

領域略称名：配位アシンメトリ
領域番号：2802

令和3年度科学研究費助成事業
「新学術領域研究（研究領域提案型）」
に係る研究成果報告書（研究領域）兼
事後評価報告書

「配位アシンメトリー：非対称配位圏設計と異方集積化が
拓く新物質科学」

領域設定期間

平成28年度～令和2年度

令和3年6月

領域代表者 東京大学・大学院理学系研究科・教授・塩谷 光彦

目 次

研究組織

1 総括班・総括班以外の計画研究	2
2 公募研究	4

研究領域全体に係る事項

3 交付決定額	12
4 研究領域の目的及び概要	13
5 審査結果の所見及び中間評価結果の所見で指摘を受けた事項への対応状況	15
6 研究目的の達成度及び主な成果	17
7 研究発表の状況	22
8 研究組織の連携体制	27
9 研究費の使用状況	28
10 当該学問分野及び関連学問分野への貢献の状況	30
11 若手研究者の育成に関する取組実績	31
12 総括班評価者による評価	32

研究組織

(令和3年3月末現在。ただし完了した研究課題は完了時現在、補助事業廃止の研究課題は廃止時現在。)

1 総括班・総括班以外の計画研究

研究項目[1]	課題番号 研究課題名	研究期間	研究代表者 氏名	所属研究機関・部局・職	人数 [2]
X00 総	16H06508 配位アシンメトリー：非対称配位 圏設計と異方集積化が拓く新物質 科学	平成28年度 ～ 令和2年度	塩谷 光彦	東京大学・大学院理学系研 究科・教授	4
Y00 国	16K21733 配位アシンメトリー：非対称配位 圏設計と異方集積化が拓く新物質 科学	平成28年度 ～ 令和2年度	塩谷 光彦	東京大学・大学院理学系研 究科・教授	4
A01 計	16H06509 金属中心キラリティーの精密制御 に基づく配位アシンメトリーの新 展開	平成28年度 ～ 令和2年度	塩谷 光彦	東京大学・大学院理学系研 究科・教授	3
A01 計	16H06510 配位キラリティーの動的変換とタ イムプロファイル制御	平成28年度 ～ 令和2年度	秋根 茂久	金沢大学・ナノ生命科学研 究所・教授	1
A01 計	16H06511 非対称金属配位場を有する超分子 系の構造・物性・反応に関する理 論研究	平成28年度 ～ 令和2年度	江原 正博	自然科学研究機構・計算科 学研究センター・教授	1
A01 計	16H06512 表面の異方性を活用した配位アシ ンメトリーの構築	平成28年度 ～ 令和2年度	唯 美津木	名古屋大学・物質科学国際 研究センター・教授	1
A02 計	16H06513 分子の自己組織化に基づくナノ界 面アシンメトリー化学	平成28年度 ～ 令和2年度	君塚 信夫	九州大学・大学院工学府・ 教授	2
A02 計	16H06514 アシンメトリック超分子クラスタ ー相の創出と構造・集積制御に基 づく機能開発	平成28年度 ～ 令和2年度	阿部 正明	兵庫県立大学・大学院物質 理学研究科・教授	3
A02 計	16H06515 3次元金属ナノ構造量産プロセス とキラル機能探索	平成28年度 ～ 令和2年度	彌田 智一	同志社大学・ハリス理化学 研究所・教授	3
A02 計	16H06516 機能性発光材料構築を指向した柔 軟性キラル遷移金属錯体の3次元 集積制御	平成28年度 ～ 令和2年度	直田 健	大阪大学・大学院基礎工学 研究科・教授	2

A03 計	16H06517 アシンメトリック配位空間を鋳型 とした機能性ナノ材料創製	平成 28 年度 ～ 令和 2 年度	植村 卓史	東京大学・大学院新領域創 成科学研究科・教授	1
A03 計	16H06518 動的界面におけるキラリティー機 能制御	平成 28 年度 ～ 令和 2 年度	有賀 克彦	物質・材料研究機構・国際 ナノアーキテクトニクス研 究拠点・主任研究員	1
A03 計	16H06519 アシンメトリック多孔性構造の合 理的構築と協同的対称性制御	平成 28 年度 ～ 令和 2 年度	大場 正昭	九州大学・大学院理学研究 院・教授	1
A04 計	16H06520 無機ナノ結晶によるアシンメトリ ー化学の展開	平成 28 年度 ～ 令和 2 年度	寺西 利治	京都大学・化学研究所・教 授	1
A04 計	16H06521 アシンメトリック配位磁性化合物 の創出	平成 28 年度 ～ 令和 2 年度	所 裕子	筑波大学・大学院数理物質 科学研究科・教授	1
A04 計	16H06522 表面配位に基づく非対称ナノ粒子 システムの構築と光・電子機能開 拓	平成 28 年度 ～ 令和 2 年度	中嶋 琢也	奈良先端科学技術大学院大 学・先端科学技術研究科・ 准教授	1
A04 計	16H06523 非対称電子移動ユニットの集積に よる異方性電子機能の創出	平成 28 年度 ～ 令和 2 年度	二瓶 雅之	筑波大学・大学院数理物質 系・教授	2
総括班・総括班以外の計画研究 計 17 件（廃止を含む）					

[1] 総：総括班、国：国際活動支援班、計：総括班以外の計画研究、公：公募研究

[2] 研究代表者及び研究分担者の人数（辞退又は削除した者を除く。）

2 公募研究

研究項目[1]	課題番号 研究課題名	研究期間	研究代表者 氏名	所属研究機関・部局・職	人数 [2]
A01 公	17H05354 非対称配位圏がもたらす金属錯体の光新機能	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	坂本 良太	京都大学・大学院工学研究科・准教授	1
A01 公	17H05360 ゲスト分子から非対称性が誘起される超分子ホスト錯体の研究開発	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	阿部 肇	姫路獨協大学・薬学部・教授	1
A01 公	17H05363 螺旋分子の内側を用いたアシンメトリック配位場の構築と機能化	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	廣戸 聡	京都大学・大学院人間・環境学研究科・准教授	1
A01 公	17H05366 非対称要素の導入による次元クロスオーバー錯体の機能創出	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	大坪 主弥	京都大学・大学院理学研究科・助教	1
A01 公	17H05369 高機能・高次非対称配位圏を生み出す革新的ヒ素アシンメトリー	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	井本 裕顕	京都工芸繊維大学・大学院工芸科学研究科・准教授	1
A01 公	17H05370 アシンメトリー配位圏を有するバレル型バイオハイブリッド触媒の開拓	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	小野田 晃	北海道大学・大学院地球環境科学研究院・教授	1
A01 公	17H05374 キラルな分子性金属鎖	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	棚瀬 知明	奈良女子大学・研究院自然科学系・教授	1
A01 公	17H05377 巨大 π 電子金属錯体分子の形状に依存した配位アシンメトリー機能の創出	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	石田 真敏	九州大学・大学院工学府・助教	1
A01 公	17H05379 多環芳香族化合物を用いた新しい軸不斉配位子の合成とキロトロピー特性の評価	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	杉浦 健一	東京都立大学・大学院理学研究科・教授	1
A01 公	17H05384 不斉自己増幅するキラル亜鉛アルコキシド配位多量体の研究	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	松本 有正	奈良女子大学・研究院自然科学系・助教	1
A01 公	17H05385 アシンメトリー金属クラスターの精密単離と不斉触媒能	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	根岸 雄一	東京理科大学・理学部・教授	1
A01 公	17H05387 プロペラキラリティーの制御と機能創出	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	中井 英隆	近畿大学・理工学部・准教授	1

A01 公	17H05391 アシンメトリック金属イオン集積に立脚した新奇機能性分子群の創製	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	近藤 美欧	大阪大学・大学院工学研究科・准教授	1
A01 公	17H05392 核サンドイッチクラスターを構造ユニットとする非対称配位圏の構築	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	山本 浩二	東京工業大学・物質理工学院・助教	1
A02 公	17H05344 不斉結晶のメカノクロミズム：汎用的刺激応答性材料の設計と新機能の開拓	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	関 朋宏	静岡大学・大学院総合科学技術研究科・講師	1
A02 公	17H05345 単位・集積設計を基盤とする金属サブナノクラスターのキラル化学	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	七分 勇勝	北海道大学・地球環境科学研究科・准教授	1
A02 公	17H05351 非対称化を伴う配位駆動自己集積による複雑巨大分子の構築と機能開拓	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	中村 貴志	筑波大学・数理物質系・助教	1
A02 公	17H05353 キラルナノクラスターの自己組織化による超大容量不揮発性メモリの創製	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	稲見 栄一	高知工科大学・システム工学群・准教授	1
A02 公	17H05355 原子分解能顕微鏡動画撮影による高次配位構造の形成機序研究	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	原野 幸治	東京大学・大学院理学系研究科・特任准教授	1
A02 公	17H05367 対称性破壊型配位集積化による多孔性ゲルの創製	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	古川 修平	京都大学・高等研究院・教授	1
A02 公	17H05375 分子認識により誘起される非対称空間の創成と機能	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	灰野 岳晴	広島大学・大学院理学研究科・教授	1
A02 公	17H05378 その場再結晶化法による配位アシンメトリー材料の創成	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	國武 雅司	熊本大学・大学院自然科学研究科・教授	1
A02 公	17H05381 一重項分裂を示すキラル配位高分子錯体の創出と高輝度円偏光発光材料への展開	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	酒井 隼人	慶應義塾大学・理工学部・専任講師	1
A02 公	17H05382 レドックス活性キラル錯体集合体の電気化学的異方性変換	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	張 浩徹	中央大学・理工学部・教授	1

A02 公	17H05383 プロトンポンプに倣ったプロトン 勾配をもつ錯体ヘテロ積層膜の構 築とメモリスタ機能	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	芳賀 正明	中央大学・研究開発機構・ 客員教授	1
A02 公	17H05386 次元性を制御した希土類錯体の異 方性集積構造体の創出	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	湯浅 順平	東京理科大学・理学部第一 部・准教授	1
A02 公	17H05394 強誘電性材料の開発	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	宮島 大吾	理化学研究所・創発物性科 学研究センター・ユニット リーダー	1
A03 公	17H05346 有機金属触媒の非対称運動で化学 エネルギー誘起型の自律的マクロ 運動を実現する	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	景山 義之	北海道大学・大学院理学研 究院・助教	1
A03 公	17H05347 脂肪族ポリイミン配位子によるア シメトリック分子認識空間の構 築	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	猪熊 泰英	北海道大学・大学院工学研 究院・准教授	1
A03 公	17H05356 イオン結晶ナノ空間内のアシメ トリーの創出	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	内田 さやか	東京大学・大学院総合文化 研究科・准教授	1
A03 公	17H05358 多孔性蛋白質結晶内の異方的な金 属配位設計と機能化	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	上野 隆史	東京工業大学・大学院生命 理工学研究科・教授	1
A03 公	17H05359 多環芳香族分子カプセルの異方性 機能開拓	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	吉沢 道人	東京工業大学・科学技術創 成研究院・教授	1
A03 公	17H05361 らせん高分子と二核金属錯体との 指向性配位によるキラル空間の創 成と不斉触媒への展開	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	前田 勝浩	金沢大学・ナノ生命科学研 究所・教授	1
A03 公	17H05364 配位高分子骨格や配位空間におけ るダイナミクスと機能の相関解明	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	土方 優	北海道大学・化学反応創成 研究拠点・特任准教授	1
A03 公	17H05368 剛直らせん高分子多座配位子をピ ルディングブロックとする巨大不 斉空間の構築	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	長田 裕也	北海道大学・化学反応創成 研究拠点・特任准教授	1
A03 公	17H05371 超分子有機塩複合体によるアシン メトリック配位空間の階層的構築 と非対称反応場の創出	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	藤内 謙光	大阪大学・大学院工学研究 科・教授	1

A03 公	17H05373 オキソメタル中心のキラリティー制御を基盤とする多機能不斉触媒の創製	平成29年度 ～ 平成30年度	滝澤 忍	大阪大学・産業科学研究所・准教授	1
A03 公	17H05380 第一原理計算・データ科学が主導する高次機能非対称配位空間の設計	平成29年度 ～ 平成30年度	今村 穰	東京都立大学・理学研究科・客員教授	1
A03 公	17H05390 極性空間を有するハイブリッドMOF集合体の構築	平成29年度 ～ 平成30年度	川田 知	福岡大学・理学部・教授	1
A03 公	17H05393 キラルセンシングのためのキラル識別金属ナノ空間の構築	平成29年度 ～ 平成30年度	山内 悠輔	物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究者	1
A04 公	17H05348 界面を利用したアシンメトリー二次元ナノ結晶の創製と電子移動制御	平成29年度 ～ 平成30年度	保田 諭	日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・研究副主幹	1
A04 公	17H05350 非反転対称磁性体を舞台とした磁気・キラル協奏電子物性の創出	平成29年度 ～ 平成30年度	谷口 耕治	東北大学・金属材料研究所・准教授	1
A04 公	17H05352 水溶液中における高効率・高選択的不斉酸化触媒反応の開発	平成29年度 ～ 平成30年度	小島 隆彦	筑波大学・数理物質系・教授	1
A04 公	17H05357 非対称な疎水性配位空間における水クラスター精密合成	平成29年度 ～ 平成30年度	佐藤 弘志	理化学研究所・創発物性科学研究センター・ユニットリーダー	1
A04 公	17H05389 双安定な分極とキラル中心の導入に基づく強誘電性金属錯体の設計指針の確立	平成29年度 ～ 平成30年度	満身 稔	岡山理科大学・理学部・教授	1
A01 公	19H04561 芳香族三座配位子を鍵ユニットとしたアシンメトリック金属-カーボンナノベルトの開発	令和元年度 ～ 令和2年度	山本 浩司	群馬大学・大学院理工学研究科・助教	1
A01 公	19H04562 非対称配位圏がもたらす金属錯体の光新機能：共同研究による配位アシンメトリーの推進	令和元年度 ～ 令和2年度	坂本 良太	京都大学・大学院工学研究科・准教授	1
A01 公	19H04565 サンドイッチ骨格に基づく非対称構造の構築	令和元年度 ～ 令和2年度	山本 浩二	東京工業大学・物質理工学院・助教	1

A01 公	19H04569 糖鎖間相互作用のアシメトリックな階層構造の解明と制御	令和元年度 ～ 令和2年度	山口 拓実	北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス系・准教授	1
A01 公	19H04571 曲面 π 共役分子と金属の融合による機能性アシメトリック空間の構築	令和元年度 ～ 令和2年度	廣戸 聡	京都大学・大学院人間・環境学研究科・准教授	1
A01 公	19H04572 非対称要素の導入による機能性次元クロスオーバー錯体の開発	令和元年度 ～ 令和2年度	大坪 主弥	京都大学・大学院理学研究科・助教	1
A01 公	19H04577 非対称ヒ素錯体の高次集積化による機能創発	令和元年度 ～ 令和2年度	井本 裕顕	京都工芸繊維大学・大学院工芸科学研究科・准教授	1
A01 公	19H04578 単核錯体とクラスター錯体の複合化による非対称配位圏の精密設計と触媒反応への展開	令和元年度 ～ 令和2年度	劔 隼人	大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授	1
A01 公	19H04579 アシメトリー配位圏を有するバレル型バイオハイブリッド触媒を活用した反応開拓	令和元年度 ～ 令和2年度	小野田 晃	北海道大学・大学院地球環境科学研究院・教授	1
A01 公	19H04581 マンガン4価サレン錯体の配位子場による不斉構造の制御とその分子機構の解明	令和元年度 ～ 令和2年度	藤井 浩	奈良女子大学・研究院自然科学系・教授	1
A01 公	19H04582 キラルな分子性金属鎖	令和元年度 ～ 令和2年度	中島 隆行	奈良女子大学・研究院自然科学系・准教授	1
A01 公	19H04583 (イソ)キノリン含有配位子を用いた「不斉酸素原子」の安定化	令和元年度 ～ 令和2年度	三方 裕司	奈良女子大学・研究院自然科学系・教授	1
A01 公	19H04586 π 共役構造を鍵とした配位アシメトリー錯体分子の幾何構造機能の創出	令和元年度 ～ 令和2年度	石田 真敏	九州大学・大学院工学府・助教	1
A01 公	19H04587 可逆な結合形成と分子間相互作用の協奏作用に基づく非対称性超分子集合体の創成	令和元年度 ～ 令和2年度	堀内 新之介	長崎大学・工学系研究科・助教	1
A01 公	19H04591 高配位典型元素間結合の構築に基づく配位アシメトリー機能分子の創成	令和元年度 ～ 令和2年度	狩野 直和	学習院大学・理学部・教授	1

