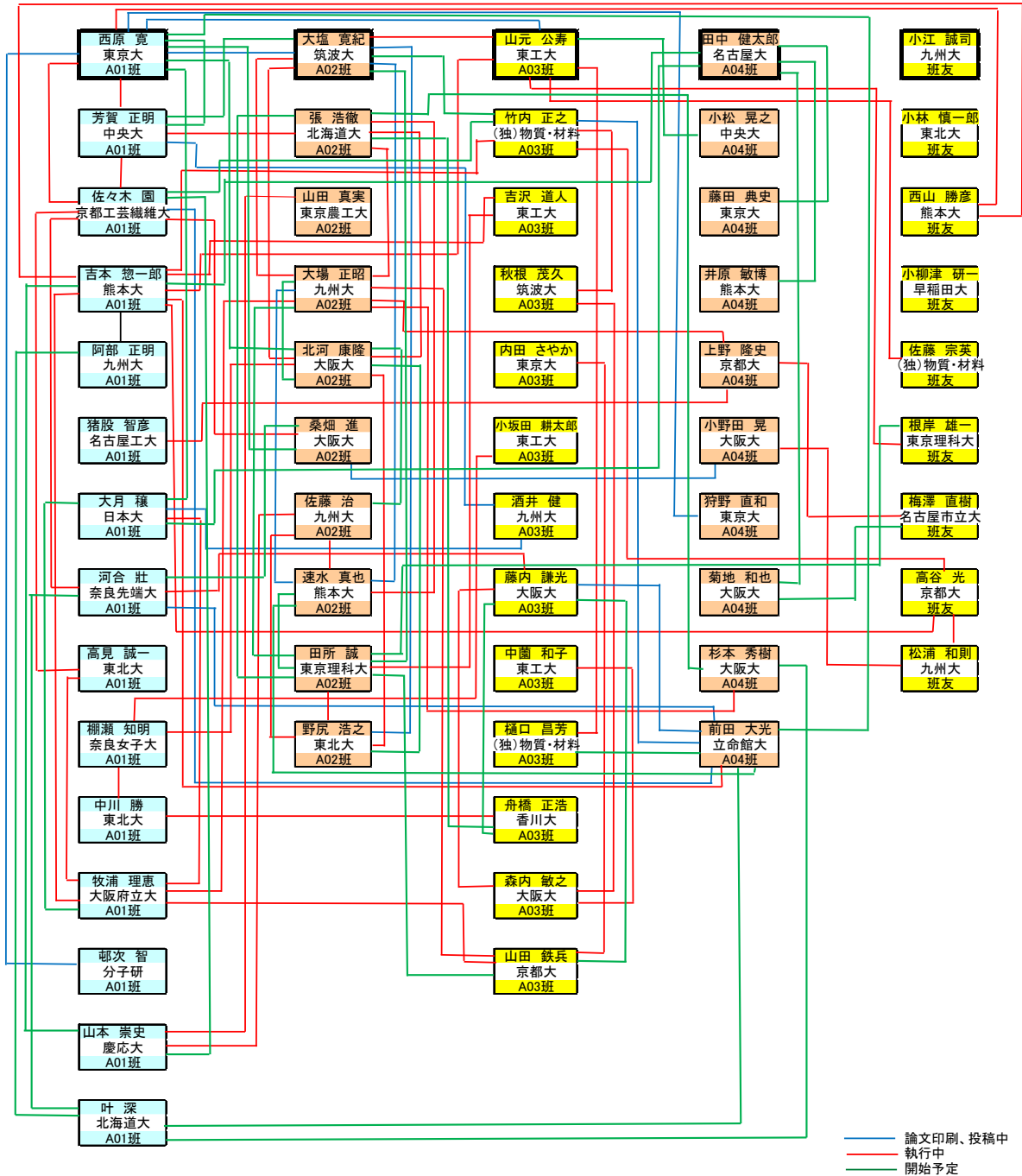


図 6-1. 領域内の共同研究相関表。青：論文印刷，赤：執行中，緑：開始予定。

7. 研究費の使用状況（設備の有効活用，研究費の効果的使用を含む）

500 万円以上の設備について

西原 寛（A01 班，領域代表，東大院理）は高分解能走査型プローブ顕微鏡システム（アジレント・テクノロジー社，26,095,650 円，H22 年度）を導入した（図 7-1）。日本代理店の（株）東陽テクニカの協力を取り付け，本装置を用いたデモ測定が可能な体制を敷いており，実際に 1 件の利用があった。本装置を用いて得られた成果として，以下の論文が挙げられる。

“Bottom-Up Fabrication of Redox-Active Metal Complex Oligomer Wires on an H-terminated Si(111) Surface”, H. Maeda, R. Sakamoto, Y. Nishimori, J. Sendo, F. Toshimitsu, Y. Yamanoi and H. Nishihara*, *Chem. Commun.*, in press.

竹内正之（A03 班，物質材料研究機構）は一体型高速分子量測定装置（東ソー，6,999,300 円，H21 年度）を購入し，本研究遂行に利用している（図 7-2）。主に竹内グループが使用しているが，マシンタイムが空いている時には支障の無い範囲で，物質材料研究機構の有機系の研究者に開放し，異なるグループも幅広く利用して有効利用をはかっている。本機器を利用した成果として，2010 年に以下の論文を発表している他，C&E news (Oct 18 issue), Noteworthy Chemistry (Oct 25), 化学工業日報, SYNFACTS, Nature Asia materials で取り上げられている。

