

領域略称名：配位アシンメトリ  
領域番号：2802

平成30年度科学研究費補助金「新学術領域研究  
(研究領域提案型)」に係る中間評価報告書

「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～平成32年度

平成30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

## 研究領域全体に係る事項

1. 研究領域の目的及び概要	7
2. 研究の進展状況	9
3. 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	12
4. 主な研究成果（発明及び特許を含む）	14
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）	17
6. 研究組織（公募研究を含む）と各研究項目の連携状況	22
7. 若手研究者の育成に関する取組状況	24
8. 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）	25
9. 総括班評価者による評価	26
10. 今後の研究領域の推進方策	28

**研究組織** (総：総括班, 支：国際活動支援班, 計：総括班及び国際活動支援班以外の計画研究, 公：公募研究)

研究項目	課題番号 研究課題名	研究期間	代表者氏名	所属機関 部局 職	構成員数
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～ 平成 32 年度	塩谷 光彦	東京大学・大学院理学系研究科・教授	4
Y00 支	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～ 平成 32 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～ 平成 32 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～ 平成 32 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～ 平成 32 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～ 平成 32 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～ 平成 32 年度	君塚 信夫	九州大学・大学院工学研究院・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～ 平成 32 年度	阿部 正明	兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・教授	2
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～ 平成 32 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～ 平成 32 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～ 平成 32 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～ 平成 32 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・主任研究者	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～ 平成 32 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～ 平成 32 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～ 平成 32 年度	所 裕子	筑波大学・数理物質系・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～ 平成 32 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～ 平成 32 年度	二瓶 雅之	筑波大学・数理物質系・准教授	2
総括・支援・計画研究 計 17 件					
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	東京大学・大学院理学系研究科・助教	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・助教	1
A01 公	17H05370 アシンメトリー配位圏を有するパ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	大阪大学・大学院工学研究科・准教授	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・自然科学系・教授	1
A01 公	17H05377 巨大 $\pi$ 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・大学院工学研究院・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	首都大学東京・大学院理工学研究科・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・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	自然科学研究機構・分子科学研究所・助教	1
A01 公	17H05392 三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	北海道大学・大学院工学研究院・助教	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ラ化学	平成 29 年度～ 平成 30 年度	七分 勇勝	北海道大学・地球環境科学研究所・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 キララ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・総括プロジェクト機構・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・准教授	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ラ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・助教	1
A02 公	17H05382 レドックス活性キララ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・理工学部応用・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ト機能	平成 29 年度～ 平成 30 年度	芳賀 正明	中央大学・理工学部・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・講師	1
A02 公	17H05394 自己組織化と配位子設計に基づく強誘電的キララスイッチング	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・上級研究員	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ン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ンメトリーの創出	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・生命理工学院・教授	1
A03 公	17H05359 金属架橋カプセルの異方性機能展開	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・准教授	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・大学院自然科学研究科・教授	1
A03 公	17H05364 多孔性配位高分子の細孔壁修飾と細孔壁運動による細孔内静電場への摂動的影響の評価	平成 29 年度～ 平成 30 年度	土方 優	名古屋大学・大学院理学研究科・助教	1
A03 公	17H05368 剛直らせん高分子多座配位子をビ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	京都大学・大学院工学研究科・助教	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・准教授	1
A03 公	17H05373 オキシ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	首都大学東京・理工学研究科・特任教授	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	東京大学・大学院工学系研究科・講師	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
公募研究 計 45 件					

# 研究領域全体に係る事項

## 1. 研究領域の目的及び概要（2ページ以内）

研究領域の研究目的及び全体構想について、応募時に記述した内容を簡潔に記述してください。どのような点が「我が国の学術水準の向上・強化につながる研究領域」であるか、研究の学術的背景（応募領域の着想に至った経緯、応募時までの研究成果を進展させる場合にはその内容等）を中心に記述してください。

### 【研究領域の研究目的および全体構想】

本新学術領域研究では、金属元素を立体制御、反応場、物性発現のプラットフォームと捉え、従来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を理論・実験・計測により開拓することを目指している。すなわち、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る新しい学理「配位アシンメトリー」を創出する（図1）。この学理に基づき、新しい物質科学を拓くことを目的としている。

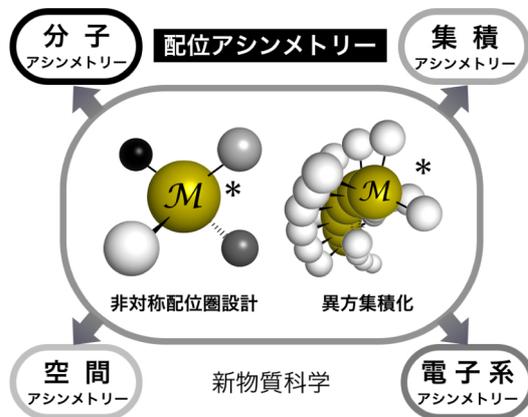


図1 配位アシンメトリーの概念図

本領域研究は、金属中心の配位圏設計に基づく「金属キラリティー」、界面上の金属錯体の配位子交換や物理吸着に基づく「界面キラリティー」と、金属錯体の異方集積化に基づく「集積キラリティー」という配位化学でのみ可能なキラリティー生成の新学理の構築を目指す。このようなキラリティー生成の研究は、錯体形成反応や吸着反応等によりキラル金属錯体を生成する前駆体、すなわちプロキラル金属錯体を含めて系統的に進める必要がある。そのため、本領域研究は「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」の四つの研究項目を設定し、理論・実験・計測により、有機的連携体制で推進する。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る「配位アシンメトリー」の新しい学理に基づき、配位化学を最大限に活かした物質科学を拓く。本領域は、主に有機化学において発展してきた炭素中心のキラル化学と双璧を成す、金属中心のキラル化学を開拓する重要な学術分野を形成するものであり、マルチスケールの物質創成科学に新たな視点と根拠を与え、世界に先駆けて化学の新潮流を創り出すであろう。

### 【どのような点が、「我が国の学術水準の向上・強化につながる研究領域」であるか】

配位化学を中心としたこれまでの新学術領域研究、「集積型金属錯体」、「配位空間の化学」、「配位プログラミング」により生み出さ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、これまで達成されていない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（分子アシンメトリー）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（ナノアシンメトリー）のための基盤的学理を構築することを目的としている。従来は、キラル配位子を用いた配位子キラリティー（図2a）の研究アプローチが主流であったが、本提案ではアキラル配位子を用いた新たな非対称金属配位圏の設計・合成法を開拓し（金属キラリティー：図2b）、さらに界面キラリティー（図2c）や集積キラリティー（図2d,e）を新たに生成するための新学理の創出に主眼を置いている。

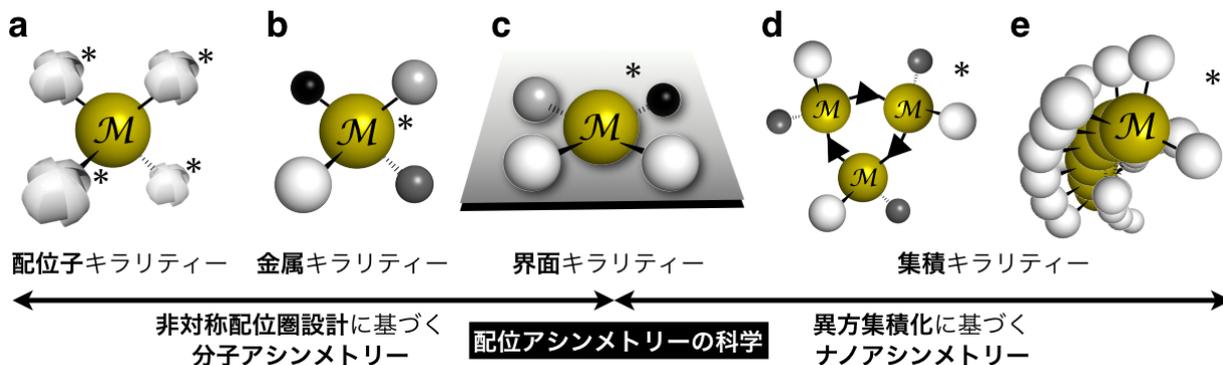


図2 階層的キラリティー制御に基づく配位アシンメトリーの科学

- ・ **金属キラリティー** 「金属元素の第一配位圏の非対称化により生じるキラリティー」  
構造・反応・物性の中心となる金属中心を非対称化し、高選択的物質変換能、異方性や指向性を有する機能を発現するための単位キラル構造を構築する (図 b)。
- ・ **界面キラリティー** 「界面への金属錯体の吸着により生じるキラリティー」  
プロキラルな金属錯体の化学吸着あるいは物理吸着によるキラリティーを発生させ、キラル金属錯体合成のための界面触媒化学を創成する (図 c)。
- ・ **集積キラリティー** 「金属錯体の集積化により生じる超分子キラリティー」  
ナノからマイクロサイズに至るマルチスケールのキラル構造構築と高次集積機能の発現を目指す (図 d, e)。

以上のように本領域研究は、非対称配位圏設計に基づく「分子アシンメトリー」および異方集積化に基づく「ナノアシンメトリー」という独自の概念を基盤とする。本提案の独創性と新規性は、金属中心のキラリティーに着目する視点にあり、有機化学を中心として発展してきた炭素中心のキラル化学とは一線を画す新しい学理の創出ならびに新物質の開発を可能にするであろう。「配位アシンメトリー」においては、これまで配位化学の分野で培われた基礎知識と基盤技術が、理論化学、高分子化学、有機化学、界面化学、生体関連化学、薬学、超分子化学、分子組織化学、触媒化学、材料化学、材料工学、物性科学、物理化学等における最先端分野と強く融合することによって、化学に飛躍的な発展をもたらす概念ならびに学理を導き出し、我が国の学術水準の向上・強化につながるであろう。

### 【研究の学術的背景：応募研究領域の着想に至った経緯】

自然界の生体高分子 (蛋白質・DNA・酵素) は、アミノ酸や糖の不斉炭素に由来する非対称な構造と機能を有し、最も高次の機能を有する分子システムを構築している。これらの分子システムの基礎となる分子認識機能の発現には、構成要素の非対称性・キラリティーの厳密な制御が必須であることは、医薬品に 100% の光学純度が要求されることから明らかである。

不斉炭素の化学は、有機化学分野における、野依 (不斉水素化反応、ノーベル化学賞)、香月 (不斉酸化反応、Sharpless (ノーベル化学賞) -香月反応)、碓合 (不斉増殖反応)、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って著しい発展を遂げ、学問的には成熟を極めている。一方、周期表の約 8 割を占める金属元素は、様々な置換様式でキラル中心になる可能性を秘めているにも関わらず、金属を中心とする不斉配位化学は未開拓である (図 3)。

配位結合は、金属イオンとドナー原子 (N, O, P, S, C 等) との間に形成される柔軟な方向性のある可逆的結合であり、その熱力学と速度論は、金属イオンの種類や酸化数、配位子のドナー原子の種類に著しく依存する。前述のように、金属イオンは様々な配位構造の中で多置換キラル中心となるポテンシャルを秘めており、単核金属錯体あるいはそれが集積した多核金属錯体として、それらの構造に特異な反応性や異方性のある物性を発現するための要となりうる。

本領域研究「配位アシンメトリー」は、配位化学を基盤として金属錯体の非対称な構造およびその集積化・機能化を可能ならしめる新しい物質科学であり、化学を基盤とする物質創成研究に新機軸を打ち出す。配位化学の関連分野では、精密設計に基づく多くの優れた機能性金属錯体が報告されているが、構造・集積・機能の非対称性に焦点を当てた研究はごく限られていた。「配位アシンメトリー」の新概念を分子レベルからマイクロサイズのマルチスケールな物質創成分野に拡張・展開すれば、非対称配位圏設計 (分子アシンメトリー) と異方集積化 (ナノアシンメトリー) に基づく新物質群創成が可能となり、様々な分野への応用が期待される。未踏領域である配位結合の分子レベル制御からナノ・マイクロレベルに達する集積体、空間構造、電子状態の非対称性・キラリティー構築を、異分野融合により実現することによって、有機化学におけるキラル化学と双壁を成す新学術分野を拓くことができよう。

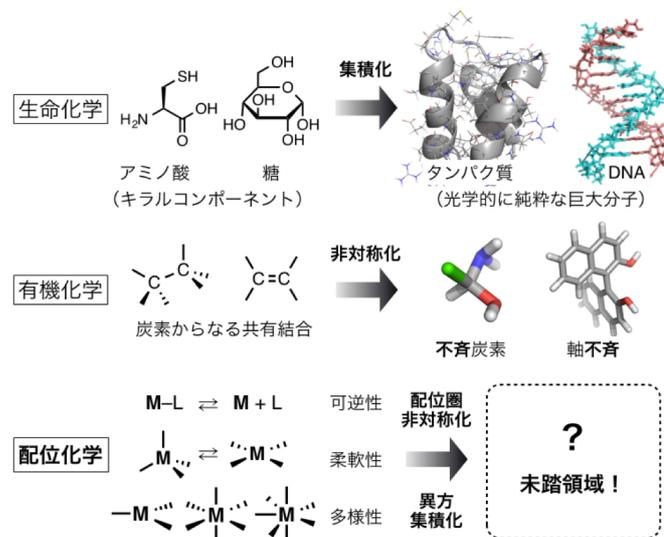


図 3 生命, 有機, 配位化学におけるアシンメトリー

図 3 生命, 有機, 配位化学におけるアシンメトリー  
以上のように、有機化学におけるキラル化学と双壁を成す新学術分野を拓くことができよう。

## 2. 研究の進展状況〔設定目的に照らし、研究項目又は計画研究ごとに整理する〕（3ページ以内）

研究期間内に何をどこまで明らかにしようとし、現在までにどこまで研究が進展しているのか記述してください。また、応募時に研究領域として設定した研究の対象に照らして、どのように発展したかについて研究項目又は計画研究ごとに記述してください。

