

領域略称名：感応性化学種
領域番号：2408

平成29年度科学研究費補助金「新学術領域研究
(研究領域提案型)」に係る事後評価報告書

「感応性化学種が拓く新物質科学」

(領域設定期間)

平成24年度～平成28年度

平成29年6月

領域代表者 (広島大学・大学院理学研究科・教授・山本陽介)

目 次

1. 研究領域の目的及び概要	12
2. 研究領域の設定目的の達成度	14
3. 研究領域の研究推進時の問題点と当時の対応状況	17
4. 審査結果の所見及び中間評価で指摘を受けた事項への対応状況	18
5. 主な研究成果（発明及び特許を含む）	20
6. 研究成果の取りまとめ及び公表の状況（主な論文等一覧、ホームページ、公開発表等）	23
7. 研究組織（公募研究を含む。）と各研究項目の連携状況	28
8. 研究経費の使用状況（設備の有効活用、研究費の効果的使用を含む）	30
9. 当該学問分野及び関連学問分野への貢献度	38
10. 研究計画に参画した若手研究者の成長の状況	39
11. 総括班評価者による評価	40

研究組織 (総括：総括班，計画：総括班以外の計画研究，公募：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 総括	24109001 感応性化学種が拓く新物質科学	平成24年度 ～ 平成28年度	山本 陽介	広島大学・大学院理学研究科・教授	17
A01 計画	24109002 感応性高配位典型元素化合物の創製と反応	平成24年度 ～ 平成28年度	山本 陽介	広島大学・大学院理学研究科・教授	4
A01 計画	24109003 感応性低配位典型元素化合物の創製と反応	平成24年度 ～ 平成28年度	松尾 司	近畿大学・理工学部・准教授	1
A01 計画	24109004 二官能性典型元素開殻化学種の創製と反応	平成24年度 ～ 平成28年度	岩本 武明	東北大学・大学院理学研究科・教授	2
A01 計画	24109005 高周期元素ラジカルの高次制御法の開拓と応用	平成24年度 ～ 平成28年度	山子 茂	京都大学・化学研究所・教授	1
A02 計画	24109006 高周期典型元素を基軸とする感応性開殻分子の創製と機能	平成24年度 ～ 平成28年度	関口 章	筑波大学・数理物質系・特命教授	3
A02 計画	24109007 電子欠損型感応性 π 電子系の構築と機能	平成24年度 ～ 平成28年度	山口 茂弘	名古屋大学・大学院理学研究科・教授	1
A02 計画	24109008 光感応性 π 単結合化合物の創製と機能	平成24年度 ～ 平成28年度	安倍 学	広島大学・大学院理学研究科・教授	2
A02 計画	24109009 高い発光特性をもつレドックス感応性開殻化学種の創製と機能	平成24年度 ～ 平成28年度	池田 浩	大阪府立大学・大学院工学研究科・教授	3
A03 計画	24109010 低配位高周期元素の配位子特性に基づく感応性金属錯体の創製と触媒機能	平成24年度 ～ 平成28年度	小澤 文幸	京都大学・化学研究所・教授	2
A03 計画	24109011 感応性高周期元素—遷移金属多重結合を有する金属錯体の創製と触媒機能	平成24年度 ～ 平成28年度	橋本 久子	東北大学・大学院理学研究科・准教授	2
A03 計画	24109012 低配位ホウ素アニオンの配位子特性に基づく感応性金属錯体の創製と触媒機能	平成24年度 ～ 平成28年度	山下 誠	名古屋大学大学院工学研究科・教授	1
A03 計画	24109013 高周期典型元素の配位多様性を基軸とする新触媒創製	平成24年度 ～ 平成28年度	時任 宣博	京都大学・化学研究所・教授	4

A04 計画	24109014 酵素触媒反応種の状態 変化と活性制御に関する 理論的研究	平成 24 年度 ～ 平成 28 年度	吉澤 一成	九州大学・先導物質科学研究所・ 教授	2
A04 計画	24109015 感応性金属酵素中心モ デルの構築と機能発現	平成 24 年度 ～ 平成 28 年度	杉本 秀樹	大阪大学・大学院工学研究科・准 教授	2
A04 計画	24109016 (廃止) 感応性金属錯体を用い る人工光合成膜の創製	平成 24 年度 ～ 平成 26 年度	小江 誠司	九州大学・大学院工学研究院・教 授	2
A04 計画	24109017 生体酵素系に生成する 感応性化学種の同定と 機能解明	平成 24 年度 ～ 平成 28 年度	井上 豪	大阪大学・大学院工学研究科・教 授	3
A04 計画	15H00953 生体内感応性化学種を 模倣した金属錯体の開 発	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	中井 英隆	近畿大学・理工学部・准教授	1
統括・支援・計画研究 計 18 件					
A01 公募	25109509 ケイ素－16族元素多 重結合性化学種が配位 した錯体の合成と反応 性	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	上野 圭司	群馬大学・工学系研・教授	2
A01 公募	25109510(廃止) 含高周期元素反芳香族 化合物の創製と新反応 の開拓への展開	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	斎藤 雅一	埼玉大学・理工学研究科・教授	2
A01 公募	25109512 リン化合物の特性を活 用した感応性化学種の 創製	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	狩野 直和	東京大学・大学院理学系研究科・ 准教授	1
A01 公募	25109514 アシル典型元素化学種 の光化学に基づく感応 性化学種の発生とその 反応制御法の開発	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	草間 博之	学習院大学・理学部・教授	1
A01 公募	25109520 セレノカルボニル基に 由来する感応性化学 種・機能性物質群の創 製	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	村井 利昭	岐阜大学・工学部・教授	1
A01 公募	25109521 超原子価ケイ素化学種 を利用する新しいオレ フィン化反応の開発と 反応機構の解析	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	安藤 香織	岐阜大学・工学部・教授	1
A01 公募	25109524 高い近赤外光感応性を もつ水溶性ジアザポル フィリン増感剤の開発	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	俣野 善博	新潟大学・理学部・教授	4

A01 公募	25109526 P C E T機構によって 安定化された新規プロ トン・電子メディエー ターの開発	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	平尾 泰一	大阪大学・大学院理学研究科・助 教	1
A01 公募	25109531 (廃止) 2, 5-シクロヘキサ ジエン-1, 4-ジラ ジカルの生成とその応 用研究	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	宇野 英満	愛媛大学・大学院理工学研究科・ 教授	1
A01 公募	25109541 種々の酸化状態を有す る高周期カルコゲン感 応性化学種の創製と反 応	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	箕浦 真生	立教大学・理学部・教授	1
A01 公募	25109543 短波長 X 線回折による 精密構造解析と分子軌 道観測	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	橋爪 大輔	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
A01 公募	25109544 ダークステートを含め た感応性化学種の励起 エネルギー準位構造の 解明	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	鎌田 賢司	産総研・無機機能材料研究部門・ 上級主任研究員	1
A01 公募	15H00908 感応性化学種が持つ中 間的な電子構造とその 反応に関する理論的研 究	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	小林 正人	北海道大学・大学院理学研究院・ 助教	1
A01 公募	15H00916 ケイ素-16 族元素二 重結合をもつ化学種が 配位した感応性錯体の 合成と反応性	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	上野 圭司	群馬大学・工学系研・教授	2
A01 公募	15H00917 磁場による高周期 1 4 族元素三重項感応性化 学種の創製	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	若狭 雅信	埼玉大学・理工学研究科・教授	1
A01 公募	15H00920 典型元素の共同作用を 活用した感応性化学種 の創製	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	狩野 直和	東京大学・大学院理学系研究科・ 准教授	1
A01 公募	15H00931 近赤外光感応性をもつ ジアザポルフィリン- ポルフィリン連結分子 の創製と利用	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	俣野 善博	新潟大学・理学部・教授	4
A01 公募	15H00933 セレノカルボニル基に 由来する感応性化学 種・機能性物質群の創 製	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	村井 利昭	岐阜大学・工学部・教授	1

A01 公募	15H00934 超原子価ケイ素化学種 を利用するオレフィン 化反応の開発と反応機 構の解明	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	安藤 香織	岐阜大学・工学部・教授	1
A01 公募	15H00938 感応性化学種による触 媒反応の制御・設計に 関する理論的研究	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	諸熊 奎治	京都大学・福井謙一記念研究セン ター・リサーチフェロー	1
A01 公募	15H00942 プロトン共役電子移動 による水素原子の包接 安定化と反応性制御	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	平尾 泰一	大阪大学・大学院理学研究科・助 教	1
A01 公募	15H00943 配位子の自由度制御を 鍵とする感応性金属錯 体の創成	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	星本 陽一	大阪大学・大学院工学研究科・助 教	2
A01 公募	15H00961 高感応性シリルボラン の合成と反応	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	河内 敦	法政大学・生命科学部・教授	1
A01 公募	15H00962 多様な酸化状態を有す る高周期 1 6 族元素感 応性化学種の創製と反 応	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	箕浦 真生	立教大学・理学部・教授	1
A01 公募	15H00964 X線回折法によるフロ ンティア軌道分布の観 測	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	橋爪 大輔	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
A01 公募	15H00966 感応性化学種の二光子 吸収特性の解明と測定 評価基盤の確立	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	鎌田 賢司	産総研・無機機能材料研究部門・ 上級主任研究員	1
A02 公募	25109502 感応性近赤外センサー を目指したリンを含む フタロシアニン類縁体 の創出	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	小林 長夫	信州大学・繊維学部・特任教授	1
A02 公募	25109506 構造ストレスを利用し た多感応性機能分子の 創製と機能	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	鍋島 達弥	筑波大学・数理物質系・教授	5
A02 公募	25109513 電子・光機能を有する 電場感応性分子集合体 の創製	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	吉尾 正史	物質・材料研究機構・主幹研究員	1
A02 公募	25109515 物理的刺激で発光する 有機 π 共役系化合物の 創出と分子内電荷移動 機構の解明	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	西田 純一	兵庫県立大学・工学研究科・准教 授	2

A02 公募	25109515 光学活性な電子スピン 非局在型安定中性ラジ カルの創出と物性開拓	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	森田 靖	愛知工業大学 工学部応用化学 科・教授	1
A02 公募	25109529 感応性分子集合体の機 能創出	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	灰野 岳晴	広島大学・大学院理学研究科・教 授	3
A02 公募	25109533 ダイナミックな複合的 電子物性変換を示す新 規機能性錯体分子の開 発	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	金川 慎治	九州大学 先導物質化学研究所・ 助教	1
A02 公募	25109536 複素五員環を連結させ た分子コイルの創製	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	西長 亨	首都大学東京・理工学研究科・准 教授	1
A02 公募	25109537 (廃止) 酸化還元感応性を有す る新奇開殻分子の創成	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	鈴木 修一	大阪大学・大学院基礎工学研究科・ 准教授	1
A02 公募	25109542 (廃止) 開核性スマネン誘導体 の合成と性質	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	櫻井 英博	大阪大学・大学院工学研究科・教 授	1
A02 公募	25109546 1 4 族元素ラジカルを 用いた高出力型ラジカ ル電池の研究	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	中野 秀之	(株) 豊田中央研究所・戦略研究 部門・主席研究員	1
A02 公募	15H00910 ポルフィリン・ヘミポ ルフィラジンへの感応 性元素導入による電子 状態の解明	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	小林 長夫	信州大学・繊維学部・特任教授	1
A02 公募	15H00914 構造ストレスの付与と 解放を利用した多感応 性機能分子の創製	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	鍋島 達弥	筑波大学・数理物質系・教授	5
A02 公募	15H00918 光感応性大環状ヘテラ スマネンの創製と高効 率光電荷移動システム の開発	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	古川 俊輔	埼玉大学・大学院理工学研究科・ 助教	1
A02 公募	15H00921 電場感応性 π 共役液晶 材料の構築	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	吉尾 正史	物質・材料研究機構・主幹研究員	1
A02 公募	15H00932 ロタキサン形成を分子 のキラル配向制御に用 いる円偏光発光材料の 創製とその一般化	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	井上 将彦	富山大学 大学院医学薬学研究 部・教授	2
A02 公募	15H00935 レドックス感応性化学 種を配位子とする金属 有機構造体の創製と物 性開拓	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	吉川 浩史	関西学院大学・理工学部・准教授	2

A02 公募	15H00939 活性化化学種の動的制御 に基づく感応性分子シ ステムの創製	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	村田 靖次郎	京都大学・化学研究所・教授	1
A02 公募	15H00946 感応性分子集合体の機 能創出	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	灰野 岳晴	広島大学・大学院理学研究科・教 授	3
A02 公募	15H00948 カルコゲン原子を利用 した多電子酸化還元系 の創出と高機能性二次 電池への展開	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	御崎 洋二	愛媛大学・大学院理工学研究科・ 教授	2
A02 公募	15H00950 外場による共同的磁性 －電導性物性変換を示 す新規ハイブリッド分 子材料の研究	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	金川 慎治	九州大学 先導物質化学研究所・ 助教	1
A02 公募	15H00954 複素五員環を連結させ た酸化還元感応性分子 の集積と機能化	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	西長 亨	首都大学東京・理工学研究科・准 教授	1
A02 公募	15H00955 カゴ化合物による感応 性化学種の保護効果	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	瀬高 涉	首都大学東京 大学院都市環境科 学研究科・准教授	1
A02 公募	15H00956 開殻パイ電子系化合物 の物性機能開発	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	岡田 恵次	大阪市立大学・大学院理学研究 科・名誉教授	1
A02 公募	15H00959 物理的刺激で光や信号 を発する有機 π 共役系 化合物の創出とメカニ ズムの解明	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	西田 純一	兵庫県立大学・工学研究科・准教 授	2
A03 公募	25109503 低配位二座リン配位遷 移金属触媒を用いる高 周期ヘテロ元素化合物 の合成	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	有澤 美枝子	東北大学・大学院薬学研究科・准 教授	1
A03 公募	25109516 三重架橋ポリレン配位 子の光感応性を用いた 新規多核反応場の構築	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	高尾 俊郎	東京工業大学・物質理工学院・准 教授	1
A03 公募	25109517 外部刺激によってキラ リティーを誘起、固定 化する金属触媒の開発 と不斉重合への応用	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	竹内 大介	東京工業大学・科学技術創成研究 院・准教授	1
A03 公募	25109518 配位感応型キラリティ を示す低配位ホスフィ ンの立体制御と高活性 不斉触媒の開発	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	伊藤 繁和	東京工業大学・物質理工学院・准 教授	1

A03 公募	25109519 ケイ素配位子の動的挙動を活用する新触媒開発	平成25年度 ～ 平成26年度	鷹谷 絢	東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授	1
A03 公募	25109525 感応性化学種による触媒反応の制御・設計に関する理論的研究	平成25年度 ～ 平成26年度	諸熊 奎治	京都大学・福井謙一記念研究センター・リサーチフェロー	1
A03 公募	25109528 タンパク質構造の二面性に着目した生体分子の反応性制御機構の検証	平成25年度 ～ 平成26年度	松尾 貴史	奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授	1
A03 公募	25109534 高度に配位不飽和で広い反応場を有する低配位鉄活性種の開発	平成25年度 ～ 平成26年度	砂田 祐輔	東京大学・生産技術研究所・准教授	1
A03 公募	25109538 遷移金属配位圏でのシリル転位を引き金とする脱カルコゲン触媒反応の開発	平成25年度 ～ 平成26年度	中沢 浩	大阪市立大学・大学院理学研究科・教授	3
A03 公募	25109539 ヘテロ原子架橋基質感応性配位不飽和貴金属クラスター上での特異的分子変換反応の開拓	平成25年度 ～ 平成26年度	松坂 裕之	大阪府立大学大学院・理学系研究科・教授	3
A03 公募	15H00911 遷移金属触媒を用いる含高周期元素有機化合物の合成と変換	平成27年度 ～ 平成28年度	有澤 美枝子	東北大学・大学院薬学研究科・准教授	1
A03 公募	15H00919 ヒドリドシリレンを感応性化学種とする触媒機能の設計・開発	平成27年度 ～ 平成28年度	中田 憲男	埼玉大学・大学院理工学研究科・助教	1
A03 公募	15H00923 配位感応型キラリティーの効率的制御に基づく低配位ホスフィン錯体の高性能触媒化	平成27年度 ～ 平成28年度	伊藤 繁和	東京工業大学・物質理工学院・准教授	1
A03 公募	15H00924 オキソボリル配位子のプロトン感応性を利用した新規多核反応場の構築	平成27年度 ～ 平成28年度	高尾 俊郎	東京工業大学・物質理工学院・准教授	1
A03 公募	15H00925 外部刺激によってキラリティーを誘起する金属触媒によるマルチブロック共重合体の合成	平成27年度 ～ 平成28年度	竹内 大介	東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授	1
A03 公募	15H00926 高周期14族元素配位子の感応性挙動を鍵と	平成27年度 ～ 平成28年度	鷹谷 絢	東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授	1