A01 公	19H04595 高活性かつ高安定性を有するアシンメトリー金属クラスター触媒の創成	令和元年度 ～ 令和2年度	根岸 雄一	東京理科大学・理学部応用化学科・教授	1
A01 公	19H04600 CP-OLEDを指向したハイブリッド円偏光発光(CPL)体の開発	令和元年度 ～ 令和2年度	今井 喜胤	近畿大学・理工学部・准教授	1
A01 公	19H04601 13族元素混合型水素化物の合成と反応性の開拓	令和元年度 ～ 令和2年度	松尾 司	近畿大学・理工学部・教授	1
A01 公	19H04602 多核金属錯体への高次非対称性の導入による電子・プロトン移動能の精密制御	令和元年度 ～ 令和2年度	近藤 美欧	大阪大学・大学院工学研究科・准教授	1
A02 公	19H04555 汎用的刺激応答性材料の設計と不斉結晶のメカノクロミズム	令和元年度 ～ 令和2年度	関 朋宏	静岡大学・大学院総合科学技術研究科・講師	1
A02 公	19H04559 非対称化を伴う配位駆動自己集積により形成される超分子錯体の機能開拓	令和元年度 ～ 令和2年度	中村 貴志	筑波大学・数理物質系・助教	1
A02 公	19H04563 配位高分子形成過程における非周期性微小中間体の捕捉と解析	令和元年度 ～ 令和2年度	原野 幸治	東京大学・大学院理学系研究科・特任准教授	1
A02 公	19H04573 π 拡張型らせん状芳香族配位子を基盤とする多次元性キラル集積構造の創出	令和元年度 ～ 令和2年度	廣瀬 崇至	京都大学・化学研究所・准教授	1
A02 公	19H04574 金属錯体の非対称性に基づく二次元磁性 第一原理構造予測で材料探索	令和元年度 ～ 令和2年度	Packwood Daniel	京都大学・高等研究院・講師	1
A02 公	19H04575 メゾスケール構造制御による多孔性錯体傾斜材料の創成	令和元年度 ～ 令和2年度	古川 修平	京都大学・高等研究院・教授	1
A02 公	19H04585 分子認識により誘起される非対称空間の創成と機能	令和元年度 ～ 令和2年度	灰野 岳晴	広島大学・大学院理学研究科・教授	1
A02 公	19H04588 ソフト再結晶化法による配位アシンメトリー材料の創成	令和元年度 ～ 令和2年度	國武 雅司	熊本大学・大学院自然科学研究科・教授	1
A02 公	19H04592	令和元年度 ～ 令和2年度	酒井 隼人	慶應義塾大学・理工学部・専任講師	1

	キラリティーの自在制御な多励起子生成空間の創製と新規光機能開拓				
A02 公	19H04593 レドックス活性キラル錯体集合体の電気化学的異方性変換	令和元年度 ～ 令和2年度	張 浩徹	中央大学・理工学部・教授	1
A02 公	19H04594 錯体ヘテロ接合でのシナプスを模したプロトン・イオン移動による分子メモリスタの創製	令和元年度 ～ 令和2年度	芳賀 正明	中央大学・研究開発機構・客員教授	1
A02 公	19H04596 希土類錯体の異方性集積構造の次元性拡張と機能創出	令和元年度 ～ 令和2年度	湯浅 順平	東京理科大学・理学部第一部・准教授	1
A02 公	19H04597 固液界面における分子の自己集合による高次構造形成と機能	令和元年度 ～ 令和2年度	田原 一邦	明治大学・理工学部・専任准教授	1
A02 公	19H04598 核酸構造上に構築された螺旋状金属イオン集積体のヘリシティー制御と単分子物性	令和元年度 ～ 令和2年度	小野 晶	神奈川大学・工学部・教授	1
A03 公	19H04556 集積した非対称な配位場を利用した力学的な力に基づく不斉反応システム	令和元年度 ～ 令和2年度	北川 裕一	北海道大学・工学研究院・特任助教	1
A03 公	19H04557 環状ポリエーテルの水素結合固定・集積化による柔らかなアシンメトリック配位圏の構築	令和元年度 ～ 令和2年度	久木 一郎	大阪大学・基礎工学研究科・教授	1
A03 公	19H04558 生体高分子キラル反応場を活用したアシンメトリック配位空間創出と不斉光反応への展開	令和元年度 ～ 令和2年度	和田 健彦	東北大学・多元物質科学研究所・教授	1
A03 公	19H04564 無機イオン結晶空間内の単分子ポリマーによる指向性イオン輸送	令和元年度 ～ 令和2年度	内田 さやか	東京大学・大学院総合文化研究科・准教授	1
A03 公	19H04566 金属架橋カプセルの構造／機能の異方的拡張	令和元年度 ～ 令和2年度	吉沢 道人	東京工業大学・科学技術創成研究院・教授	1
A03 公	19H04567 特異な非対称配位圏を持つ「二面性ポリマー」の創成と機能開拓	令和元年度 ～ 令和2年度	石割 文崇	大阪大学・大学院工学研究科・講師	1
A03 公	19H04570	令和元年度 ～ 令和2年度	土方 優	北海道大学・化学反応創成研究拠点・特任准教授	1

	多孔性配位高分子の細孔次元性に注目した細孔内静電場と分子吸着能の相関解明				
A03 公	19H04580 超分子複合体のらせん構造誘起によるアシンメトリック配位空間と非対称反応場の創出	令和元年度 ～ 令和2年度	藤内 謙光	大阪大学・大学院工学研究科・教授	1
A03 公	19H04590 Metal-directed asymmetric spatial assembly of diverse building blocks – spheres, planes, and bowls	令和元年度 ～ 令和2年度	プラシデス コスマス	大阪府立大学・大学院工学系研科・教授	1
A03 公	19H04599 非対称な細胞膜への金属錯体の化学修飾と反応制御	令和元年度 ～ 令和2年度	越山 友美	立命館大学・生命科学部・准教授	1
A03 公	19H04604 エラストイック結晶の可逆的機械変形によるアシンメトリー空間群への変換	令和元年度 ～ 令和2年度	林 正太郎	高知工科大学・環境理工学群・講師	1
A04 公	19H04560 らせん不斉を有する錯体触媒の開発と不斉酸化反応への応用	令和元年度 ～ 令和2年度	小島 隆彦	筑波大学・数理物質系・教授	1
A04 公	19H04584 キラルフラレンを鋳型とする不斉転写システムの構築	令和元年度 ～ 令和2年度	荒谷 直樹	奈良先端科技大・物質創成科学研究科・准教授	1
A04 公	19H04603 キラル配位子修飾金属ナノ粒子ネットワークに基づく新奇スピントロニクス素子の創出	令和元年度 ～ 令和2年度	須田 理行	京都大学・大学院工学研究科・准教授	1
公募研究 計 92 件 (廃止を含む)					

[1] 総：総括班、国：国際活動支援班、計：総括班以外の計画研究、公：公募研究

[2] 研究代表者及び研究分担者の人数（辞退又は削除した者を除く。）

研究領域全体に係る事項

3 交付決定額

年度	合計	直接経費	間接経費
平成 28 年度	296,530,000 円	228,100,000 円	68,430,000 円
平成 29 年度	305,760,000 円	235,200,000 円	70,560,000 円
平成 30 年度	321,620,000 円	247,400,000 円	74,220,000 円
令和元年度	305,500,000 円	235,000,000 円	70,500,000 円
令和 2 年度	305,240,000 円	234,800,000 円	70,440,000 円
合計	1,534,650,000 円	1,180,500,000 円	354,150,000 円

4 研究領域の目的及び概要

研究領域全体を通じ、本研究領域の研究目的及び全体構想について、応募時の領域計画書を基に、具体的かつ簡潔に2頁以内で記述すること。なお、記述に当たっては、どのような点が「革新的・創造的な学術研究の発展が期待される研究領域」であるか、研究の学術的背景や領域設定期間終了後に期待される成果等を明確にすること。

【研究領域の研究目的および全体構想】

「非対称（アシンメトリー）」は、素粒子から宇宙の構造に至る、あらゆる物質が関わる自然現象において、欠くべからざる概念である。また、化学が扱う分子、材料、空間の非対称性は、原子間の結合や相互作用により発生し、機能発現のための構造要素としての重要な役割を果たしている。

本領域研究は、金属元素を立体制御、反応場、物性発現の場と捉え、未開拓であった金属錯体における非対称配位圏の設計・合成法と異方集積化法を理論・実験・計測により開拓することを目的とした。具体的には、配位結合の分子レベル制御（分子アシンメトリー）に基づき、金属錯体ならびにその集積体（集積アシンメトリー）、空間構造（空間アシンメトリー）、電子状態（電子系アシンメトリー）の非対称性・キラリティー構築を図った。本研究では、「配位アシンメトリー」の学理を創出し（図1）、新しい物質科学の学術的意義と研究成果を物質科学の分野に広く普及させるべく、国内外の共同研究推進、若手人材育成、および国際情報発信強化を図った。

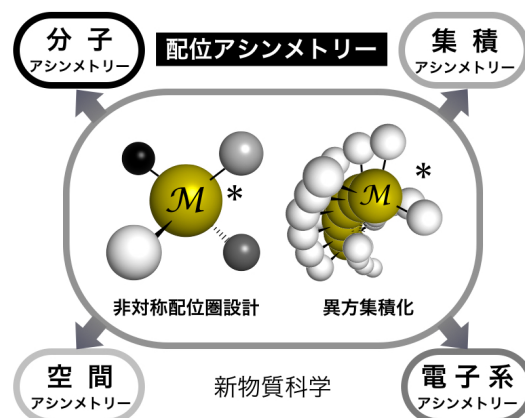


図1 配位アシンメトリーの概念図

総括班は、研究推進を担う領域代表者と計画研究代表者、評価グループは領域全体への助言と評価を担当する様々な分野の国内研究者8名（開始後、海外研究者12名を追加）で運営した。全研究者の有機的連携を図るために、四つの研究項目に含まれる計画研究者（15名）と公募研究者（2期でのべ92名）の研究成果を総括し、領域全体の推進方針を策定した。「A01分子アシンメトリー」「A02集積アシンメトリー」「A03空間アシンメトリー」「A04電子系アシンメトリー」の四研究項目を設定し、理論・実験・計測による連携体制で推進した。

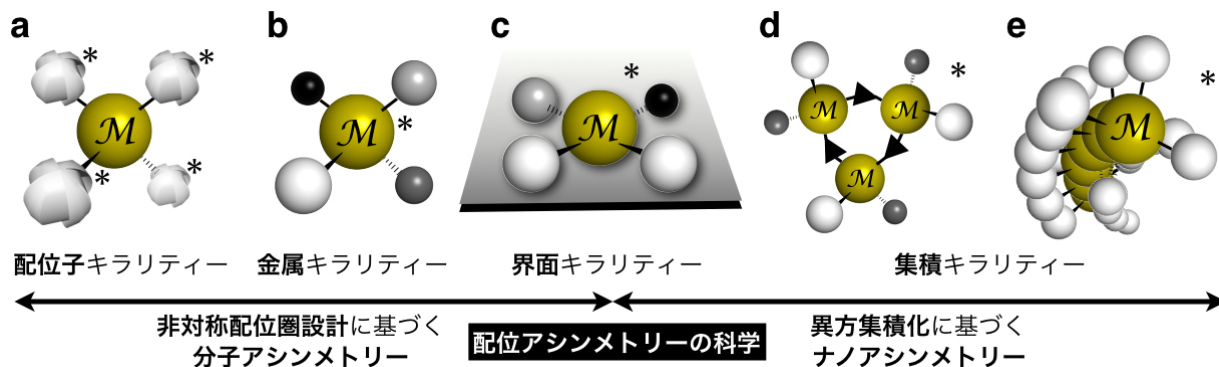


図2 階層的キラリティー制御に基づく配位アシンメトリーの科学

【分野融合、若手人材育成、研究成果の普及に関する施策（詳細は項目7等に記載）】

総括班と国際活動支援班は、類似分野間の相乗的融合研究および異分野間の相補的融合研究の効果的な支援を行い、研究成果の普及と若手人材の育成・交流促進を図った。また、領域HP、会議の主・共催、日本化学会国際誌（塩谷と有賀が2誌の編集委員長）を活用した研究成果の国際情報発信強化を進めた。以下に、本領域で推進した両班の活動内容をリストアップする。

- (1) 総括班会議および領域全体会議による領域全体の計画・公募研究の方向性の統括、検証
- (2) 「（国際）融合バーチャルラボ」：相乗的融合研究および相補的融合研究の国内外共同体制の促進
- (3) 「（国際）融合基礎・実習コース」：計測技術や理論計算のコースによる若手人材育成と交流促進
- (4) 国内外での国際／国内会議（公開）の主催・共催・協賛
- (5) 領域ホームページの整備・運営と News Letters の定期的発行による情報発信強化
- (6) 一般向け講演会・セミナーや小・中・高向け授業・実験・実習等によるアウトリーチ活動

【どのような点が「革新的・創造的な学術研究の発展が期待される研究領域」であるか】

本領域研究は、置換活性金属中心の「不斉誘導」と「絶対配置の安定化」という最も困難な課題を突破することで、「置換活性キラル金属錯体」という膨大な新物質誕生と新機能発見の可能性を浮き彫りにした。この研究の潮流は、安定な結合が作る非対称構造から、方向性のある動的な結合が作る非対称システムの化学へ向かいつつある。

例えば、領域代表者の塩谷は、非対称なアキラル三座配位子を用いたキラル四面体型亜鉛錯体の高選択的不斉誘導と驚異的な安定化に成功した。99% ee 以上の高い不斉誘導率を達成し、光学的に純粋なキラル四面体型亜鉛錯体の単離と構造決定に成功した。

また、不斉 Diels-Alder 反応において 88% ee の高不斉収率を達成し、その不斉誘起機構や溶液中の配置安定性の根拠も明らかにした (*Nat. Commun.* 2020)。これは Werner 型の置換活性な Chiral-at-Metal 錯体の不斉誘導と配置安定化、不斉触媒反応への適用の世界初の成功例である。四面体型亜鉛錯体は置換活性金属錯体の代表的な例であり、教科書には非常に置換活性な金属イオンとして記述されているが、本研究成果はこの常識を覆すものである。

この結果により、本領域研究で開発された非対称な集積・空間・電子系アシンメトリー（詳細は後述）は、明確に定義された配向と異方性に基づく新しい物性や機能に発展することが強く期待される。

【研究の学術的背景や領域設定期間終了後に期待される成果は何か】

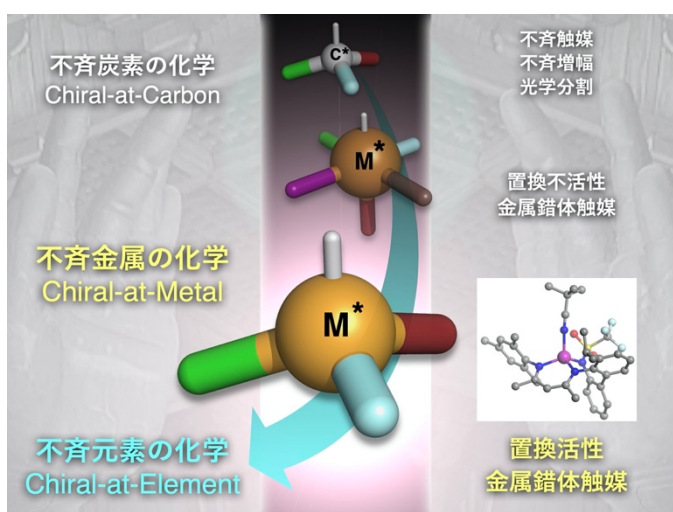
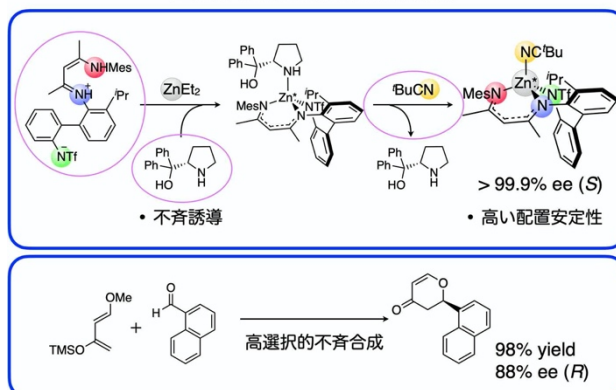
自然界の生体高分子は、アミノ酸や糖などの不斉炭素に由来した非対称な高次構造と高次機能発現を実現している。これらの過程において、キラリティーの精密制御が必須であることは、例えば、医薬品に光学純度 100%が要求されることから自明である。「不斉炭素の化学」は、野依（不斉水素化）、香月（不斉酸化）、碓合（不斉増殖）、岡本（キラル高分子）らの業績に見られるように、我が国の有機合成・高分子化学分野の研究者により著しい発展を遂げた。