“A Self-Threading Polythiophene: Defect-Free Insulated Molecular Wires Endowed with Long Effective Conjugation Length”, K. Sugiyasu,* Y. Honsho, R. Harrison, A. Sato, T. Yasuda, S. Seki, M. Takeuchi,* *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14754-14756.

田中健太郎（A04 班，名大院理）は示差走査熱量計（9,200,000 円，H21 年度）を導入した（TA インスツルメンツ社，図 7-3）。本装置は，田中研究室で主に本研究遂行のために利用をしているが，名古屋大学の化学系研究室で希望者が測定できる体制を敷き，有効利用を図っている。本装置で得られた結果は，錯体化学討論会等での学会発表で報告しており，現在論文投稿の準備を進めている。



図 7-1 高分解能走査型
プローブ顕微鏡システム。



図 7-2 一体型高速分子量
測定装置。



図 7-3 示差走査熱量計。

研究費の効果的利用

500 万円以上の機器については，5（2）で述べたように，ホームページにリストを掲載し，それをもとに，班員間での機器・設備の共同利用が進めている。メーリングリストを班ごとに作成，情報交換を活発にできる研究ネットワークを強化している。

8. 今後の研究領域の推進方策

本領域は超構造体の構築の第1ステージと素子化へ向けた展開の第2ステージより成り立っている。領域の前半2年間で、班員独自の手法と物質を駆使し新しい超構造体の構築に鋭意務めてきた。1年3ヶ月あまりではあるが、既に班員の約9割が独自の超構造体の構築に成功している(表4-1, 班員の研究進展状況)。さらにその中で約9割の班員が新機能を見出し素子化への準備が整っている。中でも素子を組みあげに着手し、既に化学素子の提案を行なっている課題も13件見受けられる。この推進状況は**領域が順調に進展しており、当初の目論み以上の進展**がある事を示す事実である。本領域の第2ステージへの準備は十分整っていると判断でき、既に化学素子の提案が散見される事は更なる発展が期待できるものである。本領域では研究交流を促進する工夫を絶えず行い、数多くの若手研究者を計画班員、公募班員として積極的に参画させていることにより、アクティビティーと勢いにより研究の進展が加速されたものと思われる。