	する不活性分子変換反応の開発				
A03 公募	15H00927 アニオン性ヒドリド種を用いた錯体反応場の構築と対カチオン効果による反応制御	平成27年度 ～ 平成28年度	川口 博之	東京工業大学・大学院理工学研究科・教授	1
A03 公募	15H00928 リンカー骨格で構造規定された遷移金属一典型元素ハイブリッド型感応性化学種の創製	平成27年度 ～ 平成28年度	桑田 繁樹	東京工業大学・物質理工学院・准教授	1
A03 公募	15H00940 金属間多重結合錯体の δ 型d軌道による感応性発現メカニズムと触媒作用の理論研究	平成27年度 ～ 平成28年度	榭 茂好	京都大学・福井謙一記念研究センター・シニアリサーチフェロー	1
A03 公募	15H00957 遷移金属配位圏でのシリル転位を引き金とする脱カルコゲン触媒反応の開発	平成27年度 ～ 平成28年度	中沢 浩	大阪市立大学大学院理学研究科・教授	3
A03 公募	15H00958 基質感応性配位不飽和貴金属クラスター反応場の構築と機能開拓	平成27年度 ～ 平成28年度	松坂 裕之	大阪府立大学・大学院理学系研究科・教授	3
A03 公募	15H00967 ニッケル-炭素結合を鍵とするニッケル錯体の新規触媒機能探索	平成27年度 ～ 平成28年度	中島 裕美子	産総研・触媒化学融合研究センター・研究チーム長	1
A04 公募	25109501 活性部位の複合化による感応性化学種の制御を利用した酸化酵素の設計と創製	平成25年度 ～ 平成26年度	石森 浩一郎	北海道大学・大学院理学研究院・教授	2
A04 公募	25109504 ゆがんだヘムの分解機構と触媒反応への応用	平成25年度 ～ 平成26年度	松井 敏高	東北大学・多元物質科学研究所・准教授	1
A04 公募	25109505 メタン資化細菌に学ぶ低級炭化水素有効利用を目指した高度分子変換触媒の開発	平成25年度 ～ 平成26年度	藤澤 清史	茨城大学・理学部・教授	1
A04 公募	25109507 感応性酸化活性種としての高原子価ルテニウム錯体の合成と反応性	平成25年度 ～ 平成26年度	小島 隆彦	筑波大学 数理物質系・教授	3
A04 公募	25109522 [NiFe] ヒドロゲナーゼに学ぶ感応性モデル錯体の合成と水素分子代謝	平成25年度 ～ 平成26年度	大木 靖弘	名古屋大学大学院理学研究科・准教授	1

A04 公募	25109523 高難度な酸素添加反応を触媒する生体反応活性種の解明	平成25年度 ～ 平成26年度	増田 秀樹	名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授	1
A04 公募	25109530 銅輸送タンパク質キャディーを用いたチロシナーゼ反応機構の解明	平成25年度 ～ 平成26年度	的場 康幸	広島大学・大学院医歯薬保健学研究科・准教授	1
A04 公募	25109535 生体エネルギー変換反応の要となる感応性化学種の分光学的研究	平成25年度 ～ 平成26年度	太田 雄大	兵庫県立大学・大学院生命理学研究科・特任講師	2
A04 公募	25109540 酵素反応中に見られる感応性化学種の振動分光法による捕捉と精密構造解析	平成25年度 ～ 平成26年度	小倉 尚志	兵庫県立大学・大学院生命理学研究科・教授	3
A04 公募	15H00909 複合化活性部位を有する金属酸化酵素における感応性化学種の制御とその設計	平成27年度 ～ 平成28年度	石森 浩一郎	北海道大学・大学院理学研究院・教授	2
A04 公募	15H00912 歪みに感応するヘム分解機構とその精密制御	平成27年度 ～ 平成28年度	松井 敏高	東北大学・多元物質科学研究所・准教授	1
A04 公募	15H00913 多元素が関わる酵素反応機構の計算化学的解明	平成27年度 ～ 平成28年度	森 聖治	茨城大学・理学部・教授	1
A04 公募	15H00915 高原子価ルテニウム錯体の反応性の制御要因の解明	平成27年度 ～ 平成28年度	小島 隆彦	筑波大学 数理物質系・教授	3
A04 公募	15H00930 分子空孔を活用した感応性化学種のモデル化に基づく生体反応過程の化学的解明	平成27年度 ～ 平成28年度	後藤 敬	東京工業大学・理学院・教授	1
A04 公募	15H00936 非在来型一金属硫黄クラスターの構造モデル創製と性質	平成27年度 ～ 平成28年度	大木 靖弘	名古屋大学・大学院理学研究科・准教授	1
A04 公募	15H00941 遷移金属含有ゼオライトを用いた生体酵素模倣触媒の創製における計算化学的アプローチ	平成27年度 ～ 平成28年度	湯村 尚史	京都工芸繊維大学・材料化学系・准教授	1
A04 公募	15H00944(廃止) 反応鍵中間体コバルト1価種を経由するメチオニン合成酵素の機構解明	平成27年度	林 高史	大阪大学・大学院工学研究科・教授	2

A04 公募	15H00945 光活性化を利用した [NiFe] ヒドロゲナー ゼの触媒反応機構の分 光学的研究	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	廣田 俊	奈良先端科学技術大学院大学・物 質創成科学研究科・教授	1
A04 公募	15H00947 時間分割解析を用いた 二核銅酵素チロシナー ゼの反応機構の解明	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	的場 康幸	広島大学・大学院医歯薬保健学研 究科・准教授	1
A04 公募	15H00952 ビタミン B 1 2 酵素に 学ぶ感応性化学種の制 御と触媒機能	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	久枝 良雄	九州大学・大学院工学研究院・教 授	5
A04 公募	15H00960 酵素に結合した感応性 化学種の振動分光法に よる選択的検出と反応 機構	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	小倉 尚志	兵庫県立大学・大学院生命理学研 究科・教授	3
A04 公募	15H00963 金属酵素の感応性化学 種を鍵とする新型鉄錯 体酸化触媒の設計開発	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	人見 穰	同志社大学・大学院理工学研究 科・教授	1
A04 公募	15H00965 構造・電子状態の同時 計測に基づく生体系感 応性化学種の反応機構 解析	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	當舎 武彦	理化学研究所・放射光科学総合研 究センター・専任研究員	5
公募研究 計 96 件					

1. 研究領域の目的及び概要（2 ページ以内）

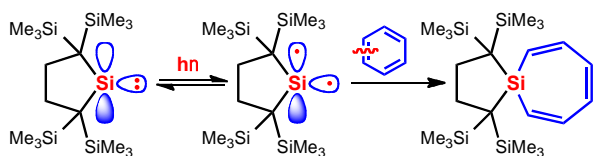
研究領域の研究目的及び全体構想について、応募時に記述した内容を簡潔に記述してください。どのような点が「我が国の学術水準の向上・強化につながる研究領域」であるか、研究の学術的背景（応募領域の着想に至った経緯、応募時までの研究成果を進展させる場合にはその内容等）を中心に記述してください。

本研究では、近年の「元素化学」の急速な発展により合成されるようになった精緻に構造制御された分子性化合物の多くが、外場からの物理的・化学的刺激に鋭敏に応答して物質機能の要である高エネルギー化学種に容易に変化する「感応性化学種」である点に着目し、その合理合成法と構造・反応・物性について異分野融合型の研究組織を用いて追求することにより、真に独創的な機能性物質群を創造するための新学術基盤を構築する。

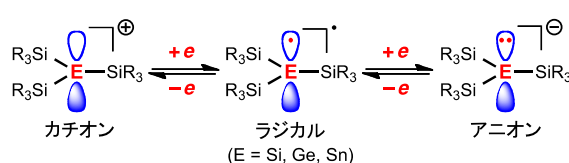
【研究領域の学術的背景】

独創的で機能に優れた物質の創造が、科学と科学技術に飛躍的な発展をもたらしてきた。物質の機能は、それらを構成する元素の種類と配列に強く依存する。そのため、様々な元素の特性の解明と、それらの構造体の構築を主要目的とする「元素化学」は、古くから物質創製化学の基盤学問領域の一つである。欧米では、これに該当する研究が伝統的に無機化学として実施されてきたが、実際の研究は元素個別的であり、細分化された狭い研究領域で行われているのが実情である。この状況は、元素化学に関連する国際会議が、ホウ素、ケイ素、リン、硫黄、セレン・テルルと元素別に開催されている事実にも表れている。一方、我が国においては、当該分野の研究が主に有機化学者によって開始され、推進されてきたことにより、諸外国とは明らかに様相の異なる形態で研究が発展してきた。その最も重要な効果は、構造修飾の比較的容易な有機置換基や有機配位子を用いて、化学的に不安定な化合物を速度論的に安定化する手法が大幅に発展したことにある。このようにして合成された元素化合物は、有機化学で修飾された無機化合物と見ることができる。我が国においても一つ特筆すべき点は、元素化学に関する重点・特定領域研究が企画され、実施に移されてきたことにより、周期表の枠組みを超え、幅広い視点で元素の特性と機能を解明しようとする研究観点が多くの研究者に定着しつつあることにある。周期表第3周期以降の高周期元素を中心原子とする高配位化合物や低配位化合物、多重結合化合物などがその主な研究対象である。

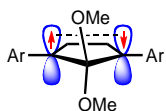
高周期元素は広がりが大きくエネルギー準位の高い原子価軌道をもつため、炭素や窒素などの第2周期元素に比べてはるかに HOMO/LUMO ギャップの小さな化合物を形成する。そのため、それらの化合物は外場からの物理的・化学的刺激に鋭敏に応答して物質機能の要である高エネルギー化学種に容易に変化する「感応性化学種」であり、機能の宝庫と期待される化合物群である。たとえば、(a) カルベン・ケイ素等価体であるシリレンは可視光照射によって極めて反応活性なビラジカルに変化し、ベンゼン環の開裂を引き起こす。(b) 高周期 14 族元素ラジカルはイオン化ポテンシャルが 6 eV 程度と小さく、高速で可逆的な酸化還元反応を起こすことから、ラジカル電池などへの応用が期待されている。このように、高周期元素化合物には斬新な機能をもつものが多いが、その高い感応性に起因して一般に極めて不安定であるため、高機能性物質として利用するためには効果的な安定化手法の開発が必須の要件であった。近年の元素化学分野における最大の進展は、立体保護基による速度論的安定化や、配位子による複数原子の空間配列制御など、機能発現に関わる構造要素を高度に保持したまま分子を安定化する精緻な分子デザイン法が大幅に発展したことにある。その成果は周辺分野にも影響を及ぼしはじめ、(c) π 単結合によって基底一重項状態に制御された炭素ビラジカルや、(d) 従来の 1/3 程度の活性化エネルギーで求核剤と反応する超高活性なパラジウム触媒など、革新的な機能性物質が開発されている。さらに、高周期元素は酵素活性中心を構成する主要元素であるが、(e) 超原子価イオン種が機能発現の根幹を担っていることが、低温トラップ法を用いた X 線構造解析により最近発見されている。



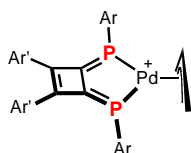
(a) 可視光励起により極めて反応活性なピラジカルに変化するカルベンのケイ素等価体「シリレン」



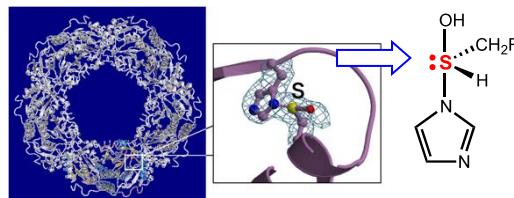
(b) 高速で可逆的な酸化還元反応を起こす高周期 14 族元素ラジカル



(c) 単結合により安定化された一重項炭素ピラジカル



(d) 低配位リン配位子を用いた高活性触媒



(e) 酵素中の過酸化水素還元過程を瞬間凍結して捉えた超原子価イオン種

本領域が研究対象とする「感応性化学種」の例

以上のように、「元素化学」から生み出される分子性化合物の機能は斬新であり、その精緻な構造制御法は分子機能の開拓をめざす他分野の研究者にとっても大変魅力的なものである。しかしながら、これらの高い潜在能力が物質創製化学全般に波及し、有効に活用されてきたとは言い難い。これは、従来の元素化学研究が、有機元素化学など基礎有機化学の一部の分野に限定的であったためである。そこで本研究では、機能性物質の創製研究において共通性の高い「感応性化学種」を研究コンセプトとして、近年の元素化学の研究成果に、物理有機化学、有機金属化学、錯体化学、触媒化学、生物化学、機能物質化学、物性化学、理論化学などの先導的研究者がもつ多様な研究観点と研究知見を融合し、真に独創的な機能性物質群を創造するための新学術領域を構築する。

【研究領域の全体構想と研究期間内に明らかにする点】

本領域では、「感応性化学種」という明確な研究コンセプトと、先導的研究者の有機的連携がもたらす多様な研究観点を車の両輪として、真に独創的な新反応・新物性・新機能を開拓し、科学と科学技術に革新をもたらす異分野融合型の基礎化学研究を推進する。そのため、1) 新反応、2) 新物性、3) 新触媒の創出をめざして新規な感応性化学種の合成と機能開発に取り組み、4) 生体酵素系における感応性化学種の発見と機能解明に取り組み、これらを統合して独創的な機能性物質群を創造する。

前半のステージでは、全構成員が共同して、機能に優れた感応性化学種の発見と合理合成法の開拓に取り組む。対象となる化合物は、高周期典型元素と遷移元素の低配位化合物と多重結合化合物、非古典的結合をもつ炭素化合物などであるが、機能性と安定性の両立をはかる精密分子デザイン法の開拓研究においては、化合物の形態によらず共通性の高い方法論が展開できるはずである。また、高度な生体酵素系に存在する感応性化学種を探究することにより、新規性の高い構造修飾法が発見される可能性が高い。これらを総合して、反応性・物性制御法の確立ならびに感応性化学種の発現理由の解明に取り組む。

後半のステージでは、このようにして開発された感応性化学種を機能性物質へと応用展開する。新反応と新触媒の開発においては、高周期元素の特性を活かしたラジカル反応制御法と不活性小分子や不活性結合の活性化法の開発に取り組む。新物性の探索研究においては、開殻系分子のレドックス制御、スピン配列制御、励起状態制御を重点課題とし、機能性材料への応用をはかる。酵素系においては、反応活性種と反応機構を解明し、人工酵素の構築に挑戦する。すなわち、領域研究知見の集約化をもとに感応性化学種の化学の一般化と先鋭化をはかり、個別研究では実施不可能な複合型物質創製研究を展開する。

2. 研究領域の設定目的の達成度（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、どの程度達成できたか、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の達成度合いについて、具体的に記載してください。必要に応じ、公募研究を含めた研究項目ごとの状況も記述してください。

本領域では、1)新反応、2)新物性、3)新触媒の創出をめざして新規な感応性化学種の合成と機能開発に取り組むとともに、4)生体酵素系における感応性化学種の発見と機能解明を実施し、これらを統合して独創的な機能性物質群を創造することを目的としている。

以下にその詳細を示すように、異分野融合型の本領域研究を実施したことにより、新反応、新物性、新触媒に繋がる感応性化学種の合成法の開拓と新規感応性化学種の発見がなされ、高活性触媒の開発、新規2次電池の開発などの応用展開に成功した。生体酵素系においては、生命現象の鍵となる感応性化学種の構造と役割が見いだされている。これらの感応性化学種に関する新たな発見は、本領域研究の設定目標「独創的な機能性物質群の創製」を達成していることを客観的に示している。

【A01 項目：新反応開拓のための感応性化学種】

(A01-01)「感応性高配位典型元素化合物の創製と反応」

(代表：山本陽介（広島大院理）、分担：中野雅由（阪大院基礎工）)

設定目的：多くの反応の中間体と考えられている高配位典型元素化合物を単離し、性質と機能を解明する。

達成度：新規に合成した三座配位子を用いて超原子価硫黄・セレンラジカルの単離に初めて成功した。この硫黄ラジカルを正極に、関口（A02）が開発したケイ素ラジカルを負極に用いたオールラジカル電池の試作にも成功し、研究の目的達成度は極め高い。

(A01-02)「感応性低配位典型元素化合物の創製と反応」(代表：松尾 司（近畿大理工）)

設定目的：高周期14族元素などの低配位典型元素化合物を創製し、高度に分極した不飽和結合に由来する反応性の探究を通して、典型元素化合物に関する物質科学研究の新領域の開拓を目指す。

達成度：領域内共同研究により、かさ高い縮環型立体保護基（Rind基）を用いて、種々の感応性低配位典型元素化合物の合成に成功した。高周期14族元素だけでなく、13族や15族元素の低配位化合物を創製して反応性を探究し、遷移金属錯体や金属触媒の配位子としての応用ができることを見出し、研究の目的達成度は極め高い。