このような背景の中で、本領域研究は、非対称配位圏設計に基づく「分子アシンメトリー」および異方性機能を創出する「集積・空間・電子系アシンメトリー」を独自の概念として、平成 28 年度にスタートした。本提案の挑戦性と独創性は、周期表の 8 割を占める金属の中心キラリティーに視点を置き、特に配位子置換活性な金属錯体の「金属中心の不斉誘導」と「絶対配置の安定化」を実現することにあつた。配位結合の結合解離エネルギーが比較的小さい四面体型金属錯体については多くの挑戦的研究があつたものの、開始時には成功例が皆無であつた。最終ゴールとして、周期表のすべての元素を対象に、弱い結合も含めた「不斉元素の化学」を開拓するためには、この極めて挑戦的な課題を解決する必要があつた。

本領域研究では、驚異的な安定性を有する不斉四面体型金属錯体の開発に成功し、次々と新しい分子群が誕生しつつある。これらの分子群あるいはそれらの集積型錯体は、配位化学の分野で培われた基礎知識や基盤技術により構造・物性が明らかにされ、さらに有機化学、高分子化学、生体関連化学、薬学、超分子化学、触媒化学、材料科学、物性科学、理論化学等の最先端分野と強く融合することにより、我が国の学術水準の向上・強化につながるであろう。

本領域研究は、「非対称性（アシンメトリー）」の化学を周期表の約 8 割を占める金属元素、特に最も困難とされていた置換活性金属錯体の「金属中心の不斉誘導」と「絶対配置の安定化」を実現し、集積型金属錯体「不斉金属の化学」を飛躍的に進展させた。この化学は、さらに周期表のすべての元素を対象とする「不斉元素の化学」や、可逆な動的結合により生じる「動的キラリティーの化学」に展開できると期待され、あらゆる物質科学に新たな潮流を起こすであろう。

四面体型 Chiral-at-Zinc 錯体



5 審査結果の所見及び中間評価結果の所見で指摘を受けた事項への対応状況

研究領域全体を通じ、審査結果の所見及び中間評価結果の所見において指摘を受けた事項があった場合には、当該指摘及びその対応状況等について、具体的かつ簡潔に2頁以内で記述すること。

(審査結果の所見において指摘を受けた事項への対応状況)

【審査所見】本研究領域は、金属錯体における非対称配位圏の設計、合成、異方集積化法を開拓するための学理の構築とそれに基づく新しい物質科学の創成を目指す提案であり、時宜を得たものである。これまでの特定領域研究「集積型金属錯体—無機有機複合電子系の化学—」(平成10~14年度)、「配位空間の化学—分子凝縮、ストレス、変換場の創成—」(平成16~19年度)、新学術領域研究「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—」(平成21~25年度)は錯体化学分野に大きな発展をもたらした。同分野において我が国が国際的優位性を確保することに貢献してきたが、本研究領域ではそれらでほとんど考慮されてこなかった金属錯体のキラリティーやアシンメトリーに着目し、ナノからマイクロサイズに至るマルチスケールでの異方集積化を目指しており、化学だけにとどまらない幅広い学問分野への波及効果が期待される。研究組織は、4つの研究項目と15の計画研究により構成され、錯体化学を中心に十分な実績と豊かな国際経験を有する研究者が多く参画しており、優れた成果が期待できる。領域代表者のリーダーシップのもと、総括班や国際活動支援班が中心となり「融合バーチャルラボ」等の設置によって融合研究や国際共同研究を強力に推進する体制が構築された。① 一方で、各計画研究課題の対象が多岐にわたるため、領域全体を繋ぐ有機的な連携を着実に実施する努力が望まれる。

【留意事項】② 個々の研究レベルは高く、優れた成果が期待される一方で、個別研究の寄せ集めとなる懸念も残るため、「融合バーチャルラボ」等の運営を通じて、領域内の共同研究を推進する連携体制の強化をより具体的に図る必要がある。③ 主要な設備備品には重複するものが散見されるため、共同利用等の促進等を再検討するなど、交付申請にあたっては必要経費の積算を見直し、適正化する必要がある。

【事項①②に対する対応状況】

本領域では、8回の領域全体会議において、共同研究の積極的な実施を全研究グループに繰り返し要請した。その結果、極めて多くの共同研究が新たに実施された(平成29年度までに計296件)。例えば、A03計画・植村Gは、A03公募・今村Gと連携し、MOF細孔内のポリチオフェンとフラーレンの電荷分離状態について検討した。植村は材料の合成と分析、今村は理論計算を担当し、特異な電荷分離状態の機構を解明した。またA04計画・中嶋Gは、A02公募・湯浅Gと光応答性キラルEu二核錯体を用いた円偏光発光(CPL)動的変調分子の開発を行った(*J. Phys. Chem. Lett.* **2018**)。さらにA04公募・佐藤Gは、総括班の北川進Gと連携し、柔軟な光応答性結晶性多孔体の開発を行った(*Nat. Commun.* **2017**)。このように、共同研究による論文発表は72報に達し、今後も多くの共同研究成果が発表される見通しである。

また、測定技術や装置を補完し合う相補的な共同研究体制に加えて、複数のグループを有機的かつ相乗的に連携させる「融合バーチャルラボ」を設置した。本領域でしか成し得ない独創的な融合研究を実現することを目的とし、計11件の融合バーチャルラボを設置した(内6件は国際ラボ)。例えば、A01計画・塩谷Gを中心とした「アシンメトリック錯体結晶ラボ」では、多孔性結晶の作成と性能評価を塩谷G(東京大学)、多孔性結晶の各種顕微分析に基づく構造・電子状態評価を塩谷G分担者の松下G(立教大学)、白金型活性金属中心の導入を塩谷G分担者の馬越G(長崎大学)、触媒反応機構の理論的解析をA01計画・江原G(分子研)、活性表面の構造・電子状態解析をA01計画・唯G(名古屋大学)、結晶に導入された金属活性点の電子顕微鏡観察をA02公募・原野G(東京大学)が行なった。これらの領域内ネットワークに加えて、領域外共同研究として株式会社リガク(アシンメトリック構造の精密解析)、国際共同研究としてアムステルダム大学のReek G(活性金属触媒の導入検討:留学生の受入)、カーディフ大学のEasun G(活性金属その場観察:留学生派遣)らとも連携することにより、広範囲かつ緊密な研究ネットワークによる融合研究を推進した。これ以外にも、A01計画・塩谷Gを中心とした「キラル@メタルラボ」を立ち上げ、理論計算を担当するA01計画・江原G(分子研)、精密構造解析を担当する株式会社リガクに加えて、八面体型金属錯体の第一配位圏非対称化による不斉触媒開発の先駆者であるドイツのMeggers G(海外評価委員)や、天然物合成の第一人者である大栗G(領域外、東京大学)とも緊密な共同研究体制を作り、A01「分子アシンメトリー」の主目的である第一配位圏非対称化法の確立を目指して研究を進めた。さらに、A01公募・坂本Gを中心として、坂本ららがせん構造を有する一次元ジピリン金属錯体ワイヤの合成・光物性測定・AFM観察を、A02公募・原野Gがワイヤの電子顕微鏡測定を行い、A04計画・中嶋G(奈良先端大学)がCPL測定に成功した(*J. Am. Chem. Soc.* **2017**)。また、

このような研究体制を支援するために、大学院生・ポスドクを対象とした「融合基礎・実習コース」を定期的に開催し、配位アシンメトリーに関連する実験・計測技術を普及させる機会を設けた。このように、領域内の連携体制から多くの成果が出されたことから、本留意事項に対して十分に対応できたと言える。

【事項③に対する対応状況】

交付額に従い、設備備品費の積算を見直した。重複する機器として HPLC が挙げられるが、研究内容により用途（分析・分離）や検出方法が異なるため最適な装置を購入した。ラマン分光装置は、ナノ粒子表面に配位した金属錯体の配向評価（A04 計画・寺西）、多孔性錯体結晶に導入したゲスト分子の空間分布の評価（A03 計画・植村）と使用目的が全く異なるため、別個に購入した。なお、同じ大学でもキャンパスが異なる等の事情も鑑みて、研究の迅速化のために複数台を購入した場合もある。また、A03 計画・植村 G の東京大学への異動に伴い、両ラマン分光装置は関東・関西に配置され、より効果的に共同利用できた。また、全装置の情報共有および「融合バーチャルラボ」を通じた共有化を強力に進めた。さらに「融合基礎・実習コース」では大学院生・ポスドクを対象に、共通機器の基礎・原理の講習や実習（X 線回折@東京大学：平成 29 年 11 月、令和元年 11 年）（計算化学@分子研：平成 29 年 10 月）、施設見学（SPRING-8：平成 30 年 1 月、令和 2 年 1 月）、特定テーマセミナーを 9 回実施した。その成果として、例えば A01 計画・塩谷 G で購入した低分子微小結晶 X 線構造解析装置は共通装置として、首都大学東京の A01 公募・杉浦 G による軸不斉を持つ多環芳香族化合物の構造決定や（平成 29 年 7, 10 月）、東京理科大学の A01 公募・根岸 G によるアシンメトリー金属クラスターの構造決定（平成 30 年 5 月）等に活用された。上記の対策と実績を鑑みると、本留意事項に対して十分な対応策が施され、効果も現れた。

（中間評価結果の所見において指摘を受けた事項への対応状況）

【中間評価所見】本研究領域は、金属錯体における非対称配位圏の設計、合成、異方集積化法を開拓するための学理の構築とそれに基づく新しい物質科学の創成を目的としている。分子、集積、空間、電子系の四つの研究項目で構成されており、総じて期待どおりの成果を上げていると評価できる。

特に、非対称配位構造の合成等を中心に多くの研究成果を上げている。また、組織運営も良好であり、共同研究が活発に行われているとともに、アウトリーチ活動や、国内外の研究活動が着実に実行され、新学術領域としての研究体制がいかされている。さらに、若手研究者に対して、配位アシンメトリーに関する錯体合成・理論計算・物性測定等の講習を数多く開催し、大型放射光施設を用いた結晶構造解析に関する実習が行われるなど、研究領域内の活性化に積極的に取り組んでいることも評価できる。

物質合成の方法論の確立という観点では期待どおりの進展がみられるが、④ 合成化学という閉じた世界での価値判断だけではなく、合成された材料によって何ができるのか、電子光物性やバイオ応用など具体的な機能性のデモンストレーションが望まれる。

【事項④に対する対応状況】

本指摘事項に対する各研究項目の取り組みを列挙し、対応状況について総括する。

研究項目 A01「分子アシンメトリー」では、非対称配位圏設計に基づき配置安定性が極めて高いキラル四面体型亜鉛錯体を合成し、高エナンチオ選択的な不斉触媒反応に応用した（A01 計画・塩谷）。また、非対称配位圏設計を金属酵素の人工設計にも適用し、バイオハイブリッド触媒の開発および指向性進化工学に基づく高活性化に成功した（A01 公募・小野田）。研究項目 A02「集積アシンメトリー」では、光官能性分子の非対称自己組織化により極性結晶ならびに巨大結晶膜を作製する技術を開発し、第二高調波発生を光誘起相転移により制御するアシンメトリー光操作技術を開発した（A02 計画・君塚）。また、藻類スピルリナを鋳型とした自己組織化により合成した金属マイクロコイルを用いて、テラヘルツ帯電波吸収や巨大円二色性、電解誘起マイクロモーターを実現した（A02 計画・彌田）。研究項目 A03「空間アシンメトリー」では、異方性二次元ナノ空間を有する MOF を重合反応場として活用し、分子サイズの厚みを有する史上最薄の高分子薄膜の鋳型合成に応用した（A03 計画・植村）。また、界面を非対称空間と捉え、幹細胞分化制御技術等へ挑戦した（A03 計画・有賀）。研究項目 A04「電子系アシンメトリー」では、非対称ナノ結晶を活用し、世界最高効率で赤外光から水素生成できる光触媒の開発や、近赤外プラズモン誘起光電変換の実証に成功した（A04 計画・寺西）。また、キラル分子モーターを用いて、スピン偏極電流の生成と光・熱によるスピン反転を実証した（A04 公募・須田と A01 計画・江原の共同研究）。

以上のように、各研究項目の強みを活かして合成した非対称構造を有する触媒や材料として活用することにより、高効率・高選択的な不斉触媒の開発や、非対称性に基づく多様な電子光物性の発見、バイオ方面への応用化などが実現できたことから、本指摘事項に対して予想以上に対応できたと考えている。

6 研究目的の達成度及び主な成果

(1) 領域設定期間内に何をどこまで明らかにしようとし、どの程度達成できたか、(2) 本研究領域により得られた成果について、具体的かつ簡潔に5頁以内で記述すること。(1)は研究項目ごと、(2)は研究項目ごとに計画研究・公募研究の順で記載すること。なお、本研究領域内の共同研究等による成果の場合はその旨を明確にすること。

(1) 領域設定期間内に何をどこまで明らかにしようとし、どの程度達成できたか

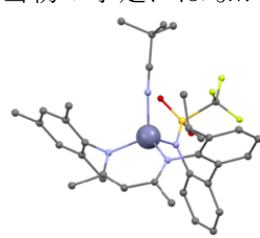
項目 A01 分子アシンメトリー：非対称配位圏の定量的設計に基づく高分子機能の創出

A01では、金属中心不斉の設計・合成法を理論と実験により確立し、溶液・結晶・界面における非対称金属錯体の構造・反応性・動的挙動を分子レベルで解明することを目的として、金属錯体の第一配位圏の非対称化に基づく高度な不斉触媒反応の開発やキラル平衡制御、キラル光学特性などに関する研究を進めた。計画班として、塩谷が金属中心不斉の設計・合成法の確立、秋根が分子アシンメトリーの動的挙動の解明、唯が固体界面を媒体とした非対称金属錯体の構築法の確立、江原が理論的解明を担当し、これに公募班を加えて「分子アシンメトリー」の確立を目指した。

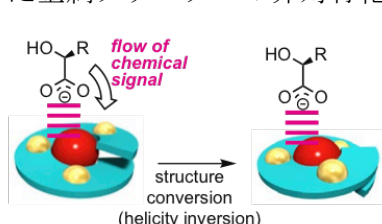
塩谷(計画)は、非対称なアキラル三座配位子を用いたキラル四面体型亜鉛錯体の不斉誘導と安定化に成功した。99% ee以上の高い不斉誘導率を達成し、光学的に純粋なキラル四面体型亜鉛錯体の単離と構造決定に成功した。また、不斉 Diels-Alder 反応において 88% ee の高不斉収率を達成し、その不斉誘起機構も明らかにした。これらの結果は Werner 型の置換活性な Chiral-at-Metal 錯体の不斉誘導と安定化の世界初の成功例である。また、秋根(計画)は、各種応答型の多核らせん型錯体を用いて、ヘリシティ反転などの分子キラリティーが特異な時間変化を示す系を構築することに成功した。さらに、金属クラスター構造の非対称化に着手し、例えば堀内(公募)は、アキラルな平面 Pt 錯体と Ag₃ クラスターからなるキラル多核サンドイッチ錯体を創出し、Chiral-at-Cluster の概念に基づく円偏光発光の観測に成功した。

固体界面を媒体とした非対称金属錯体の設計として、唯(計画)は、酸化物固体表面でのみ形成される特異な配位アシンメトリー構造を複数創出することに挑戦した。例えば、秋根(計画)、江原(計画)、中井(公募)らとの共同研究により、キラル界面における様々な金属錯体の非対称化について多くの共同研究を進めた。また、塩谷(計画)と江原(計画)が実験・理論の両面からアプローチすることで、結晶細孔界面における非対称金属中心の電子状態や光応答性、触媒活性について解明することに成功した。

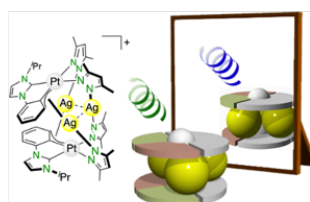
以上、分子系/結晶系/界面、実験系/理論系が巧みに協同することにより、金属中心不斉の設計・合成法を理論と実験により確立するとともに、その構造・反応性・動的挙動を分子レベルで解明するに至った。当初の予定にはなかった金属クラスターの非対称化も実現したことから、期待以上の達成度であった。