本領域では、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指し、四つの研究項目を軸とした融合的共同研究を強力に推進した。全体として、領域内 63 件、領域外 233 件の共同研究が行われ、多くの研究成果が著名な国際学術誌（査読有り）に発表された：A01 99 報、A02 122 報、A03 125 報、A04 38 報（合計 384 報、うち謝辞有り 288 報）。その他、受賞 79 件（若手研究者および大学院生等の講演・ポスター賞を含む）や昇進 7 件も、本領域研究に携わる研究者のアクティビティーの高さを示している。以下に、それぞれの研究項目について代表的な研究成果を整理する。

### 研究項目 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次分子機能の創出

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、キラル光学特性等に関する研究を進めている。例えば計画・塩谷グループでは、四面体型金属錯体の第一配位圏の非対称化法の確立を目指している

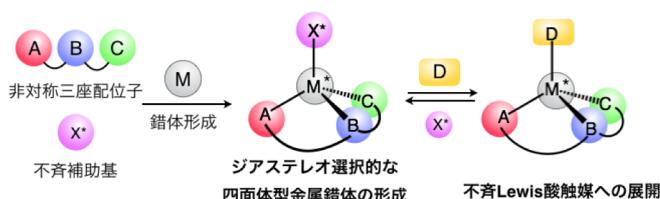


図 1-1 不斉補助基を用いる四面体型金属中心不斉錯体の構築と不斉触媒反応

(図 1-1)。金属イオンに対しアキラルな非対称三座配位子と単座の不斉補助基を錯体形成させることにより、金属中心不斉を有する置換活性な四面体型錯体のジステレオ選択的合成に成功した（未発表）。また本錯体が、不斉補助基と求電子剤の配位子交換を鍵とするヘテロ Diels-Alder 反応の不斉 Lewis 酸触媒になることを見出した。現在、より高いエナンチオ選択性を示す触媒の最適化を進めている。これは、置換活性なキラル金属錯体のラセミ化平衡を利用した新しい不斉誘導法である。さらに、株式会社リガクと共同研究を行うことにより、平面四配位白金錯体型ギアの第一配位圏の対称性を光・熱によって制御することにより、分子運動の制御へと活用できることを見出した（*Nature Commun.* **2017**, *8*, 14296）（図 1-2）。現在は、四面体型金属錯体の第一配位圏非対称化による新規不斉触媒反応の開発についても成果が得られつつあり、触媒反応の最適化を進めている。さらに、計画・江原グループとの共同研究により、多孔性結晶内金属中心の光活性化による新規触媒反応の開発も行った（論文投稿中）。計画・秋根グループでは、刺激応答型の金属中心キラリティー反転について調節ステップを介して行う調節酵素型のタイムプロフィールを示す人工応答分子の開発や（*Sci. Rep.* **2018**, *8*, 137）（図 1-3）、取り込み速度が制御可能な大環状錯体型ホスト分子の開発を行った（*Nature Commun.* **2017**, *8*, 16005; *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4631）。A01 公募・坂本グループは、A02 公募・原野グループ、A04 計画・中嶋グループ、ブレーメン大学 Koegel グループとの領域内・国際共同研究により、らせん構造を有する一次元ジピリン配位高分子が超音波により単一ナノワイヤへ剥離可能であるとともに、らせん構造によって円偏光発光特性が増強されることを見出した（*J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16024）（図 1-4）。このように、様々な非対称化法を用いた分子アシンメトリー構築法や、分子機械や円偏光発光等への応用展開が実現されつつある。

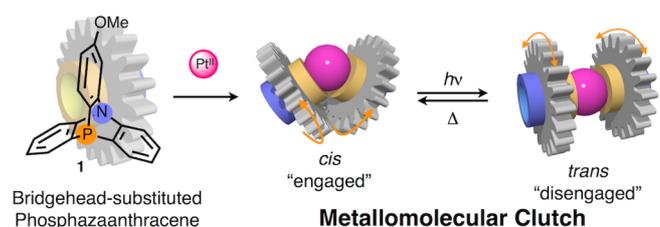


図 1-2 光・熱による白金錯体型ギアの分子運動制御

図 1-2)。現在は、四面体型金属錯体の第一配位圏非対称化による新規不斉触媒反応の開発についても成果が得られつつあり、触媒反応の最適化を進めている。さらに、計画・江原グループとの共同研究により、多孔性結晶内金属中心の光活性化による新規触媒反応の開発も行った（論文投稿中）。計画・秋根グループでは、刺激応答型の金属中心キラリティー反転について調節ステップを介して行う調節酵素型のタイムプロフィールを示す人工応答分子の開発や（*Sci. Rep.* **2018**, *8*, 137）（図 1-3）、取り込み速度が制御可能な大環状錯体型ホスト分子の開発を行った（*Nature Commun.* **2017**, *8*, 16005; *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4631）。A01 公募・坂本グループは、A02 公募・原野グループ、A04 計画・中嶋グループ、ブレーメン大学 Koegel グループとの領域内・国際共同研究により、らせん構造を有する一次元ジピリン配位高分子が超音波により単一ナノワイヤへ剥離可能であるとともに、らせん構造によって円偏光発光特性が増強されることを見出した（*J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16024）（図 1-4）。このように、様々な非対称化法を用いた分子アシンメトリー構築法や、分子機械や円偏光発光等への応用展開が実現されつつある。

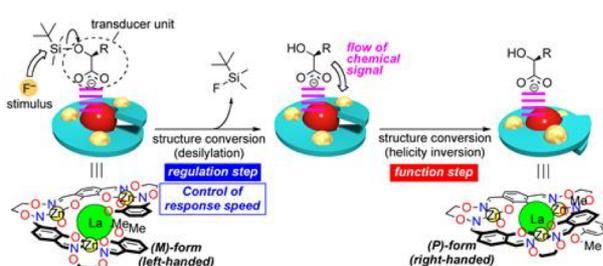


図 1-3 調節酵素型の金属中心キラリティー反転制御

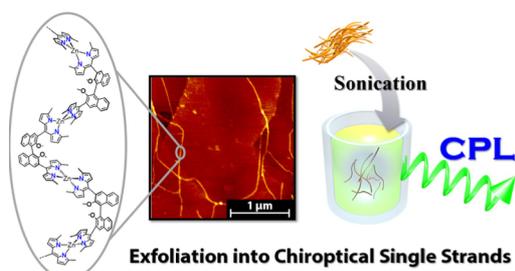


図 1-4 らせん配位高分子による円偏光発光特性

## 研究項目 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およぶ配位・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いる。

計画・君塚グループでは、金属酸化物錯体クラスターである Keggin 型ヘテロポリ酸 ( $[PM_{12}O_{40}]$ ,  $M=Mo, W$ ) とオリゴエーテルアンモニウム塩の水中自己組織化により厚み 15–30 nm、長辺 1.0–3.5  $\mu\text{m}$ 、短辺 0.5–2.5  $\mu\text{m}$  の二次元巨大ナノシートが形成されることを見出し、さらにその部位特異的な光還元エッチング、ならびにナノシート表面における Ag(0) 細線の光描画技術を開発した (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2974; Hot Paper) (図 2-1)。また、キラル合成脂質と一次元白金混合原子価錯体の自己組織化に基づき、一次元錯体構造の対称性を破り、アシンメトリックな極性構造を誘起することに初めて成功した。(A01 計画・江原グループ、A03 計画・大場グループとの領域内共同研究、論文準備中)

(図 2-2)。計画・彌田グループでは、キラルシリカの内部で希土類酸化物ナノ粒子を合成し、A04 公募・中嶋グループとの共同研究によりホストのキラリティーが転写されることを円偏光発光 (CPL) 観測から証明した (*Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 6519; Hot Paper ならびに表紙掲載)。公募・稲見グループは、Ge(001) 表面における表面 Pt 原子の電子軌道の識別に成功し (*Phys. Rev. B* **2017**, *96*, 155415:1)、公募・七分グループは、キラルなジホスフィンを用い、キラリティーを有する  $Au_{24}$  クラスタを合成した (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 印刷中)。公募・関グループは、キラルな発光性金錯体におけるメカノクロミズム特性を見出した (*J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7452)。公募・張グループでは、脂溶性対カチオンを含むレドックス活性 Ni 錯体を合成し、結晶、液晶、非晶質相にわたる熱的相転移挙動を制御した (*Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 7398; 内表紙掲載)。公募・中村グループは、内孔界面に Zn(II) 錯体を集積できる大環状分子を開発し、ジカルボン酸を作用させて界面非対称な配位様式を有する超分子錯体を合成した (*Nature Commun.* **2017**, *8*, 129) (図 2-3)。公募・芳賀グループは、スイスの Kaliginedi グループとの共同研究により、表面固定化ルテニウム二核錯体の単一分子伝導が、湿度に応答して大きな整流効果を発現することを発見した (*Nature Nanotechnol.* **2018**, *13*, 117)。公募・湯浅グループでは、 $M_2L_3$  型のヘリケート希土類錯体に、補助配位子として三座のキラルビスオキサゾリン配位子を作用させると、配位子-配位子相互作用による  $M_4L_6$  型の環状ヘリケート超分子構造への構造変換が誘起されることを見出した (*J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3683)。以上のように、目的とする分子～マイクロスケール界面における非対称配位構造の構築、ならびに錯体集積系に特異的な光機能の創出が推進された。

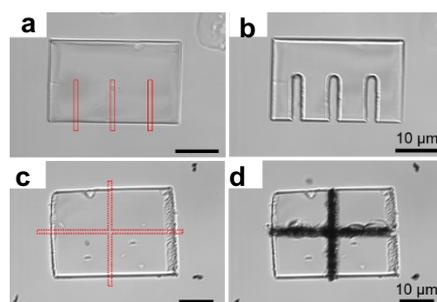


図 2-1 POM ナノシートの部位特異的光エッチング(a→b)ならびに部位特異的 Ag(0) 細線形成(c→d)

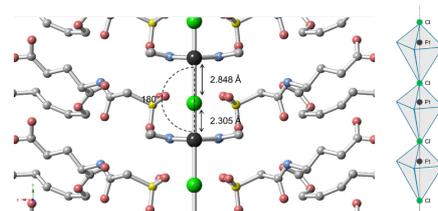


図 2-2 キラル脂質との自己組織化による極性一次元鎖構造の創製

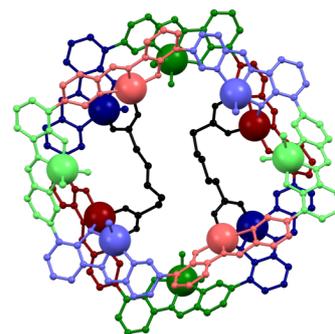


図 2-3 大環状錯体内表面における界面非対称配位構造

## 研究項目 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性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、異方伝導等）を示す分子システムの開拓を目指して研究を進めた。例えば、A03 計画・植村グループは、MOF の一次元細孔にモノマーを周期配置することで、従来の合成法では不可能な共重合のシーケンス制御を可能にした (*Nature Commun.* **2018**, *9*, 329)。

また、フランス ENS の Serre グループとの共同研究により、MOF の異方的空間を利用することで、太陽電池の理想構造とされているドナー・アクセプター構造の分子レベルでの完全交互配置を達成した (*Nature Commun.* **2018**, *9*, 1660) (図 3-1)。現在、キラル空間を鋳型とした高機能反応場としての利用も進めており、A02 計画・君塚グループと共同することで、キラル MOF 内の不斉重合に関する研究を展開し、高分子へ

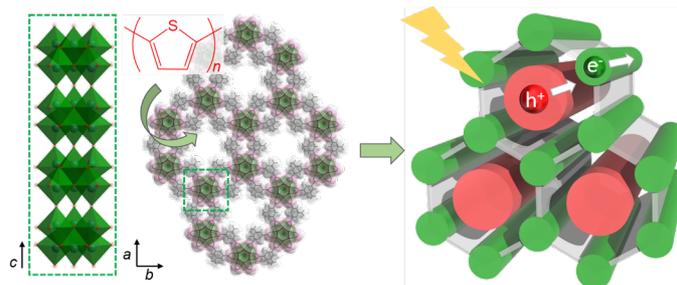


図 3-1 MOF を用いた分子レベルでのドナー・アクセプター構造の構築

の不斉誘導に関する新たな手法の開発を進めている。公募・吉沢グループでは、多点の金属配位と $\pi$ -スタックを利用した自己組織化で、多環芳香族骨格からなるピーナツ型分子の構築に成功した(*Nature Commun.* **2017**, *8*, 15914) (図 3-2)。配位結合性の分子カプセルが天然糖の混合物の中から、スクロースを 100% の選択性で捕捉できることも見出した (*Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1701126)。公募・土方グループは、TTF 分子が導入されたアントラキノン型 MOF において、バルクでは見られない電荷移動状態を観測し、理論計算からその特異な電荷移動状態が形成されていることを明らかにした(*Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3282)。公募・山内グループは、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り、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 (*Nature Commun.* **2017**, *8*, 15717)。以上のように、A03 では空間アシンメトリーに基づく高選択性、異方性、指向性を示す様々な非対称機能空間の構築が進められており、当初の予定通り順調に研究が推進されている。