(A01-03)「二官能性典型元素開殻化学種の創製と反応」(代表：岩本武明（東北大院理）)

設定目的：本研究では同一原子上に不対電子と孤立電子対、電子対あるいは空軌道をあわせ持つ典型元素開殻化学種を創出し、その構造と電子状態、反応性を明らかにする。

達成度：ホスフィニルラジカル配位を持つ遷移金属錯体を合成し、このラジカルの配位子としての性質（Pd(0)に対する弱い σ 供与性、強い π 受容性、およびFeラジカル安定化効果）を明らかにした（砂田（A03）、金川（A02）、吉澤（A04）、塩田（A04）との共同研究）。また、ジラジカル性を示す励起状態のケイ素二価化学種を用いて特異な有機 π 電子系化合物変換反応を明らかにし（古川（A02）との共同研究）、研究の目的達成度は極め高い。

(A01-04)「高周期元素ラジカルの高次制御法の開拓と応用」(代表：山子 茂（京大化研）)

設定目的：高周期典型元素化合物のホモリシスにより生成する炭素ラジカルの反応性制御を、その対ラジカルである典型元素ラジカルにより制御し、新規反応・新物質合成法の開発を行う。

達成度：A02 班安倍との共同研究により、有機テルル置換基を重合成長末端に持つ、分子量の制御されたポリマーから光照射により生成する重合末端ラジカルの反応性を精査することで、ラジカル重合の停止反応の定量的解明を行い、教科書の記載事項の誤りを明らかにすると共に、停止機構の制御に初めて成功し、研究の目的達成度は極め高い。

【A02 項目：新物性創出のための感応性化学種】

(A02-01)「高周期典型元素を基軸とする感応性開殻分子の創製と機能」

(代表：関口 章（筑波大院数理）)

設定目的：高周期典型元素をスピン中心に持つ開殻分子を合成し、その分子構造と電子物性を解明す

る。特に、高周期元素ラジカル種の優れた酸化還元機能を用いた機能性蓄電デバイス化を志向した検討を行う。

達成度：A01 山本との共同研究により、負極活物質として高周期 14 族元素ラジカル、正極活物質として 16 族元素アニオンを用いた高い起電力を有する両極有機二次電池を開発した。比較的低い還元電位をもつケイ素ラジカルと超原子価硫黄アニオン（スルフラニド）を組み合わせることで 2.0 V の起電力を得、研究の目的達成度は極めて高い。

(A02-02) 「電子欠損型感応性 π 電子系の構築と機能」 (代表：山口茂弘 (名大院理))

設定目的：カルボカチオンと等電子構造である 3 配位ホウ素を π 骨格に組み込むことにより、特異な反応性、光物性、電子特性を示す電子欠損型 π 電子系の創出を目指す。

達成度：ホウ素ドーパナノグラフェンの一連のモデル化合物の合成と物性評価に取り組んだ。A02 公募班員吉尾との共同研究により、ホウ素のルイス酸性に起因した化学吸着能の活用による溶液薄膜形成の可能性や、カラム状集積構造の形成による両極性電荷輸送特性の付与が可能なことを示し、研究の目的達成度は極めて高い。

(A02-03) 「光感応性 π 単結合化合物の創製と機能」

(代表：安倍 学 (広島大院理)、分担：古川 貢 (新潟大研究推進))

設定目的：本研究の目標は、 π 単結合性を有する一重項ジラジカルの長寿命化とその光機能性を探査することにある。

達成度：A01 班中野との共同研究により、封筒形の π 単結合性を持つ一重項ジラジカル ($\lambda_{\max} \sim 450$ nm) と平面形の π 単結合性を持つジラジカル ($\lambda_{\max} \sim 570$ nm) が存在することを明らかとし、その光物性と生成物の立体選択性発現機構を解明することができたため、研究の目的達成度は極めて高い。

(A02-04) 「高い発光特性をもつレドックス感応性開殻化学種の創製と機能」

(代表：池田 浩 (阪府大院工))

設定目的：電子移動と逆電子移動を用いた感応性化学種の高効率物質 (極性) 変換、電子励起状態の有機ジラジカルの発光特性解析と応用

達成度：A01 班小林との共同研究により、トリチア[5]ヘリセンの磁気円二色性 (MCD) スペクトルによる分光学的解析を行い、理論化学計算の予測のもとにチオフエン縮環有機半導体を合成し、さらに有機電界効果トランジスタを作製して半導体特性を評価することができ、研究の目的達成度は極めて高い。

【A03 項目：新触媒開発のための感応性化学種】

(A03-01) 「低配位高周期元素の配位子特性に基づく感応性金属錯体の創製と触媒機能」

代表：小澤文幸 (京大化研)

設定目的：柔軟な π 電子系をもつ低配位リン配位子を用いて基質感応性に優れた遷移金属錯体を創製し、それらの構造と反応性に関する研究をもとに、革新的な新反応・新触媒を開発する。

達成度：A01 班松尾との共同研究により、剛直な縮環型立体保護基 (Eind) を用いて、前例のない、平面四角形構造をもつ白金 (0) 錯体の合成単離に成功した。合成した錯体が、ホスファアルケン配位子がもつ活性なフロンティア軌道の存在に起因して、近赤外領域に強い吸収を示すことを明らかにすることができ、研究の目的達成度は極めて高い。

(A03-02) 「感応性高周期元素—遷移金属多重結合を有する金属錯体の創製と触媒機能」

代表：橋本久子 (東北大院理)

設定目的：本研究では、高周期 14 族元素の柔軟な電子特性に着目し、高周期 14 族元素—遷移金属間に多様な多重結合を持つ高感応性化学種を創出し、それらを利用した新反応・新触媒反応の開発を目的とした。

達成度：A03 班榊との共同研究により、ケイ素およびゲルマニウムの多重結合錯体の反応性の研究から幾つかの新規反応を見出し、これにより、初めてのシラアルデヒド錯体や多様な [2+2] 環化付加生成物、ケトンとのカップリング生成物の単離に成功し、研究の目的達成度は極めて高い。

(A03-03)「低配位ホウ素アニオンの配位子特性に基づく感応性金属錯体の創製と触媒機能」

代表：山下 誠（名古屋大院工）

設定目的：本研究では、非常に強く電子を供与する低配位型のアニオン性ホウ素配位子を持つ「感応性金属錯体」の性質の解明を基軸として新奇な触媒反応の開発を目指した。

達成度：ポリルアニオンを2つ有するLiのアート型錯体が添加剤を加えること無くベンゼンを脱プロトン化することを明らかとし、また、ホウ素置換ジホスフェンラジカルアニオンがホウ素置換基の効果で不対電子を非局在化することを明らかにし、研究の目的達成度は極め高い。

(A03-04)「高周期典型元素の配位多様性を基軸とする新触媒創製」

代表：時任宣博（京大化研）

設定目的：高周期典型元素の配位状態制御に基づいて、適度な安定性と反応性を併せ持つ感応性化学種の開発と触媒反応への利用を重点課題とした。

達成度：かさ高い置換基を有するジアルマバレンの熱分解により、ベンゼンの脱離を伴ったジアルメン(AI=AI)の高効率生成に成功した。ジアルメンはAI=AI二重結合としての反応に加え、条件によってはアルミレン（アルミニウム一価化学種）として反応するなど、多様な反応性を示す感応性化学種であることを見出し、研究の目的達成度は極め高い。

【A04 項目：生体反応解明のための感応性化学種】（代表：吉澤一成（九大先導研））

設定目的：酵素触媒反応の原動力となる金属活性種の構造と反応性について探索するため、実験研究者との共同研究体制の下に量子化学計算および分子力学計算による理論研究を展開する。

達成度：共同研究として量子化学計算を用いて、金属錯体や触媒の反応機構や不安定性中間体の電子状態を解析した。さらに、理論研究を核としたハブ型共同研究を実施し、理論化学のサポートによる研究推進を行い、研究の目的達成度は極め高い。

(A04-02)「感応性金属酵素中心モデルの構築と機能発現」（代表：杉本秀樹（阪大院工））

設定目的：金属酵素が触媒する触媒サイクル中の感応性化学種をモデル化し諸性質を解明すると共に、人工金属酵素へと展開する。

達成度：A04 吉澤との共同研究により、アルケンのジオール化を触媒する鉄酵素 *rieske dioxygenase* のモデル錯体を合成し、反応をアルケンのアミノアルコール化に展開した。活性酸化剤を単離し諸性質を調べ、構造を明らかにすることができたことから、研究の目的達成度は極め高い。

(A04-03)「感応性金属錯体を用いる人工光合成膜の創製」

代表：中井英隆（近畿大）

設定目的：本研究の目的は、「光・二酸化炭素などの外部刺激に応答する金属錯体」を開発し、光駆動型の人工酵素システムを構築することである。

達成度：低原子価種を経由して小分子を活性化する新規金属錯体の開発を通して、酸素分子の水への還元反応を触媒できる新規なニッケル-鉄錯体の合成に成功した。鍵となる活性酸素中間体が、side-on Fe^{IV}ペルオキシド種であることをX線回折および各種分光分析により明らかにすることができたことから、研究の目的達成度は極め高い。

(A04-04)「生体酵素系に生成する感応性化学種の同定と機能解明」

代表：井上 豪（阪大院工）、分担：中村 努（産総研）、松村浩由（阪大院工）

設定目的：ペルオキシレドキシシ(ApPrx)の酸化反応中間体として超原子価硫黄化合物を発見した。本プロジェクトにおいて、その中間体の生成メカニズムとタンパク質全体構造との関係を明らかにすることを目的とした。

達成度：ペルオキシレドキシシ(ApPrx)の反応中心のチオール基(Cys-SH)が結晶内反応によってスルフェン酸型(Cys-SOH)となる過程を観測した。この過程が、温度変化にともなって可逆的であることを明らかにしたため、研究の目的達成度は極め高い。

3. 研究領域の研究推進時の問題点と当時の対応状況（1 ページ以内）

研究推進時に問題が生じた場合には、その問題点とそれを解決するために講じた対応策等について具体的に記述してください。また、組織変更を行った場合は、変更による効果についても記述してください。

【研究推進時に生じた問題①】

平成 24 年の本研究領域発足時の A04 班計画研究代表者（A04 班：生体反応解明のための感応性化学種）である小江誠司教授（九大院工）が、平成 26 年度から特別推進研究の研究代表者に採択されたため、本新学術領域での計画研究を実施する事が不可能になった。

（対応状況）小江教授が担当していた研究は、「pH・光・水素・酸素等の外部刺激に応答する高エネルギー金属錯体」と「自然から採取・精製した細胞膜」の融合によって得られる外部刺激応答型の人工光合成膜の構築であった。具体的には、感応性「高エネルギー金属錯体（ヒドリド種、低原子価種、酸素活性種等）」と、微生物由来の「単離細胞膜」を用いて、外部刺激を利用した水からの電子抽出システムの構築を目指していた。人工光合成膜の機能発現とそのメカニズムの解明に関する研究は、本新学術領域研究の推進に必要不可欠の研究であり、迅速に対応し、領域研究を推進する必要性があった。そこで、小江研究代表者のその当時の研究分担者であった中井英隆准教授（当時九大院工、現在は近畿大学）に代表を交代して、高反応性金属錯体の創製に関する計画研究を継続して実施することにした。

中井英隆准教授は、本研究領域の研究代表者として、平成 26 年度以降、活発に研究を推進し、以下の代表的な研究成果を上げ、この二年間で 11 報の原著論文を一流科学誌に掲載し、本新学術領域研究が目指していた人工酵素の構築に大きく貢献した。

1. 水素に応答する高エネルギー金属錯体として、新規なニッケル-鉄錯体の開発に成功した。この錯体は、自然界に存在する水素活性化酵素「ニッケル-鉄ヒドロゲナーゼ」をモデル（模範）としたもので、常温常圧で水素から電子を取り出すことができることを見出した。
2. *m*-CPBA に応答する高エネルギー金属錯体として、一原子酸素添加反応を触媒できる新規なマンガン錯体の開発に成功した。鍵となる酸素活性種（Mn^{IV} アシルペルオキシ錯体）を、エレクトロスプレーイオン化質量分析法と共鳴ラマン分光法により直接観測した。

このように、本領域研究期間内に生じた問題を迅速に対応し、計画研究代表者の交代後も、問題なく、領域研究を推進することができた。

【研究推進時に生じた問題②】

中間評価時に各研究項目内の共同研究数と共著論文数を調査したところ、A03 項目「新触媒開発のための感応性化学種」の項目内共同研究数がやや少ないことが判明した。

（対応状況）新触媒開発に関するテーマ集約型特別シンポジウム(平成 26 年 10 月 13 日タワーホール船堀)を開催し、共同研究の推進を図った。その結果、共同研究数が増え、共著論文が 0 件から 17 件に増加し、顕著に共同研究が活性化した。

4. 審査結果の所見及び中間評価で指摘を受けた事項への対応状況（2 ページ以内）

審査結果の所見及び中間評価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。

<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>

【指摘事項】

平成 24 年度の領域発足時の審査結果の所見は以下のとおりである。指摘された事項としては、「この分野の合成・反応を主にする研究は既に相当進んでおり、既存の研究を越えた革新性をどのように見出すか、また、そのための具体的な領域連携のあり方を明確にすることが求められる」、であった。

領域代表者：山本 陽介（広島大学・理学（系）研究科（研究院）・教授）

（審査結果の所見）

本研究領域は、わが国が世界をリードしてきた化学分野に端を発して、構造生物学を含む異分野を取り込み、新しい概念を用いて化学種の学理を確立しようとする提案である。これまでに系統的に研究されていなかった第 3 周期元素を中心に、合成反応、機能分子、触媒等への応用、また生体反応のモデリング等への展開を計画しており、学術的に高い意義を持つものである。広範な化学分野の研究者を取り込むことで、化学一般への波及効果も大きいと期待される提案である。

一方で、この分野の合成・反応を主とする研究は既に相当進んでおり、既存の研究を越えた革新性をどこに見出すか、またそのための具体的な領域内連携のあり方を明確にすることが求められる。

【対応状況（領域研究推進のための戦略）】

審査結果の所見で指摘されているように、外部刺激に鋭敏に感応する低配位や高配位化合物の合成、構造、反応に関する個別の基礎研究は、本領域研究が発足する時点である程度進んでいた。本研究領域では、それらの個別研究で見出されてきた化学種を「感応性化学種」という明確な領域研究の共通コンセプトとし、先導的研究者の有機的連携により、真に独創的な新反応・新物性・新機能を開拓し、科学と科学技術に革新をもたらす異分野融合型の基礎化学研究を推進する戦略で領域研究を実施することにした。そのため、1)新反応、2)新物性、3)新触媒の創出をめざして新規な感応性化学種の合成と機能開発に取り組むとともに、4)生体酵素系における感応性化学種の発見と機能解明を実施し、これらの研究成果を領域全体に浸透・統合して独創的な機能性物質群を創造する戦略である。

新たな革新的な研究を生む異分野融合研究を展開するため、本研究領域発足後の平成 24 年 9 月に、第 1 回領域全体シンポジウムを開催し、計画研究代表者によって、これまで見出されてきた感応性化学種に関する紹介を実施し、その後の共同研究打ち合わせ会にて、多くの異分野融合共同研究が生まれる仕組みを導入し、以下に示す明確な領域研究計画をたてた。

領域研究での革新性を生む研究を実施する仕組みとして、領域研究の前半の 2 年では、全構成員が共同して、機能に優れた感応性化学種の発見と合理合成法の開拓に取り組むことにした。対象となる化合物は、高周期典型元素と遷移元素の低配位化合物と多重結合化合物、非古典的結合をもつ炭素化合物などであるが、機能性と安定性の両立をはかる精密分子デザイン法の開拓研究においては、化合物の形態によらず共通性の高い方法論が開発できると考えた。また、高度な生体酵素系に存在する感応性化学種を探究することにより、新規性の高い構造修飾法が発見される可能性を探索することにした。これらを総合して、反応性・物性制御法の確立ならびに感応性化学種の発現理由の解明に取り組む計画を立てた。

領域研究の後半の 3 年は、前半の研究で開発された感応性化学種を機能性物質へと応用展開する期

間に設定した。新反応と新触媒の開発においては、高周期元素の特性を活かしたラジカル反応制御法と不活性小分子や不活性結合の活性化法の開発に取り組むこととし、新物性の探索研究においては、開殻系分子のレドックス制御、スピン配列制御、励起状態制御を重点課題とし、機能性材料への応用をはかる共同研究を計画した。酵素系においては、反応活性種と反応機構を解明し、人工酵素の構築に挑戦することにした。すなわち、領域研究知見の集約化をもとに感応性化学種の化学の一般化と先鋭化をはかり、個別研究では実施不可能な複合型物質創製研究を展開する戦略を明確にした。