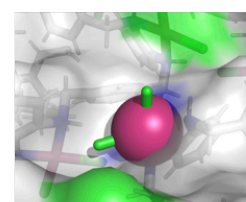
キラル四面体型錯体
(塩谷)



分子キラリティーの時間制御
(秋根)



Chiral-at-cluster構造
(堀内)



結晶表面の非対称金属中心
(塩谷・江原)

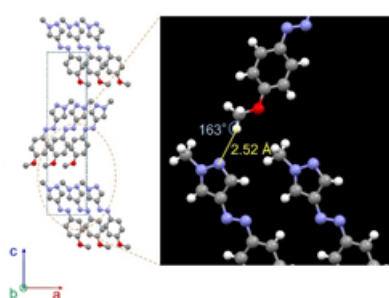
項目 A02 集積アシンメトリー：自己組織化を基盤とするアシンメトリーな高次構造・機能の創出

A02では、分子からマイクロスケールに及ぶ配位・ナノ金属材料のマルチスケール自己組織化に基づく非対称(アシンメトリー)構造を構築し、その構造に独自の機能発現を目指して研究を進めた。計画班として君塚、阿部、直田、彌田が様々なビルディングブロックの自己組織化に基づきナノからマイクロ、サブミリメートルサイズにわたる非対称集積構造の設計・機能化を達成した。加えて公募班が参画して「集積アシンメトリー」の確立を目指した。

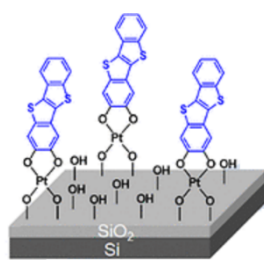
君塚(計画)は、光応答性アリルアゾピラゾール分子が水素結合を介して自発的に極性結晶を形成する現象を見だし、さらに気-水界面における光異性化に基づいて、自発的に非対称分子配列構造からなる巨大結晶膜の作製技術を開発した。また、このアシンメトリー結晶膜において、光誘起固-液相転移を利用する第二高調波発生の光制御を実現した。阿部(計画)は、絶縁体 SiO₂ 基板上へ非対称組織化したベンゾチオフェン誘導体 Pt(II)カテコール錯体が、有機電界効果トランジスタ性能(ホール移動度ならびに

電流立ち上がり電圧)を改善することを見いだした。彌田(計画)は、藻類スピルリナのらせん形状を利用した金属マイクロコイルについて、電解誘起マイクロモーターを実現した。また彌田 G の金は、ポリエチレンイミン酒石酸塩を鋳型としてキラルシリカを合成する技術を確認し、焼成後もキラル表面・内空間がシリカ内に保持されることを証明するとともに、そのキラル情報を金属ナノ粒子に転写する技術を開発した。直田(計画)は、液-液界面において渦流を発生させることにより、 $d-\pi$ 共役を有する発光性錯体の集積キラリティーならびに円偏光発光の制御に成功した。分子認識を利用するキラル次元構造構築については灰野(公募)により検討され、キラルな二官能性ホストとフラレン二量体の錯体形成に基づき、フラレンのらせんポリマー化が達成された。金属錯体のアシンメトリ集積概念は、巨視的界面のみならず、分子性界面を有する環状配位子にも拡張され、中村(公募)は、大環状錯体の二量化に基づいて、 $Ag(I)$ 錯体を内孔界面のみに非対称組織化する技術を開発した。原野(公募)は、カーボンナノチューブ表面における配位高分子錯体(MOF-5)の動的形成過程を原子分解能顕微鏡動画撮影で捉えることに初めて成功し、錯体の自己組織化を原子レベルで議論する基盤技術が確立された。A02では、マルチスケール自己組織化の特徴を活かした巨視的材料機能の発現も見いだされた。例えば国武(公募)は、二種の希土類ナノ粒子(Nd_2O_3 , Yb_2O_3)を感温性高分子 pNIPAM ゲルに封入し、それぞれの吸収波長(808, 980 nm)に基づく選択的力学応答の発現に成功した。また関(公募)は、非対称 $Au(I)$ イソシアニド錯体において、冷却によって誘起された結晶構造変化に伴い結晶がジャンプする Salient 効果を見いだした。

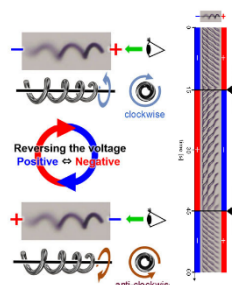
以上、研究項目 A02 では、有機配位子、金属錯体や金属ナノ粒子のマルチスケール・アシンメトリ集積化の新しい方法論、アシンメトリ集積構造に独自の新機能が多く創出され、当初の期待以上の達成度をもたらされた。



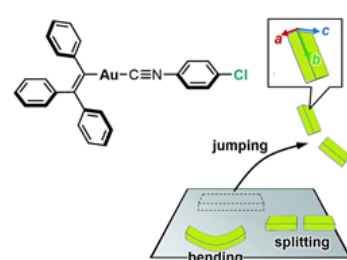
自発的アシンメトリ組織化
(君塚)



電子機能錯体の界面集積
(阿部)



キラル μ コイルモーター
(彌田)



非対称錯体結晶の Salient 効果
(関)

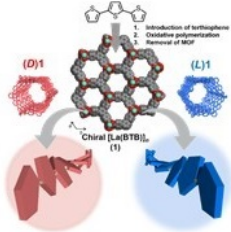
項目 A03 空間アシンメトリー：高選択性、異方性、指向性を示す非対称高次機能空間の構築

A03では、配位結合の特徴を使った非対称空間を分子集積や反応場として利用し、高性能な物質変換・輸送機能(不斉反応、異方伝達など)を示す分子システムの開拓を目指して研究を進めた。具体的な非対称空間として、超分子カプセル、多孔性結晶、リポソーム、二次元界面などをターゲットとして、植村、大場、有賀が計画班、20名の研究者が公募班として参画して「空間アシンメトリー」の確立に向けて研究を進めた。

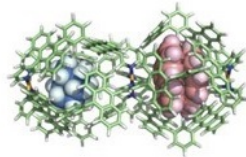
多孔性結晶については、植村(計画)が多孔性金属錯体(MOF)の異方性ナノ細孔を高分子材料の制御場として用いることで、精密に構造規制された高分子の創製に成功した。例えば、キラルMOFのナノ細孔内でポリチオフェンを合成し、側鎖の導入をせずとも、キラリティーを付与できることを実証した(A02君塚との共同研究)。ピラードレイヤー型MOFが有する二次元空間内で架橋重合を行うことで、わずか1分子の厚みしかない「史上最薄」のビニル高分子薄膜の合成を可能にした。また内田(公募)は、ポリオキシメタレートを経盤としたイオン結晶内の異方性空間に着目し、植村と共同研究を行うことで、その空間中にポリアリルアミンが導入された複合体において、ナフィオンに匹敵するプロトン伝導性を示すことを明らかにした。超分子カプセルについては、吉沢(公募)が多環芳香族からなる金属錯体ホスト化合物の研究を精力的に進め、異種ゲストを用いれば、ピーナッツ型にホストが変形した非対称ゲスト分子導入ができることを実証した。また、土方(公募)は複雑に絡み合った幾何構造を持つナノカーボン分子の理論化学を展開し、ノット状のポリフェニレンが新規トポロジカルキラリティーを発現することを示している。バイオ系空間アシンメトリーについては、大場(計画)と越山(公募)がリポソームと金属錯体の融合による高機能化を進め、膜ドメインを光エネルギー集積・移動の場として利用し、不飽和リン脂質に富んだ領域のサイズを制御することで光エネルギー移動効率の向上に成功した。

二次元界面については、有賀（計画）が分子マシンなどのアシンメトリー機能を制御する界面技術を開発することを目的として研究を進めた。LB法などの界面技術を駆使して、二次元超分子ナノ集合配列やそこに取り込まれる機能分子やナノ物質の機能を探求した。金属錯体型の分子マシンの気-水界面での配向構造変化によって機能制御するなどの当初目的の実証を果たすと同時に、界面制御を発展させた幹細胞分化制御技術などの成果も得られた。

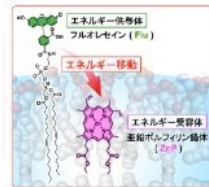
以上、研究項目 A03 では配位結合の柔軟性、方向性、特異性を活かした非対称性空間を構築することで、空間機能の動的制御を可能にし、高度の分子認識能、分子配列・配向機能、物質変換・輸送機能を有する分子システムを開拓した。非対称空間の大幅な機能増幅を達成した研究もあり、当初の予想を上回る成果を上げることができた。



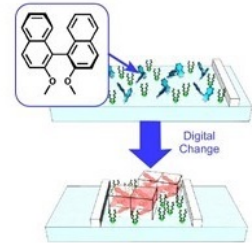
キラルポリチオフェン
(植村)



非対称ゲスト導入カプセル
(吉沢)



リポソームと錯体の融合
(大場・越山)



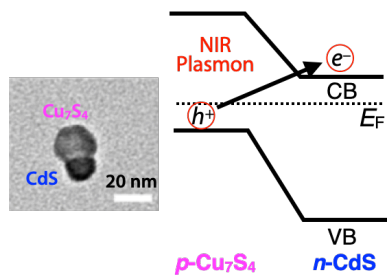
気-水界面での動的機能制御
(有賀)

項目 A04 電子系アシンメトリー：非対称集積構造に基づくキラル物質変換およびキラル電子物性の創出

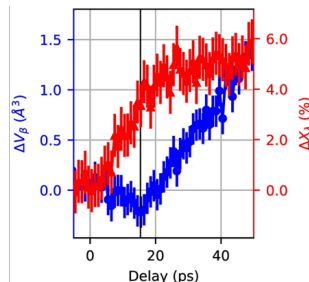
A04 では、機能単位のナノ結晶や金属錯体を、非対称配位子による架橋や非対称界面・空間によるキラル転写等で異方集積し、この集積構造に特異なキラル物質変換（分子認識、不斉反応）、キラル物性（キラル磁性、キラルプラズモン）、指向性キャリア移動機能の創出を進めた。具体的には、計画班の寺西および中嶋がナノ結晶を、二瓶および所が金属錯体を用いたキラル物質変換、指向性キャリア移動機能、キラル物性の創出を担当し、公募班が参画して「電子系アシンメトリー」の確立に向けて研究を進めた。

寺西（計画）は、近赤外領域に局在表面プラズモン共鳴（LSPR）吸収を示す $p\text{-Cu}_7\text{S}_4/n\text{-CdS}$ 非対称ナノ結晶が、波長 1100 nm での外部量子効率 3.8% という世界最高効率で赤外光から水素を生成できる光触媒であることを発見した。さらに、 CuS/CdS 非対称ナノ結晶の近赤外プラズモン誘起ホール移動、 ITO/SnO_2 非対称ナノ結晶の近赤外プラズモン誘起光電変換も実証し、1 μs を大きく超える長寿命電荷分離が優れた触媒活性の原因であることが示された。二瓶（計画）は、指向性分子内電子移動を示す一連の多核錯体を合成し、水素結合を利用して低次元集積化した結果、対称性の破れに起因する特異な相転移現象などを見出した。所（計画）は、室温で光誘起金属-半導体転移を示すラムダ型-五酸化三チタン ($\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$) の光相転移において、対称性の破れを伴ったひずみ波がピコ秒スケールで固体中を伝搬していく様子を捉えることに成功した。キラル物性の創出を目指す中嶋（計画）は、江原（A01 計画）、今村（A03 公募）との共同研究で、 Ag_{29} クラスターの非対称原子配列や、 HgS ナノ結晶のキラル反転を実験・理論の両面から実証した。また、須田（公募）と江原（A01 計画）が実験・理論の立場から協同することにより、キラル分子モーターを用いたスピン偏極電流の生成と光/熱によるスピン反転に成功した。

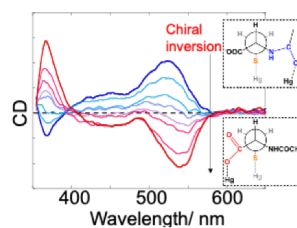
以上、研究項目 A04 では、ナノ結晶および金属錯体の巧みな利用と理論との共同研究により、指向性キャリア移動やキラル物性の創出を実現するとともに、そのメカニズムの理論解明まで行うことができた。当初の予定にはなかったナノ結晶におけるひずみ波伝播やキラル分子モーターを用いたスピン偏極電流の生成・反転も実現したことから、期待以上の達成度であった。



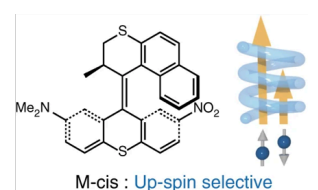
非対称ナノ結晶のLSPR誘起電荷分離
(寺西)



$\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ におけるひずみ波伝搬
(所)



HgS ナノ結晶のキラル反転
(中嶋・今村)

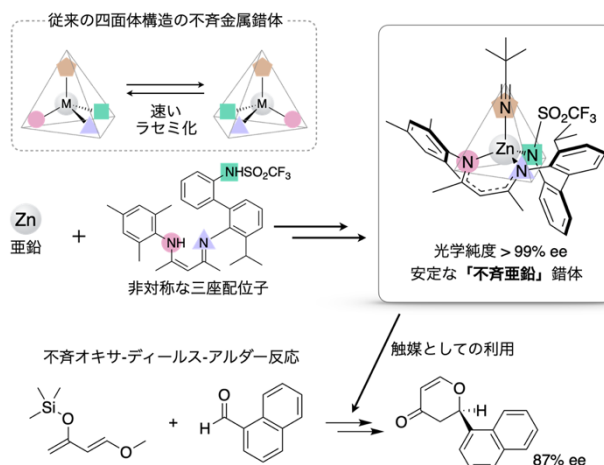


キラル分子モーターを用いた
スピン偏極電流 (須田・江原)

(2) 本研究領域により得られた成果

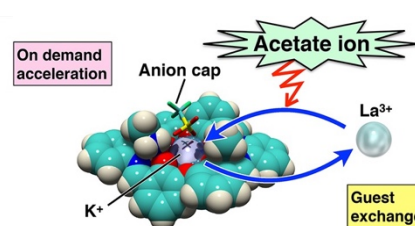
A01 計画 塩谷：驚異の安定性を実現する四面体「不斉亜鉛」錯体 (Nat. Commun. 2020)

金属中心のみに不斉中心をもつ「不斉金属」錯体は、医薬品合成の触媒や光学材料として近年注目されているが、従来の研究は安定な八面体型の「不斉金属」錯体に限られており、四面体型錯体はラセミ化が速く、光学的に純粋な錯体は短寿命であった。今回、亜鉛中心にのみ不斉中心を持ち、光学的に純粋な状態を安定に保つことができる四面体型「不斉亜鉛」錯体の合成法を開発し、不斉触媒反応に用いることに成功した。光学的に純粋な「不斉亜鉛」錯体は、非対称な三座配位子から、不斉補助剤による不斉誘導を介して、3工程で合成した。この錯体は長時間高温に保った場合でも実質的にラセミ化は起こらず、驚異的に高い安定性を示す。また不斉触媒反応にも適用することに成功した。



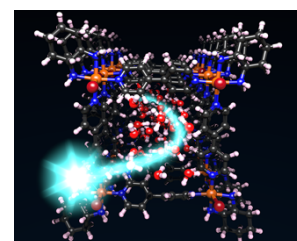
A01 計画 秋根：分子アシンメトリーのタイムプロファイル制御 (Nat. Commun. 2017)

各種応答型のらせん型錯体を用いて、分子アシンメトリーが特異な時間変化を示す系の構築を目指して、開口部を閉じられるカゴ型および大環状錯体のホスト分子を開発し、ゲスト取り込みや交換のタイムプロファイルの制御に成功した。



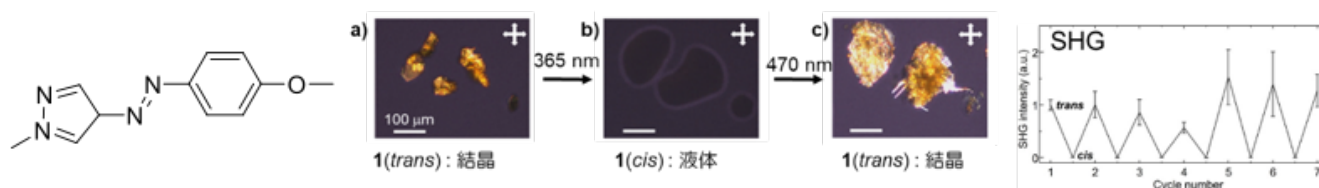
A01 公募 大坪：疎水空間の非対称水クラスター (Nat. Commun. 2020)