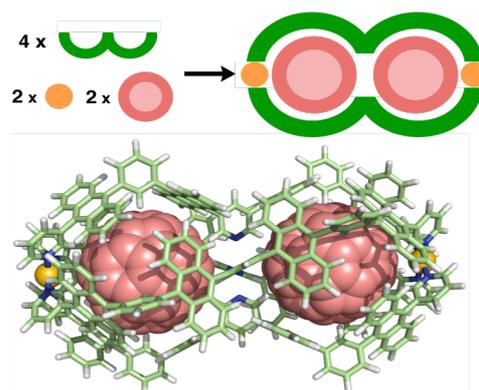


図 3-2 ピーナツ型分子ケージの合成

#### 研究項目 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、機能単位である金属錯体やナノ結晶を、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。例えば、計画班の寺西グループでは、ナノ結晶集積体の対称性を低下させる構成要素として、ポルフィリン誘導体 4 分子が平面配位した擬正四面体 Au ナノ結晶の合成に成功した (*J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 10760) (図 4-1a)。また、予想外の知見として、ポルフィリンの Au 表面への接近がポルフィリンから Au コアへの電荷移動を誘起し、その結果、水素生成反応触媒活性が増強されることを実証した (*Chem. Sci.* **2018**, *9*, 261) (図 4-1b)。さらに、*p* 型半導体 CuS ナノ結晶に CdS 相を異方集積させた CuS/CdS ヘテロ構造ナノ結晶において、CuS 相の自由ホール振動に基づく近赤外局在表面プラズモンを励起することにより、CuS 相における熱ホールのトラップを経由した CdS 相への指向性熱ホール移動に成功した (*Nature Commun.* **2018**, in press)。現在、A02 計画・君塚グループと三重項-三重項型消滅アップコンバージョン系の構築、A02 公募・酒井グループと一重項分裂系の構築に関する共同研究を行い、指向性エネルギー移動系への展開を図っている。計画・中嶋グループでは、金属クラスターや半導体ナノ粒子表面におけるキラル分子のキラル配位パターン (配位子集積構造) と、キラル光学特性・発光特性を始めとする物性の相関について検討しており、キ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ル反転が生じることを世界で初めて見出した (論文準備中)。計画・二瓶グループは、外部刺激誘起電子移動を鍵とする電子系アシンメトリーユニットを開発し、それらを異方性集積化することで外場による電気・磁気双極子の反転に基づく異方的電子機能を発現させることを目指した。これまでに電子系アシンメトリーユニットとして指向性分子内電子移動を示す多核錯体の合成に成功するとともに、それらを水素結合架橋低次元集積系の次元制御構築法を確立した (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 591) (図 4-2)。以上、A04 ではキラル物性および指向性キャリア移動機能の創出については順調に進んでおり、今後はキラル物質変換にも注力する。

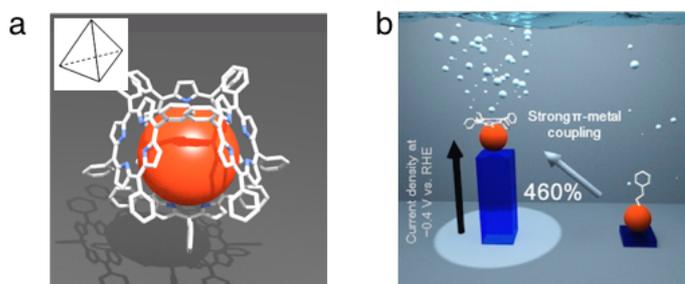


図 4-1 (a) ポルフィリン誘導体 4 分子が平面配位した擬正四面体 Au ナノ結晶、(b) ポルフィリン誘導体 Au ナノ結晶における水素生成反応触媒活性の増強

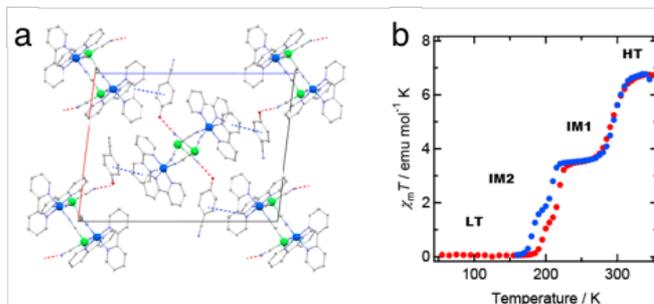


図 4-2 1 : 2 DA 複合系  $[\text{Co}_2\text{Fe}_2] \cdot 2$  シアノフェノールの (a)構造と(b)電子移動挙動

### 3. 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（2ページ以内）

審査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、当該コメント及びそれへの対応策等を記述してください。

以下に、審査結果における審査所見および留意事項（2点）について記載し、それぞれの所見・事項に対する対応状況を述べる。

#### 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、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ている。

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①、②に対する対応状況

本領域では、個別研究の寄せ集めではなく各グループの有機的連携に基づく共同研究を積極的に推進すべく、これまでに開催した合計3回の領域全体会議（第1回：2017年5月26~27日 東京大学本郷キャンパス、第2回：2017年12月21~22日 京都大学宇治キャンパス、第3回：2018年5月8~9日 九州大学病院キャンパス）において、全計画研究および公募研究グループに対し、共同研究の積極的な実施を繰り返して要請した。実際に、今回採択された計画および公募の研究代表者の多くは、すでに領域内外における様々な共同研究の実施経験を有しており、領域全体会議での要請に積極的に対応した。その結果として、極めて多くの共同研究が実施された（平成29年度までに合計296件）。例えば、A03計画・植村グループは、A03公募・今村グループと連携し、MOF細孔内に導入された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ている。植村はその材料の合成と分析、今村は理論計算を担当し、特異な電荷分離状態のメカニズムを解明した（論文投稿中）。またA04計画・中嶋グループは、A02公募・湯浅グループと光応答性キラル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い、2018年に*J. Phys. Chem. Lett.*誌に論文が掲載された。加えてA04公募・佐藤グループは、総括班の北川進グループと連携して、光応答する柔軟な結晶性多孔体の開発を行い、2017年に*Nature Commun.*誌に論文を発表した。このように、論文掲載等へと繋がる成果もすでに出始めており（共同研究に基づく論文発表72報）、現在も数多くの共同研究が進行中であることから、今後もさらに多くの共同研究成果が発表される見通しである。

また、各々の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、本領域の開始当初から「融合バーチャルラボ」の設立を推し進めた。融合バーチャルラボは、複数グループがそれぞれの研究を有機的かつ相乗的に連携させることにより、本新学術領域でしか成し得ない独創的な融合研究を創り出すことを目的としており、これまでに、合計11件の融合バーチャルラボを立ち上げた（内6件は国際融合バーチャルラボ）。例えば、A01計画・塩谷グループを中心とした融合バーチャルラボ「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グループ（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グループ分担研究者の松下グループ（立教大学）、白金型活性金属中心の導入を塩谷グループ分担研究者の馬越グループ（長崎大学）、触媒反応メカニズムの理論的解析をA01計画・江原グループ（分子研）、活性表面の構造・電子状態の分析をA01計画・唯グループ（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・

原野グループ（東京大学）が行い、これらの領域内共同研究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グループ（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グループ（活性金属その場観察：留学生の派遣）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を構築して融合研究を推し進めている（図1）。これ以外にも、A01計画・塩谷グループを中心とした融合バーチャルラボ「キラル@メタルラボ」を現在立ち上げており、理論計算を担当するA01計画の江原グループ（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グループとも研究協力者の相互訪問を介した緊密な共同研究体制を構築することにより、本領域A01「分子アシンメトリー」の主目的の一つである第一配位圏非対称化を確立および体系化することを目指して研究を進めている。さらに、すでに論文掲載まで進んだ融合研究として、A01公募・坂本グループを中心として、坂本らがら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・原野グループがワイヤの電子顕微鏡測定を行い、加えてA04計画・中嶋グループの研究協力者である河合ら（奈良先端科学技術大学院大学）が円偏光発光の測定を行うこと

により、本融合研究の成果が2017年に*J. Am. Chem. Soc.*誌に発表された。このように、すでに複数の融合バーチャルラボが設立され現在進行中であることから、領域内の共同研究を推進する連携体制の強化は具体的に図られており、且つ実際に成果が出つつあることから、本留意事項に対しては十分に対応していると言える。さらに、このような共同研究体制を支援することを目的として、大学院生・ポスドクを対象とした「融合基礎・実習コース」を定期的で開催することで、配位アシンメトリーに関連する研究分野や実験技術を幅広く習得する機会を設け、ボトムアップでも連携体制の強化を推進している。



図 1. 融合バーチャルラボの一例「アシンメトリック錯体結晶ラボ」の組織構成とそれぞれの研究内容

### 事項③に対する対応状況

交付額に従って、設備備品費の積算の見直しを行った。重複する機器の例として 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（UV, CD 等）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的分布の評価（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、迅速な研究の進展のために複数台を購入したものもある。また現在では、A03 計画・植村グループの東京大学への異動に伴い、両ラマン分光装置は関東・関西に配置されることになり、より効果的に共同研究を推進することが可能となった。購入した機器の共同利用を推進するため、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ている。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・計算化学等）・施設見学（SPring-8 等）を実施し、共同利用の裾野を広げる工夫をしている。その成果として、例えば A01 計画・塩谷グループで購入した低分子微小結晶 X 線構造解析装置は、本領域内の共通装置としてこれまでに活用されており、首都大学東京の A01 公募・杉浦グループ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 月）、東京理科大学の A01 公募・根岸グループ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）等の共用利用実績がある。すなわち、上記の対策および実績を鑑みると、本留意事項に対して十分に対応策が施されており、その効果も現れている。加えて、共同利用のさらなる促進を目的として、平成 30 年度以降も実習や施設見学（物材機構等を予定）を継続的に実施する予定である。

#### 4. 主な研究成果（発明及び特許を含む）[研究項目ごとに計画研究・公募研究の順に整理する]

(3 ページ以内)

本研究課題（公募研究を含む）により得られた研究成果（発明及び特許を含む）について、新しいものから順に発表年次をさかのぼり、図表などを用いて研究項目ごとに計画研究・公募研究の順に整理し、具体的に記述してください。なお、領域内の共同研究等による研究成果についてはその旨を記述してください。記述に当たっては、**本研究課題により得られたものに厳に限る**こととします。

##### 研究項目 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次分子機能の創出

A01 (計画・塩谷)

###### 金属配位圏の精密設計に基づく刺激応答型分子機械の開発：株式会社リガクと連携

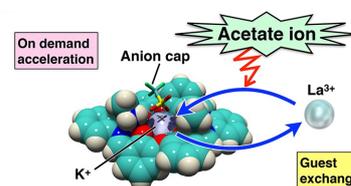
白金錯体の光・熱誘起異性化反応を利用した分子ギアシステムを構築し、マルチギアシステムと金属錯体の融合による分子機械のキラリ化を行った (*Nature Commun.* 2017)。またベンゼン環の周囲に 6 個のトリプチセンを配列した分子ギアシステムを構築し、溶液中での動的挙動を調査したとともに、一つのトリプチセン上にルテニウム錯体を配位させることで、分子の機械的な噛み合いを介して分子全体の運動が抑制されることを見出した (*J. Am. Chem. Soc.* 2017)。



A01 (計画・秋根)

###### 金属錯体型ホスト化合物における配位結合を活用したゲスト包接速度制御機構の開発

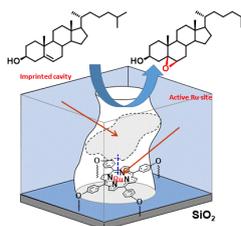
カゴ型および大環状錯体の開口部を開閉可能なホスト分子の開発を通じて、ゲスト取り込み速度の制御や、オンデマンド型ゲスト交換システムの構築に成功した (*Nature Commun.* 2017, *J. Am. Chem. Soc.* 2017)。



A01 (計画・唯)

###### モレキュラーインプリンティング法による選択的ルテニウムポルフィリン触媒の開発

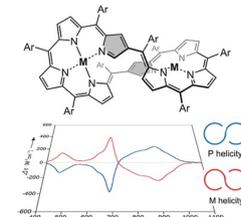
ルテニウムポルフィリン錯体の基盤への固定化とキラリなコレステロール分子を鋳型としたモレキュラーインプリンティング触媒の設計および調製に成功し、コレステロール類の選択的酸化反応に展開した (*Chem. Commun.* 2018)。



A01 (公募・石田)

###### トポロジカルキラリティー構造を持つオクタフィリン二核金属錯体の開発による近赤外キラリ光物性の解明

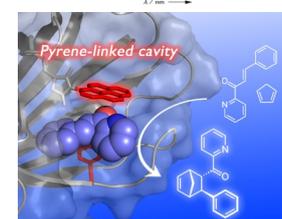
巨大  $\pi$  共役オクタフィリン分子を基盤骨格とした二核金属錯体の Figure-Eight 型“完全  $\pi$  共役”トポロジカルキラリティー構造の制御および近赤外キラリ光物性等について明らかにした (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2017)。



A01 (公募・小野田)

###### $\beta$ -バレル型タンパク質の疎水空孔を活用した不斉 Diels-Alder 反応の開発

バレル型タンパク質であるニトロバインディンの疎水空孔に拡張型  $\pi$  分子のピレンを固定化して非天然のユニークなアシンメトリー反応場を構築した。この拡張型  $\pi$  空孔を基質認識可能な反応場として利用し、Cu イオン存在下の不斉 Diels-Alder 反応を達成した (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2017)。



##### 研究項目 A02 分子アシンメトリー：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 (計画・君塚)

###### 半導体ナノ結晶と配位高分子のヘテロジャンクション：国際共同研究

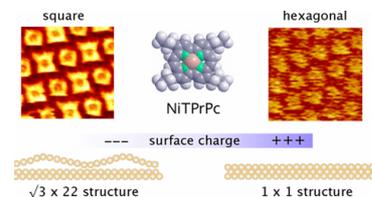
英国ケンブリッジ大学の Rao グループとの国際共同研究により、半導体ナノ結晶(ドナー)と配位高分子(アクセプター)からなるヘテロジャンクションを構築し、近赤外一可視フォトン・アップコンバージョンに成功した (*Dalton Trans.* 2018)。本国際共同研究は、雨森博士研究員が Rao グループに 11 ヶ月滞在して進めた。



## A02 (計画・阿部)

ポルフィセン表面組織化構造のその場観察：領域外共同研究

単結晶 Au(111)基板上にポルフィセン分子集合体を吸着組織化させ、電気化学走査型トンネル顕微鏡を用いて、界面における分子配列状態を、その場観察することに成功した (*Langmuir* **2016**)。



## A02 (計画・彌田)

キラルシリカ内部での希土類酸化物の合成と CPL 特性評価：領域内共同研究 (A04 中嶋)

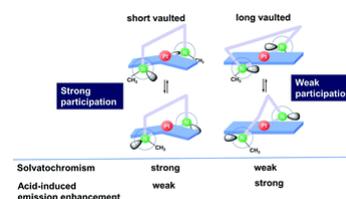
直線状ポリエチレンイミンのキラルカルボン酸塩を出発原料としてキラルシリカを合成し、その内部において希土類酸化物を合成した。この希土類酸化物は円偏光発光(CPL)を示し、キラル転写技術に基づく新しい CPL 材料の開発手法を開拓した (*Chem. Eur. J.* **2018**、表紙掲載)。