<中間評価で指摘を受けた事項への対応状況>

【指摘事項】 中間評価では、以下の総合所見に記載されているように、総合評価 A：領域の設定目的に照らして、期待通りの進展が認められる、との評価があった。指摘されたこととしては、「公募研究による他分野の研究者の参画や本研究の成果が社会に還元される発展を期待する」、ということであった。

領域番号：2408

研究領域名：感応性化学種が拓く新物質科学

領域代表者：山本 陽介（広島大学・大学院理学研究科・教授）

A（研究領域の設定目的に照らして、期待どおりの進展が認められる）

総合所見

本研究領域は、「感応性化学種」を研究コンセプトとして、これまで系統的に研究されていなかった第三周期元素を中心に、合成反応、機能分子、触媒等への応用、また生体反応のモデリング等への展開を目指す学術的に高い意義を持つ研究領域である。総括班のマネジメントも良く、領域内で多くの共同研究が活発に行われており、期待した成果が順調に得られつつある。若手研究者の海外派遣など、若手育成も順調であり、本領域は当初の目的に照らして、期待どおりに進展していると判断できる。今後は公募研究による他分野研究者の参画や、本領域の成果が社会に還元される発展を期待する。

【対応状況（領域研究推進のための戦略）】

中間評価で指摘を受けた事項を踏まえ、平成 27 年～28 年度の公募研究募集時に、材料物性の予測と解析にたけた理論科学者（小林正人、榊茂好、森聖治、湯村尚史）を新規に本領域の公募研究者として取り入れ、開殻系分子種の新たな機能開拓、触媒反応に及ぼす磁場効果、触媒作用の機構解明、ならびに、多元素が関わる酵素反応機構の解明に関する領域研究を、実験研究者との共同研究により更に推進する体制を整えた。

また、本領域の研究成果がより社会に還元されるように、材料の合成反応の開発を専門とする安藤香織（岐阜大）、光電子移動システムの専門家、古川俊輔（埼玉大）、発光材料の専門家、井上雅彦（富山大）、電池開発の専門家、御崎洋二、磁性材料の専門家、岡田恵次（大阪市大）を新たに公募研究者として取り入れ、本領域研究の成果をより社会に還元する体制を整えた。更には、学术界よりより産業界に近い産総研の女性研究者・中島由美子（産総研・触媒化学融合研究センター）を公募班員に採用し、本研究領域で見出された触媒系を産業界に広めるルート開拓も実施した。

5. 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。

[A01 項目：新反応開拓のための感応性化学種]

（計画研究）

山本（分担研究者：中野）は、A02 班の関口、古川との共同研究によって、陽極に本研究領域で開発された超原子価 16 族(S, Se)ラジカル単離と有機ラジカル電池への応用研究を実施した。その結果、負極活物質として高周期 14 族元素 Si ラジカル、正極活物質として 16 族元素 S アニオンを用いた高い起電力を有する両極有機二次電池の開発に成功した(図 1、*JACS*, 2016, 138, 479-482)。比較的低い還元電位をもつケイ素ラジカルと超原子価硫黄アニオン（スルフラニド）を組み合わせることで 2.0 V の起電力を得た。

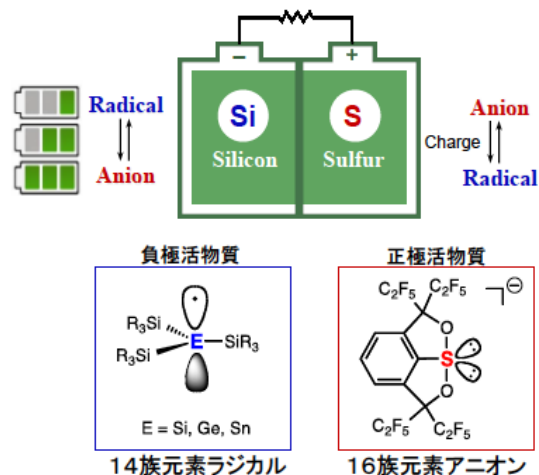


図 1：山本と関口らの共同研究によって開発された感応性化学種を正極と負極活物質に用いた高起電力をもつ両極ラジカル電池

山子らは、A02 班の安倍らとの共同研究によって、ラジカル重合の停止機構を明らかにする新しい方法を開発した(図 2、*ACS ML*, 2016, 5, 248; *CEJ*, 2017, 23, 1299)。構造の明確な有機テルル「リビング」重合体から光照射により重合末端ラジカルを生成し、その反応

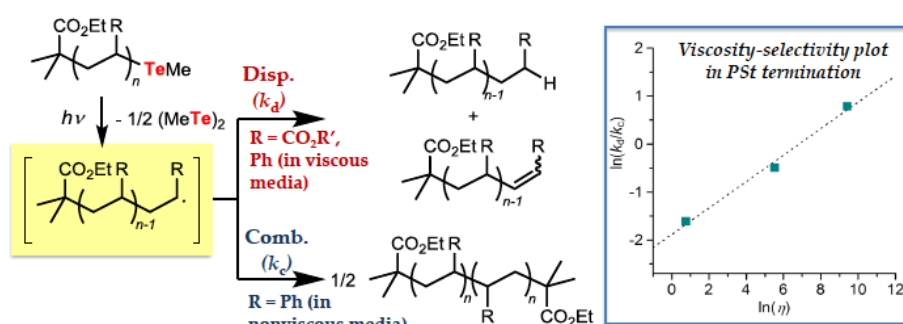


図 2：山子と安倍らの共同研究によって明らかになったラジカル重合反応の停止機構

生成物の構造解析を行う単純な方法である。その結果、アクリレートの重合停止では、教科書では結合反応（Comb）と記載されているのに対し、選択的に不均化反応（Disp）が進行することを明らかにした。

（公募研究）

産総研の鎌田らは、山本、中野との共同研究によって、Chichibabin 型一重項ジラジカル性を持つ化合物の強い二光子吸収能を発見し(*JACS*, 2013, 135, 232)、酸化還元反応に敏感に応答する光学材料の開発に成功した。

[A02 項目：新物性創出のための感応性化学種]

（計画研究）

山口らは、A02 班の吉尾（公募研究代表者）との共同研究によって、光感応性ホウ素ドープナノグラフェンの一連のモデル化合物の合成と物性評価に取り組んだ(図 3、*ACIE*, 2015)。その結果、ホウ

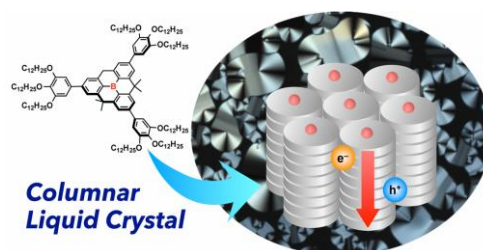


図 3：山口と吉尾との共同研究で開発された電荷輸送性液晶

素のルイス酸性に起因した化学吸着能の活用による溶液薄膜形成の可能性や、カラム状集積構造の形成による両極性電荷輸送特性の付与が可能であることを示した。

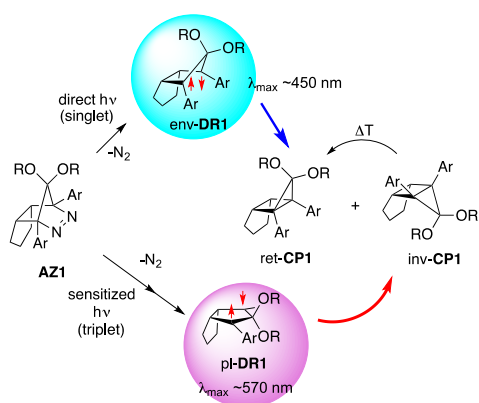


図4：安倍と中野との共同研究によって明らかになったπ単結合性化合物の反応挙動

(公募研究)

金川らは、吉澤(A04 計画班員)らとの共同研究によって、光や熱によって分子内電

子移動を示すコバルト複核錯体[CoCo]を基盤に、新規異核複核錯体[CrCo]錯体を合成した。この[CrCo]錯体の結晶において、分子レベルでの電子移動方向が結晶全体で同一方向であることを見出し、新たな外場感性分極スイッチング分子開発に成功した(図5、JACS, 2016, 138, 14170)。

安倍らは、中野(A01、計画研究分担研究者)らとの共同研究によって、アゾ化合物の光脱窒素反応で生じるπ単結合性を持つジラジカルには、封筒形ジラジカル(λ_{max} ~450 nm)と平面形ジラジカル(λ_{max} ~570 nm)が存在することが明らかになり、生成物の立体選択性を制御する事が分かった(JPC-B, 2016, 120, 7217; CEJ, 2016, 22, 2299)。

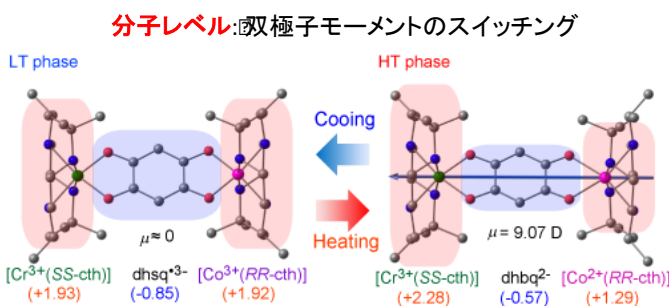


図5：金川と吉澤の共同研究によって開発された温度感性分極スイッチング分子

【A03 項目：新触媒開発のための感性化学種】

(計画研究)

小澤らは、松尾(A01、計画研究)と吉澤(A04、計画研究)との共同研究により、剛直な縮環構造をもつ立体保護基 Eind を用いて、形式 d¹⁰ 錯体としては前例のない、平面四角形構造を有する Pt(0) 錯体が合成単離した(図6、ACIE, 2016, 55, 15347)。DFT 計算の結果、白金中心に相対論効果に基づく顕著な s-d 混成が起こり、これにより平面性の高い錯体が形成されることが分かった。合成された錯体は、極めてエネルギー準位の低い π* 軌道を有するホスファアルケン配位子の存在に起因して、近赤外領域に強い吸収を示した。

時任らは、松尾(A01、計画研究)との共同研究によって、かさ高い置換基を有するジアルマバレンの熱分解により、ベンゼンの脱離を伴ったジアルメン(アルミニウム間二重結合化合物)の高効率生成に成功した(図7、ACIE, 2016, 55, 12877)。ジアルメンは Al=Al としての反応に加え、条件によってはアルミレン(アルミニウム一価化学種)として反応するなど、多様な

Square Planar Pt(0) Complexes

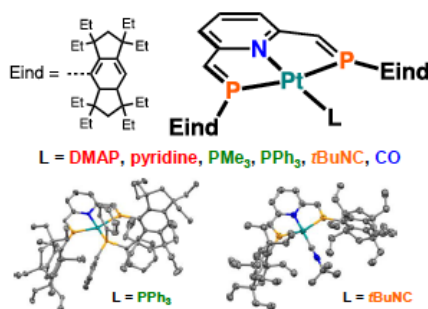


図6：小澤、松尾、吉澤との共同研究により開発された近赤外吸収性材料

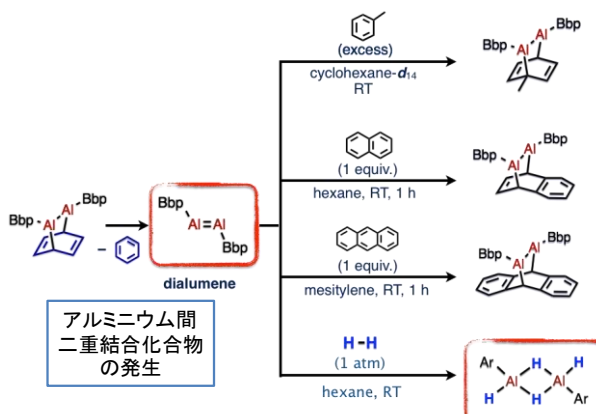


図7：時任と松尾の共同研究による感性アルミニウム二重結合化合物の発生と反応

反応性（芳香環、イソシアニド、水素分子などの小分子活性化など）を示す感応性化学種である。

（公募研究）

3配位P(I)化合物のP原子はアゾベンゼンのアンモニアボランによる水素化反応の触媒となることが知られていたが、**榊らは、理論計算によりその反応機構を解明し、P-O協奏触媒作用で反応が進行することを示した。**さらに、新規3配位P(I)触媒の新しい触媒反応への適用の理論的予測を試み、二酸化炭素の水素化やケトンの水素化への応用が可能であることを予測し、**山本（A01計画研究）との共同研究に発展した（図8、JACS, 2016, 138, 13481）。**

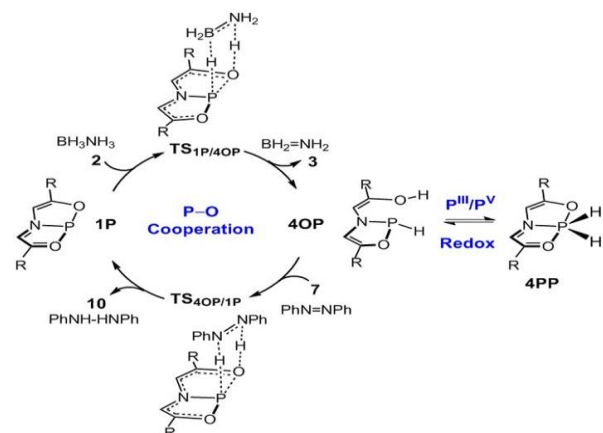


図8：榊らにより明らかにされたアゾベンゼンのアンモニアボランによる水素化反応機構

【A04項目：生体反応解明のための感応性化学種】

（計画研究）

吉澤らは、小島・小倉公募研究者との共同研究により、酸性水溶液中で、N-ヘテロ環状カルベンを配位子とするRu(II)-アクア錯体をプロトン共役電子移動酸化することにより、前例のないRu(III)-オキシル錯体の生成を確認した。その分光学的キャラクタリゼーションを行うとともに、その強いラジカル性を反映した特異な反応性を明らかにした（図9、ACIE, 2016, 55, 14041）。

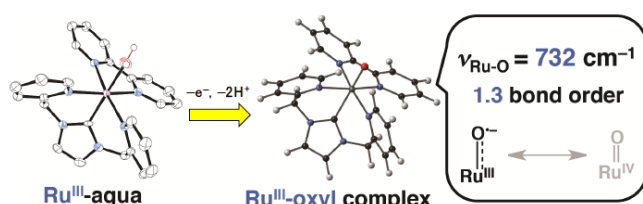


図9：吉澤、小島、小倉の共同研究によって確認された強いラジカル性を持つRu(III)-オキシル錯体

中井らは、大田(A04、公募研究)との共同研究によって、低原子価種を経由して小分子を活性化する新規金属錯体の開発を通して、酸素分子の水への還元反応を触媒できる新規なニッケル-鉄錯体の合成に成功した。鍵となる活性酸素中間体が、side-on Fe^{IV}ペルオキシド種であることをX線回折および各種分光分析により明らかにした（図10:ACIE, 2016, 55, 724）。

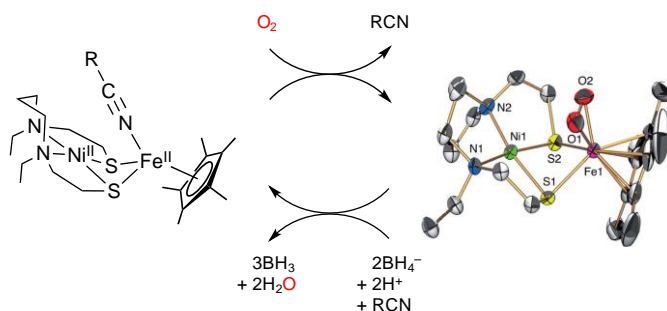


図10：中井と大田との共同研究によって明らかになった酸素分子の水への還元反応を触媒する新規なニッケル-鉄錯体

（公募研究）**當舎らは、小倉公募研究者との共同研究により、結晶試料に適用可能な可視吸収分光計測装置を開発し、X線回折と可視吸収の同時計測が可能な系を構築した。**本装置を用いて、時間分解X線結晶構造解析の条件を決定し、X線自由電子レーザーを利用した酵素反応を直接観測するための手法開発を行った（図11）。