金属錯体ナノチューブの疎水性内空間に捕捉された水分子が特異な非対称クラスター構造を形成し、クラスター間の水素結合を介し、超プロトン伝導性を示すことを明らかにした。これは、理論的側面のみが先行していた疎水性空間中における水分子の挙動について実験的な証拠を提示する結果である。



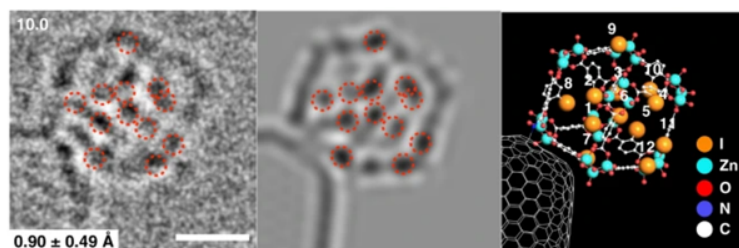
A02 計画 君塚：自発的な非対称分子組織化と光誘起過冷却液体化現象 (Angew. Chem. Int. Ed. 2021)

アリルアゾピラゾール誘導体が自発的に非対称自己組織化して極性結晶を形成する現象を見いだすとともに、気-液界面を利用する巨大アシンメトリ薄膜の作製ならびに、光誘起極性結晶-過冷却液体相転移を利用する第二高調波 (SHG) 制御を実現した。



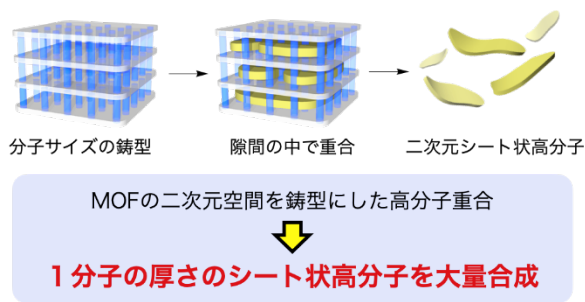
A02 公募 原野：原子分解能顕微鏡動画撮影による MOF-5 の形成過程観察 (Nat. Commun. 2019)

本研究では、単分子実時間電子顕微鏡 (SMART-EM) イメージング法および高分解能走査電子顕微鏡による分子集合体観察手法を駆使することで、金属有機構造体 (MOF) や超分子錯体などの配位高分子においてその構成要素である配位子および金属イオンの集合により非周期的な微小構造体を経て高次元構造を形成するメカニズムを分子レベルで解明し、錯体化学における反応機構研究の新しい研究手段を確立することを達成した。



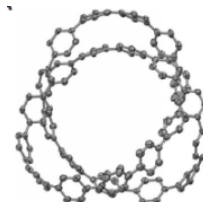
A03 計画 植村：史上最薄のプラスチックを創製 (Nat. Commun. 2020)

ナノレベルの膜厚を有する高分子薄膜はその超異方的な二次元構造のため、通常バルク体とは異なった物性を示すはずである。しかし、わずか1分子の厚みしかないビニル高分子薄膜の合成はこれまで不可能であった。本研究ではピラードレイヤー型 MOF が有する二次元ナノ空間内で架橋重合を行うことで、単分子レベルで膜厚が規制されたビニル高分子超薄膜体を合成した。



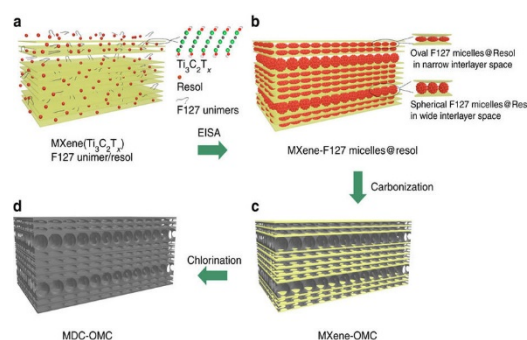
A03 公募 土方：ノット状ナノカーボンのトポロジカルキラリティー (Science 2019)

ベンゼンのみでできたノット状の結び目を持つトポロジカル分子を合成した。この分子の結び目は左結びと右結びがあり、キラリティーを発現する。実際、これらを分離し、結び目のキラリティーに由来する円二色性を示すことを実験的・理論的に証明した。



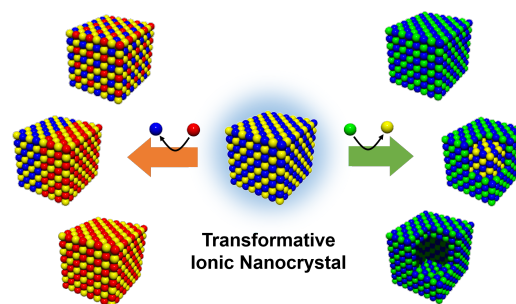
A03 公募 山内：階層的二次元異方性カーボンの創製 (Nat. Commun. 2017)

2D ナノ材料の層間空間に規則性メソ多孔性カーボン (OMC) を導入することによって、高い表面積を維持した階層的多孔性カーボンの合成に成功した。本手法は様々な層状物質へ展開できるため、従来の 2D 物質の問題点であった再積層化と閉塞の克服できる可能性がある。



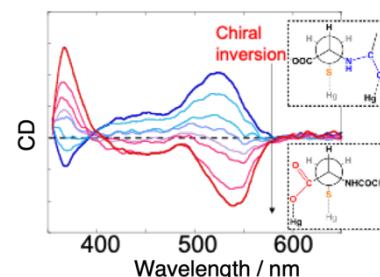
A04 計画 寺西：イオン性ナノ結晶の部分・全イオン交換による構造変態と応用 (Acc. Chem. Res. 2021)

イオン性ナノ結晶は、光エネルギー変換に必要な材料であり、イオン交換反応により形状を維持したまま容易に構造変態を起こす。イオン性ナノ結晶の部分・全イオン交換により得られる非対称構造や準安定構造について概観するとともに、非対称ナノ結晶の指向性電子移動による世界最高性能「近赤外光」誘起水素生成 (J. Am. Chem. Soc. 2019) や非対称非平衡ナノ結晶による水酸化反応 (Chem. Sci. 2020) 等の機能創出についてまとめた。



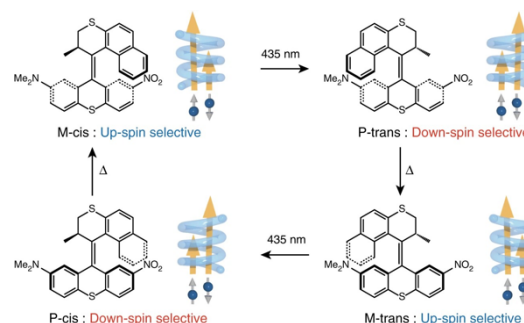
A04 計画 中嶋：同一半導体ナノ結晶におけるキララル反転 (Angew. Chem. Int. Ed. 2018)

キララル表面配位子の配位パターンの制御により、同一半導体 (HgS) ナノ粒子においてキララル反転が生じることを世界で初めて発見した。このキララル反転系は、ナノ結晶のキラリティー誘導におけるキララル配位子の役割を理解するための重要な結果である。



A04 公募 須田：キララル分子モーターを用いたスピン偏極電流の生成・反転 (Nat. Commun. 2019)

キララル分子によるスピン偏極現象 Chiral-induced spin-selectivity 効果に基づき、キララル分子による多重トンネル過程の実現による高スピン偏極電流の生成を目指し、キララル分子モーターを用いたスピン偏極電流の生成と光/熱によるスピン反転に成功した。これは、強磁性体や外部磁場を用いずにスピンの向きを制御できることを示し、有機分子による新たなスピントロニクスデバイスの実現に繋がるものである。



7 研究発表の状況

研究項目ごとに計画研究・公募研究の順で、本研究領域により得られた研究成果の発表の状況（主な雑誌論文、学会発表、書籍、産業財産権、ホームページ、主催シンポジウム、一般向けアウトリーチ活動等の状況。令和3年6月末までに掲載等が確定しているものに限る。）について、具体的かつ簡潔に5頁以内で記述すること。なお、雑誌論文の記述に当たっては、新しいものから順に発表年次をさかのぼり、研究代表者（発表当時、以下同様。）には二重下線、研究分担者には一重下線、corresponding author には左に*印を付すこと。

【発表論文(原著論文)】合計 1286 件

研究項目 A01 分子アシンメトリー 合計 358 件

A01 計画研究 85 件

1. "Asymmetric Construction of Tetrahedral Chiral Zinc with High Configurational Stability and Catalytic Activity", K. Endo, Y. Liu, H. Ube, K. Nagata, *M. Shionoya, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 6263.
2. "Reaction Mechanism, Norbornene and Ligand Effects, and Origins of Meta-Selectivity of Pd/Norbornene-Catalyzed C–H Activation", *T. Yang, C. Kong, S. Yang, Z. Yang, S. Yang, *M. Ehara, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 113–125.
3. "Novel Porous Crystals with Macrocyclic-Based Well-Defined Molecular Recognition Sites", S. Tashiro, M. Shionoya, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 632–643.
4. "Response Speed Control of Helicity Inversion based on a "Regulatory Enzyme"-like Strategy", S. Sairenji, *S. Akine, *T. Nabeshima, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 137.
5. "Molecular Adsorbates Switch on Heterogeneous Catalysis: Induction of Reactivity by N-Heterocyclic Carbenes", J. B. Ernst, C. Schwermann, G. Yokota, M. Tada, *S. Muratsugu, *N. L. Doltsinis, *F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9144–9147.
6. "Anion-capped Metallohost Allows Extremely Slow Guest Uptake and On-demand Acceleration of Guest Exchange" Y. Sakata, C. Murata, *S. Akine, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 16005.

A01 公募研究 273 件

1. "Selective *E* to *Z* Isomerization of 1,3-Dienes Enabled by A Dinuclear Mechanism", E. Kudo, K. Sasaki, S. Kawamata, K. Yamamoto, *T. Murahashi, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 1473.
2. "Multinuclear Ag Clusters Sandwiched by Pt Complex Units: Fluxional Behavior and Chiral-at-Cluster Photoluminescence", *S. Horiuchi, S. Moon, A. Ito, J. Tessarolo, E. Sakuda, Y. Arikawa, *G. H. Clever, K. *Umakoshi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 10654–10660.
3. "Pentanuclear scaffold: a molecular platform for small-molecule conversions", M. Kondo, *S. Masaoka, *Acc. Chem. Res.*, **2020**, *53*, 2140–2151.
4. "Confined Water-Mediated High Proton Conduction in Hydrophobic Channel of a Synthetic Nanotube", K. Otake, *K. Otsubo, T. Komatsu, S. Dekura, *J. M. Taylor, R. Ikeda, K. Sugimoto, A. Fujiwara, C. Chou, A. W. Sakti, Y. Nishimura, *H. Nakai, *H. Kitagawa, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 843.
5. "A Single-stranded Coordination Copolymer Affords Heterostructure Observation and Photoluminescence Intensification", R. Toyoda, *R. Sakamoto, N. Fukui, R. Matsuoka, M. Tsuchiya, H. Nishihara, *Sci. Adv.* **2019**, *5*, eaau0637.
6. "Alloy Clusters: Precise Synthesis and Mixing Effects", S. Hossain, Y. Niihori, L. V. Nair, B. Kumar, W. Kurashige, *Y. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 3114–3124.

研究項目 A02 集積アシンメトリー 合計 348 件

A02 計画研究 130 件

1. "Dynamical visualization of anisotropic electromagnetic re-emissions from a single metal micro-helix at THz frequencies", T. Notake, *T. Iyoda, T. Arikawa, *K. Tanaka, C. Otani, *H. Minamide, *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 3310.
2. "Light-Triggered, Non-Centrosymmetric Self-Assembly of Aqueous Arylazopyrazoles at the Air Water Interface and Switching of Second-Harmonic Generation", Y. Nagai, K. Ishiba, R. Yamamoto, T. Yamada, M. Morikawa, *N. Kimizuka, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 6333–6338.
3. "Hysteretic Control of Near-infrared Transparency Using a Liquescent Radical Cation", *S. Suzuki, D. Yamaguchi, Y. Uchida, *T. Naota, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 8284–8288.

4. "Dinuclear Triple-Stranded Helicates Composed of Tetradentate Ligands with Al(III) Chromophores: Optical Resolution and Multicolor Circularly Polarized Luminescence Properties", *T. Ono, K. Ishihama, A. Taema, T. Harada, K. Furusho, M. Hasegawa, Y. Nojima, M. Abe, *Y. Hisaeda, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *60*, 2614–2618.
5. "Immobilizing a π -Conjugated Catecholato Framework on Surfaces of SiO₂ Insulator Films via a One-Atom Anchor of a Platinum Metal Center to Modulate Organic Transistor Performance", K. Tahara, Y. Ashihara, T. Ikeda, T. Kadoya, J. Fujisawa, Y. Ozawa, H. Tajima, N. Toyoda, Y. Haruyama, *M. Abe, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 17945–17957.
6. "Terahertz Emission from Gold Nanorods Irradiated by Ultrashort Laser Pulses of Different Wavelengths", *K. Takano, M. Asai, K. Kato, H. Komiyama, A. Yamaguchi, T. Iyoda, Y. Tadokoro, *M. Nakajima, *M. I. Bakunov, *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 3280.
7. "Direct Photochemical C–H Carboxylation of Aromatic Diamines with CO₂ under Electron-Donor- and Base-free Conditions", T. Matsumoto, D. Uchijyo, T. Koike, R. Namiki, *H.-C. Chang, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 14623.
8. "New Triplet Sensitization Routes for Photon Upconversion: Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules, Inorganic Nanocrystals, and Singlet-to-Triplet Absorption", *N. Yanai, *N. Kimizuka, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2487–2495.

A02 公募研究 218 件

1. "A Selective Ionic Rectifier", A. Legrand, *S. Furukawa, *Nat. Mater.* **2020**, *19*, 701–702.
2. "Crystal Jumping of Simple Hydrocarbons: Cooling-Induced Salient Effect of Bis-, Tri-, and Tetraphenylethene through Anisotropic Lattice Dimension Changes without Thermal Phase Transitions", T. Seki, T. Mashimo, *H. Ito, *S. Furukawa, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 174–177.
3. "Atomistic Structures and Dynamics of Prenucleation Clusters in MOF-2 and MOF-5 Syntheses", J. Xing, L. Schweighauser, S. Okada, *K. Harano, *E. Nakamura, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3680.
4. "Room Temperature Stable Film Formation of π -Conjugated Organic Molecules on 3d Magnetic Substrate", *E. Inami, M. Shimasaki, H. Yorimitsu, *T. K. Yamada, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 353:1–12.
5. "Self-assembly of metal–organic polyhedra into supramolecular polymers with intrinsic microporosity", A. Carné-Sánchez, G. A. Craig, P. Larpent, T. Hirose, M. Higuchi, S. Kitagawa, K. Matsuda, K. Urayama, *S. Furukawa, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2506.
6. "Two-wavelength infrared responsive hydrogel actuators containing rare-earth photothermal conversion particle", *S. Watanabe, H. Era, *M. Kunitake, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 13528.
7. "Thermally Bisignate Supramolecular Polymerization", K. V. Rao, *D. Miyajima, A. Nihonyanagi, *T. Aida, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 1133–1139.
8. "Molecular Recognition by Multiple Metal Coordination inside Wavy-stacked Macrocycles", T. Nakamura, Y. Kaneko, E. Nishibori, *T. Nabeshima, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 129.

研究項目 A03 空間アシンメトリー 合計 452 件

A03 計画研究 190 件

1. "Metal complex lipids for fluid–fluid phase separation in co-assembled phospholipid membranes", R. Ohtani, Y. Anegawa, H. Watanabe, Y. Tajima, M. Kinoshita, N. Matsumori, K. Kawano, S. Yanaka, K. Kato, M. Nakamura, *M. Ohba, *S. Hayami, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, in press.
2. "Evolution of Molecular Machine with Interfacial Nanoarchitectonics: from Toy to Tool", *K. Ariga, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 10594–10604.
3. "Unimolecularly Thick Monosheets of Vinyl Polymers Fabricated in Metal–Organic Frameworks", N. Hosono, S. Mochizuki, Y. Hayashi, *T. Uemura, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3573.
4. "Multimodal Switching of a Redox-active Macrocyclic", D. Payne, W. Webre, Y. Matsushita, N. Zhu, Z. Futera, J. Labuta, W. Jevasuwan, N. Fukata, J. Fossey, F. D'Souza, K. Ariga, W. Schmitt, *J. P. Hill, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1007.
5. "Selective Sorting of Polymers with Different Terminal Groups using Metal-organic Frameworks", B. L. Ouay, C. Watanabe, S. Mochizuki, M. Takayanagi, M. Nagaoka, T. Kitao, *T. Uemura, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3635.