今後、後半の研究期間では超構造体の構築を完成し新機能を見出したグループが、精力的に間が素子への展開を試みる。領域内の100件を越える共同研究ネットワークや微細加工や物理分野などの領域外との共同研究も155件進んでおりことから、問題なく進展するものと考えている。領域としてはこれまでの常識にとらわれない革新的な機能を持つ化学素子への開発をより加速させるため、高度な独自の技術を持つ世界最先端のデバイス研究者をも領域へ取り込みたいと考えている。研究費増額の折には、是非とも予算を有効活用し、多くの領域外の研究者を共同研究者として取り込み、領域の発展と研究加速を考えたい。

本領域が推進してきた超構造体の創製は魅力的であるため、表紙への掲載へも多い。さらに、ホームページの25万件を越えるアクセスからも、**本領域の注目度は極めて高い**。錯体化学会が約1000人の会員、ナノテク材料ディビジョンの会員が2500人から考えても、そのアクセス数は大きな反響を得ている事実を示すものである。すなわち、新学術領域のプロジェクトの趣旨にある新領域の確立にむけて、領域外からも認知され始めているものと思われる。前半の超構造体の創製は第1ステージではあるが、創出した超構造体の学術的な重要性が高く、**新しいサイエンスを拓く切っ掛け**をつくったものと思われる。

後半の2年間では、**素子への指向とサイエンスの深化の二つの**焦点を軸に、網の目の研究連携を基盤として、他の領域からも自然と本領域へ沢山の研究者が参画してくるような新学術領域の確立に向けて尽力したい。共同研究の活発さから見てもわかるとおり、当初の予想より本領域の広がる勢いが強くなってきており、化学者だけではなくデバイス研究者からもこの領域に多くの関心が寄せられるようになった。今まで築き上げてきた超構造体構築のポテンシャルを損なうことなく、デバイス研究者との連携を太く図っていくことが、この新しい領域がさらに開花するための鍵である。

上記の観点から、最終目標に到達するために、研究期間後半には、以下の三つの施策を重点的に行って研究領域を推進する。

施策1. 研究連携の強化と公募班の充実：独創的で高価値の研究成果を上げるために後半2年の公募の際には、本領域のこれまでの成果とどのような共同研究を望んでいるかを詳しく発信して、共に推進する班員を募る。とくに最終目標の化学素子の作製に向けて、領域外との共同研究も考慮して材料を素子に組み上げる班員を増やしたいと考えている。これまでに培われた班員間の共同研究に対しては、共同研究の旅費等の経済的補助、研究結果情報のスムーズで迅速な発信や共有の体制づくりを総括班が主導してさらに推進する。

施策2. 若手研究者の研究支援：既に開催した若手フォーラムを継続，加速し，個々の研究成果発表だけでなく，これからの研究構想等を自由に討議できる機会をつくり，またこれからの研究領域を若手研究者が企画していくための組織づくりを支援する。

施策3. 「配位プログラミング」の普及，広報活動：毎月2回発行しているニュースレターの継続的発信と英語のニュースレターを発刊することによって国際的な宣伝を行う。また国外，国内での国際学会の開催，最終年度の国際誌論文特集号の発行を行う。また，市民向け講演会などのアウトリーチ活動を行う。

以上の施策を視野に入れて本領域研究を推進するために，以下の行事の開催を計画している。

平成23年度

2011/9-12 A01 班会議，A02 班会議，A03 班会議，A04 班会議（班間交流を含む）

2012/2/2,3 第6回全体会議，第3回公開講演会（東工大，東京）

平成24年度

2012/4/16-21 12th Eurasia Conference on Chemical Sciences (EuAsCS-12), Mini-symposium on
“Coordination Programming” (Corfu, Greece)