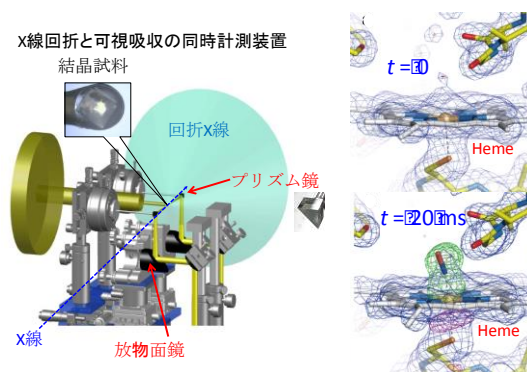


図11：當舎と小倉の共同研究により開発された、酵素反応を観る時間分解X線構造解析装置

6. 研究成果の取りまとめ及び公表の状況（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。

主な論文（共同研究論文数（融合研究論文数）◎のみ抜粋、その他の論文はその他として論文数のみ記載）

共同研究論文数（融合研究論文数）：148報、その他の査読付き論文数：1,578報

＜A01 計画研究＞

- ◎▲*T. Otani, M. Miyoshi, *T. Shibata, *T. Matsuo, D. Hashizume, K. Tamao, "Thermally Stable Monosubstituted Thiophene 1-Oxide and 1-Imides Stabilized by a Bulky Rind Group at Their 3-Position: Synthesis, Structure and Inversion Barriers on the Sulfur Atom" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* in press, DOI: 10.1246/bcsj.20170042.
- ◎▲S.-i. Fuku-en, J. Yamamoto, K. Furukawa, D. Hashizume, N. Kawata, *Y. Yamamoto, "Oxidation of Allenes Bearing 1,8-Diphenoxy or Di▲ aryloxyacridene Moieties," *J. Phys. Org. Chem.*, **30**, e3665 (2017).
- ◎▲S.-s. Asami, S. Ishida, *T. Iwamoto, K. Suzuki, *M. Yamashita, "Isolation and Characterization of Radical Anions Derived from a Boryl-Substituted Diphosphene," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 1658-1662 (2017).
- ◎▲Y. Nakamura, T. Ogihara, S. Hatano, M. Abe, *S. Yamago, "Control of the termination mechanism in radical polymerization by viscosity: Selective disproportionation in viscous media", *Chem. Eur. J.*, **23**, 1299-1305 (2017).
- ◎▲Y. Imada, T. Kukita, H. Nakano, *Y. Yamamoto, "Easy Access to Martin's Hypervalent Sulfur Anions toward an Electrode Material for Organic Rechargeable Batteries", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **89**, 546-568. (2016).
- ◎▲Y. Imada, H. Nakano, K. Furukawa, R. Kishi, M. Nakano, H. Maruyama, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, M. Ogawa, T. Ohta, *Y. Yamamoto, "Isolation of Hypervalent Group-16 Radicals and Their Application in Organic-Radical Batteries", *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 479-482. (2016).
- ◎▲*Y. Sunada, S. Ishida, F. Hirakawa, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Kanegawa, O. Sato, H. Nagashima, *T. Iwamoto, "Persistent four-coordinate iron-centered radical stabilized by π -donation", *Chem. Sci.* **7**, 191-198 (2016).
- ◎▲E. Kayahara, K. Fukuyama, *T. Nishinaga, *S. Yamago, "Size Dependence of [N]Cycloparaphenylenes (N = 5-12) in Electrochemical Oxidation", *Chem. Asian J.* **11**, 1793-1797 (2016).
- ◎▲S. Kanazawa, T. Ohira, S. Goda, N. Hayakawa, T. Tanikawa, D. Hashizume, Y. Ishida, H. Kawaguchi, *T. Matsuo, "Synthesis and Structural Characterization of Lithium and Titanium Complexes Bearing a Bulky Aryloxy Ligand Based on a Rigid Fused-Ring *s*-Hydrindacene Skeleton", *Inorg. Chem.* **55**, 6643-6652 (2016).
- ◎▲M. Kobayashi, N. Hayakawa, *T. Matsuo, B. Li, T. Fukunaga, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, *K. Tamao, "(Z)-1,2-Di(1-pyrenyl)disilene: Synthesis, Structure, and Intramolecular Charge-Transfer Emission", *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 758-761 (2016).
- ◎▲N. Hayakawa, T. Morimoto, A. Takagi, T. Tanikawa, D. Hashizume, *T. Matsuo, "Synthesis and Structures of Sterically-Congested Diarylsilanes Bearing Two Bulky Rind Groups", *Chem. Lett.* **45**, 409-411 (2016).
- ◎▲S. Goda, M. Nikai, M. Ito, D. Hashizume, K. Tamao, *A. Okazawa, N. Kojima, H. Fueno, K. Tanaka, *Y. Kobayashi, *T. Matsuo, "Synthesis and Magnetic Properties of Linear Two-Coordinate Monomeric Diaryliron(II) Complexes Bearing Fused-Ring Bulky "Rind" Groups", *Chem. Lett.* **45**, 636-638 (2016).
- ◎▲T. Murosaki, S. Kaneda, R. Maruhashi, K. Sadamori, Y. Shoji, K. Tamao, D. Hashizume, N. Hayakawa, *T. Matsuo, "Synthesis and Structural Characteristics of Discrete Organoboron and Organoaluminum Hydrides Incorporating Bulky Eind Groups", *Organometallics* **35**, 3397-3405 (2016).
- ◎▲S.-i. Fuku-en, K. Furukawa, T. Sasamori, N. Tokitoh, M. Abe, *Y. Yamamoto, "Oxidation of an Allene Compound Bearing 1,8-Dichloroacridene Moieties and Photolysis of the Halogenated Allene Compound for the Generation of Triplet Carbenes", *J. Phys. Org. Chem.*, **28**, 79-87(2015).
- ◎▲K. Fukuda, T. Nozawa, H. Yotsuyanagi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi *M. Nakano, "Theoretical Study on the Enhancement of the Second Hyperpolarizabilities of Si-, Ge-Disubstituted Quinodimethanes: Synergy Effects of Open-Shell Nature and Intramolecular Charge Transfer", *J. Phys. Chem. C*, **119**, 1188-1193 (2015).
- ◎▲H. Matsui, K. Fukuda, S. Takamuku, A. Sekiguchi, *M. Nakano, "Theoretical Study on the Relationship between Diradical Character and Second Hyperpolarizabilities of Four-Membered-Ring Diradicals Involving Heavy Main-Group Elements", *Chem. Eur. J.*, **21**, 2157-2164 (2015).
- ◎▲L. Li, *T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, *K. Tamao, "Coplanar Oligo(*p*-phenylene- disilylene)s as Si=Si Analogues of Oligo(*p*-phenylenevinylene)s: Evidence for Extended π -Conjugation through the Carbon and Silicon π -Frameworks", *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 15026-15035 (2015).
- ◎▲*R. Kishi, Y. Murata, M. Saito, K. Morita, M. Abe, *M. Nakano, "Theoretical Study on Diradical Characters and Nonlinear Optical Properties of 1,3-Diradical Compounds", *J. Phys. Chem. A*, **118**, 10837-10848 (2014).
- ◎▲A. Konishi, Y. Hirao, H. Kurata, *T. Kubo, M. Nakano, and K. Kamada, "Anthenes: model systems for understanding the edge state of graphene nanoribbons", *Pure and Applied Chemistry*, **86**, 497-505 (2014).
- ◎▲*S. Ishida, F. Hirakawa, K. Furukawa, K. Yoza, *T. Iwamoto, "Persistent Antimony- and Bismuth-Centered Radicals in Solution," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 11172-11176 (2014).
- ◎▲T. Fukuoka, K. Uchida, Y. Mo Sung, J.-Y. Shin, S. Ishida, J. M. Lim, S. Hiroto, K. Furukawa, D. Kim, T. Iwamoto, *H. Shinokubo, "Near-IR Absorbing Nickel(II) Porphyrinoids Prepared by Regioselective Insertion of Silylenes into Antiaromatic Nickel(II) Norcorrole", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 1506-1509 (2014).
- ◎▲T. Hirano, M. Tosaka, S. Yamago, *T. Haino, "Supramolecular Fullerene Polymers and Networks Directed by Molecular Recognition between Calix[5]arene and C₆₀", *Chem. Eur. J.*, **20**, 16138-16146 (2014).
- ◎▲Y. Shoji, S. Kaneda, H. Fueno, K. Tanaka, *K. Tamao, D. Hashizume, *T. Matsuo, "An Isolable Diborane(4) Compound with Terminal B-H Bonds: Structural Characterization and Electronic Properties", *Chem. Lett.* **43**, 1587-1589 (2014).
- ◎▲B. Li, S. Tsujimoto, Y. Li, H. Tsuji, K. Tamao, D. Hashizume, *T. Matsuo, "Synthesis and Characterization of Diphosphenes Bearing Fused-Ring Bulky Rind Groups", *Heteroatom Chem.* **25**, 612-618 (2014).
- ◎▲M. Kobayashi, N. Hayakawa, K. Nakabayashi, *T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, *K. Tamao, "Highly Coplanar (*E*)-1,2-Di(1-naphthyl)disilene Involving a Distinct CH- π Interaction with the Perpendicularly Oriented Protecting Eind Group," *Chem. Lett.*, **43**, 432-434 (2014).
- ◎▲S.-i. Fuku-en, J. Yamamoto, M. Minoura, S. Kojima, and *Y. Yamamoto, "Synthesis of New Dipyrido-Annulated N-Heterocyclic Carbenes with Ortho-Substituents," *Inorg. Chem.*, **52**(20), 11700-11702 (2013).
- ◎▲*K. Kamada, S. Fuku-en, S. Minamide, K. Ohta, R. Kishi, M. Nakano, H. Matsuzaki, H. Okamoto, H. Higashikawa, K. Inoue, S. Kojima, *Y. Yamamoto, "Impact of Diradical Character on Two-Photon Absorption: Bis(acridine) Dimers Synthesized from an Allenic Precursor," *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (1), 232-241 (2013).

28. ◎▲Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Takaya, H.; Haino, T.; Yasuda, N.; *Yamago, S., "Size- and Orientation-Selective Encapsulation of C₇₀ by Cycloparaphenylenes", *Chem. Eur. J.*, **19**, 14061-14068 (2013).

(他 169 報)

<A01 公募研究>

29. ◎▲*N. Kano, N. J. O'Brien, R. Uematsu, R. Ramozzi, *K. Morokuma, "Trihydroborates and Dihydroboranes Bearing a Pentacoordinated Phosphorus Atom: Double Ring Expansion To Balance the Coordination States," *Angew. Chem. Int. Ed.* in press, DOI: 10.1002/anie.201701718.
30. ◎▲K. Yamaguchi, T. Murai, Y. Tsuchiya, Y. Miwa, S. Kutsumizu, T. Sasamori, N. Tokitoh, "Pyridinium 5-Aminothiazoles: Specific Photophysical Properties and Vapochromism in Halogenated Solvents," *RSC Adv.* **7**, 18132-18135 (2017).
31. ◎▲M. Nakada, T. Kuwabara, S. Furukawa, M. Hada, M. Minoura, *M. Saito, "Synthesis and Reactivity of a Ruthenocene-type Complex Bearing an Aromatic π -Ligand with the Heaviest Group 14 Element," *Chem. Sci.*, **8**, 3092-3097(2017).
32. ◎▲K. Fukuda, Y. Suzuki, H. Matsui, T. Nagami, Y. Kitagawa, B. Champagne, K. Kamada, Y. Yamamoto, and *M. Nakano, "Tuning nonlinear optical properties by diradical and charge transfer characters of Chichibabin's hydrocar-bon derivatives," *ChemPhysChem*, **18**, 142-148 (2017).
33. ◎▲M. Kawamata, T. Sugai, M. Minoura, Y. Maruyama, K. Furukawa, C. Holstrom, V. N. Nemykin, H. Nakano, *Y. Matano, "Nitrogen-Bridged Metallodiazaporphyrin Dimers: Synergistic Effects of Nitrogen Bridges and meso-Nitrogen Atoms on Structure and Properties", *Chem. Asian J.* **12**, 816-821 (2017).
34. ◎▲K. Yamaguchi, T. Murai, S. Kutsumizu, Y. Miwa, M. Ebihara, J.-D. Guo, J.-D., N. Tokitoh, "Experimental and Theoretical Examination of the Radical Cations Obtained from the Chemical- and Electrochemical Oxidation of 5-Aminothiazoles," *ChemistryOpen* **6**, 282-287 (2017).
35. ◎▲K. Yamaguchi, T. Murai, J.-D. Guo, T. Sasamori, N. Tokitoh "Acid-Responsive Absorption and Emission of 5-N- Arylaminothiazoles: Emission of White Light from a Single Fluorescent Dye and a Lewis Acid," *ChemistryOpen* **5**, 434-438 (2016).
36. ◎▲T. Murai, *Y. Maekawa, Y. Hirai, K. Kuwabara, M. Minoura "Phosphoselenoic Acid Esters from the Reaction between Phosphoselenoyl Chlorides and Grignard Reagents: Synthetic and Stereochemical Aspects", *RSC Advances* **6**, 15180-15183(2016).
37. ◎▲T. Satoh, M. Minoura, H. Nakano, K. Furukawa, *Y. Matano, "Redox-Switchable 20 π -, 19 π -, and 18 π -Electron 5,10,15,20-Tetraaryl-5,15-diazaporphyrinoid Nickel(II) Complexes", *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 2235-2238 (2016).
38. ◎▲T. Hirofujii, T. Ikeda, T. Haino, Y. Yamamoto, *A. Kawachi, "Synthesis of Pentacene-type Silaborin via Double Dehydrogenative Cyclization of 1,4-Diboryl-2,5-disilylbenzene", *Eur. J. Chem.* **22(28)**, 9734-9739 (2016).
39. ◎▲K. Yamaguchi, T. Murai, *S. Hasegawa, S. Miwa, S. Kutsumizu, T. Maruyama, T. Sasamori, N. Tokitoh, "5-N-Arylaminothiazoles as Highly Twisted Fluorecent Monocyclic Heterocycles: Synthesis and Characterization", *J. Org. Chem.* **80**, 10742-10756(2015).
40. ◎▲*T. Murai, E. Nagaya, F. Shibahara, T. Maruyama, H. Nakazawa, "Rhodium(I) and Iridium(I) imidazo[1,5-a]pyridine-1-ylalkylalkoxy Complexes: Synthesis, Characterization and Application as Catalysts for Hydrosilylation of Alkynes," *J. Organomet. Chem.* **794**, 76-80 (2015).
41. ◎▲*S. Omomo, K. Furukawa, H. Nakano, *Y. Matano, "Comparison of Electronic Effects of b-Aryl Substituents on Optical and Electrochemical Properties of 5,15-Diazaporphyrin π -Systems", *J. Porphyrins Phthalocyanines* **19**, 775-785 (2015).
42. ◎▲S. Omomo, H. Maruyama, *K. Furukawa, T. Furuyama, H. Nakano, *N. Kobayashi, *Y. Matano, "Optical, Electrochemical, and Magnetic Properties of Pyrrole- and Thiophene-Bridged 5,15-Diazaporphyrin Dimers," *Chem. Eur. J.*, **21**, 2003-2010 (2015).
43. ◎▲*M. Saito, M. Nakada, T. Kuwabara, M. Minoura, "A reversible two-electron redox system involving a divalent lead species" *Chem. Commun.*, **51**, 4674-4676 (2015).
44. ◎▲Y. Daicho, Y. Watanabe, N. Kano, M. Yukimoto, M. Minoura, *T. Kawashima, "Aziridine formation with retention of configuration from a pentacoordinated 1,2-thiazetidene bearing two chiral centers at the 3- and 4-positions", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 1005-1012 (2014).
45. ◎▲Y. Daicho, N. Kano, M. Yukimoto, M. Minoura, *T. Kawashima, "Synthesis, Structure, and Thermolysis of Tetracoordinated 1 λ^4 ,2-Selenazetidines Bearing Two Chiral Centers at the 3- and 4-Positions", *Heteroat. Chem.*, **25**, 492-499 (2014).
46. ◎▲*T. Murai, T. Hayashi, K. Yamada, Y. Maekawa, M. Minoura, "Fluorinative Hydrolysis of Phosphorothioic Acid Esters with a Binaphthyl Group Through Axis-to-Center Chirality Transfer Leading to the Formation of P-Chiral Phosphorothioic Monofluoridic Acid Salts," *Chem. Commun.*, **5012473-12475** (2014).
47. ◎▲*Y. Matano, D. Fujii, T. Shibano, K. Furukawa, H. Nakano, T. Higashino, H. Imahori, "Covalently Linked 5,15-Diazaporphyrin Dimers: Promising Scaffolds for Highly Conjugated Azaporphyrin π -System," *Chem. Eur. J.*, **20**, 3342-3349 (2014).
48. ◎▲T. Kuwabara, J.-D. Guo, S. Nagase, M. Minoura, R. H. Herber, M. Saito, M. "Enhancement of Stannylene Character in Stannole Dianion Equivalents Evidenced by NMR and Mossbauer Spectroscopy and Theoretical Studies of Newly Synthesized Silyl-substituted Dilithiostannoles" *Organometallics*, **33**, 2910-2913 (2014).
49. ◎▲Y. Daicho, Y. Watanabe, N. Kano, M. Yukimoto, M. Minoura, *T. Kawashima, "Aziridine formation with retention of configuration from a pentacoordinated 1,2-thiazetidene bearing two chiral centers at the 3- and 4-positions" *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 1005-1012 (2014).
50. ◎▲Y. Daicho, N. Kano, M. Yukimoto, M. Minoura, *T. Kawashima, "Synthesis, Structure, and Thermolysis of Tetracoordinated 1 λ^4 ,2-Selenazetidines Bearing Two Chiral Centers at the 3- and 4-Positions" *Heteroat. Chem.*, **25**, 492-499 (2014).
51. ◎▲*M. Saito, K. Matsumoto, M. Fujita, M. Minoura, "Unexpected Dehalogenation Reactions of Dichloroborane Bearing a NCN-Pincer Ligand: Formation of a Borenum Salt" *Heteroat. Chem.*, **25**, 354-360 (2014).
52. ◎▲L.-C. Pop, N. Kurokawa, H. Ebata, K. Tomizawa, T. Tajima, M. Ikeda, M. Yoshioka, M. Biesemans, R. Willem, M. Minoura, *Saito, M. "Synthesis and Structures of Monomeric Group 14 Triols and Their Reactivity" *Can. J. Chem.*, **92**, 542-548(2014).
53. ◎▲A. Konishi, Y. Hirao, H. Kurata, *T. Kubo, M. Nakano, K. Kamada, "Anthenes: model systems for understanding the edge state of graphene nanoribbons," *Pure Appl. Chem.*, **86**, 497-505 (2014).
54. ◎▲K. Yoneda, *M. Nakano, K. Fukuda, H. Matsui, S. Takamuku, Y. Hirotsuki, T. Kubo, K. Kamada, B. Champagn, "Third-Order Nonlinear Optical Properties of One-Dimensional Open-Shell Molecular Aggregates Composed of Phenalenyl Radicals," *Chem. Eur. J.*, **20**, 11129-11136 (2014).
55. ◎▲*M. Saito, T. Akiba, Misumi, K. T. Kawamura, M. Abe, M. Hada, M. Minoura, "Synthesis, Structure, and Reactivity of Lewis Base Stabilized Plumbacyclopentadienylenes," *Chem., Eur. J.* **19**, 16946-16953 (2013).