A03 公募研究 262 件

1. "Chiral Lanthanide Lumino-glass for a Circularly Polarized Light Security Device", *Y. Kitagawa, S. Wada, M. D. J. Islam, K. Saita, M. Gon, K. Fushimi, K. Tanaka, S. Maeda, *Y. Hasegawa, *Commun. Chem.* **2021**, *3*, 1–5.
2. "Anisotropic Poisson's Effect and Deformation-induced Fluorescence Change of Elastic 9,10-
3. "Three Host Peculiarities of a Cycloalkane-Based Micelle toward Large Metal-Complex Guests", M. Hanafusa, Y. Tsuchida, K. Matsumoto, K. Kondo, *M. Yoshizawa, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 6061.
4. "Anisotropic Poisson's Effect and Deformation-induced Fluorescence Change of Elastic 9,10-Dibromoanthracene Single Crystals", *S. Hayashi, F. Ishiwari, T. Fukushima, M. Tashiro, Y. Imamura, M. Katouda, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 16195–161201.
5. "Topological Molecular Nanocarbons: All-benzene Catenane and Trefoil Knot", *Y. Segawa, M. Kuwayama, Y. Hijikata, M. Fushimi, T. Nishihara, J. Pirillo, J. Shirasaki, N. Kubota, *K. Itami, *Science* **2019**, *365*, 273–276.
6. "Exact Mass Analysis of Sulfur Clusters upon Encapsulation by a Polyaromatic Capsular Matrix", S. Matsuno, M. Yamashina, Y. Sei, M. Akita, A. Kuzume, K. Yamamoto, *M. Yoshizawa, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 749.
7. "Polyaromatic Nanocapsule as a Sucrose Receptor in Water", M. Yamashina, M. Akita, T. Hasegawa, S. Hayashi *M. Yoshizawa, *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1701126.
8. "Hierarchical Porous Carbons with Layer-by-Layer Motif Architectures from Confined Soft-Template Self-Assembly in Layered Materials", J. Wang, J. Tang, B. Ding, V. Malgras, Z. Chang, X. Hao, Y. Wang, H. Dou, *X. Zhang, *Y. Yamauchi, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15717.

研究項目 A04 電子系アシンメトリー 合計 81 件

A04 計画研究 67 件

1. "Strain Wave Pathway to Semiconductor-to-metal Transition Revealed by Time-resolved X-ray Powder Diffraction", *C. Mariette, *M. Lorenc, H. Cailleau, E. Collet, L. Guérin, A. Volte, E. Trzop, R. Bertoni, X. Dong, B. Lépine, O. Hernandez, E. Janod, L. Cario, V. Ta Phuoc, S. Ohkoshi, H. Tokoro, L. Patthey, A. Babic, I. Usov, D. Ozerov, L. Sala, S. Ebner, P. Böhrer, A. Keller, A. Oggenfuss, T. Zmofing, S. Redford, S. Vetter, R. Follath, P. Juranic, A. Schreiber, P. Beaud, V. Esposito, Y. Deng, G. Ingold, M. Chergui, G. F. Mancini, R. Mankowsky, C. Svetina, S. Zerdane, A. Mozzanica, A. Bosak, M. Wulff, M. Levantino, H. Lemke, *M. Cammarata, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 1239.
2. "Transformations of Ionic Nanocrystals via Full and Partial Ion Exchange Reactions", M. Saruyama, R. Sato, *T. Teranishi, *Acc Chem. Res.* **2020**, *54*, 765–775.
3. "Clear and transparent nanocrystals for infrared-responsive carrier transfer", M. *Sakamoto, T. Kawawaki, M. Kimura, T. Yoshinaga, J. J. M. Vequizo, H. Mitsunaga, C. S. K. Ranasinghe, A. Yamakata, H. Matsuzaki, A. Furuge, T. *Teranishi, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 765–775.
4. "Ferrihydrite Particle Encapsulated within a Molecular Organic Cage", *M. Nihei, H. Ida, T. Nibe, A. M. P. Moeljadi, Q. T. Trinh, H. Hirao, M. Ishizaki, M. Kurihara, T. Shiga, H. Oshio, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17753–17759.
5. "Near Infrared Light Induced Plasmonic Hot Hole Transfer at a Nano-Heterointerface", Z. Lia, *M. Sakamoto, H. Matsunaga, J. J. M. Jequizo, A. Yamakata, M. Haruta, H. Kurata, W. Ota, T. Sato, *T. Teranishi, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2314.
6. "Enantioselective Light Harvesting with Perylenediimide Guests on Self-Assembled Chiral Naphthalenediimide Nanofibers", R. Sathy, J. Kumar, R. Metivier, M. Louis, K. Nakatani, N. M. T. Mecheri, A. Subhakumar, K. G. Thomas, *T. Kawai, *T. Nakashima, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 15053-15057.

A04 公募研究 14 件

1. "Bulk Grain-Boundary Materials from Nanocrystals", Y. Nagaoka, M. Suda, I. Yoon, N. Chen, H. Yang, Y. Liu, B. A. Anzures, S. W. Parman, Z. Wang, M. Grünwald, H. M. Yamamoto, *O. Chen, *Chem* **2020**, *7*, 509–525.
2. "Confinement of Hydrogen Molecules at Graphene–Metal Interface by Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction", *S. Yasuda, K. Tamura, T. Terasawa, M. Yano, H. Nakajima, T. Morimoto, T. Okazaki, R. Agari, Y. Takahashi, M. Kato, I. Yagi, H. Asaoka, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 5300–5307.

- "Stepwise Expansion of Layered Metal–Organic Frameworks for Nonstochastic Exfoliation into Porous Nanosheets", V. K.-M. Au, K. Nakayashiki, H. Huang, S. Suginome, *H. Sato, *T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 53–57.
- "Bulk Photovoltaic Effect in a Pair of Chiral–Polar Layered Perovskite-Type Lead Iodides Altered by Chirality of Organic Cations", P.-J. Huang, *K. Taniguchi, *H. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14520–14523.
- "Flexible Interlocked Porous Frameworks Allow Quantitative Photoisomerization in a Crystalline Solid", Y. Zheng, *H. Sato, P. Wu, H. J. Jeon, R. Matsuda, *S. Kitagawa, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 100.

領域内共同研究 合計 47 件

- "Enantioseparation and Chiral Induction in Ag²⁹ Nanoclusters with Intrinsic Chirality", H. Yoshida, *M. Ehara, U. D. Priyakumar, T. Kawai, *T. Nakashima, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 2394–2400.
- "Stacked Nanocarbon Photosensitizer for Efficient Blue Light Excited Eu(III) Emission", Y. Kitagawa, F. Suzue, T. Nakanishi, K. Fushimi, T. Seki, H. Ito, *Y. Hasegawa, *Commun. Chem.* **2020**, *3*, 3.
- "Light-driven molecular switch for reconfigurable spin filters", *M. Suda, Y. Thathong, V. Promarak, H. Kojima, M. Nakamura, T. Shiraogawa, M. Ehara, *H. M. Yamamoto, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2455.
- "Confinement of Poly(allylamine) in Preyssler-Type Polyoxometalate and Potassium Ion Framework for Enhanced Proton Conductivity", T. Iwano, S. Miyazawa, R. Osuga, J. N. Kondo, K. Honjo, T. Kitao, T. Uemura, *S. Uchida, *Commun. Chem.* **2019**, *2*, 9.
- "Pyrazine-incorporated Graphdiyne Nanofilm as a Metal-free Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction", *R. Sakamoto, R. Shiotsuki, K. Wada, N. Fukui, H. Maeda, J. Komeda, R. Sekine, K. Harano, H. Nishihara, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 22189–22194.
- "Preferential Photoreaction in a Porous Crystal, Metal-Macrocyclic Framework: Pd^{II}-Mediated Olefin Migration over [2+2] Cycloaddition", H. Yonezawa, S. Tashiro, T. Shiraogawa, M. Ehara, R. Shimada, T. Ozawa, *M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16610–16614.
- "Synthesis and Optical Properties of Fused π -Conjugated Imidazole Compounds", *K. Takagi, K. Ito, Y. Yamada, T. Nakashima, R. Fukuda, M. Ehara, D. Takeuchi, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 1372–1375.

【総説】 合計 126 件

- "Nanoarchitectonics for Coordination Asymmetry and Related Chemistry", *K. Ariga, M. Shionoya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 839–859.
- "Transformations of Ionic Nanocrystals via Full and Partial Ion Exchange Reactions", M. Saruyama, R. Sato, *T. Teranishi, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 765–775.
- "Control of Guest Binding Kinetics in Macrocycles and Molecular Cages", *S. Akine, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 428–441.
- "Nanoscale Crystalline Architectures of Hofmann-type Metal–organic Frameworks", *K. Otsubo, T. Haraguchi, *H. Kitagawa, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *346*, 123–138.
- "Hybridization of MOFs and Polymers", T. Kitao, Y. Zhang, S. Kitagawa, *B. Wang, *T. Uemura, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3108–3133.
- "Chiral Metallosupramolecular Architectures", L. J. Chen, *H.-B. Yang, *M. Shionoya, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 2555–2576.
- "New Triplet Sensitization Routes for Photon Upconversion: Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules, Inorganic Nanocrystals, and Singlet-to-Triplet Absorption", *N. Yanai, *N. Kimizuka, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2487–2495.

【著書】 合計 78 件

- "光合成における水の酸化系"「生命金属ダイナミクス」、近藤美欧、*正岡重行、エヌ・ティー・エス、pp. 187–197 (2021).
- "Polymers in Metal–Organic Frameworks: Synthesis, Recognition, and Hybrid Materials", B. L. Ouay, T. Kitao, N. Hosono, *T. Uemura, In *Hybrid Metal–Organic Framework and Covalent Organic Framework Polymers*, (Ed. Bo Wang), Royal Society of Chemistry, (2020).
- "自己組織性金属錯体"、*君塚信夫、フロンティア機能高分子金属錯体、西原寛、山元公寿編著、三共出版、116–144 (2020).

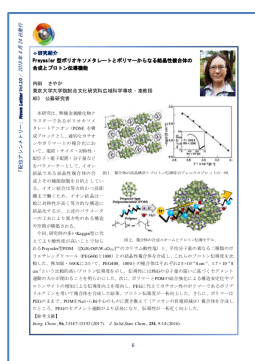
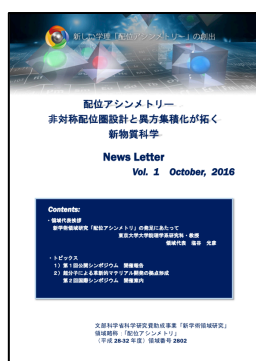
- "可視・近赤外プラズモンナノ粒子の設計・合成"、「CSJ カレントレビュー32 プラズモンと光圧が導くナノ物質科学」、*寺西利治、日本化学会編、化学同人、104-111 (2020).
- "Circularly Polarized Luminescence of Isolated Small Organic Molecules", Y. Imai, *T. Mori (Ed.), Springer, pp 11-30 (2020).
- "バイオハイブリッド触媒による重合反応：βバレル型タンパク質反応場の利用"、「CSJ カレントレビュー37 高機能性金属錯体が拓く触媒科学」、*林高史、小野田晃、日本化学会編、化学同人、138-145 (2020).
- "Self-Assemblies Based on Metal-Mediated Artificial Nucleobase Pairing", Y. Takezawa, J. Müller, *M. Shionoya in *Comprehensive Supramolecular Chemistry II*, Elsevier Ltd., 259-293 (2017).

【ホームページ】

新学術領域「配位子アシンメトリ」ホームページ URL: <http://www.asymmetallic.jp>

【ニュースレター】

各研究 G の研究成果、融合基礎実習コース等の活動案内と報告、プレスリリースや人事異動等を織り交ぜたニュースレターを Vol. 25 まで発刊し、「配位子アシンメトリ」ホームページで現在公開中である。



【国際シンポジウム主催】合計 2 件（日英、日独はコロナ禍のため、2021 年度に延期。）

- The 2nd Japan-US Bilateral Meeting on Coordination Chemistry, Hokkaido Univ., Sept. 15-16, 2017.
- The 2nd International Symposium on Coordination Asymmetry, The University of Tokyo, Nov. 15, 2018.

【メディア報道】合計 231 件

新聞 96 件、雑誌 7 件、テレビ 8 件、其他媒体 120 件（昨年度の例を以下に示す。）

- インターネット (*Science Magazine* 他多数)：「驚異の安定性を実現する四面体型“不斉亜鉛”錯体！」：(2020 年 12 月 9~15 日)：A01 計画・塩谷
- 新聞：「"分子 1 つ分の厚さ" 史上最薄のプラスチックの開発 東大」テレ東 NEWS Web (2020 年 7 月 21 日)：A03 計画・植村
- テレビ：「キャップ付きの分子の入れ物をつくる」北陸放送 (2020 年 12 月 2 日)：A01 計画・秋根

【アウトリーチ】合計 208 件

本領域で行われたアウトリーチ活動は、ほとんどが 2019 年度までに計 208 件に達した。活動は多岐に渡り、内訳は冊子配布 3 件、一般向け講演会・セミナー 22 件、小・中・高向け授業・実験・実習 106 件、サイエンスカフェ 1 件、イベント参加・出展 5 件、プレスリリース 71 件である。

例えば、A01 計画・塩谷、A03 計画・植村、A03 公募・内田は、東京大学安田講堂において、東京都立立川高校の生徒に対して研究紹介を行い、活発な議論が行われた。

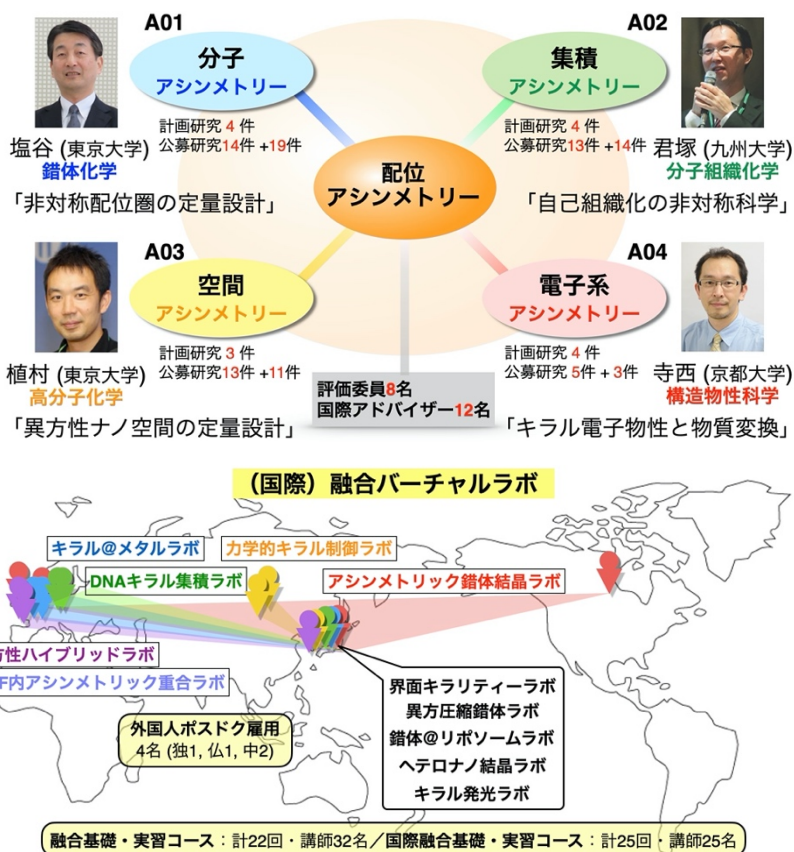
また、A01 棚瀬 (奈良女子大学) は、2017 年 11 月に同大学生実験室で化学実験イベント「ワクワク化学ひろば (「香りにも右!左!体感!キラリティ!」)」を開催した (主催：同大子供科学実験クラブ、共催：本新学術)。学生 14 名と教員 5 名の計 19 名が展示型実験を含む 5 種類の実験を実施された。実験参加者 (主に小学生) は約 140 名、保護者を含めた来場者数は 300 名を数え、参加した子供たちは皆熱心に複数の実験に取り組み、化学の楽しさに触れる良い機会となった。