## A02 (計画・直田)

渡環型 Pt(II)錯体のソルバトクロミズム現象

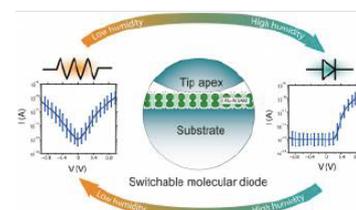
渡環型 *trans* ビス(サリシルアルジミナト)Pt(II)錯体のソルバトクロミズム、プロトン誘起発光現象における隣接窒素上の孤立電子対の寄与を明らかにした (*Dalton Trans.* **2016**)。



## A02 (公募・芳賀)

ルテニウム二核錯体の単一分子電動における整流効果

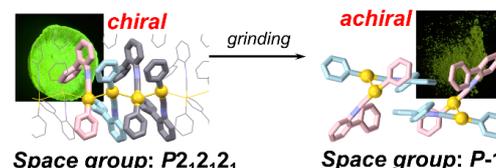
ルテニウム二核錯体の単一分子伝導の測定における外部湿度変化による大きな整流効果の発現が、表面での混合原子価錯体の非対称性によることを発見した。本研究成果は、スイスの Kalignedi グループとの国際共同研究により得られた (*Nature Nanotechnol.* **2018**)。



## A02 (公募・関)

キラリティーの切り替えを伴う発光性メカノクロミック錯体

発光性 Au(I)錯体結晶において、キラリティーの切り替えを伴う発光性メカノクロミック錯体を初めて開発した (*J. Am. Chem. Soc.* **2017**)。

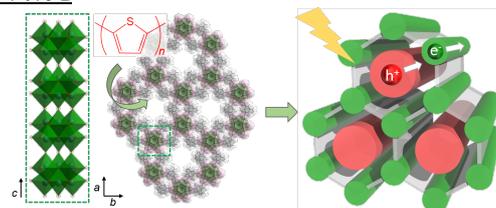


研究項目 A03 空間アシンメトリー：高選択性、異方性、指向性を示す非対称性高次機能空間の構築

## A03 (計画・植村)

MOF 一次元細孔における非対称高分子合成：国際共同研究・領域内共同研究

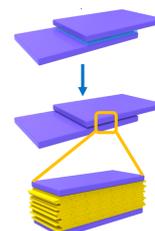
フランスの Serre グループとの国際共同研究により、チタニアナノワイヤー内包 MOF の一次元細孔にポリチオフェンを導入することで、太陽電池の理想構造とされているドナー・アクセプター構造の分子レベルでの完全交互配置を達成した (*Nature Commun.* **2018**)。また、MOF の一次元細孔にモノマーを周期的に配置することで、その構造情報を生成高分子に転写させ、従来の高分子化学では達成できないシーケンスを持つ高分子の合成に成功した (*Nature Commun.* **2018**)。領域内の共同研究として、A03 公募・今村グループと連携し、MOF 細孔内に導入されたポリチオフェンとフラーレンの電荷分離状態を解析した。植村はその材料の合成と分析を進め、今村は理論計算により、その特異な電荷分離状態のメカニズムを解明した (論文投稿中)。



## A03 (計画・有賀)

アシンメトリックな界面接着法の開発

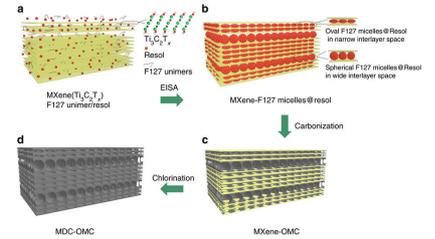
ホフマンタイプの配位高分子 (Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>]·4H<sub>2</sub>O) を物質界面にアシンメトリックに配向させ接着させた。分子間力がアシンメトリックな方向依存性をもって集積することとなり、強力な接着素材として働くことを明らかにした (*ACS Nano* **2017**)。



A03 (公募・山内)

階層的多孔性カーボンの合成

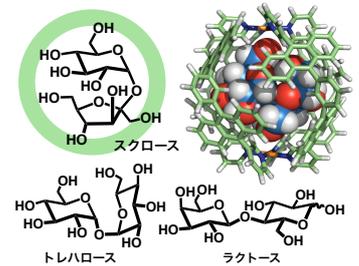
2D ナノ材料の層間空間に規則性メソ多孔性カーボン(OMC)を導入することによって、高い表面積を維持した階層的多孔性カーボンの合成に成功した (*Nature Commun.* 2018)。



A03 (公募・吉沢)

アシンメトリック超分子錯体カプセルの構築と機能化

配位結合性の分子カプセルが水中・室温で、天然糖の混合物の中から、スクロースを 100%の選択性で捕捉できることを見出した (*Sci. Adv.* 2017)。また、多点の金属配位と  $\pi$ -スタッキングを利用した自己組織化で、多環芳香族骨格からなるピーナツ型分子の構築に成功した (*Nature Commun.* 2017)。

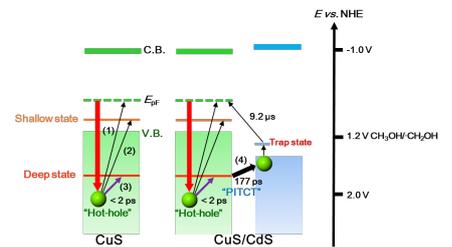


研究項目 A04 電子系アシンメトリー：非対称集積構造に基づくキラル物質変換およびキラル電子物性の創出

A04 (計画・寺西)

近赤外局在表面プラズモン誘起指向性熱ホール移動機構の解明：領域外共同研究

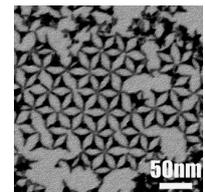
CuS/CdS ヘテロ構造ナノ結晶における近赤外局在表面プラズモン共鳴を利用した、CuS 相から CdS 相への新しい指向性熱ホール移動機構を解明した (*Nature Commun.* 2018)。



A04 (計画・中嶋)

複雑形状半導体ナノ粒子の非対称表面修飾による自己組織化構造の制御：領域外共同研究

複雑形状を有する半導体ナノ粒子の非対称表面修飾を実現し、高度に制御された自己組織化構造を構築することならびに疎視化シミュレーションによる再現に成功した (*ACS Nano* 2017)。



A04 (計画・二瓶)

シアン化物イオン架橋四核錯体の水素結合複合体における多重相転移の発現：国際共同研究

シアン化物イオン架橋四核錯体と有機水素結合ドナーからなる水素結合複合体を合成し、水素結合複合体における分子内電子移動と水素結合交替の運動に基づく、対称性の破れを伴う多重相転移の発現に成功した (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2017)。



A04 (計画・所)

反転対称性が破れた電荷移動型相転移錯体における格子振動の観測：領域外共同研究

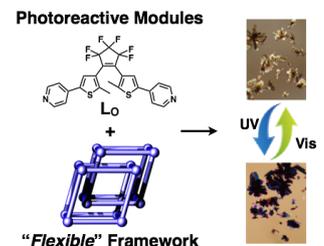
反転対称性が破れた結晶構造を有する電荷移動型相転移錯体 RbMnFe 錯体において、相転移前(高温相)と相転移後(低温相)の格子振動を観測した (*Sci. Rep.* 2018)。



A04 (公募・佐藤)

光に応答し可逆的に可変な細孔機能を示す結晶性多孔体の開発：総括班北川進グループと連携

光に応答し、可逆的に可変な細孔機能を示す結晶性多孔体の開発に成功した。結晶性多孔体に構造柔軟性を付与することで、高効率光反応を実現したことが鍵となった (*Nature Commun.* 2017)。



## 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）（5 ページ以内）

本研究課題（公募研究を含む）により得られた研究成果の公表の状況（主な論文、書籍、ホームページ、主催シンポジウム等の状況）について具体的に記述してください。記述に当たっては、本研究課題により得られたものに厳に限ることとします。

- 論文の場合、新しいものから順に発表年次をさかのぼり、研究項目ごとに計画研究・公募研究の順に記載し、研究代表者には二重下線、研究分担者には一重下線、連携研究者には点線の下線を付し、corresponding author には左に\*印を付してください。
- 別添の「(2) 発表論文」の融合研究論文として整理した論文については、冒頭に◎を付してください。
- 補助条件に定められたとおり、本研究課題に係り交付を受けて行った研究の成果であることを表示したもの（論文等の場合は謝辞に課題番号を含め記載したもの）について記載したもののについては、冒頭に▲を付してください（前項と重複する場合は、「◎▲・・・」と記載してください。）。
- 一般向けのアウトリーチ活動を行った場合はその内容についても記述してください。

---

< 発表論文 > (原著論文) 延べ合計 386 報 (査読有 379 報うち謝辞記載 288 報 査読なし 7 報)

研究項目 A01 分子アシンメトリー 66 報 (すべて査読有)

A01 計画研究 21 報

- ▲ “Chemoselective epoxidation of cholesterol derivatives on a surface-designed molecularly imprinted Ru-porphyrin catalyst”, \*S. Muratsugu, H. Baba, T. Tanimoto, K. Sawaguchi, S. Ikemoto, M. Tasaki, Y. Terao, \*M. Tada, *Chem. Commun.*, **54**, 5114–5117 (2018).
- ◎▲ “Temporary anion states of ethene interacting with single molecules of methane, ethane, and water”, \*T. Sommerfeld, J. B. Melugin, \*M. Ehara, *J. Phys. Chem. A*, **122**, 2580–2586 (2018).
- ▲ “Response speed control of helicity inversion based on a “regulatory enzyme”-like strategy”, S. Sairenji, \*S. Akine, \*T. Nabeshima, *Sci. Rep.*, **8**, 137 (2018).
- ▲ “A circularly arranged sextuple triptycene gear molecule”, H. Ube, R. Yamada, J. Ishida, H. Sato, M. Shiro, \*M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 16470–16473 (2017).
- ◎▲ “Multi-functional octamethyltetrasila[2.2]cyclophanes: conformational variations, circularly polarized luminescence, and organic electroluminescence”, M. Shimada, \*Y. Yamanoi, T. Ohto, S.-T. Pham, R. Yamada, H. Tada, K. Omoto, S. Tashiro, M. Shionoya, M. Hattori, K. Jimura, S. Hayashi, H. Koike, M. Iwamura, K. Nozaki, \*H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 11214–11221 (2017).
- ▲ “Anion-capped metallohost allows extremely slow guest uptake and on-demand acceleration of guest exchange”, Y. Sakata, C. Murata, \*S. Akine, *Nat. Commun.*, **8**, 16005 (2017).
- ▲ “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.*, **139**, 9144–9147 (2017).
- ▲ “A metallo-molecular cage that can close the apertures with coordination bonds”, \*S. Akine, M. Miyashita, \*T. Nabeshima, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 4631–4634 (2017).
- ◎▲ “Nickel-catalyzed coupling reaction of alkyl halides with aryl Grignard reagents in the presence of 1,3-butadiene: mechanistic studies of four-component coupling and competing cross-coupling reactions”, \*T. Iwasaki, A. Fukuoka, W. Yokoyama, X. Min, I. Hisaki, \*T. Yang, \*M. Ehara, H. Kuniyasu, \*N. Kambe, *Chem. Sci.*, **9**, 2195–2211 (2018).
- ▲ “Metal-centred azaphosphatriptycene gear with a photo- and thermally driven mechanical switching function based on coordination isomerism”, H. Ube, Y. Yasuda, H. Sato, \*M. Shionoya, *Nat. Commun.*, **8**, 14296 (2017).
- ▲ “Tunable heterogeneous catalysis: *N*-Heterocyclic carbenes as ligands for supported heterogeneous Ru/K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts to tune reactivity and selectivity”, J. B. Ernst, \*S. Muratsugu, F. Wang, M. Tada, \*F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 10718–10721 (2016).

A01 公募研究 45 報

- ◎▲ “Nonprecious-metal Fe/N/C catalysts prepared from  $\pi$ -expanded Fe salen precursors toward an efficient oxygen reduction reaction”, Y. Tanaka, \*A. Onoda, S. I. Okuoka, T. Kitano, K. Matsumoto, T. Sakata, \*T. Hayashi, *ChemCatChem*, **10**, 743–750 (2018).
- ◎▲ “Substituent-dependent stimuli recognition of luminescent gold(I) chloride complexes based on diarsenic ligands”, \*H. Imoto, S. Nishiyama, K. Naka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **91**, 349–354 (2018).
- ◎▲ “Azabuckybowl-based molecular tweezers as C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> receptors”, M. Takeda, \*S. Hiroto, H. Yokoi, S. Lee, \*D. Kim, \*H. Shinokubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 6336–6342 (2018).
- ◎▲ “Bimetallic M/N/C catalysts prepared from  $\pi$ -expanded metal salen precursors toward an efficient oxygen reduction reaction”, \*A. Onoda, Y. Tanaka, K. Matsumoto, M. Ito, T. Sakata, H. Yasuda, \*T. Hayashi, *RSC Adv.*, **8**, 2892–2899 (2018).
- ◎▲ “Oxidation-promoted interfacial synthesis of redox-active bis(diimino)nickel nanosheet”, E. J. H. Phua, K.-H. Wu, K. Wada, T. Kusamoto, H. Maeda, J. Cao, R. Sakamoto, H. Masunaga, S. Sasaki, J.-M. Mei, W. Jiang, F. Liu, \*H. Nishihara, *Chem. Lett.*, **47**, 126–129 (2018).

6. ▲ “Bis(dipyrrinato)zinc(II) complex chiroptical wires: exfoliation into single strands and intensification of circularly polarized luminescence”, R. Aoki, R. Toyoda, J. F. Kögel, \*R. Sakamoto, J. Kumar, Y. Kitagawa, K. Harano, T. Kawai, \*H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 16024–16027 (2017).
7. ▲ “Doubly *N*-confused [36]octaphyrin(1.1.1.1.1.1.1.1): isomerization, bis-metal coordination, and topological chirality”, K. Mitsuno, T. Yoshino, I. Gupta, S. Mori, S. Karasawa, \*M. Ishida, \*H. Furuta, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 14252–14256 (2017).
8. ◎▲ “Bis(aminothiolo)nickel nanosheet as a redox switch for conductivity and an electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction”, X. Sun, K.-H. Wu, R. Sakamoto, T. Kusamoto, H. Maeda, X. Ni, W. Jiang, L. Liu, S. Sasaki, H. Masunaga, \*H. Nishihara, *Chem. Sci.*, **8**, 8078–8085 (2017).
9. ◎▲ “Multi-mode emission color tuning of dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]arsoles”, H. Imoto, I. Kawashima, C. Yamazawa, S. Tanaka, \*K. Naka, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 6697–6703 (2017).
10. ◎▲ “A pyrene-linked cavity within a  $\beta$ -barrel protein promotes an asymmetric Diels–Alder reaction”, T. Himiyama, N. Taniguchi, S. Kato, \*A. Onoda, \*T. Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 13618–13622 (2017).