(他 120 報)

<A02 計画研究>

56. ◎▲S. Osumi, S. Saito, *C. Dou, K. Matsuo, K. Kume, H. Yoshikawa, K. Awaga, S. Yamaguchi, * "Boron-Doped Nanographene: Lewis Acidity, Redox Properties, and Battery Electrode Performance", *Chem. Sci.*, **7**, 219-227 (2016).
57. ◎▲J. Ye, S. Hatano *M. Abe, *R. Kishi, Y. Murata, *M. Nakano, W. Adam, "A Puckered Singlet Cyclopentane-1,3-diyl - Detection of the Third Isomer in Homolysis", *Chem. Eur. J.*, **22**, 2299-2306 (2016).
58. ◎▲Y. Fujita, *M. Abe, Y. Shiota, T. Suzuki, K. Yoshizawa, "Computational Study of Cyclobutane-1,3-diylidene Dicarbenes: Ground-State Spin Multiplicity and New Strategy Toward the Synthesis of Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-enes", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **89**, 770-778 (2016).
59. ◎▲A. Yamamoto, Y. Matsui, E. Ohta, T. Ogaki, H. Sato, T. Furuyama, N. Kobayashi, K. Mizuno, and *H. Ikeda, "Formation of a Trithia[5]helicene in an Unexpected Photoreaction of a Methyl-Substituted Bis(dithienylethenyl)thiophene through a Double Sequence of 6-Electrocyclization-Aromatization (Dehydrogenation/ Demethylation)", *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **331**, 48-55 (2016).
60. ◎▲N. Komori, S. Jakkampudi, R. Motoishi, *M. Abe, *K. Kamada, K. Furukawa, *C. Katan, W. Sawada, N. Takahashi, H. Kasai, B. Xue, T. Kobayashi, "Design and synthesis of a new chromophore, 2-(4-nitrophenyl)benzofuran, for two-photon uncaging using near-IR light", *Chem. Commun.*, **52**, 331-334 (2016).
61. ◎▲J. Ye, S. Hatano, *M. Abe, *R. Kishi, Y. Murata, *M. Nakano, W. Adam, "A Puckered Singlet Cyclopentane-1,3-diyl - Detection of the Third Isomer in Homolysis", *Chem. Eur. J.* **22**, 2299-2306 (2016).
62. ◎▲H. Maruyama, *H. Nakano, M. Ogawa, M. Nakamoto, T. Ohta, *A. Sekiguchi, "Improving Battery Safety by Less Formation of Li Dendrite with Amorphous Silicon Polymer Anodes" *Rep. S.* Article number: 13219 (2015).
63. ◎▲K. Kanahara, Md. M. R. Badal, S. Hatano, *M. Abe, S. Higashibayashi, N. Takashina, H. Sakurai, H. "Intra- and Intermolecular Reactivity of Triplet Sumanetrone", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **88**, 1612-1617 (2015).
64. ◎▲*T. Nakamura, M. Niiyama, W. Hashimoto, K. Ida, M. Abe, J. Morita, K. Uegaki, "Multiple crystal forms of N,N'-diacetylchitinobiosedeacetylase from *Pyrococcus furiosus*", *Acta Crystallographica Section F*, **50**, 243-254(2015).
65. ◎▲C.-M. Chou, S. Nobusue, S. Saito, *D. Inoue, D. Hashizume, S. Yamaguchi, * "Highly Bent Crystals Formed by Restrained π -Stacked Columns Connected via Alkylene Linkers with Variable Conformations," *Chem. Sci.*, **6**, 2354-2359 (2015).
66. ◎▲T. Kushida, A. Shuto, M. Yoshio, *T. Kato, S. Yamaguchi, * "A Planarized Triphenylborane Mesogen: Discotic Liquid Crystals with Ambipolar Charge-Carrier Transport Properties," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 6922-6925 (2015).
67. ◎▲A. Fukazawa, *H. Oshima, S. Shimizu, N. Kobayashi, S. Yamaguchi, * "Dearomatization-Induced Transannular Cyclization: Synthesis of Electron-Accepting Thiophene-S,S-Dioxide-Fused Biphenylene," *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 8738-8745 (2014).

(他 207 報)

<A02 公募研究>

68. ◎▲Y. Morinaka, R. Zhang, S. Sato, H. Nikawa, T. Kato, K. Furukawa, M. Yamada, Y. Maeda, M. Murata, W. Wakamiya, S. Nagase, T. Akasaka, *Y. Murata, "Fullerene C₇₀ as a "Nano-flask" to Reveal Chemical Reactivity of a Nitrogen Atom," *Angew. Chem. Int. Ed.* in press, DOI: 10.1002/anie.201701158R1.
69. ◎▲T. Ikeda, Y. Ueda, N. Komori, M. Abe, *T. Haino, "Light-harvesting organogel based on tris(phenylisoxazolyl)benzene", *Supramol. Chem.* **2017**, *29* (6), 471-476.
70. ◎▲M. Nakada, T. Kuwabara, S. Furukawa, M. Hada, M. Minoura, *M. Saito, "Synthesis and Reactivity of a Ruthenocene-type Complex bearing an Aromatic π -Ligand with the Heaviest Group 14 Element", *Chem. Sci.* **8**, 3092-3097 (2017).
71. ◎▲S. Suzuki, S. Kira, M. Kozaki, M. Yamamura, T. Hasegawa, T. Nabeshima, *K. Okada, "An Efficient Synthetic Method for Organometallic Radicals: Structures and Properties of Gold(I)-(nitronyl nitroxide)-2-ide Complexes, *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 2653-2659.
72. ◎▲Y. Kimura, I. Kawajiri, M. Ueki, T. Morimoto, J. Nishida, *H. Ikeda, M. Tanaka, *T. Kawase, "A new fluorophore displaying remarkable solvatochromism and solid-state light emission, and serving as a turn-on fluorescent sensor for cyanide ions," *Org. Chem. Front.*, **4**, 743-749 (2017).
73. ◎▲M. Ueki, Y. Kimura, Y. Yamamoto, J. Nishida, C. Kitamura, M. Tanaka, *H. Ikeda, *T. Kawase, "3,14-Bis(4-formylphenyl)-17,17-di(n-pentyl)tetrabenzo[a,c,g,i]fluorine showing solvatochromism and crystallochromism in fluorescence," *Tetrahedron*, **73**, 1170-1176 (2017).
74. ◎▲Y. Yamaki, T. Nakamura, S. Suzuki, M. Yamamura, M. Minoura and *T. Nabeshima "A Self-Assembled Rectangular Host with Terpyridine-Platinum(II) Moieties That Binds Unsubstituted Pentacene in Solution" *Eur. J. Org. Chem.*, 1678-1683 (2016).
75. ◎▲S. Kanegawa, Y. Shiota, S. Kang, K. Takahashi, H. Okajima, A. Sakamoto, T. Iwata, H. Kandori, K. Yoshizawa, O. Sato, "Directional Electron Transfer in Crystals of [CrCo] Dinuclear Complexes Achieved by Chirality-Assisted Preparative Method," *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 14170-14173 (2016).
76. ◎▲T. Kojima, I. Kawajiri, J. Nishida, C. Kitamura, H. Kurata, M. Tanaka, *H. Ikeda, *T. Kawase, "2,3-Diphenylphenanthro[9,10-*b*]furan Derivatives as New Blue Fluorophores", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **89**, 931-940 (2016).
77. ◎▲M. Yamamura, S. Yazaki, M. Seki, Y. Matsui, H. Ikeda and *T. Nabeshima, "Facile and High-yield Formation of Dipyrrin-Boronic Acid Dyads and Triads: Light-Harvesting System in the Visible Region Based on Efficient Energy Transfer," *Org. Biomol. Chem.*, **13**, 2574-2581 (2015).
78. ◎▲R. Nakamura, *Y. Shiget, K. Okuno, M. Hasegawa, M. Fukushima, S. Suzuki, M. Kozaki, K. Okada, M. Nakano, "Substitution Effects on Optical Properties of Iminonitroxide-substituted Iminonitroxide Diradical" *Mol. Phys.* **2015**, *113*, 267-273.
79. ◎▲Hirao, T.; Tosaka, M.; Yamago, S.; *Haino, T. Supramolecular fullerene polymers and networks directed by molecular recognition between calix[5]arene and C₆₀. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16138-16146.
80. ◎▲Tsunoda, Y.; Fukuta, K.; Imamura, T.; Sekiya, R.; Furuyma, T.; Kobayashi, N.; *Haino, T. High diastereoselection of dissymmetric capsule by chiral guest complexation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7243-7247.
81. ◎▲T. Iwamoto, Y. Watanabe, H. Takaya, T. Haino, N. Yasuda, S. *Yamago, "Size- and Orientation-Selective Encapsulation of C₇₀ by Cycloparaphenylenes," *Chemistry--A European Journal* **19**, 14061-14068 (2013).
(他 258 報)

<A03 計画研究>

82. ◎▲S.-s. Asami, S. Ishida, T. Iwamoto, K. Suzuki, *M. Yamashita, "Isolation and Characterization of Radical Anions Derived from a Boryl-Substituted Diphosphene", *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 1658-1662 (2017).
83. ◎▲K. Takeuchi, H. Taguchi, I. Tanigawa, S. Tsujimoto, T. Matsuo, H. Tanaka, K. Yoshizawa, *F. Ozawa, "A Square Planar Complex of Platinum(0)", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 15347-15350. (2016).
84. ◎▲*F. Ozawa, *Y. Nakajima, "PNP-Pincer Type Phosphaalkene Complexes of Late Transition Metals", *Chem. Rec.*, **16**, 2314-2323 (2016).
85. ◎▲H. Taguchi, D. Sasaki, K. Takeuchi, S. Tsujimoto, T. Matsuo, H. Tanaka, K. Yoshizawa, *F. Ozawa, "Unsymmetrical PNP-Pincer Type Phosphaalkene Ligands Protected by a Fused-Ring Bulky Eind Group: Synthesis and Applications to Rh(I) and Ir(I) Complexes", *Organometallics*, **35**, 1526-1533 (2016).
86. ◎▲T. Yoshimoto, *H. Hashimoto, N. Hayakawa, T. Matsuo, *H. Tobita, "A Silylyne Tungsten Complex with an Eind Group: Its Dimer-Monomer Equilibrium and [2+2] Cycloaddition Reactions with C=N and C=O Compounds," *Organometallics*, **35**, 3444-3447 (2016).
87. ◎▲T. Fukuda, *H. Hashimoto, S. Sakaki, *H. Tobita, "Stabilization of a Sialdehyde by its d²-Coordination to Tungsten", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 188-192 (2016).
88. ◎▲K. Nagata, T. Murosaki, T. Agou, T. Sasamori, T. Matsuo, *N. Tokitoh, "Activation of Dihydrogen by Masked Doubly Bonded Aluminum Species," *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 12877-12880 (2016).
89. ◎▲T. Ohsato, Y. Okuno, S. Ishida, T. Iwamoto, K.-H. Lee, Z. Lin, *M. Yamashita, *K. Nozaki, "A Potassium Diboryllithate: Synthesis, Bonding Properties, and the Deprotonation of Benzene", *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 11426-11430 (2016).
90. ◎▲Asakawa, H.; Lee, K.-H.; *Furukawa, K.; *Lin, Z.; *Yamashita, M., "Lowering the Reduction Potential of a Boron Compound by Means of the Substituent Effect of the Boryl Group: One-Electron Reduction of an Unsymmetrical Diborane(4)" *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4267.
91. ◎▲*H. Hashimoto, Y. Odagiri, Y. Yamada, N. Takagi, S. Sakaki, *H. Tobita, "Isolation of a Hydrogen-Bridged Bis(silylene) Tungsten Complex: A Snapshot of a Transition State for 1,3-Hydrogen Migration," *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 158-161 (2015).
92. ◎▲K. Takeuchi, A. Minami, *Y. Nakajima, *F. Ozawa, "Synthesis and Structures of Nickel Complexes with a PN-Chelate Phosphaalkene Ligand," *Organometallics*, **33**, 5365-5370 (2014).
93. ◎▲Y.-F. Lin, *Y. Nakajima, *F. Ozawa, "Reduction of an Fe(I) Mesityl Complex Induced by π -Acid Ligands," *Dalton Trans.*, **43**, 9032-9037 (2014).
94. ◎▲Y.-F. Lin, N. Ichihara, *Y. Nakajima, *F. Ozawa, "Disproportionation of Bis(phosphaethenyl)pyridine Iron(I) Bromide Induced by tBuNC," *Organometallics*, **33**, 6700-6703 (2014).
95. ◎▲M. Wakioka, Y. Nakamura, Y. Hihara, *F. Ozawa, S. Sakaki, "Effects of PAR₃ Ligands on Direct Arylation of Heteroarenes with Isolated [Pd(2,6-Me₂C₆H₃)(η -O₂CMe)(PAR₃)₂] Complexes," *Organometallics*, **33**, 6247-6252 (2014).
96. ◎▲Y.-H. Chang, Y. Nakajima, H. Tanaka, *K. Yoshizawa, *F. Ozawa, "Mechanism of N-H Bond Cleavage of Aniline by a Dearomatized PNP-Pincer Type Phosphaalkene Complex of Iridium(I)," *Organometallics*, **33**, 715-721 (2014).
97. ◎▲T. Agou, N. Hayakawa, T. Sasamori, *T. Matsuo, *D. Hashizume, N. Tokitoh, * "Reactions of Diaryldibromodisilenes with N-Heterocyclic Carbenes: Formation of Formal Bis-NHC Adducts of Silyliumylidene Cations", *Chem. Eur. J.*, **20**, 9246-9249 (2014).
98. ◎▲K. Tanifuji, N. Yamada, T. Tajima, T. Sasamori, N. Tokitoh, T. Matsuo, K. Tamao, Y. Ohki, K. Tatsumi, * "A Convenient Route to Synthetic Analogues of the Oxidized Form of High-Potential Iron-Sulfur Proteins", *Inorg. Chem.*, **53**, 4000-4009 (2014).
99. ◎▲Y.-H. Chang, Y. Nakajima, H. Tanaka, *K. Yoshizawa, *F. Ozawa, "Facile N-H Bond Cleavage of Ammonia by an Iridium Complex Bearing a Non-innocent PNP-Pincer Type Phosphaalkene Ligand," *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 11791-11794 (2013).
(他 180 報)