8 研究組織の連携体制

研究領域全体を通じ、本研究領域内の研究項目間、計画研究及び公募研究間の連携体制について、図表などを用いて具体的かつ簡潔に1頁以内で記述すること。

本領域研究は、分子設計、物質合成、構造・機能解析を含むため、A01 分子アシンメトリー:非対称配位圏の定量的設計に基づく高次分子機能の創出、A02 集積アシンメトリー:自己組織化を基盤とした非対称な高次構造・機能の創出、A03 空間アシンメトリー:高選択性・異方性・指向性を示す非対称性高次機能空間の構築、A04 電子系アシンメトリー:非対称集積構造に基づくキラル物質変換・キラル電子物性の創出、の研究項目を設定した。配位化学とキラル化学を融合するため、異分野間の共同研究や班間・国内外の連携を支援する「(国際)融合バーチャルラボ」を設置した。異分野の融合研究を推進する「融合基礎・実習コース」(計22回、講師32名)を開催し、実験・理論・計測の橋渡しを行った。さらに、「国際融合基礎・実習コース」(計25回、講師25名)を開催し、若手研究者の国際ネットワーク形成を支援した。以下に、各研究項目の連携状況を示す。



A01 分子アシンメトリー (代表: 塩谷光彦): A01 では、四つの (国際) 融合バーチャルラボ (アシンメトリック錯体結晶ラボ、キラ@メタルラボ、DNA キラル集積ラボ、界面キラリティーラボ) を設置した。「アシンメトリック錯体結晶ラボ」と「キラ@メタルラボ」は A01 計画・塩谷 G、Meggers (独)、Clever (独) G からなり、相互訪問および若手研究者・学生の派遣を通して、国際共同研究を遂行した。「DNA キラル集積ラボ」は、A01 計画・塩谷 G、A04 計画・寺西 G を中心とし、Clever (独)、Müller (独)、Stulz (英) グループが参画した。国内では、A01 計画・唯 G、A01 計画・江原 G、A01 計画・秋根 G が核となった「界面キラリティーラボ」により、実験と理論の融合研究を推進した。

A02 集積アシンメトリー (代表: 君塚信夫): A02 計画研究班が中心となり、三つの (国際) 融合バーチャルラボ (異方圧縮錯体ラボ、異方性ハイブリッドラボ、錯体@リポソームラボ) を設置した。例えば、「異方性ハイブリッドラボ」では A02 計画・君塚 G、A01 計画・江原 G、A03 計画・大場 G が連携し、「異方圧縮錯体ラボ」では計測化学を軸とした異分野連携を推進した。

A03 空間アシンメトリー (代表: 植村卓史): A03 計画研究班が中心となり、二つの (国際) 融合バーチャルラボ (力学的キラ制御ラボ、MOF 内アシンメトリック重合ラボ) を設置した。「MOF 内アシンメトリック重合ラボ」では、A03 計画・植村 G が中心となり、A02 計画・君塚 G、A03 公募・今村 G、Serre (仏) が参画し、錯体化学と高分子化学の融合研究を牽引した。

A04 電子アシンメトリー (代表: 寺西利治): A04 計画研究が中心となり、二つの融合バーチャルラボ (ヘテロナノ結晶ラボ、キラ発光ラボ) を設置した。A04 計画・中嶋 G を中心とした「キラ発光ラボ」には、A02 公募・湯浅 G、A03 公募・今村 G が参画し、キラ光物性の研究を先導した。

「キラ@メタルラボ」「DNA キラル集積ラボ」「MOF 内アシンメトリック重合ラボ」では、国際融合研究のために、4名の外国人ポスドクを雇用した。共同研究は【平成28年度:国内54件/国際26件、平成29年度:国内206件/国際99件、平成30年度:国内216件/国際89件、令和元年度:国内248件/国際86件、令和2年度:国内264件/国際92件】が行なわれ、ネットワーク構築に成功した。

9 研究費の使用状況

研究領域全体を通じ、研究費の使用状況や効果的使用の工夫、設備等（本研究領域内で共用する設備・装置の購入・開発・運用、実験資料・資材の提供など）の活用状況について、総括班研究課題の活動状況と併せて具体的かつ簡潔に2頁以内で記述すること。また、領域設定期間最終年度の繰越しが承認された計画研究（総括班・国際活動支援班を含む。）がある場合は、その内容を記述すること。

【各計画研究】

平成 28 年度の計画研究費で購入した大型分析機器を領域内共用設備として位置付け、領域ホームページを活用して領域全体での有効活用を進め、領域研究の円滑な運営を図った。また、後述する「融合基礎・実習コース」などを通して、主に若手・学生向けに装置の利用講習を実施するなどして、装置の効果的な利用の促進を行なった(図 1)。

具体的には、平成 28 年度に A01 計画・塩谷の計画研究費で購入したリガク社製 低分子微小結晶 X 線構造解析装置 XtaLAB PRO/MM007-DWST (47,476,800 円) を東京大学に設置し、領域内の共用設備として十分に活用した。例えば A01 公募・杉浦 G (首都大学東京) による軸不斉を持つ多環芳香族化合物の立体構造の決定や (平成 29 年 7~10 月)、A01 公募・根岸 G (東京理科大学) によるアシンメトリー金属クラスターの構造決定 (平成 30 年 5 月~令和 2 年 10 月)、

A01 公募・狩野 G (学習院大学) による異元素間非対称結合を有する高配位典型元素化合物の構造決定 (平成 30 年 11~12 月) などの共用利用実績がある。加えて、領域代表の塩谷と領域外の DNA 結晶学の専門家 (上智大学 近藤准教授) による DNA 二重螺旋構造を土台とした配位アシンメトリーの創出に関する研究 (平成 29 年 9 月~) など、領域内外の共同研究にも活用されており、本領域研究の発展に重要な役割を果たした。さらに、京都大学の A04 計画・寺西 G が購入した 3D 顕微レーザーラマン分光装置 Nanofinder30 においても、A02 計画・君塚 G (九州大学) との局在表面プラズモン共鳴材料を利用した高効率アップコンバージョンに関する共同研究をはじめ、共用利用に活用された。また、新規購入した 2 台のラマン分光装置は、現在東京大学 (A03 計画・植村) および京都大学 (A04 計画・寺西) に設置されており、関東・関西地区を中心として有効に活用された。この他の各計画研究費についても、各計画研究報告書に記載されているように効果的に使用されている。

【総括班】

上記の共用設備利用および共同研究の推進と、若手研究者育成を目的として「融合基礎・実習コース」をこれまでに 22 回開催し、それらの開催に係る費用を総括班から支援した (図 2)。開催内容の詳細については【若手研究者の育成に関する取組実績】で記載したが、これらの開催を通じて共同研究や機器の有効活用、若手研究者間の交流が大いに活性化された。例えば、第 6 回「理論・計算化学と錯体化学の接点」(2017.10.27@分子研: 33 名) を通じて、計算化学と合成化学分野の共同研究が加速され、融合バーチャルラボ「アシンメトリック錯体結晶ラボ」などの成果発表へと結びついた。また、第 8 回 (2017.11.20@東大: 40 名) と第 16 回 (2019.11.14@東京大学: 30 名) には、「単結晶 X 線回折測定: 実習と解析」と

題して株式会社リガク・応用技術センターの方を講師に迎えた基礎・実習コースを開催し、主に領域内若手研究者による機器の共用利用へと発展した。さらに、「錯体化学若手の会夏の学校」(2017, 2018, 2019 年) では「配位アシンメトリー特別セッション」を開催し、各種若手の会の勉強会やセミナーへの講師派遣も行った。特に「夏

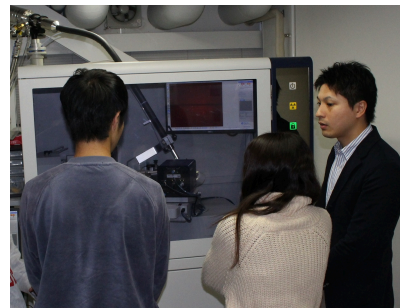


図 1 融合基礎・実習コース「単結晶 X 線回折データの解析法」における実習の様子 (2019)



図 2 左: SPring-8 での融合基礎・実習コース (2018 年) 右: 「錯体化学若手の会夏の学校 2017」における「配位アシンメトリー特別セッション」

の学校」では、120~170名もの学生・若手が参加したことから、本領域の効果的なアウトリーチ活動になったとともに、講師を含む若手研究者間の交流に大きく寄与したと確信する。

さらに、これらの融合基礎・実習コースの運営に係る費用に加えて、総括班では他にもシンポジウム開催(図3)に係る費用(開催費・ポスター作成費・会場賃料など)、総括班会議および領域全体会議に係る旅費等、総括班の円滑な運用を図るための技術補佐員雇用費、「配位アシンメトリー」領域ホームページの作成・メンテナンス費用に研究費を有効利用し、共同研究や若手育成、アウトリーチ活動に対して強力なバックアップを行なった。

【国際活動支援班】

国際的な共同研究ネットワークに基づく「国際融合バーチャルラボ」を設立・運用するための費用として、海外から招聘した研究者による「国際融合基礎・実習コース」運営に係る旅費や講演謝金、海外からのポスドクに対する経費、領域内の若手研究者を海外に派遣して国際融合バーチャルラボを円滑に進行させるための旅費や学会参加費等に対して研究費を有効に使用した。

例えば、領域代表・塩谷、Meggers(独)、Clever(独)を中心とする「キラル@メタルラボ」では、各研究者の相互訪問により国際融合バーチャルラボを立ち上げ、若手研究者(塩谷G助教)や学生の派遣を通じて、緊密な連携のもと国際共同研究を推進してきた。研究期間全体を通して、合計4名のポスドク研究員(ドイツ1名、フランス1名、中国2名)を雇用した。それぞれ、領域代表・A01計画班・塩谷G(東京大学)、A03班計画班・植村グループ(東京大学)に所属し、「キラル@メタルラボ」「DNAキラル集積ラボ」「MOF内アシンメトリック重合ラボ」における共同研究に従事した。また、客員研究員・共同研究者の滞在費や旅費の支援も行なった(A01公募班・杉浦Gなど)。

「国際融合基礎・実習コース」は海外若手研究者を招聘したものを含め、計25回開催した。例えば第23回では、国際融合バーチャルラボの「DNAキラル集積ラボ」のメンバーから、Müller(独)とA01公募班・小野(神奈川大学)を講師としたミニシンポジウムを開催した。学生を中心に約50名が参加し、国際的なネットワークの構築を進めた。

本活動によって、国際融合バーチャルラボおよび国際融合基礎・実習コースの活動支援、次世代国際ネットワークの構築などに対する強力な支援体制を構築できたことから、国際活動支援班における研究費も十分に有効活用されていると判断する。

【最終年度の繰越】

最終年度に、新型コロナウイルス感染症に伴う研究機関の入構制限や研究協力者の活動制限・移動制限により研究の実施が一部困難となったため、各計画研究・総括班において研究費の繰越を行なった。計画研究では、非対称・キラル金属錯体や異方的金属錯体集積の物性・機能評価を主に行い、研究成果の取りまとめを行う予定である。

総括班では、2020年度に予定していた日英シンポジウムや国際学会内セッションなどが中止・延期になったため、2021年度に国際シンポジウムの開催を計画している。たとえば、国際融合バーチャルラボの成果報告を目的とする国際公開シンポジウム(2021年9月頃・オンライン)や、環太平洋国際化学会議(Pacificchem 2021)内の配位アシンメトリーセッション(2021年12月・ハイブリッド形式)、ナノ材料化学に関連した国際シンポジウム(2022年1月頃・東京大学(計画中))を開催する予定であり、総括班研究費の繰越分を有効活用して、本領域研究で得られた成果を国内外に波及させる。



図3 国際シンポジウムの開催 (The 43rd International Conference on Coordination Chemistry Session19 "Coordination Asymmetry", 2018.7.31)



図4 上: 「DNAキラル集積ラボ」に関する国際融合基礎・実習コース(ミニシンポジウム)(2019年) 下: 「キラル@メタルラボ」における Prof. Meggers と若手研究者・学生とのディスカッション(2018年)

10 当該学問分野及び関連学問分野への貢献の状況

研究領域全体を通じ、本研究領域の成果が当該学問分野や関連学問分野に与えたインパクトや波及効果などについて、「革新的・創造的な学術研究の発展」の観点から、具体的かつ簡潔に1頁以内で記述すること。なお、記述に当たっては、応募時に「①既存の学問分野の枠に収まらない新興・融合領域の創成を目指すもの」、「②当該領域の格段の発展・飛躍的な展開を目指すもの」のどちらを選択したか、また、どの程度達成できたかを明確にすること。

【本研究領域の成果が当該学問分野や関連学問分野に与えたインパクトや波及効果】

応募時には「②当該領域の格段の発展・飛躍的な展開を目指すもの」を選択した。

本領域研究は、置換活性金属中心の「不斉誘導」と「絶対配置の安定化」という最も困難な課題を革新的に解決し、集積・空間・電子系アシンメトリーの化学を先導することにより、全体として「不斉金属の化学」における大きなブレークスルーを果たした。

例えば、塩谷（計画）は、非対称なアキラル三座配位子を用いた四面体型キラル亜鉛錯体の高選択的不斉誘導と驚異的な安定化に成功した。99% ee 以上の高い不斉誘導率を達成し、光学的に純粋な四面体型キラル亜鉛錯体の単離と構造決定に成功した。また、不斉触媒反応において 88% ee の高不斉収率を達成し、その不斉誘起機構や溶液中の配置安定性の根拠も明らかにした (*Nat. Commun.* 2020)。これは Werner 型の置換活性な Chiral-at-Metal 錯体の不斉誘導と配置安定化、不斉触媒反応への適用の世界初の成功例である。この知見は、教科書に見られる置換活性金属に関する常識を根底から覆すものであり、本領域を先導するランドマークとなった。この結果により、本領域研究で発展した非対称な集積・空間・電子系アシンメトリーは、明確に定義された配向と異方性に基づく新物性や新機能に発展することが期待される。また、本研究の潮流は、安定な結合が作る非対称構造から、方向性のある動的な結合が作る非対称系の化学へ向かいつつある。

過去の新学術領域研究、「集積型金属錯体」「配位空間の化学」「配位プログラミング」から生まれた新しい学理と研究実績は、我が国の配位化学の国際的優位性を確たるものとし、周辺分野である触媒化学、超分子錯体化学、生体関連化学、材料科学へ大きな波及効果をもたらしてきた。本領域研究はこの背景の下、最も困難とされていた置換活性金属中心の非対称配位圏の精密設計と合成・異方集積化技術を開拓し、分子レベルの非対称金属からナノからマイクロサイズに至るマルチスケール異方集積化が可能になった。今後も多くの学術論文が発表され、物質科学に大きな波及効果を及ぼすことが期待される。

過去の学術領域研究、「集積型金属錯体」「配位空間の化学」「配位プログラミング」から生まれた新しい学理と研究実績は、我が国の配位化学の国際的優位性を確たるものとし、周辺分野である触媒化学、超分子錯体化学、生体関連化学、材料科学へ大きな波及効果をもたらしてきた。本領域研究はこの背景の下、最も困難とされていた置換活性金属中心の非対称配位圏の精密設計と合成・異方集積化技術を開拓し、分子レベルの非対称金属からナノからマイクロサイズに至るマルチスケール異方集積化が可能になった。今後も多くの学術論文が発表され、物質科学に大きな波及効果を及ぼすことが期待される。

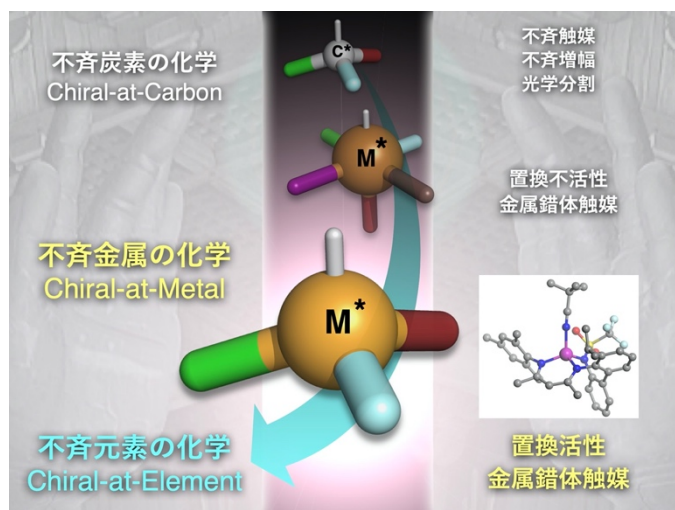
【本研究領域の成果を当該学問分野や関連学問分野に普及させるための継続的施策】

「非対称 (アシンメトリー)」は、あらゆる物質が関わる自然現象において欠くべからざる概念である。また、化学が扱う分子、材料、空間の非対称性は、原子間の結合や相互作用により発生し、機能発現のための構造要素としての重要な役割を果たしている。よって、非対称に関する新たな視点は、あらゆる科学に新しい物質構築の原理と物質群を提供し、その貢献度は計り知れない。

本領域からは 1300 報を超える原著論文等が発表され、Chiral-at-Metal 錯体化学の第一人者であるドイツの Eric Meggers 教授からも高い評価が届いている。近日中に、共著で総説を執筆する予定である。Shionoya's group now accomplished something novel and highly unexpected, namely using the very labile zinc, in combination with a tetrahedral coordination sphere to design an unprecedented chiral zinc catalysts that only relies on an ingeniously designed achiral tridentate ligand. In my opinion, this work is exciting and will serve as a blue print and inspiration for future research on designing simple but powerful chiral catalysts based on labile earth abundant metals.