2012/5/ 第2回若手講演会（東大，東京）

2012/6/ 第7回全体会議（東大，東京）

2012/7/ Japan-North America bilateral meeting on Coordination Programming

2012/9-12 A01 班会議，A02 班会議，A03 班会議，A04 班会議（班間交流を含む）

2013/1-2 第8回全体会議，第4回公開講演会（筑波大，つくば）

平成25年度

2013/5/ 第3回若手講演会（東大，東京）

2013/6/ 第8回全体会議（東大，東京）

2013/9-12 A01 班会議，A02 班会議，A03 班会議，A04 班会議（班間交流を含む）

2013 The 2nd Japan-China Joint Inorganic Chemistry Symposium for Young Scientist（日本）

2014/1/ International Conference on Coordination Programming（第10回全体会議，第5回公開講演会を兼ねる）（日本）

9. 総括班評価者による評価の状況

定期的開催している全体会議・公開シンポジウムの際には総括班会議を開催し、本領域の活動や運営の進捗状況、計画に対して、総括班評価者からコメント、アドバイスおよび評価をいただいている。また班員の研究発表終了後には、班員全員に対して、総括班評価者および領域アドバイザーから評価・コメントを頂いている。以下に、これまでの全体会議でいただいた総括班評価者の評価コメントの要点を時系列で記載する。

第2回全体会議・第1回公開シンポジウム(2010年1月19日, 20日)

本領域がスタートして半年間の計画班員の研究進捗状況に関して、公開シンポジウム・全体会議共に活発な議論が繰り広げられ、新しい研究領域をつくることを強く志向していたことが高く評価できる。色々な観点での議論を歓迎する雰囲気作りに成功している点も評価に値する。(北川 進, 京都大学 物質-細胞統合システム拠点 副拠点長)

第3回全体会議(2010年6月4日, 5日)

本領域は多彩な学問・領域の研究者で構成されており、活動の質を向上させるためHPや広報活動を通じて領域内の研究をアピールする必要がある。平成22年度より公募班や共同研究者にデバイス関連の研究者が加入している点、HPを大幅にリニューアルしている点、ニュースレターを月2度発行している点など、広報活動は極めて適切な方向性を示している。(吉野 勝美, 島根県産業技術センター 所長)

国際的に評価の高い学術論文への掲載及び国内外の学会発表を行っており、研究成果は着実に始めている。企画中の国際シンポジウムを通じて研究発表の場を提供し、新たな人材育成を期待する。(谷口 功, 熊本大学 学長)

第4回全体会議・第2回公開シンポジウム(2011年2月4日, 5日)

錯体化学だけでなく、異分野から数多くの研究者が参加していることで、新たな領域作りや、新しい発想の研究が生まれる土壌があり、領域内の研究が活性化されている。班員が研究室構成員の出身校の学生を集めて講演会を主催するなど、一般向け広報にも力を入れて欲しい。(坂田 誠, 名古屋大学 名誉教授)

第5回全体会議(2011年6月20日, 21日)

領域当初と比較して新規化合物の合成やシステム構築が報告されてきており、共同研究の数が格段に多くなっている。通常はこのような異分野に跨る共同研究は簡単にはできないことが多いが、合成担当グループと計測担当グループが良いコラボレーションを構築しつつある。今後も多くの班員が共同研究を通して最終目標である化学素子への展開を目指して欲しい。(板谷 謹悟, 東北大学 原子分子材料科学高等研究機構 教授)

多岐の領域にまたがる斬新なコンセプトの物質や、従来に無い物性を持つ魅力的な材料が数多く報告されており、大変有意義な成果を生み出している。このような物質を化学素子として展開する研究も数多く見られ、領域の拡張や素子への適用という幅広い研究展開という点でも評価できる。理論化学者として、今後、この領域で生まれた大きな分子系の計算が可能になり、分子の理論から分子システムの理論へ展開できる時代が到来しつつある。その観点からもこの領域の連携研究によるさらなる進展が期待できる。(山口 兆, 大阪大学 名誉教授)

上記のように、評価者からは本領域は順調に進んでいて、十分な成果を加速度的に上げているとの評価を受けている。今後はこの領域が強く推進している共同研究を通して、個々の基盤技術の組み合わせで化学素子を目指しながら、新学問領域を作り上げることが期待されている。