<A03 公募>

100. ◎▲T. Troadec, T. Wasano, R. Lenk, *A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, D. Hashizume, Y. Saito, N. Nakata, V. Branchadell, and *T. Kato, "Donor-Stabilized Silylene/Phosphine-Supported-Carbon(0) Centre with a Remarkably High Electron Density", *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** (2017), in press (DOI: 10.1002/anie.201702858).
101. ◎▲T. Muraoka, H. Kimura, G. Trigagema, M. Nakagaki, *S. Sakaki, *K. Ueno, "Reactions of Silanone(silyl)tungsten and -molybdenum Complexes with MesCN(O), (Me₂SiO)₂, MeOH, and H₂O: Experimental and Theoretical Studies," *Organometallics*, **36**, 1009-1018 (2017).
102. ◎▲*H. Kameo, K. Ikeda, D. Bourissou, S. Sakaki, S. Takemoto, H. Nakazawa, H. Matsuzaka, "Transition Metal-Mediated Ge-F Activation: Inverse Electron Flow in π -Bond Metathesis", *Organometallics* **35**, 713-719 (2016).
103. ◎▲*H. Kameo, K. Ikeda, S. Sakaki, S. Takemoto, H. Nakazawa, H. Matsuzaka, "Experimental and Theoretical Study of Si-Cl and Ge-Cl π -Bond Activation Reactions by Iridium Hydride," *Dalton Trans.*, **45**, 7570-7580 (2016).
104. ◎▲*M. Arisawa, T. Yamada, S. Tanii, Y. Kawada, H. Hashimoto, *M. Yamaguchi, "Rhodium-catalyzed P-P bond exchange reaction of diphosphine disulfides," *Chem. Commun.*, **52**, 13580-13583 (2016).
105. ◎▲H. Kameo, T. Kawamoto, S. Sakaki, D. Bourissou, *H. Nakazawa, "Transition Metal-Mediated Cleavage of Fluoro-Silanes under Mild Conditions", *Chem. Eur. J.* **22**, 2370-2375 (2016).
106. ◎▲*H. Kameo, K. Ikeda, S. Sakaki, S. Takemoto, H. Nakazawa, H. Matsuzaka, "Experimental and theoretical studies of Si-Cl and Ge-Cl sigma-bond activation reactions by iridium-hydride," *Dalton Trans.*, **45**, 7570-7580 (2016).
107. ◎▲H. Kameo, K. Ikeda, S. Sakaki, S. Takemoto, H. Matsuzaka, *H. Nakazawa, "Transition Metal-Mediated Germanium-Fluorine Activation: Inverse Electron Flow in σ -Bond Metathesis", *Organometallics*, **35**, 713-719 (2016).
108. ◎▲H. Kameo, T. Kawamoto, D. Bourissou, S. Sakaki, *H. Nakazawa, "Evaluation of the π -Donation from Group 11 Metals (Cu, Ag, Au) to

- Silane, Germane, and Stannane Based on the Experimental / Theoretical Systematic Approach”, *Organometallics*, **34**, 1440-1448 (2015).
109. ◎▲*Y. Nakajima, T. Tsuchimoto, Y.-H. Chang, K. Takeuchi, *F. Ozawa, “Reactions of [Cu(X)(BPEP-Ph)] (X = PF₆, SbF₆) with silyl compounds. Cooperative bond activation involving non-coordinating anions” *Dalton Trans* **45**, 2079-2084 (2015).
110. ◎▲T. Toda, N. Nakata, T. Matsuo, *A. Ishii, “Extremely Active π -Olefin Polymerization and Copolymerization with Ethylene Catalyzed by dMAO-activated Zirconium(IV) Dichloro Complex Having an [OSSO]-Type Ligand”, *RSC Adv* **8**, 88826-88831 (2015).
111. ◎▲K. Fukumoto, A. Sakai, T. Murai, *H. Nakazawa, “Transformation of RN=CHPh to R(R'₃Si)NCH₂Ph in the Catalytic Desulfurization of Secondary Thioamide with R'₃SiH Promoted by an Iron Complex,” *Heteroatom Chem.*, **25**, 607-611 (2014).
112. ◎▲S. Ito, *Y. Ueta, T. T. Ngo, M. Kobayashi, D. Hashizume, J.-i. Nishida, Y. Yamashita, K. Mikami, “Direct Arylations for Study of the Air-Stable P-Heterocyclic Biradical: From Wide Electronic Tuning to Characterization of the Localized Radicalic Electrons,” *J. Am. Chem. Soc.* **135** (46), 17610-17616 (2013).

(他 168 報)

<A04 計画研究>

113. ◎▲Y. Morita, K. Oohora, A. Sawada, T. Kamachi, K. Yoshizawa, T. Hayashi*, “Redox Potentials of Cobalt Corrinoids with Axial Ligands Correlate with Heterolytic Co-C Bond Dissociation Energies,” *Inorg. Chem.*, **56**, 1950-1955 (2017).
114. ◎▲Z.-S. Yao, S.-Q. Wu, Y. Kitagawa, S.-Q. Su, Y.-G. Huang, G.-L. Li, Z.-H. Ni, H. Nojiri, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Kang, S. Kanegawa, O. Sato* “Anisotropic Change in Magnetic Susceptibility of a Dynamic Single Crystal of Cobalt(II) Complex”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 717-721 (2017).
115. ◎▲D. Fujita, *H. Sugimoto, Y. Shiota, Y. Morimoto, *K. Yoshizawa, and *S. Itoh, “Catalytic C-H amination driven by intramolecular ligand-to-nitrene one-electron transfer through a rhodium(III) centre”, *Chem. Commun.*, **53**, 4849-4852 (2017).
116. ◎▲Y.-G. Huang, Y. Shiota, S.-Q. Su, S.-Q. Wu, Z.-S. Yao, G.-L. Li, S. Kanegawa, S. Kang, T. Kamachi, K. Yoshizawa, K. Ariga, and O. Sato, “Thermally induced intra-carboxyl proton shuttle in a molecular rack-and-pinion cascade achieving macroscopic crystal deformation,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 14628-14632 (2016).
117. ◎▲W. Sato, S. Hitaoka, K. Inoue, M. Imai, T. Saio, T. Uchida, K. Shinzawa-Itoh, S. Yoshikawa, K. Yoshizawa, and K. Ishimori*, “Energetic Mechanism of Cytochrome c - Cytochrome c Oxidase Electron Transfer Complex Formation under Turnover Conditions Revealed by Mutational Effects and Docking Simulation,” *J. Biol. Chem.*, **291**, 15320-15331 (2016).
118. ◎▲*H. Sugimoto, M. Sato, K. Asano, T. Suzuki, K. Mieda, T. Ogura, T. Matsumoto, L. J. Giles, A. Pokhrel, *M. L. Kirk, *S. Itoh, “A Model for the Active Site Formation in DMSO Reductase Family Molybdenum Enzymes Involving Oxido-alcoholato- and Oxido-thiolato-molybdenum(VI) Complexes” *Inorg. Chem.*, **55**, 1542-1550 (2016).
119. ◎▲*H. Sugimoto, M. Sato, K. Asano, T. Suzuki, K. Mieda, T. Ogura, T. Matsumoto, L. J. Giles, A. Pokhrel, *M. L. Kirk, *S. Itoh, “A Model for the Active Site Formation in DMSO Reductase Family Molybdenum Enzymes Involving Oxido-alcoholato- and Oxido-thiolato-molybdenum(VI) Complexes” *Inorg. Chem.*, **55**, 1542-1550 (2016).
120. ◎▲Y.-G. Huang, Y. Shiota, M.-Y. Wu, S.-Q. Su, Z.-S. Yao, S. Kang, S. Kanegawa, G.-L. Li, S.-Q. Wu, T. Kamachi, K. Yoshizawa, M.-C. Hong, and Osamu Sato, “Superior Thermoelasticity and Shape-Memory Nanopores in a Porous Supramolecular Organic Framework,” *Nature Commun.*, **7**, 11564/1- (2016)
121. ◎▲Y. Morita, K. Oohora, E. Mizohata, A. Sawada, T. Kamachi, K. Yoshizawa, T. Inoue, and T. Hayashi*, “Crystal Structures and Coordination Behavior of Aqua- and Cyano-Co(III) Tetradehydrocorrins in the Heme Pocket of Myoglobin,” *Inorg. Chem.*, **55**, 1287-1295 (2016).
122. ◎▲Y. Morita, K. Ohora, A. Sawada, K. Doitomi, T. Kamachi, K. Yoshizawa, Y. Hisaeda, and T. Hayashi*, “Intraprotein transmethylation via a CH₃-Co(III) species in myoglobin reconstituted with a cobalt corrinoid complex” *Dalton Trans.*, **45**, 3277-3284 (2016).
123. ◎▲K. Yoshimoto, T. Yatabe, T. Matsumoto, A. Robertson, H. Nakaj, H. Tanaka, T. Kamachi, Y. Shiota, K. Yoshizawa, K. Asazawa, H. Tanaka, *S. Ogo, “Synthesis and Structure of a Water-soluble μ - η^1 : η^1 -N₂ Dinuclear Ru^{II} Complex with a Polyamine Ligand”, *Chem. Lett.* **45**, 149-151 (2016).
124. ◎▲T. Kishima, T. Matsumoto, H. Nakaj, S. Hayami, T. Ohta, *S. Ogo, “A High-Valent Iron(IV) Peroxo Core Derived from O₂”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 724-727 (2016).
125. ◎▲S. Paria, T. Ohta, Y. Morimoto, T. Ogura, H. Sugimoto, N. Fujieda, K. Goto, K. Asano, T. Suzuki, and *S. Itoh* “Generation, Characterization, and Reactivity of a Cu(II)-alkylperoxide/aniline-radical Complex: Insight into the O-O Bond Cleavage Mechanism”, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 19870-19873 (2015).
126. ◎▲*H. Sugimoto, A. Mikami, K. Kai, P. K. Sajith, Y. Shiota, K. Yoshizawa, K. Asano, T. Suzuki, and *S. Itoh, “cis-1,2-Aminohydroxylation of Alkenes Involving a Catalytic Cycle of Osmium(III) and Osmium(V) Centers: Os^V(O)(NHTs) Active Oxidant with a Macrocyclic Tetradentate Ligand”, *Inorg. Chem.*, **54**, 7073-7082 (2015).
127. ◎▲*T. Nakamura, M. Niiyama, W. Hashimoto, K. Ida, M. Abe, J. Morita, K. Uegaki, “Multiple crystal forms of N,N'-diacetylchitobiose deacetylase from *Pyrococcus furiosus*”, *Acta Crystallographica Section F*, **71**, 657-662 (2015).
128. ◎▲A. Fujii, Y. Sekiguchi, *H. Matsumura, T. Inoue, *W.-S. Chung, S. Hirota, *T. Matsuo, “Excimer emission properties on pyrene-labeled protein surface: Correlation between emission spectra, ring stacking modes, and flexibilities of pyrene probes,” *Bioconjugate Chem.*, **26**(3), 537-548 (2015).
129. ◎▲T. Abe, Y. Morimoto, T. Tano, K. Mieda, H. Sugimoto, N. Fujieda, T. Ogura, and *S. Itoh, “Geometric Control of Nuclearity in Copper(I)/Dioxygen Chemistry”, *Inorg. Chem.*, **53**, 8786-8794 (2014).
130. ◎▲T. Tano, K. Mieda, H. Sugimoto, T. Ogura, and *S. Itoh, “A copper complex supported by an N₂S-tridentate ligand inducing efficient heterolytic O-O bond cleavage of alkylhydroperoxide”, *Dalton Trans.*, **43**, 4871-4877 (2014).
131. ◎▲T. Tano, Y. Ohkubo, A. Kunishita, M. Kubo, H. Sugimoto, N. Fujieda, T. Ogura, and *S. Itoh, “Redox Properties of Mononuclear Copper(II)-Superoxide Complex Having a Distorted Tetrahedral Geometry”, *Inorg. Chem.*, **52**, 10431-10437 (2013).
132. ◎▲*H. Sugimoto, K. Hatakeda, K. Toyota, S. Tatemoto, M. Kubo, T. Ogura, and *S. Itoh, “A New Series of Bis(ene-1,2-dithiolato)tungsten(IV), -(V), -(VI) Complexes as Reaction Centre Models of Tungsten Enzymes: Preparation, Crystal Structures and Spectroscopic Properties”, *Dalton Trans.*, **42**, 3059-3070 (2013).
133. ◎▲T. Kikunaga, T. Matsumoto, T. Ohta, H. Nakaj, *Y. Naruta, *K.-H. Ahn, *Y. Watanabe, *S. Ogo, “Isolation of a Mn^{IV} Acylperoxo Complex and Its Monooxidation Ability,” *Chem. Commun.*, **49**, 8356-8358 (2013).

(他 206 報)

<A04 公募研究>

134. ◎▲T. Yoshimura, *S. Maeda, T. Taketsugu, M. Sawamura, *K. Morokuma *S. Mori, “Exploring Full Catalytic Cycle of Rhodium(I)-BINAP Catalyzed Isomerisation of Allylic Amines: A Graph Theoretical Approach for Path Optimisation”, *Chem. Sci.* in press. DOI: 10.1039/C7SC00401J.
135. ◎▲S. Yanagisawa, M. S. Deshpande, *S. Hirota, T. Nakagawa, *T. Ogura, “Improved Stopped-Flow Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy Device for Studying Enzymatic Reactions,” *J. Raman Spectrosc.*, **48**, in press. DOI: 10.1002/jrs.5100.
136. ◎▲W. Sato, S. Hitaoka, K. Inoue, M. Imai, T. Saio, T. Uchida, K. Shinzawa-Itoh, S. Yoshikawa, K. Yoshizawa, K. Ishimori*, “Energetic Mechanism of Cytochrome c - Cytochrome c Oxidase Electron Transfer Complex Formation under Turnover Conditions Revealed by Mutational Effects and Docking Simulation”, *J. Biol. Chem.*, **291**, 15320 - 15331 (2016).
137. ◎▲H. Mitome, T. Ishizuka, H. Kotani, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *T. Kojima, “Mechanistic Insights into C-H Oxidations by Ruthenium(III)-Oxyl-Pterin Complexes: Impact of Basicity of the Pterin Ligand and Electron Acceptability of the Metal Center on the Transition States” *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 9508-9520 (2016).
138. ◎▲Y. Shimoyama, T. Ishizuka, H. Kotani, Y. Shiota, K. Yoshizawa, K. Mieda, T. Ogura, T. Okajima, S. Nozawa, *T. Kojima, “A Ruthenium(III)-Oxyl Complex Bearing Strong Radical Character” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 14041-14045 (2016).
139. ◎▲T. Ishizuka, A. Watanabe, H. Kotani, D. Hong, K. Satonaka, T. Wada, Y. Shiota, K. Yoshizawa, K. Ohara, K. Yamaguchi, S. Kato, *S. Fukuzumi, *T. Kojima, “Homogeneous Photocatalytic Water Oxidation with a Dinuclear Co(II)-Pyridylmethyl amine Complex”, *Inorg. Chem.*, **55**, 1154-1164 (2016).
140. ◎▲*M. Kodera, S. Ishiga, T. Tsuji, K. Sakurai, Y. Hitomi, Y. Shiota, P. K. Sajith, K. Yoshizawa, K. Mieda, T. Ogura, “Formation and High Reactivity of the anti-Dioxo Form of High-Spin μ -Oxodioxoiron(IV) as the Active Species That Cleaves Strong C-H Bonds”, *Chemistry*, **22**, 5924-5936 (2016).
141. ◎▲Y. Kanai, R. Nishimura, K. Nishiyama, T. Shibata, S. Yanagisawa, T. Ogura, T. Matsuo, S. Hirota, S. Neya, A. Suzuki, *Y. Yamamoto, “Effects of Heme Electronic Structure and Distal Polar Interaction on Functional and Vibrational Properties of Myoglobin”, *Inorg. Chem.*, **55**, 1613-1622 (2016).
142. ◎▲M. Sakaguchi, T. Kimura, T. Nishida, T. Tosha, H. Sugimoto, Y. Yamaguchi, S. Yanagisawa, G. Ueno, H. Murakami, H. Ago, M. Yamamoto, T. Ogura, *Y. Shiro, *M. Kubo, “A nearly on-axis spectroscopic system for simultaneously measuring UV-visible absorption and X-ray diffraction in the Spring-8 structural genomics beamline”, *J. Synchrotron Radiat.*, **23**, 334-338 (2016).