本領域研究を普及させるべく、日本化学会の 2 誌の編集委員長である有賀（計画）と塩谷（計画）は、本領域研究の代表的な研究成果の一部をまとめた総説を発表し (*Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2021)、本誌と *Chem. Lett.* の両誌の Diamond/Focus collections に Open Access 論文として掲載している。また、上記の論文 (*Nat. Commun.* 2020) の筆頭著者である大学院生の博士論文を Springer Thesis (Open Access 書籍/賞) として発行し、若手人材育成を図った。

以上、本領域研究の達成度は期待以上であり、「不斉元素の化学」や「動的キラリティーの化学」への新たなスタートを切ったと言える。



11 若手研究者の育成に関する取組実績

研究領域全体を通じ、本研究領域の研究遂行に携わった若手研究者（令和3年3月末現在で39歳以下。研究協力者やポスドク、途中で追加・削除した者を含む。）の育成に係る取組の実績について、具体的かつ簡潔に1頁以内で記述すること。

本領域では、配位化学のブレイクスルーとなる「配位アシンメトリー」の概念とその重要性を若手研究者に認識させ、独創的な発想や意外性のある着想に基づく挑戦的研究をスタートする機会を提供した。領域内に若手育成担当を設けて、積極的な立案・企画するプラットフォームを作り、若手研究者が主催する研究会や勉強会を支援した。また、若手研究者を対象に、配位アシンメトリーに関する理論計算・錯体合成・物性測定の原理と実験技術を学ぶ「融合基礎・実習コース」を定期的開催することにより、若手研究者の視野を広げ、複数の専門性を向上させることを目指した。さらに、様々な視点から行われる研究の融合を目的とした「融合バーチャルラボ」を設置し、若手研究者による挑戦的融合研究の活性化と醸成に力を入れた。

【融合基礎・実習コース】

若手研究者による挑戦的融合研究を支援することを目的とし、配位アシンメトリーに関する錯体合成・理論計算・物性測定等の原理と実験技術を学ぶ「融合基礎・実習コース」を開催した（計22回、講師32名）。第6回「理論・計算化学と錯体化学の接点」（2017.10.27 @分子研：33名参加）では、講師3名により基礎理論から最先端研究に関する講義が行われた。実際に計算を行った錯体を例に、問題点と解決策、および様々な錯体の計算技術に関する説明が行われた。第8回・第16回では「単結晶X線回折測定：実習と解析」（2017.11.20 @東京大学：40名、2019.11.14 @東京大学：30名）とし、株式会社リガク応



図 SPring-8における融合基礎・実習コース「配位アシンメトリーにおける放射光先端計測の利活用法」の実習の様子。

用技術センターから講師を招聘し、本領域の共通設備であるリガク社製単結晶X線回折装置 XtaLAB を用いて測定法等の実習を行なった。「不規則構造の精密化」「絶対構造の決定と評価」「双晶の解析」に関する講義が行われ、構造解析の様々な場面で直面する問題の解決法が説明された。第9回・第20回では、大型放射光施設 SPring-8 において放射光X線を用いた実習「配位アシンメトリーにおける放射光先端計測の利活用法」を開催した（2018.1.16-17：21名、2020.1.20-21：15名）。「リートベルト解析の実習」や「粉末構造解析ビームライン実習」が行なわれ、若手研究者の専門性の向上に繋がる成果が得られた。

【若手勉強会】

次世代を担う大学院生や博士研究員の研究交流を深めるため、錯体化学若手の会と連携し、各地の支部勉強会において、研究班員を講師として派遣した。また、「錯体化学若手の会夏の学校」では2017, 2018, 2019年の3年にわたり「配位アシンメトリー特別セッション」を開催し、主に大学院生向けに配位アシンメトリーに関連する学理を学ぶ機会を設けた。関連学会では、日本化学会生体機能関連化学部会の若手勉強会である「第5回バイオ関連若手フォーラム」（2017.9.6 @東京大学：122名）に公募班員を講師として派遣し、配位アシンメトリーの概念の普及を図った。

【国際活動支援による若手研究者育成】

国際活動支援班では、多くの若手研究者が世界最先端の研究に触れる機会を作るために、「国際融合バーチャルラボ」を設置し、若手研究者の海外派遣を行なった。俯瞰的な視野を持ち世界の第一線で活躍できる若手研究者の輩出を目指し、海外若手研究者を講師とする「国際融合基礎・実習コース」を開催した（計25回、講師25名）。国際共同研究や国際ネットワーク形成の促進とともに、「配位アシンメトリー」研究の世界的普及に努めた。第2回日米錯体化学シンポジウム（2017.9.15-16 @北海道大学：88名）など本領域が主催・共催したシンポジウムでは、若手研究者の講演の機会を積極的に用意した。

【プロモーション】

研究期間内に、10名が准教授から教授に昇進し、15名が助教から准教授・講師に昇進した。若手研究者では、ポスドクから助教への昇進や常勤ポストへの着任を含め、合計112名の昇進・着任が報告された。これは、本領域の研究成果と研究者が高く評価されていることを如実に示している。

12 総括班評価者による評価

研究領域全体を通じ、総括班評価者による評価体制（総括班評価者の氏名や所属等）や本研究領域に対する評価コメントについて、具体的かつ簡潔に2頁以内で記述すること。

國武 豊喜（九大名誉／分子組織化学）

アシンメトリーは、極微の素粒子の挙動から宇宙の構造に至る広大な領域において欠くべからざる概念である。そしてこの極微から無限に及ぶ存在を結びつけるマター連関の中央に位置するのが原子、分子、材料であり、アシンメトリーが構造要素としての重要な役割を果たしている。にも拘らず、この分野を統合的に把握し、新領域を生み出そうとする努力は乏しかったと思われる。我が国でのこの分野の研究活動が高水準であってことも背景となり、本プロジェクトでは国際的に注目される多くの独創的な成果が得られている。すなわち、金属原子のアシンメトリー構造を基本に、自在な機能分子設計、分子集合への展開など、重要な近未来材料の基本技術となる成果である。*Nature* 誌を始めとするトップ専門誌に多くの成果が発表されていることは、その証左となる。不斉炭素の化学から不斉元素の化学へと視野が大きく広がったことは特筆すべきである。テーマとなった配位アシンメトリーの分野がこのように魅力的でポテンシャルが大きいとは、本評価委員にとっても驚きであった。本プロジェクトで始まったユニークな共同研究が今後さらに展開されることを期待したい。

北川 進（京大／錯体化学・機能性材料化学）

巧妙なデザインにより恣意的に操作しない限り生み出せないキラリティーの制御を、最新の化学にもとづいて取り組み、さらに新しい学術として創出しようとする領域である。発足当初より当領域の定期的な会議やこの領域主催のシンポジウムに出席して研究成果を注視してきた。

本領域の班の構成はバランスが良く、一方参画研究者は意欲的である。本領域の研究者ではカバーできないところは国際的な連携を組織して大きな潮流を出すべく塩谷領域代表は尽力されている。メンバーについては固定することなく入れ替えを行い、若手を率先して採択するなど本領域の継承的発展性に留意した取り組みを高く評価したい。

研究成果の根幹をなす論文発表に関しては、IF の高い著名な国際ジャーナルへの多数の論文を含め、約 1300 報の原著論文や総説等が発表された。総説を通して、配位アシンメトリーという新機軸を国際的に先導することにも成功している。

以下に、留意して進めることを望むことを中間評価で指摘した。その後の成果についての評価を記す。

1. 若手研究者のチャレンジ研究

計画/公募研究者は若手を重視して選ばれている。その結果、研究者が極めて少ないヒ素の Chiral-at-Metal 錯体や、金属クラスターの構造歪みによるキラリティー発生、など若手研究者による挑戦的研究の成果が挙げられている。また、波及効果により元素中心キラリティーを視野に持つ研究者が増えつつある。

2. 中堅研究者の体系に向けた取り組み

実験研究は中心であるが、積極的に理論化学の研究者の採用も行われ、その結果、理論研究者が中心になり、実験と理論の両面からのアプローチによる研究成果が多く挙げられている。この新学術領域研究がなければ、このような強力なネットワークはできなかったと思われる。

3. 国際共同研究でしかなし得なかった大きな成果

領域代表は、海外の評価委員の Chiral-at-Metal 錯体の第一人者である Eric Meggers 教授と緊密な交流を企画し、若手の海外研究の機会を増やすなどして国際共同研究を主導してきた。その結果育った人材が現れている。今後、領域代表に限らず、班員の研究者らがそれぞれのテーマでの国際共同研究、共著論文の出版が行われることも期待できる。

4. 領域の特集総説の発表（伝統もしくは権威ある雑誌に）

領域の指導的立場の有賀、塩谷共著で BCSJ に第一弾として Coordination Asymmetry の総説が発表され、現在、*Chem. Lett.*にも投稿する予定と報告を受けている。これまでの成果をもとにその他の論文誌にも班員が投稿することが期待され、日本初の学術の潮流が広く発信されるものと評価をしたい。

玉尾 皓平（京大名誉・豊田理研／有機化学）

本新学術領域研究は、金属錯体およびその関連物質が生み出す非対称な配列・集積・空間・運動に焦点を当て、これらを融合した新しい学理と新機能の創出に成功した。極めて優れた研究成果を挙げており、*Science* や *Nature* 姉妹誌等の著名学術誌とともに、日本化学会の国際誌への基幹総説を含め、約 1300 報の原著論文や総説等が発表された。我が国発の論文誌を重視する姿勢を基に、配位アシンメトリーという新機軸を国際的に波及させ先導することにも成功している点は特筆に値する。

西原 寛（東京理科大学／錯体化学・電気化学）

「配位アシンメトリー」は、「非対称性」という新機軸で金属と有機物の融合系である錯体およびその関連物質の研究を展開した新しい領域であり、新しい科学の領域を作り出すという新学術領域研究の目的に極めて合致した極めて優れた成果を挙げている。成果の根幹をなす論文発表に関しては、*Science* や *Nature* 姉妹誌を始めとして IF の高い国際ジャーナルへの多数の論文を含め、約 1300 報に及ぶ原著論文や総説等が生み出された。総説を通して、配位アシンメトリー (Coordination Asymmetry) という新機軸を国際的に先導することにも成功している。領域運営においては、領域代表者や 4 班の班長を中心に、世代を超えた研究交流の活発化や若手支援を積極的に推進した結果、多くの共同研究や若手のプロモーションに成果が表れている。新学術領域にふさわしい素晴らしい成果を挙げたと言える。

原田 明 (阪大／超分子化学)

本「配位アシンメトリ」プロジェクトでは、領域代表者らの優れた基礎研究を土台にして、その優れた着想を様々な方向に大きく広げ、新たな構造から機能を創成することに成功している。さらに金属配位のアシンメトリのみならず、広く他の分野にも幅を広げ、大きな分野へと成長している。班員らの成長や若手の成長も著しく、その研究成果は多くの優れた論文として発表されており、本取り組みが、大きな成果を生み出している。代表者の優れたリーダーシップのもと、班員全員が一丸となって尽力した結果であり、成功例として高く評価できる。

八島 栄次 (名大／高分子化学)

金属への分子の配位に非対称性を付与し、生成する分子・超分子キラリティの自発的制御、さらなる自己組織化を駆動力とした異方性を有するキラル空間・集積型金属錯体の創成を可能とする方法論の開発、その理論・構造解析、計測による実証を踏まえた非対称性(キラリティ)に由来する特異な電子物性・キラル機能の開拓など、従前の錯体化学研究の枠を超越し、世界のキラル物質科学研究に新潮流を産み出した破格に優れた新学術領域研究であったと言える。大規模研究では、時として個人の研究者による発散した研究で終わることの多い中で、分子・空間・集積・電子系という分野を超えた4つのグループの多数の研究者が「配位アシンメトリー」をキーワードに同じベクトルに向けた卓越した研究成果を産出し続けてきたことは、塩谷領域代表のリーダーシップ、それを支える3名の班長の努力の賜と言える。5年弱の研究期間内に約1300報を越える原著論文・総説等が発表されたことは特筆に値する。中でも、日本化学会の国際誌である *Chem. Lett.* 誌(塩谷編集委員長) および *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 誌(有賀編集委員長) に86報を越える優れた論文が本新学術領域の研究成果として出版されたことの意義は絶大であり、この流れが日本の国際誌のステータス向上に拍車がかかることを期待したい。多くの世界的な研究成果が産まれてきた本新学術領域の中で、塩谷領域代表の「不斉金属の化学」を越える「不斉元素の化学(Chiral-at-Element)」の創成は、今後、新たな学理の創出に繋がる先導的な成果であると言える。若手研究者の活躍も目覚ましく、本領域での経験を糧に配位アシンメトリーでの成果をさらに飛躍的に発展させ、独自の研究分野を開拓して頂くことを希望している。

北川 宏 (京大／固体物性化学)

若手研究者を中心に多くの論文成果がでた。また、多くの若手研究者が育ち、その多くが期間内に昇進した。キラリティの既存概念を打ち破り、他研究分野へ大きく展開する新たな「配位アシンメトリー」という概念の確立し、レビューとして纏めたことは高く評価できる。

安藤 正彦 (日立研究開発グループ／物理学)

本領域の評価委員という大役を務めさせて頂くこととなり、日本を代表する若手からシニアまで幅広い化学分野の研究者と研究交流を深めることができた。また、地球温暖化など環境対策が希求される中、今後本領域から生み出された科学的成果を活かした日本発の配位アシンメトリ分野の革新的技術が産学連携によって創生されることを期待し、今後の発展に注視したい。

Eric Meggers (Philipps-Universität Marburg, ドイツ／有機金属化学)

Metal-centered chirality was discovered by Alfred Werner already more than 100 years ago. However, synthetic control of metal-centered chirality and applications are today still in their infancy. The project "Coordination Asymmetry" has addressed this important challenge by developing new strategies for building and exploiting asymmetry and chirality of structural and electronic states with metal complexes, assembled complexes and assemblies on the nano-micro level. Impressive progress has been made which is demonstrated by the large number of high impact publications that came out of this project. I just like to highlight one recent publication by the Shionoya group on the design of chiral-at-metal catalysts (*Nat. Commun.* **2020**, *11*, 6263). In this work, Shionoya's group accomplished something highly novel and unexpected, namely using the very labile metal zinc, in combination with a tetrahedral coordination sphere to design an unprecedented chiral zinc catalyst that only relies on an ingeniously designed achiral tridentate ligand. At the same time this chiral-at-zinc complex retains a labile monodentate ligand for performing asymmetric catalysis. This work will serve as a blueprint and inspiration for future research on designing simple but powerful chiral catalysts with metal-centered chirality based on labile earth-abundant metals. I like to congratulate the Shionoya group and all participating research groups for their impressive and highly successful work within the frame of the project "Coordination Asymmetry"!

Hai-Bo Yang (East China Normal University, 中国／錯体化学)

It has been a very difficult task to well-control the absolute and relative configurations of species. Although great achievements have been obtained in the field chiral science, it is still very urgent and necessary to develop new concept and method to well-control the absolute and relative configurations of species. Coordination asymmetry is a very novel concept to control the absolute configuration and asymmetry of the metallic center. With the guidance of the new scientific principles of coordination asymmetry, some important breakthroughs have been successfully obtained. For example, asymmetric construction of tetrahedral chiral zinc with high configuration stability and catalytic activity has been realized. In particular, the concept of coordination asymmetry has received increasing attention from the chemistry community all over the world. Definitely, it has been one of the most attractive topics within chiral science. There is no doubt that the project of "Coordination Asymmetry" has obtained great success.