#### 研究項目 A02 集積アシンメトリー 84 報 (すべて査読有)

##### A02 計画研究 42 報

1. ▲ “Hybridizing semiconductor nanocrystals with metal–organic frameworks for visible and near-infrared photon upconversion”, S. Amemori, R. K. Gupta, M. L. Böhm, J. Xiao, U. Huynh, T. Oyama, K. Kaneko, \*A. Rao, \*N. Yanai, \*N. Kimizuka, *Dalton Trans.*, in press.
2. ◎▲ “Piezofluorochromism in charge-transfer inclusion crystals: the influence of high pressure versus mechanical grinding”, \*T. Ono, Y. Tsukiyama, A. Taema, H. Sato, H. Kiyooka, Y. Yamaguchi, A. Nagahashi, M. Nishiyama, Y. Akahama, Y. Ozawa, M. Abe, \*Y. Hisaeda, *ChemPhotoChem*, **2**, 416–420 (2018).
3. ▲ “Nonpolar-to-polar phase transition of a chiral ionic plastic crystal and switch of the rotation symmetry”, M. Matsuki, \*T. Yamada, N. Yasuda, S. Decukra, H. Kitagawa, N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 291–297 (2018).
4. ▲ “Circularly polarized luminescence from inorganic materials-encapsulating guest lanthanide oxides in chiral silica hosts”, M. Sugimoto, X.-L. Liu, S. Tsunega, E. Nakajima, S. Abe, T. Nakashima, T. Kawai, \*R.-H. Jin, *Chem. Eur. J.*, in press.
5. ▲ “Photoresponsive nanosheets of polyoxometalates formed via controlled self-assembly pathways in the energy landscape”, K. Ishiba, T. Noguchi, H. Iguchi, M. Morikawa, K. Kaneko, \*N. Kimizuka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 2974–2978 (2017).
6. ◎▲ “Conformational change in molecular assembly of nickel(II) tetra(*n*-propyl)porphycene triggered by potential manipulation”, \*S. Yoshimoto, T. Kawamoto, T. Okawara, Y. Hisaeda, \*M. Abe, *Langmuir*, **32**, 13635–13639 (2016).
7. ▲ “Dynamic neighbouring participation of nitrogen lone pairs on the chromogenic behaviour of *trans*-bis-(salicylaldiminato)Pt(II) coordination platforms”, T. Hashimoto, K. Fukumoto, N. H.-T. Le, T. Matsuoka, N. Komiya, \*T. Naota, *Dalton Trans.*, **45**, 19257–19268 (2016).

##### A02 公募研究 42 報

1. ◎▲ “Inter- and intramolecular electron-transfer reduction properties of coronenediimide derivatives via photoinduced processes”, M. Yoshida, H. Sakai, K. Ohkubo, \*S. Fukuzumi, \*T. Hasobe, *J. Phys. Chem. C*, **122**, in press.
2. ▲ “Inherently chiral Au<sub>24</sub> framework with double-helical hexagold strands”, M. Sugiuchi, Y. Shichibu, \*K. Konishi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, accepted.
3. ▲ “Ligand-to-ligand interactions that direct formation of D<sub>2</sub>-symmetrical alternating circular helicate”, T. Y. Bing, \*T. Kawai, \*J. Yuasa, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 3683–3689 (2018).
4. ▲ “Mechanical-stimulation-triggered and solvent-vapor-induced reverse single-crystal-to-single-crystal phase transitions with alterations of the luminescence color”, M. Jin, T. Sumitani, H. Sato, \*T. Seki, \*H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 2875–2879 (2018).
5. ◎▲ “Humidity-controlled rectification switching in ruthenium-complex molecular junctions”, H. Atesci, \*V. Kaliginedi, J. A. C. Gil, H. Ozawa, J. M. Thijssen, P. Broekmann, M. Haga, \*S. J. Molen, *Nat. Nanotechnol.*, **13**, 117–121 (2018).
6. ◎▲ “Acid-responsive conductive nanofiber of tetrabenzoporphyrin made by solution processing”, \*Y. Zhen, K. Inoue, Z. Wang, T. Kusamoto, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, W. Hu, \*Y. Guo, \*K. Harano, \*E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 62–65 (2018).
7. ◎▲ “Room temperature stable film formation of  $\pi$ -conjugated organic molecules on 3d magnetic substrate”, \*E. Inami, M. Shimasaki, H. Yorimitsu, T. K. Yamada, *Sci. Rep.*, **8**, 353 (2018).
8. ▲ “Phosphorescence control mediated by molecular rotation and aurophilic interactions in amphidynamic crystals of 1,4-bis[tri-(*p*-fluorophenyl)phosphane-gold(I)-ethynyl]benzene”, M. Jin, T. S. Chung, T. Seki, \*H. Ito, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 18115–18121 (2017).
9. ◎▲ “Stable anchoring chemistry for room temperature charge transport through graphite-molecule contacts”, \*V. Rudnev, \*V. Kaliginedi, A. Droghetti, H. Ozawa, A. Kuzume, M. Haga, P. Broekmann, I. Rungger, *Sci. Adv.*, **3**, e1602297 (2017).
10. ▲ “Thermally bisignate supramolecular polymerization”, K. V. Rao, \*D. Miyajima, A. Nihonyanagi, \*T. Aida, *Nat.*

*Chem.*, **9**, 1133–1139 (2017).

11. ▲ “Sequence-controlled supramolecular terpolymerization directed by specific molecular recognitions”, T. Hirao, H. Kudo, T. Amimoto, \*T. Haino, *Nat. Commun.*, **8**, 634 (2017).
12. ▲ “Mechano-responsive luminescence via crystal-to-crystal phase transitions between chiral and non-chiral space groups”, M. Jin, \*T. Seki, \*H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7452–7455 (2017).
13. ▲ “Luminescent mechanochromic 9-anthryl gold(I) isocyanide complex with an emission maximum at 900 nm after mechanical stimulation”, \*T. Seki, N. Tokodai, S. Omagari, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, T. Iwasa, T. Taketsugu, \*H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 6514–6517 (2017).
14. ◎▲ “Molecular recognition by multiple metal coordination inside wavy-stacked macrocycles”, T. Nakamura, Y. Kaneko, E. Nishibori, \*T. Nabeshima, *Nat. Commun.*, **8**, 129 (2017).

#### 研究項目 A03 空間アシンメトリー 104 報 (すべて査読有)

##### A03 計画研究 33 報

1. ◎▲ “A phase transformable ultrastable titanium-carboxylate framework for photoconduction”, S. Wang, T. Kitao, N. Guillou, M. Wahiduzzaman, C. Martineau-Corcos, F. Nouar, A. Tissot, L. Binet, N. Ramsahye, S. Devautour-Vinot, S. Kitagawa, S. Seki, Y. Tsutsui, V. Briois, N. Steunou, G. Maurin, \*T. Uemura, \*C. Serre, *Nat. Commun.*, **9**, 1660 (2018).
2. ◎▲ “Mesoporous fullerene C<sub>70</sub> cubes with highly crystalline frameworks and unusual enhancement photoluminescence properties”, P. Baire, T. Tsuruoka, S. Acharya, Q. Ji, J. P. Hill, K. Ariga, \*Y. Yamauchi, \*L. K. Shrestha, *Mater. Horiz.*, **5**, 285–290 (2018).
3. ◎▲ “Sequence-regulated copolymerization based on periodic covalent positioning of monomers along one-dimensional nanochannels”, S. Mochizuki, N. Ogiwara, M. Takayanagi, M. Nagaoka, S. Kitagawa, \*T. Uemura, *Nat. Commun.*, **9**, 329 (2018).
4. ◎▲ “Opening of an accessible microporosity in an otherwise non-porous metal-organic framework by polymeric guests”, B. L. Ouay, S. Kitagawa, \*T. Uemura, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7886–7892 (2017).
5. ◎▲ “Coordination polymer nanogluue: robust adhesion based on collective lamella stacking of nanoplates”, Y. Zhao, W. Li, \*X. Jiang, F. Li, X. Li, W. Zhang, J.-S. Jiang, J. Liu, K. Ariga, \*M. Hu, *ACS Nano*, **11**, 3662–3670 (2017).
6. ▲ “Enhancement of guest-responsivity by mesocrystallization of porous coordination polymers”, A. Mishima, T. Koshiyama, J. A. Real, \*M. Ohba, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 3706–3713 (2017).
7. ◎▲ “Preparation of porous polysaccharides templated by coordination polymer with three-dimensional nanochannels”, Y. Kobayashi, K. Honjo, \*S. Kitagawa, \*T. Uemura, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 11373–11379 (2017).
8. ▲ “Nanostructuring of PEDOT in porous coordination polymers for tunable porosity and conductivity”, B. L. Ouay, M. Boudot, T. Kitao, T. Yanagida, \*S. Kitagawa, \*T. Uemura, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 10088–10091 (2016).

##### A03 公募研究 71 報

1. ◎▲ “Photocatalytic hydrogen evolution systems constructed in cross-linked porous protein crystals”, H. Tabe, H. Takahashi, T. Shimoi, S. Abe, \*T. Ueno, \*Y. Yamada, *Appl. Catal., B*, in press.
2. ◎▲ “Phosphine-catalyzed dual umpolung domino Michael reaction: facile synthesis of hydroindole- and hydrobenzofuran-2-carboxylates”, K. Kishi, \*S. Takizawa, \*H. Sasai, *ACS Catal.*, **8**, 5228–5232 (2018).
3. ◎▲ “Dynamic polymorph formation during evaporative crystallization from solution: the key role of liquid-like clusters as “crucible” at ambient temperature”, N. Oka, Y. Haketa, H. Maeda, T. Miyano, N. Tohnai, S. Ito, H. Miyasaka, S. Ozeki, \*F. Ito, *Chem. Eur. J.*, **24**, 4343–4349 (2018).
4. ▲ “Mesoporous bimetallic RhCu alloy nanospheres using a sophisticated soft-templating strategy”, B. Jiang, K. Kani, M. Iqbal, \*H. Abe, T. Kimura, M. S. A. Hossain, O. Anjaneyulu, \*J. Henzie, \*Y. Yamauchi, *Chem. Mater.*, **30**, 428–435 (2018).
5. ▲ “Oligoacetylacetones as shapable carbon chains and their transformation to oligoimines for construction of metal-organic architectures”, M. Uesaka, Y. Saito, S. Yoshioka, Y. Domoto, M. Fujita, \*Y. Inokuma, *Commun. Chem.*, **1**, 23 (2018).
6. ◎▲ “Proton conduction in alkali metal ion-exchanged porous ionic crystals”, \*S. Uchida, R. Hosono, R. Eguchi, R. Kawahara, R. Osuga, J. N. Kondo, M. Hibino, N. Mizuno, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 29077–29083 (2017).
7. ◎▲ “Synthesis and solution properties of a rigid helical star polymer: three-arm star poly(quinoxaline-2,3-diyl)”, H. Hasegawa, \*Y. Nagata, \*K. Terao, M. Suginome, *Macromolecules*, **50**, 7491–7497 (2017).
8. ▲ “Polyaromatic molecular peanuts”, K. Yazaki, M. Akita, S. Prusty, D. K. Chand, T. Kikuchi, H. Sato, \*M. Yoshizawa, *Nat. Commun.*, **8**, 15914 (2017).
9. ▲ “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.*, **8**, 15717 (2017).
10. ▲ “Strategies for improving the functionality of zeolitic imidazolate frameworks: tailoring nanoarchitectures for functional applications”, Y. V. Kaneti, S. Dutta, M. S. A. Hossain, M. J. A. Shiddiky, K.-L. Tung, F.-K. Shieh, C.-K. Tsung, \*K. C.-W. Wu, \*Y. Yamauchi, *Adv. Mater.*, **29**, 1700213 (2017).

11. ◎▲ “Polyaromatic nanocapsule as a sucrose receptor in water”, M. Yamashina, M. Akita, T. Hasegawa, S. Hayashi, \*M. Yoshizawa, *Sci. Adv.*, **3**, e1701126 (2017).
12. ◎▲ “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.*, **8**, 749 (2017).

#### 研究項目 A04 電子系アシンメトリー 34 報 (すべて査読有)

##### A04 計画研究 28 報

1. ◎▲ “Near infrared light induced plasmonic hot hole transfer at a nano-heterointerface”, Z. Lian, \*M. Sakamoto, H. Matsunaga, J. J. M. Jequizo, A. Yamakata, M. Haruta, H. Kurata, W. Ota, T. Sato, \*T. Teranishi, *Nat. Commun.*, accepted.
2. ◎▲ “Boosting photocatalytic overall water splitting by Co doping into Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as oxygen evolution cocatalysts”, T. Yoshinaga, \*M. Saruyama, A. Xiong, Y. Ham, Y. Kuang, R. Niishiro, S. Akiyama, \*M. Sakamoto, T. Hisatomi, K. Domen, \*T. Teranishi, *Nanoscale*, in press.
3. ◎▲ “Phase-segregated NiP<sub>x</sub>@FeP<sub>y</sub>O<sub>z</sub> core@shell nanoparticles: ready-to-use nanocatalysts for electro- and photocatalytic water oxidation through in-situ activation by structural transformation and spontaneous ligand removal”, \*M. Saruyama, S. Kim, T. Nishino, \*M. Sakamoto, M. Haruta, H. Kurata, S. Akiyama, T. Yamada, K. Domen, \*T. Teranishi, *Chem. Sci.*, **9**, 4830–4836 (2018).
4. ◎▲ “Durian-shaped CdS@ZnSe core@mesoporous-shell nanoparticles for enhanced and sustainable photocatalytic hydrogen evolution”, Z. Lian, \*M. Sakamoto, Y. Kobayashi, N. Tamai, J. Ma, T. Sakurai, S. Seki, T. Nakagawa, M. Lai, M. Haruta, H. Kurata, \*T. Teranishi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **9**, 2212–2217 (2018).
5. ▲ “Theoretical prediction of a charge-transfer phase transition”, \*H. Tokoro, A. Namai, M. Yoshikiyo, R. Fujiwara, K. Chiba, \*S. Ohkoshi, *Sci. Rep.*, **8**, 63 (2018).
6. ▲ “Cesium ion detection by terahertz light”, \*S. Ohkoshi, M. Yoshikiyo, A. Namai, K. Nakagawa, K. Chiba, R. Fujiwara, \*H. Tokoro, *Sci. Rep.*, **7**, 8088 (2017).
7. ◎▲ “Enantioselective light harvesting with perylenediimide guests on self-assembled chiral naphthalenediimide nanofibers”, R. Sethy, J. Kumar, R. Métivier, M. O. Louis, K. Nakatani, N. M. T. Mecheri, A. S. K. G. Thomas, \*T. Kawai, \*T. Nakashima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 15053–15057 (2017).
8. ◎▲ “Programmed self-assembly of branched nanocrystals with an amphiphilic surface pattern”, Y. Taniguchi, M. A. B. Sazali, Y. Kobayashi, \*N. Arai, \*T. Kawai, \*T. Nakashima, *ACS Nano*, **11**, 9312–9320 (2017).
9. ▲ “A hydrogen-bonded cyanide-bridged [Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>] square complex exhibiting a three-step spin transition”, \*M. Nihei, Y. Yanai, I.-J. Hsu, Y. Sekine, \*H. Oshio, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 591–594 (2017).

##### A04 公募研究 6 報

1. ▲ “Charge-transfer layered assembly of a *trans*-heteroleptic paddlewheel-type diruthenium (II, II) complex with a TCNQ derivative: electrochemical tuning of the magnetism”, \*K. Taniguchi, N. Shito, H. Fukunaga, \*H. Miyasaka, *Chem. Lett.*, **47**, 664–667 (2018).
2. ▲ “Magnetic switching by the in situ electrochemical control of quasi-spin-Peierls singlet states in a three-dimensional spin lattice incorporating TTF–TCNQ salts”, H. Fukunaga, M. Tonouchi, \*K. Taniguchi, W. Kosaka, S. Kimura, \*H. Miyasaka, *Chem. Eur. J.*, **24**, 4294–4303 (2018).
3. ◎▲ “Out-of-plane strain induced in a moire superstructure of monolayer MoS<sub>2</sub> and MoSe<sub>2</sub> on Au(111)”, \*S. Yasuda, R. Takahashi, R. Osaka, R. Kumagai, Y. Miyata, S. Okada, Y. Hayamizu, K. Murakoshi, *Small*, **13**, 1700748–1700755 (2017).
4. ▲ “Magnetic phase switching in a tetraoxolene-bridged honeycomb ferrimagnet using a lithium ion battery system”, \*K. Taniguchi, J. Chen, Y. Sekine, \*H. Miyasaka, *Chem. Mater.*, **29**, 10053–10059 (2017).
5. ▲ “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.*, **8**, 100 (2017).

#### < 総説 > 合計 5 報 (すべて査読有)

1. “Self-assembled materials and supramolecular chemistry within microfluidic environments: from common thermodynamic states to non-equilibrium structures”, S. Sevim, \*A. Sorrenti, C. Franco, \*S. Furukawa, S. Pané, A. J. deMello, \*J. Puigmartí-Luis, *Chem. Soc. Rev.*, **47**, 3788–3803 (2018).
2. ◎▲ “Hybridization of MOFs and polymers”, \*T. Kitao, Y. Zhang, S. Kitagawa, \*B. Wang, \*T. Uemura, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 3108–3133 (2017).
3. ▲ “Chiral metallosupramolecular architectures”, L. J. Chen, \*H.-B. Yang, \*M. Shionoya, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 2555–2576 (2017).

< 書籍 > 合計 16 件

1. ▲ “分子カプセルを活用した水中での糖分子の識別”, 山科雅裕・吉沢道人, ”月刊バイオインダストリー”, **3**, 47-55、シーエムシー (2018).
2. “Supramolecular amphiphiles based on multiple hydrogen bonds”, N. Kimizuka, pp. 47-70 (2017) in “Supramolecular Amphiphiles”, Ed by X. Zhang, RSC (2017).
3. ▲ “長期的に熱エネルギー保存できる蓄熱セラミックス” 大越慎一、所裕子、 “フォノンエンジニアリング-マイクロ・ナノスケールの次世代熱制御技術フォノンエンジニアリング-”, 小林敬幸監修、225-234、エヌ・ティー・エス (2017).
4. “Self-assemblies based on metal-mediated artificial nucleobase pairing”, Y. Takezawa, J. Müller, M. Shionoya, pp. 259-293 In “Comprehensive Supramolecular Chemistry II”, Eds by J. Atwood, G. W. Gokel, L. Barbour, Elsevier (2017).

< 領域ホームページ >

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

< News Letters >

News Letters (Vol. 1-11) には領域の研究内容を紹介するとともに、融合基礎実習コースを始めとする活動を広く紹介してきた (領域ホームページで公開中)。



< 主催会議・シンポジウム > 合計 5 件

1. 第 7 回 CSJ 化学フェスタ特別企画 “アシンメトリーがひねり出す新しい物質科学” 東京 (船堀) 2017 年 10 月 18 日 参加者 60 名
2. 第 67 回錯体化学討論会シンポジウム “Coordination Asymmetry” 北海道大学 2017 年 9 月 16 日 参加者 70 名
3. “The 2nd Japan-US Bilateral Meeting on Coordination Chemistry” 北海道大学 2017 年 9 月 15, 16 日 参加者 88 名
4. 日本化学会第 97 春季年会特別企画 “Coordination Asymmetry: Science of Asymmetric Structures and Functions” 慶應義塾大学 2017 年 3 月 19 日 参加者 80 名
5. “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化学～ 第 1 回公開シンポジウム (キックオフシンポジウム)” 東京大学 2016 年 9 月 24 日 参加者 103 名

< メディア報道 > 合計 90 件

新聞 64 件、雑誌 2 件、テレビ 10 件、 その他媒体 14 件

1. 新聞: 東大, 光と熱で動きが切り替わる白金錯体型ギア分子を発見 日本経済新聞電子版 2017 年 2 月 15 日
2. テレビ: NHK ニュースウォッチ 9 (2017 年 4 月 11 日)

< アウトリーチ > 合計 78 件

平成 28、29 年度で 78 件のアウトリーチ活動が行われた。広報誌・パンフレット 3 件、一般向け講演・セミナー 15 件、小中高向け授業・実験・実習 37 件、サイエンスカフェ 2 件、 イベント参加・出展 6 件、プレスリリース 15 件等であり、活動は多岐に渡る。一例として、A01 公募・棚瀬 (奈良女子大学) は、2017 年 11 月 5 日に大学の学生実験室で化学実験イベント「ワクワク化学ひろば (わくケミ)」を開催した (主催: 奈良女子大学子供科学実験クラブ、共催「配位アシンメトリ」)。学生 14 名と教員 5 名の計 19 名で展示型実験「香りにも右!左!?体感!キラリティ!」を含む 5 種類の実験が実施された。小学生を中心とする実験参加者は約 140 名、保護者を含めた来場者数は 300 名を数え、参加した子供達は熱心に実験に取り組み、キラル化学を楽しんだようである。

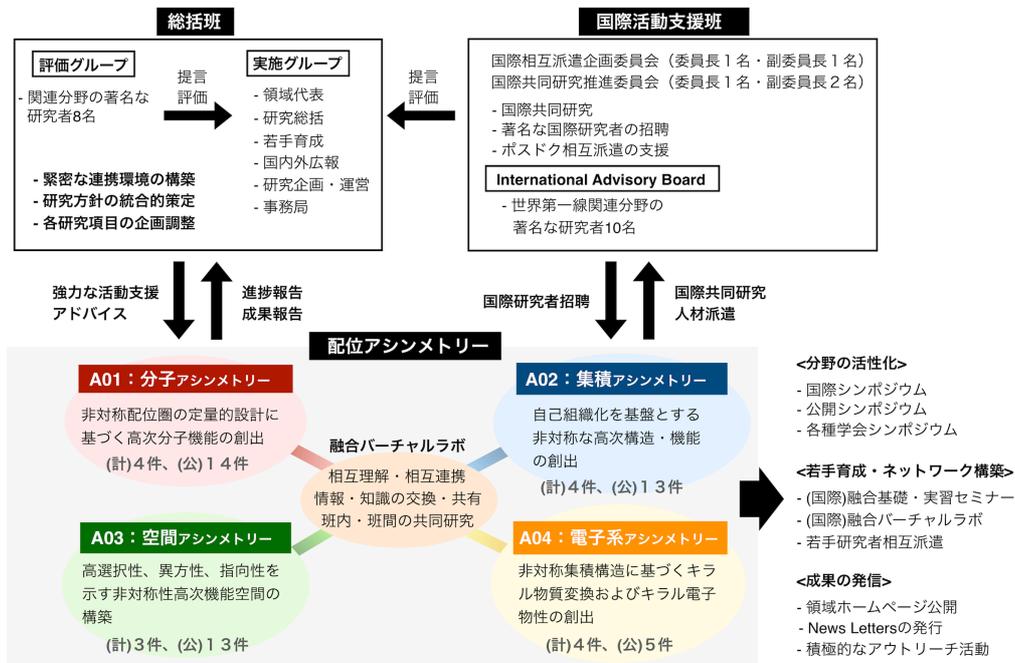


## 6. 研究組織（公募研究を含む）と各研究項目の連携状況（2 ページ以内）

領域内の計画研究及び公募研究を含んだ研究組織と領域において設定している各研究項目との関係を記述し、研究組織間の連携状況について組織図や図表などを用いて具体的かつ明確に記述してください。

各領域代表と各班長を中心とした、各研究組織と各研究項目の連携状況を以下に示す。

本領域研究は、分子設計、有機・無機合成、マルチスケールの集合体合成、構造・機能解析を含む融合研究となるため、金属錯体分子の第一配位圏の設計法の確立、異方集積法の合理的設計、非対称機能空間の構築、非対称集積構造の電子系機能の開発を担う各班が有機的な連携体制を取っている。異分野の知識・技術を融合し、分子から分子システムを組み上げるには、オリジナルな物質や技術を持つ研究者の連携・融合が重要である。本領域では次の四つの研究項目を設置した。



研究項目 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次分子機能の創出

研究項目 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

研究項目 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性高次機能空間の構築

研究項目 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・キラル電子物性の創出

総括班・研究実施グループ: 融合研究の推進、若手人材育成、国際活動企画・支援、国内外広報

総括班・評価グループ: 全体会議・国際学会等への参加、領域全体の研究に対する助言と評価

国際活動支援班: 研究者交流を軸とする国際共同研究の推進

国際アドバイザー: 国際的位置付けの明確化、助言、評価

以上の研究体制で、新たな学理「配位アシンメトリー」を創出し、新しい物質科学を開拓することを目指している。本領域では、配位化学とキラル化学を基盤とした融合領域を開拓するために、「(国際)融合バーチャルラボ」を設立し、様々な方面から研究を進めている。以下に各研究項目の連携状況とその研究内容について示す。

### 研究項目 A01 分子アシンメトリー (代表: 塩谷光彦)

A01 計画研究が中心となり、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、キラル@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。例えば、A01 計画・塩谷グループ、A04 計画・寺西グループを中心として、Famulok (ドイツ)、Müller (ドイツ)、Duprey (英国) グループが参画した「DNA キラル集積ラボ」を設置し、DNA の自己組織化を利用した金属ナノ粒子や、量子ドットの非対称集積化を目指し、無機ナノ結晶-DNA 複合体の合成を行っている。さらに、A01 計画・唯グループ、A01 計画・江原グループ、A01 計画・秋根グループは「界面キラリティーラボ」を形成することにより、固体表面上に固定化したらせん型錯体のヘリシティーをキラルアミンにより制御し、CD スペクトルの変化の起源について、実験と理論の両面から明らかにした。また、本領域の柱の一つである「分子アシンメトリー」の展開において重要な「キラル@メタルラボ」が現在、A01 計画・塩谷グループが中心となり、Meggers (ドイツ)、Clever (ドイツ) との国際共同研究が開始しつつある。

### 研究項目 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@リボソームラボ) を設置した。例えば、A02 計画・阿部グループ、A04 計画・赤浜グループを中心とした「異方圧縮錯体ラボ」では、ピリジン誘導体配位子を用いたキュバン型ヨウ素架橋四核銅(I)錯体の二重発光に基づく結晶相ルミネッセンスサーモクロミズムを観測し、赤から青への広可視域での燐光色変化を実現した (論文投稿中)。また、A02 計画・君塚グループは、江原グループ (A01 計画班)、大場グループ (A03 計画班) との連携により、キラル脂質で被覆されたハロゲン架橋一次元白金混合原子価錯体の単結晶構造解析ならびに、自己組織化に基づき一次元構造の対称性が破れアシンメトリックな極性構造を誘起することを明らかにしている (現在論文投稿準備中)。

### 研究項目 A03 空間アシンメトリー (代表: 植村卓史)

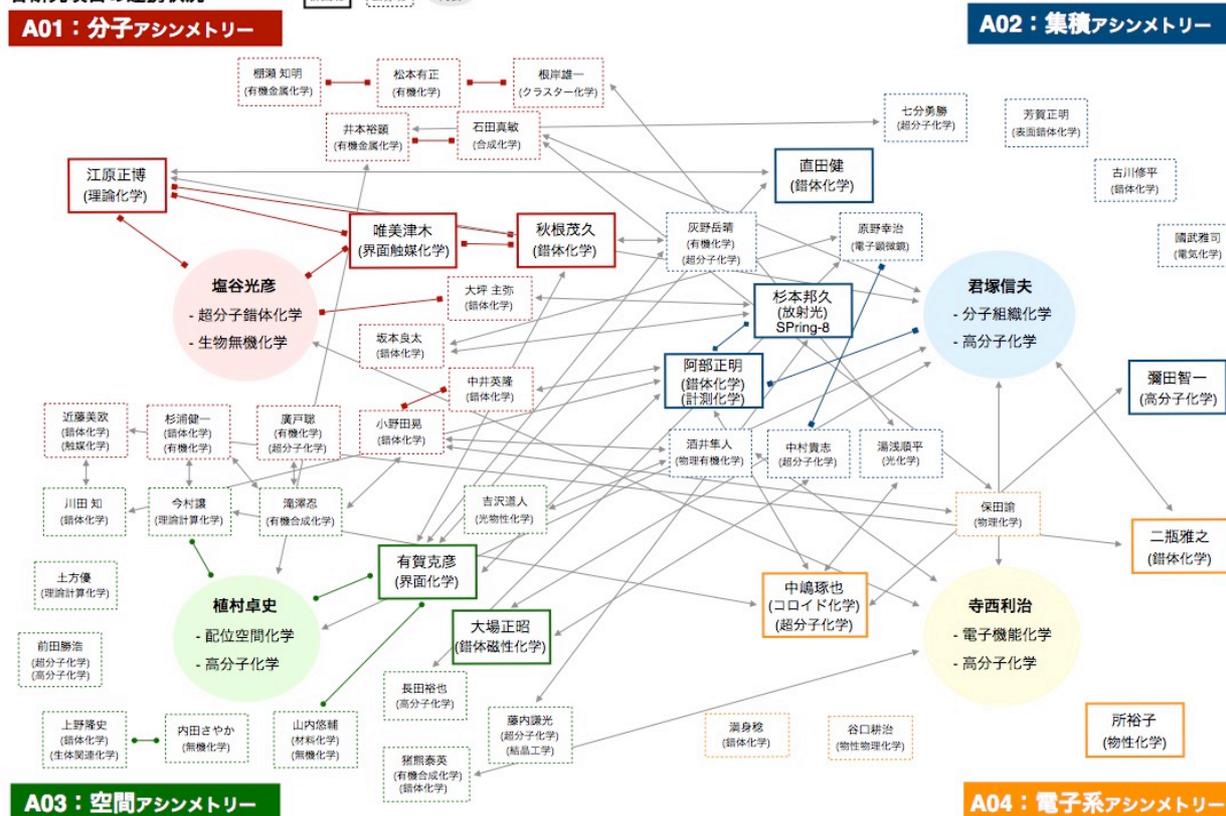
A03 計画研究班が中心となり、二つの (国際) 融合バーチャルラボ (力学的キラル制御ラボ、MOF 内アシンメトリック重合ラボ) を設置した。例えば、A03 計画・植村グループを中心とした「MOF 内アシンメトリック重合ラボ」には、A02 計画・君塚グループ、A03 公募・今村グループ、フランスの Serre グループが参画しており、Serre らが開発したチタニアナノワイヤー構造を含有した MOF の空間内で、植村グループがドナー性高分子のポリチオフェンを合成することで、太陽電池の究極構造とされる分子レベルでの交互型ドナー・アクセプター構造の構築に成功した。この研究成果は *Nature Commun.* 誌に掲載され、国内外から高い評価を得た (*Nature Commun.* **2018**, 9, 1660)。

### 研究項目 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、キラル発光ラボ) を設置した。例えば、A04 計画・中嶋グループを中心とした「キラル発光ラボ」には、A02 公募・湯浅グループ、A03 公募・今村グループが参画しており、キラル表面配位子の配位パターンの制御による同一半導体ナノ粒子におけるキラル反転について検討した (論文投稿中)。また、A02 公募・湯浅グループは、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**)。その他に、A04 公募・佐藤グループは北川進グループ (総括班) と光応答する柔軟な結晶性多孔体の開発を行っており、その成果を *Nature Commun.* **2017** に発表した。

上記以外にも【A01: 国内 63 件、国際 14 件、A02: 国内 63 件、国際 24 件、A03: 国内 50 件、国際 25 件、A04: 国内 24 件、国際 10 件】の融合共同研究が行われており、本領域「配位アシンメトリー」では、各領域代表と各班長を中心に、配位化学と多岐にわたる学問分野との連携が十分に行われている。(下図参照)。

各研究項目の連携状況



## 7. 若手研究者の育成に係る取組状況（1 ページ以内）

領域内の若手研究者の育成に係る取組状況について記述してください。

将来、国際的な場で新しい学問分野を牽引できる若手研究者を育成するためには、独創的な発想あるいは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、その芽生え期を支え醸成させるプラットフォームを用意する必要がある。本領域研究では、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、自由闊達な研究を推進させることを目指している。そのために、領域内に若手育成担当を設け、積極的な立案・企画する体制を作り、若手研究者が主催する研究会や勉強会を支援している。また、若手研究者を対象とした配位アシンメトリーに関する理論計算・錯体合成・物性測定の実験技術を学ぶ「融合基礎・実習コース」を定期的で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ている。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ている。

### 【若手研究者育成】

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 12 回、講師 25 名）。

第 6 回では「理論・計算化学と錯体化学の接点」（2017.10.27 @分子研：33 名）と題し、講師 3 名により基礎理論から最先端の研究までを含む講義が行われた。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）とし、株式会社リガク応用技術センターの佐藤 寛泰博士、菊池 貴博士を講師として招聘し、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、測定方法等の実習を行っていただいた。「単結晶 X 線構造解析セミナー ~構造解析における問題とその解決のために~」では、「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種々の問題解決法を説明していただいた。さらに第 9 回として、大型放射光施設 SPring-8（2018.1.16-17 @SPring-8：21 名）において、放射光 X 線を用いた実習が行われた。放射光 X 線を用いた MOF のガス吸着実験などで成果事例のある「粉末構造解析・測定の基礎講習・成果事例」と題した、「リートベルト解析の実習」および「ビームライン（粉末構造解析ビームライン：BL02B2）の実習」が 4 名の講師により行われた。いずれも、非常に活発な質疑応答が行われ、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、「錯体化学若手の会夏の学校 2017」（2017.7.31～8.2 @蒲郡、学生 160 名、一般 23 名、講師 10 名参加）において「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。さらに、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 @東大：122 名）を協賛し、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】

国際活動支援班は、若手研究者の国際活動も積極的に支援している。できるだけ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、「融合バーチャルラボ」を設置した。俯瞰的な視野と複数の専門性を持つ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」を国内で開催した（計 13 回、講師 13 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」研究の国際的な研究レベルの向上を目指した。錯体化学会および新学術領域研究「配位アシンメトリー」の主催により（日本側：A04 大塩・A01 塩谷、米国側：Long）、第 2 回日米錯体化学シンポジウム“2<sup>nd</sup> JPN-US Bilateral Meeting on Coordination Chemistry”（2017.9.15-16 @北大：88 名）が開催された。本シンポジウムでは、本領域において世界をリードする研究者 8 名を米国から招待講演者として招聘し、日本からは若手を含む 20 名の研究者が講演を行い、最新の研究成果を公開した。また、Meggers 教授（マールブルク大学）に“Steering Asymmetric Catalysis with Metal-Centered Chirality”と題し、Chiral-at-metal の研究のコンセプトを含む最新の研究成果について講演していただいた。これらの講演は、本新学術領域の柱の一つ「分子アシンメトリー」の重要な指針を与えるのみならず、若手研究者が世界最先端の研究者と交流できる絶好の機会となった。

### 【プロモーション】

若手研究者を中心に、准教授から教授への昇進 4 名、助教から准教授への昇進 2 名、ポスドク等から常勤研究職への着任 25 名が報告された。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現している。

## 8. 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）（1 ページ以内）

領域研究を行う上で設備等（研究領域内で共有する設備・装置の購入・開発・運用・実験資料・資材の提供など）の活用状況や研究費の効果的使用について総括班研究課題の活動状況と併せて記述してください。

【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。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、例えば首都大学東京 A01 公募・杉浦グループ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）、東京理科大学 A01 公募・根岸グループ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）などの共用利用実績がある。加えて、本装置の共用利用を介した領域外の DNA 結晶学の専門家（上智大学 近藤准教授）との共同研究（平成 29 年 9 月～）により、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も進めており、本領域研究の発展に重要な役割を果たしている。さらに、京都大学の A04 計画・寺西グループが購入した 3D 顕微レーザーラマン分光装置 Nanofinder30 においても、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介して、九州大学の A02 計画・君塚グループが共用利用する予定である。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活用されている。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 12 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。開催内容の詳細については前頁【若手研究者の育成に係る取組状況】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、A01 計画研究間（塩谷-江原）の計算化学に関する共同研究が加速することにより、「融合バーチャルラボ：アシンメトリック錯体結晶ラボ」に基づく成果発表（論文投稿中）へと結びついた。また、第 8 回「単結晶 X 線回折測定：実習と解析」（2017.11.20 @東大：40 名）では、本コースに参加した領域内若手研究者から共用利用に関する問い合わせを受け、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」（2017.7.31～8.2 @蒲郡、学生 160 名、一般 23 名、講師 10 名）における「配位アシンメトリー特別セッション」では 160 名もの学生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している（図 1）。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に係る費用（共催費・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、国際活動支援班では、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、海外からのポストクに対する経費、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。本活動によって、国際研究ネットワークの構築、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。



図 1. 融合基礎実習コースの写真。左：単結晶 X 線回折測定：実習と解析（東京大学）、中央：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（SPring-8）、右：愛知県蒲郡市での融合基礎実習コース。

## 9. 総括班評価者による評価（2ページ以内）

総括班評価者による評価体制や研究領域に対する評価コメントを記述してください。

本領域研究は、以下の総括班評価者8名と国際アドバイザー10名による評価体制により、領域全体会議や国際会議等の機会に評価を受けている。以下に、評価者全員および国際アドバイザー3名の評価コメントを示す。（10名全員から評価コメントをいただいたが、紙面の都合上、一部のみを記載する。）

### 【國武 豊喜（九大名誉／分子組織化学）】

本領域は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を発展させることを目的としている。研究メンバーは国際的にみても強力で、多くの独創的なテーマが含まれている。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。すでに *Nature* を始めとするトップ専門誌に多くの成果が発表されており、今後の一層の展開に期待が大きい。参加メンバーの国際性は豊かでそれにふさわしい活動が行われている。

### 【北川 進（京大／錯体化学・機能性材料化学）】

生物が数億年かけて獲得したキラリティー制御を、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り大変期待している。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。残された期間はまさに加速的に研究が進められるものと大いに期待するところである。以下に留意して進められることを望む。

1. 若手研究者のチャレンジ研究、2. 中堅研究者の体系に向けた取り組み、3. 国際共同研究でしかなし得なかった大きな成果、4. 領域の特集総説の発表（伝統もしくは権威ある雑誌に）

### 【玉尾 皓平（京大名譽・豊田理研／有機化学）】

金属錯体の非対称配位圏の設計・合成法と異方集積化法の開拓による機能性物質科学の新たな学理「配位アシンメトリー」を創出し、革新的かつ実践的手法として確立、普及を図ろうとする意欲的な取り組みである。配位アシンメトリー分野開拓に、分子、集積、空間、電子系の四つのグループ体制で、総括班実施グループ15名、公募班員45名、とそれらの連携研究者を含めた70名で取り組んできた。2年間にわたって領域内はもとより、海外研究者とも国際融合バーチャルラボ体制を構築して連携研究に積極的に取り組んでいる。これまでに、研究発表論文数約400件（表紙掲載60件）、報道約90件など、顕著な成果を上げているといえる。「配位アシンメトリー」物質科学の普及についての融合・実習コースの実施などにも、領域代表者の並々ならぬリーダーシップが発揮されていると高く評価したい。「配位アシンメトリー」だからこそ実現できた代表的な成果を数件で良いので、フラグシップ成果としてアピールすることも重要だろう。大いに期待したい。

### 【西原 寛（東大／錯体化学・電気化学）】

本新学術領域研究「配位アシンメトリー」は、広い意味での「非対称性」を金属と有機物の融合系である錯体およびその関連物質と融合した新しい領域であり、これまでの集積型金属錯体、配位空間、配位プログラミングと発展してきた我が国の錯体化学研究と調和し、測定や理論の進歩とも合致して、他の研究分野とも連携できる新しい科学の潮流を生み出している。すでに、国際的な共同研究を含めて、豊富で精緻な研究データに基づいて新しい概念を示すような研究成果が生まれ、高レベルの国際ジャーナルに掲載され始めている。若手研究者が班員として多く加わり、領域会議では互いのアイデアや意見を交換する質の高いディスカッションが活発に行われており、領域代表や班長が若手育成に大きく力を注いでいることが示されている。今後は、計画されている化学先進国との二国間会議を主催するなどによって、本領域をさらに国際的に先導することが期待される。

### 【原田 明（阪大／超分子化学）】

本「配位アシンメトリー」プロジェクトでは、領域代表者の優れた着想のもと、4つの計画班からなる多くの研究者が協力して、研究を強力で進めている。実際に個々の計画班員はそれぞれ、研究成果を重要な雑誌に掲載されており、世界に発信している。さらに国際会議やニューズレターで外部への発信や若手の会や実習などを通して、若手の育成にも力を入れている。プロジェクトの開始からまだそれほど長い時間が経過していないにもかかわらず、このような成果が得られているのは、代表者をはじめ、班員全員の努力によるものとして、高く評価できる。

### 【八島 栄次（名大／高分子化学）】

本新学術領域研究は、従前の伝統的な錯体化学研究とは一線を画し、金属への分子の配位により生成するナノ（分子）の非対称性（キラリティー）、さらに、自己組織化を介した巨視スケールに至る集積型錯体・空間の非対称性をも制御可能な方法論を開発し、それを理論・実験・構造解析、計測により実証し、従来技術では実現不

可能な非対称性構造の構築、非対称性に由来する特異な電子物性・機能を開拓し、配位化学を基盤とした新たなキラリ物質化学の創成を目指すものであり、世界の物質科学研究の新たな潮流になりうる格段に優れた領域研究であると言える。既に世界レベルの研究成果が続々と出ているとともに、発足後2年足らずで既に500報近い論文が発表されているのは驚きである。分子・集積・空間・電子系の4つの研究班からなる若手研究者を交えた All Japan の研究体制、塩谷領域代表のリーダーシップの賜と言える。グループ間の共同研究、欧米・アジアの著名な研究者らとの国際共同研究も活発に進められており、国際シンポジウム、若手や学生のための錯体化学の基礎・実習コース、放射光やX線構造解析の測定実習コースも頻繁に手間暇を惜しまず開催されていることも高い評価に値する。研究成果は、News Letters として毎月日本国内の研究者に発信され、さらに、日本化学会の *Chem. Lett.* および *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 誌の2名の編集長により、世界中に国際情報発信されていることは特筆に値する。研究成果は申し分なく、逆に余りにも多くの行事・イベントを開催しすぎの感も無きにも非ずの気がします。今後は、この新学術領域で既に生まれようとしている新たな研究・学術分野の創成にさらに多くの時間をかけて頂ければと思います。

**【北川 宏 (京大／固体物性化学)】**

若手研究者を中心に既に多くの論文成果がでていいる。キラリティー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」という概念の確立を目指して欲しい。

**【安藤 正彦 (日立基礎研／物理学)】**

生命が有する未踏の革新機能を分子複合技術で実現するため、分子レベルで構造と機能の非対称性（アシンメトリー）の着目する本領域はきわめて重要な研究分野と考えます。国際的な一流学術誌に掲載される成果が各班から満遍なく増えており、期待通りの研究業績を出されています。国際的な共同研究による成果も目立ち、国際会議を主催され、活発な議論と交流を積極的に推進されています。また、一流講師陣による実習を開催して、本分野の若手育成にも尽力されています。今後は、各班が有機的に連携されることで、生命機能の謎に迫るべく、階層的アシンメトリー構造がもたらす機能の解明と応用につながる成果を期待しております。

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

Alfred Werner demonstrated the existence of metal-centered chirality already more than 100 years ago. However, whereas organic chemistry has established sophisticated synthetic strategies to control the relative and absolute configuration at the carbon atom, the synthetic control of metal-centered stereochemistry is still not well developed. This is surprising because metal-centered stereochemistry plays an important role for asymmetric catalysis, materials sciences, and for applications in molecular recognition. The project "Coordination Asymmetry" is addressing this important challenge by developing synthetic methods for controlling metal-centered stereochemistry and at the same time developing applications for asymmetric coordination spheres and anisotropic assemblies.

My group has close interactions with the group of Prof. Shionoya on the development of "chiral-at-metal" asymmetric catalysts. Dr. Hitoshi Ube (Assistant Professor in Shionoya Laboratory) visited my laboratory at the University of Marburg on March 26-27, 2017 and I was visiting the Shionoya group on Nov. 1-2, 2017. During that visit I also gave a short course on "Metal Complexes with Metal-Centered Chirality".

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

The project of "Coordination Asymmetry" focuses on one of the most important topics of modern chemistry, i.e. to control the absolute and relative configurations of species. We all know the significance of chirality in nature. Impressively, this project is far beyond the tradition research on chirality. Actually, the goal of this project is going to control the absolute configuration and asymmetry of the metallic center. Considering the important role of metal in the history of chemistry, definitely, this project will open up a new road to the chiral chemistry and even materials science. In particular, I am very impressed by the new scientific principle "Coordination Asymmetry", which will guide the future development of modern chemistry. There is no doubt that they have a very strong team to do this research. They have very clear responsibility for this project. It is very promising that in the coming few years, some significant achievements will be obtained from this project!

**【Nicholas A. Kotov (University of Michigan, 米国／ナノ材料化学)】**

The Project is well organized around four interdigitated topics. Each of the topics represent a large and important field of study from fundamental and practical perspectives. Its past present and the future can be described as resurgence of asymmetry control at multiple scales. Scientists in the team had in the past and maintain in the present the intellectual leadership positions in the chiral materials. The future topics that seem to expand in the team are nanoscale asymmetry and supramolecular assemblies at multiple scales. The recurring topics in the project are catalysis and optical properties of the asymmetric coordination are highly significant. Only in 2018 published 107 papers – Outstanding. The Project's success incorporates active studies of asymmetric nanoscale superstructures and assemblies, which is noticeable especially in comparison with 2017 publications. There are also interesting asymmetric architectures with large degree of electron delocalization build from coordination compounds. I also put high value on the fundamental studies of asymmetric system and adherence to the four major topics of the Project.

## 10. 今後の研究領域の推進方策（2ページ以内）

今後どのように領域研究を推進していく予定であるか、研究領域の推進方策について記述してください。また、領域研究を推進する上での問題点がある場合は、その問題点と今後の対応策についても記述してください。また、目標達成に向け、不足していると考えているスキルを有する研究者の公募研究での重点的な補充や国内外の研究者との連携による組織の強化についても記述してください。

本領域研究「配位アシンメトリー」は、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のための新しい学理を構築することを目的としている。また、この新学理を世界に普及・定着させ、さらに継続的な発展の原動力となる中核研究者を組織化し、若手研究者を育成し牽引する役割を担っている。本事業が開始して約2年経つが、その間に「配位アシンメトリー」の学問的視点が領域内に浸透し、融合研究のネットワークも海外まで発展しつつある。今後は、この新領域に出芽した挑戦的研究が突出した研究成果につながるための推進方策を講じ、これまでに構築した国際的な研究者ネットワークを最大限に活用し、領域を創発的かつ長期的に発展させる必要がある。以下に、具体的な推進方策について述べる。

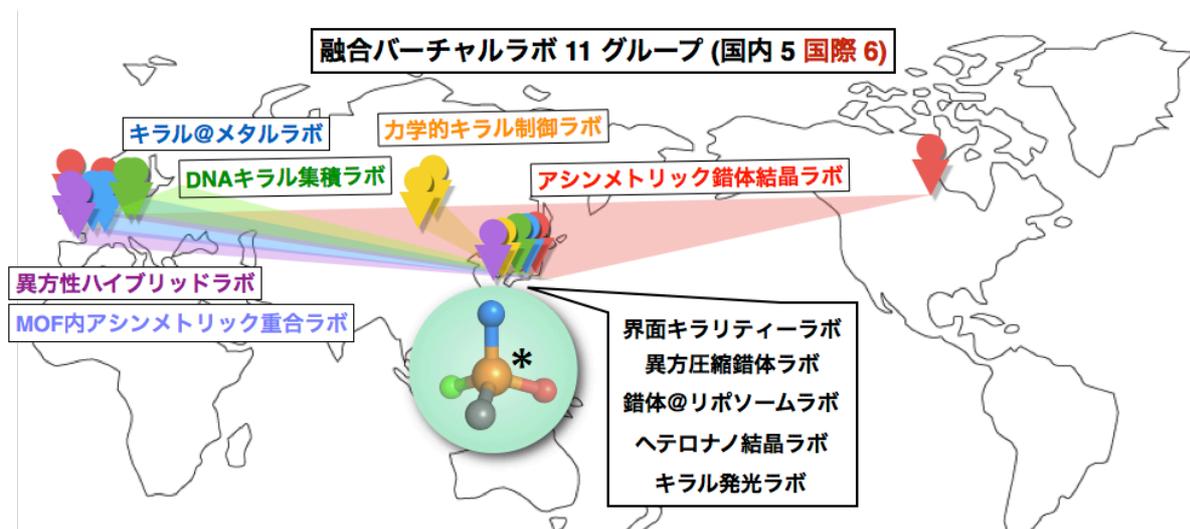
### 【研究・運営体制の整備および研究方針の策定】

研究体制として、「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」の四つの研究項目を設定し、理論・実験・計測による有機的連携体制で研究を推進している。計画研究15件に加え、平成29年度より公募研究45件を加えた60名の研究体制を整備した。公募班員の選定においては、特に計算化学、生体関連化学、および材料化学分野を補完することで異分野融合研究の体制強化を図った。11月には領域全体会議（金沢）と総括班会議を開催し、領域全体の施策の検証と推進方策に関する議論を行う。研究代表者全員による口頭・ポスター発表を行い、国内外の融合バーチャルラボ研究の推進、国際ネットワーク構築に関する情報交換、若手研究者も含めた領域内交流を図る。また公募研究代表者には、公開シンポジウム等における成果発表の機会を提供し、領域の拡大化を図る。第2期公募においては、これまでの研究成果を考慮し、金属中心の非対称化法の確立に重点を置いた研究体制を強化する予定である。

運営体制として、A04 寺西を事務局長として、A02 班長の君塚が若手人材の育成・発掘、A03 植村が国際活動の企画・支援を分担し、領域代表とともに研究企画と運営を行っている。その他の計画研究代表者も、挑戦的融合研究を推進するための「融合バーチャルラボ」の設立支援・運営（A01 秋根・A03 有賀ら）、「融合基礎・実習コース」による若手人材育成と交流促進（A01 江原・A02 阿部ら）、国内外広報（A04 二瓶・A04 所）等が連携して領域運営に携わっている。さらに、領域全体会議等を通して、国内評価委員（大学・研究所等7名、企業1名）や国際アドバイザー（米英独加中から計10名）から、研究と領域運営に対する助言を受けている。

### 【挑戦的融合研究の推進とネットワークの構築】

挑戦的融合研究を推進するバーチャル研究組織として「融合バーチャルラボ」の設置を進めている（国内：「キラル発光ラボ」等5ラボ、国際：「キラル@メタルラボ」等6ラボ）。現在までに、これらを含む国内223件（企業23件を含む）、海外73件の共同研究が進んでおり、72報の論文発表（うち海外との共同研究論文32報）に至っている。今後も、新しい融合バーチャルラボの設立とネットワーク化を進めるために、国内会議・国際会議の支援を行う。著名な海外共同研究者を招聘し、領域内研究者との交流を推進する。



新学理「配位アシンメトリー」の創出と、融合共同研究に基づく「新物質科学」の創成へ

### 【若手研究者の挑戦的研究の奨励】

本領域の挑戦的融合研究を担う次世代人材の育成を目的とし、配位アシンメトリーに関する錯体合成・理論計算・構造決定・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」を開催してきた（国際融合基礎・実習コースと合わせて計 25 回、講師のべ 38 名）。また、錯体化学や生体関連化学の若手の会と連携し、各地の支部勉強会に計画・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。例えば、「錯体化学若手の会夏の学校 2017」は過去最大の規模となり（2017.7.31~8.2@蒲郡、学生 160 名、一般 23 名、講師 10 名）、「配位アシンメトリー特別セッション」では主に大学院生向けの特別講演が行われ、若手研究者の挑戦的研究につながりうる深い議論が行われた。今後も、このような若手研究者の支援を継続的に発展させたい。

### 【研究成果の情報共有と国際発信】

領域全体での様々な情報共有については、事務局からの情報配信、News Letters の発行、年 2 回の領域全体会議開催により円滑に行う。

「配位アシンメトリー」の研究成果は、現在までに 384 報（うち謝辞あり 288 報）の論文として国際学術誌に発表されている。和文・英文の領域ホームページを充実化させ、計画・公募研究者の業績（原著論文、著書、学会発表、受賞、プレスリリース、アウトリーチ活動、昇進等）を国際情報発信する。また、A01 塩谷、A02 有賀がそれぞれ編集委員長を務めている、日本化学会の *Chemistry Letters* と *Bulletin of the Chemical Society of Japan* のバーチャル特集号サイト（Focus/Diamond Collection）には、「Coordination Asymmetry」のサイトが設置され、現在 23 報のオープンアクセス論文が掲載されている。実際、このサイトのアクセス数は多く、「配位アシンメトリー」の普及と定着に大きく貢献している。今後は、Atypon や SNS も最大限に活用し、国際情報発信強化を図る。さらに、計画・公募研究の成果報告や主催・支援学会開催の案内等をまとめた News Letters を今後も 2 ヶ月に 1 回の頻度で発行し、領域ホームページで公開する。

また、公開シンポジウムや学術集会内のセッションを主催し、「配位アシンメトリー」の目標と成果の発信を継続的に行う。現時点では、国際錯体化学会議におけるセッション「Coordination asymmetry」（2018.7.30~8.4 @ 仙台）、日仏合同シンポジウム「Symmetry and Asymmetry in Science」（10 月@東大）、国際公開シンポジウム（11 月@東大）を主催し、本領域の研究者の成果発表の場を提供し、「配位アシンメトリー」の普及と国際共同研究の推進を図る。平成 31 年度にはヨーロッパ（ドイツ）で国際会議を開催し、国際ネットワークを築く。平成 31 年度には、他の新学術領域との合同公開シンポジウムの開催を計画している。最終の平成 32 年度には、北米での国際会議、環太平洋国際化学会議（Pacifichem2020）のセッション主催、および国内での国際シンポジウムを主催する。

### 【共用設備等の研究支援】

X 線回折装置など計画研究で購入した装置の共同利用や、班員が関係する共同利用施設の利用を促進するために、「融合基礎・実習コース」において各装置の原理・使用法の講習・実習や施設見学を行う。現在までに、「理論・計算化学と錯体化学の接点」（2017.10.17 @分子科学研究所、33 名）、「単結晶 X 線回折測定：実習と解析」（2017.11.20 @東大、講師：リガク、参加：実習 6 名、講義 40 名）、「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」（2018.1.16~17 @SPring-8、21 名参加）を開催したが、参加者の評価は大変高かった。今後もこのような理論・実験・計測の現場に近い部分の支援を強力に推進したい。

### 【本研究の研究成果を社会・国民に発信する方法等】

10~20 年後の研究者育成と学術分野の活性化を念頭に、積極的なアウトリーチ活動に取り組む。具体的には、スーパーサイエンスハイスクール（SSH）等の中高生を対象とした講演・研究施設見学・出前授業を年数回実施する。また、高校生~一般および大学生~大学院生向けの解説記事やチュートリアルを商業雑誌や領域ホームページに掲載し、「配位アシンメトリー」の新概念の浸透と、学術分野としての定着を図る。

### 【配位アシンメトリーの学理の普及】

本領域研究の最終段階に合わせて、「配位アシンメトリー」の学理を普及・定着させるべく、「配位アシンメトリー」の基礎概念、研究成果、将来展望を記述した総説や著書を、主に計画研究者と協力して執筆する。新学術領域研究ならではの融合共同研究の中から、教科書に掲載されるような新しい化学が発見されることが、本領域研究「配位アシンメトリー」の最終目標である。