143. ◎▲H. Kotani, T. Sugiyama, T. Ishizuka, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *T. Kojima, "Redox Noninnocent Behavior of Tris(2-pyridylmethyl)amine Bound to a Lewis Acidic Rh(III) Ion Induced by C-H Deprotonation", *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 11222-11225 (2015).
144. ◎▲H. Mitome, T. Ishizuka, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *T. Kojima, "Controlling the Redox Properties of a Pyroloquinolinequinone (PQQ) Derivative in a Ruthenium(II) Coordination Sphere", *Dalton Trans.*, **44**, 3151-3158 (2015).
145. ◎▲*H. Kotani, S. Kaida, T. Ishizuka, M. Sakaguchi, T. Ogura, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *T. Kojima, "Formation and Characterization of a Reactive Chromium(V)-Oxo Complex: A Mechanistic Insight into Hydrogen-Atom Transfer Reactions", *Chem. Sci.*, **6**, 945-955 (2015).
146. ◎▲S. Ohzu, T. Ishizuka, H. Kotani, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *T. Kojima, "Tetranuclear Ruthenium(II) Complex with a Dinucleating Ligand Forming Multi-Mixed-Valence States", *Inorg. Chem.*, **53**, 12677-12679 (2014).
147. ◎▲*T. Kojima, R. Kobayashi, T. Ishizuka, S. Yamakawa, H. Kotani, T. Nakanishi, K. Ohkubo, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *S. Fukuzumi, "Binding of Scandium Ions to Metalloporphyrin-Flavin Complexes for Long-Lived Charge Separation", *Chem. Eur. J.*, **20**, 15518-15532 (2014).
148. ◎▲K. Tanifuji, N. Yamada, T. Tajima, T. Sasamori, N. Tokitoh, T. Matsuo, K. Tamao, Y. Ohki, *K. Tatsumi, "A Convenient Route to Synthetic Analogues of the Oxidized Form of High-Potential Iron-Sulfur Proteins", *Inorg. Chem.*, **53**, 4000-4009 (2014).

(他 171 報)

【ホームページ】 <http://www.strecs.jp>

【主催シンポジウム】

- 第1回公開シンポジウム (平成 24 年 9 月 29 日: 京都大学・宇治おうばくプラザ)
 第1回国際シンポジウム (平成 25 年 3 月 27 日-28 日: 広島・メルパルク広島)
 第2回公開シンポジウム (平成 25 年 6 月 10 日-11 日: 九州大学・医学部百年記念講堂)
 第1回若手国際シンポジウム (第2回国際シンポジウム) (平成 25 年 12 月 2 日-3 日: 東京・TOKO ホテル)
 第3回公開シンポジウム (平成 26 年 6 月 16 日-17 日: 筑波・つくば国際会議場)
 第1回特別シンポジウム (平姓 26 年 10 月 13 日: タワーホール船堀)
 第2回若手国際シンポジウム (平姓 26 年 12 月 9 日-10 日: 大阪大学・国際棟シグマホール)
 第4回公開シンポジウム (平成 27 年 5 月 22 日-23 日: 京都大学・宇治おうばくプラザ・きはだホール)
 第3回若手国際シンポジウム (平姓 28 年 3 月 9 日-10 日: 名古屋大学 ITbM)
 第5回公開シンポジウム (新学術領域研究「元素ブロック」との合同開催: 東広島芸術文化ホール)
 第6回公開シンポジウム (平姓 28 年 5 月 20 日-21 日: 広島大学学芸会館)
 第4回若手国際シンポジウム (平姓 28 年 12 日-13 日: 大阪大学サントリーメモリアルホール)
 第2回国際シンポジウム (平成 29 年 3 月 6 日-7 日: 広島大学学芸会館)

【アウトリーチ】

- 平成 25 年 10 月 22 日 出張講義、講義題目: 色香・情報を分子がつくる (A01 班, 村井 利昭)
 平成 25 年 10 月 29 日: 出張講義「Liquid Crystals-A simple view on a complex matter」, 福島県立磐城高校, 高校生 (40 名) (A02 班, 鍋島達弥)
 平成 25 年 11 月 7 日 京都府立南陽高校「分野別進路研究会」化学にて、出張講義「コンピュータで化学反応の世界を探る」を行った。(A03 班, 諸熊奎治)
 平成 25 年 11 月 19 日: 久留米大学附設中学校 社会見学受け入れ (A04 班, 吉澤 一成)
 研究室ウェブサイトにて第1回若手国際シンポジウムの様子を掲載した。これに加えて Twitter で情報拡散を行っている。(A02 班, 山下誠)
 平成 25 年 12 月 12 日 出張講義、講義題目: 色香・情報を分子がつくる
 名古屋市長桜台高等学校 参加生徒 2 年生のうち 35 名、90 分 (A01 班, 村井 利昭)
 平成 25 年 12 月 25 日: 筑波大学 SS リーグ化学実験, 筑波大学, 小中高校生 (16 名) (A02 班, 鍋島達弥)
 平成 26 年 3 月 15 日: 京都大学附置研究所・センターシンポジウム/京都大学仙台講演会で「社会と科学者」をテーマに一般市民を対象に講演 (A01 班, 山子 茂)
 平成 26 年 3 月 16 日: 未来の科学者育成プロジェクト事業 第2回科学研究コンテスト兼茨城県高校生科学研究発表会, 筑波大学, 高校生 (35 名) (A02 班, 鍋島達弥)
 平成 26 年 3 月 30 日: 日本化学会市民公開講座の企画と運営 (A01 班, 狩野 直和)
 山口茂弘, 「光る分子が拓く未来」, 半田高校 SSH 講演会, 2017 年 2 月 4 日

○主な報道

- 平成 25 年 10 月 3 日ワイリー・サイエンスカフェ (<http://www.wiley.co.jp/blog/pse/?p=23729>)に掲載 (A03 高尾)
 日本経済新聞 2016 年 4 月 4 日 (月) 朝刊 13 面
 「充電 100 倍速い電池 カネカと愛知工大 リチウムイオンで」 (A01 森田)
 平成 25 年 12 月 5 日: "Synthesis and Structures of Lewis Base Stabilized Plumbacyclopentadienylidenes and their Reactivity"が *Chemistry A European Journal* の back cover になった。(A01 齊藤)
 平成 25 年 12 月 12 日: 「鉛を骨格に含む反芳香族化合物プルンバシクロペンタジエニリデンの THF 配位による安定化」に関する研究が、日経産業新聞に掲載された。(A01 齊藤)
 平成 25 年 12 月 17 日 「資源の制約を解消するケミストリー」に関する研究が日本経済新聞に掲載 (A03 中沢)
 平成 25 年 12 月 24 日 「資源の制約を解消するケミストリー」に関する研究が日本産業新聞に掲載 (A03 中沢)
 平成 26 年 1 月 6 日付: 「Radical Approach to Better Batteries」に関する研究が、C&E News (January 6, 2014, vol. 92, p. 21) に掲載 (A02 中野、関口)
 平成 26 年 4 月 22 日: 「オリゴチオフェンラジカルカチオンのπダイマー」に関する研究が、Advances in Engineering (<http://advancesENG.com/>) で紹介される。(A02 西長)
 平成 26 年 4 月 30 日: "Quantum-Chemical Analyses of Aromaticity, UV Spectra, and NMR Chemical Shifts in Plumbacyclopentadienylidenes Stabilized by Lewis Bases"が *Journal of Computational Chemistry* の back cover になった。(A01 齊藤)
 「東大と九大、鉄触媒でアンモニア合成」 (A04 班, 吉澤 一成)
 平成 24 年 12 月 5 日、YAHOO ニュース
 平成 24 年 12 月 6 日、マイナビニュース
 平成 24 年 12 月 7 日、日経産業新聞
 平成 24 年 12 月 26 日、化学工業日報
 平成 25 年 1 月 8 日、日本経済新聞
 「九大と東大、アンモニアの常温常圧合成で触媒機能解明」 (A04 班, 吉澤 一成)
 平成 26 年 4 月 28 日、Nature Japan
 平成 26 年 4 月 30 日、日刊工業新聞

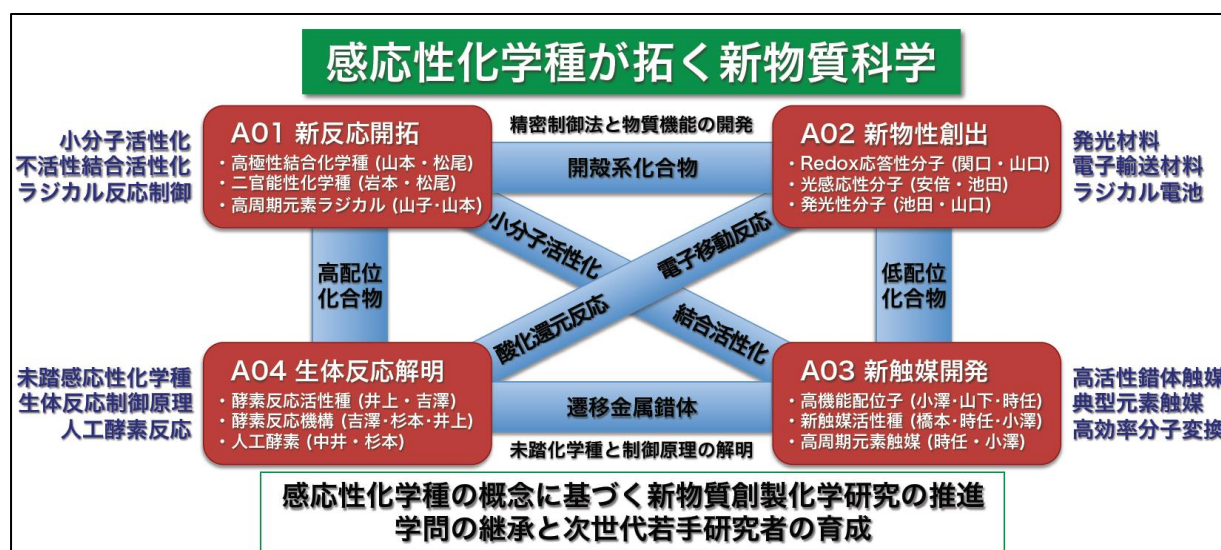
7. 研究組織（公募研究を含む。）と各研究項目の連携状況（2 ページ以内）

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、総括班研究課題の活動状況も含め、どのように研究組織間の連携や計画研究と公募研究の調和を図ってきたか、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。

領域研究推進のための研究組織とその基本戦略

【研究組織】

高周期典型元素は広がりが大きくエネルギー準位の高い原子価軌道をもつ。また、s 軌道と p 軌道のサイズ差が大きいため軌道混成を起こしにくい。これらの元素特性は遷移元素との共通性が高く、両者の分子性化合物とそれらの複合型化合物について総合的観点から研究を展開することにより、個別研究では実現し得ない革新的な機能性物質を創出できる可能性がある。実際、高度な生命活動を担う酵素活性中心では、高周期典型元素と遷移元素が機能発現の根幹をなしている。以上の観点から、本領域では、高周期典型元素と遷移元素の分子性化合物を研究対象とし、それらの精密制御法と機能の探究を通して、新反応・新物性・新触媒を開発するとともに、酵素反応機構の解明と人工酵素の開拓へと研究を展開する。そのため、標的とする感応性化学種の機能に基づき、以下の図に示したように、本領域に以下の研究項目 A01～A04 を設けて計画研究と公募研究を組織化し、それぞれが密に連携して領域研究が実施できる体制を整えた。なお、公募研究の位置づけは、計画研究だけではカバーしきれない斬新なアイデアを盛り込んだ感応性化学種の創製と機能開拓に積極的に挑戦する研究で、本新学術領域の基盤拡大と計画研究との連携強化を図るために必要であった。



【研究計画・方法】

以下に示す研究連携計画と方法により領域研究を推進した。

・平成 24 年度

計画研究メンバーによる感応性化学種の設計法、合成法、機能化法に関する検討会を複数回開催して研究情報の共有と連携を密にし、領域内共同研究を開始した。

・平成 25 年度以降

平成 25 年度から加わる公募班員の新たなアイデアを加えて領域内共同研究の充実・強化を図り、感応性化学種の創製と高度利用法の開拓研究に邁進した。

【総括班：感応性化学種が拓く新物質科学】

総括班に、領域代表者を含む計画研究主要メンバーによる実施グループと国内外の学識経験者からなる評価グループを設置した。実施グループは、総括班会議（メール会議を含む）を随時実施し、領域および各研究項目の実施計画の立案・運営ならびに成果の取纏めを行った。また、研究計画に対する助言と研究成果に対する評価を評価グループに求め、本領域研究の実施計画に反映させた。

総括班・実施グループ：領域および各研究項目の実施計画の立案、運営ならびに成果の取纏め			
山本 陽介	研究代表者	元素化学	領域代表、領域の運営と統括、A01項目の企画調整
関口 章	連携研究者	元素化学	A02項目の企画調整、領域運営補佐
小澤 文幸	連携研究者	有機金属化学	A03項目の企画調整、領域運営補佐
吉澤 一成	連携研究者	量子化学	A04項目の企画調整、領域運営補佐
井上 豪	連携研究者	構造生物化学	広報担当、領域運営補佐
安倍 学	連携研究者	物理有機化学	事務担当、領域運営補佐
総括班・評価グループ：研究内容への助言と研究成果への評価			
玉尾 皓平(理化学研究所基幹研究所・所長)		吉良 満夫(東北大学大学院理学研究科・客員教授)	
秋葉 欣哉(広島大学・名誉教授)		宮浦 憲夫(北海道大学大学院工学研究院・特任教授)	
吉藤 正明(東北大学・名誉教授)		小松 紘一(京都大学・名誉教授)	
Y. Apeloig (Israel Institute of Technology, Israel)		K. Lammertsma (VU Amsterdam, The Netherlands)	
P. P. Power (Univ. California, Davis, USA)		F. Mathey (Nanyang Tech. Univ., Singapore)	
研究協力者：研究協力と助言			
川島 隆之(東京大学・名誉教授)		小江 誠司(九州大学院工・教授)	

研究組織間の連携状況

A01～A04の各研究項目は、感応性化学種の学理と応用を追求する本領域において相互補完的な関係にある。たとえば、A01項目において高周期元素ラジカル種の反応制御法を追求する過程で、A02項目が必要とする開殻系化学種の安定化法について重要な知見が得られる。一方、A02項目が有するスピンドYNAMIX解析法はA01項目においても重要な研究ツールである。A02項目とA03項目では低配位化合物の精密合成法の開拓が共通の研究基盤になっている。また、A01項目とA04項目では高配位元素化合物を、A03項目とA04項目では遷移金属錯体をそれぞれ共通の研究対象としており、感応性化学種を共有して多角的な観点から共同研究を展開することにより、個別研究では得難い多様な研究成果が得られる。さらに、A01項目とA03項目では不活性小分子や不活性結合の活性化反応について、またA02項目とA04項目では酸化還元反応や電子移動反応について共同して研究を進めることにより、研究の大幅な進展をはかることができる。以上のように、本領域の各研究項目と各研究グループの研究テーマは互いに密接な関係にあり、多彩な共同研究が展開できる体制となっている。

以上の組織体制を活かして効果的な連携研究を推進するため、本領域発足直後の第1回公開シンポジウムの際に全計画班員による合宿を行い、研究情報の共有と連携研究の計画立案を行った。また、公募班員が加わった2年目当初の第2回公開シンポジウムでは、構成メンバー全員が口頭あるいはポスター発表を行い、更なる情報共有と連携研究の開始を促した。その結果、平成29年6月1日現在で、共同研究論文数は148報（内、3研究項目感での共同研究論文4件を含む）に至っており、極めて多い領域研究が実施され、高い研究成果を上げている。

共同研究論文148報の内訳

研究項目	A01	A02	A03	A04
A01	26	28	16	3
A02		13	1	10
A03			17	3
A04				27

A01+A02+A03項目内共同研究論文2件、A01-A03-A04項目内共同研究論文2件

8. 研究経費の使用状況（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記述してください（総括班における設備共用等への取組の状況を含む。）。

【領域内共同利用機器】

本領域研究を強力に推進するために、下記の領域内共同装置を平成 24 年度に購入した。

(1) 高性能時間分解磁気共鳴装置（設置場所：広島大学、A02 班安倍）

光照射時に生じる短寿命化学種（＝感応性化学種）の同定を実施するために、レーザー同期核磁気共鳴分光装置を整備した。低温においてのみ安定に存在する化合物の新規分子構造の同定に有用に稼働している。A01 班の山本、A01 班の山子、A01 班の草間、A03 班の中沢との領域内共同研究に有効利用されている。

(2) 単結晶 X 線解説装置（設置場所：京都大学、A03 班小澤）

分子性結晶の構造解析を効率的に行うため、分解能可変 X 線集光ミラーおよび CCD 検出器を搭載した単結晶 X 線構造解析装置を整備した。0.1 mm 角以下の微小結晶の構造解析に特に高い性能を有し、高周期典型元素化合物や遷移金属錯体などの感応性化学種の研究に威力を発揮している。設置機関に所属する A03 班の小澤と時任が協力し、領域研究者からの依頼測定にも対応している。

(3) 超高感度等温滴定型カロリーメーター（設置場所：大阪大学、A04 班井上）

酵素中に中間体として存在する超原子価硫黄化合物などの感応性化学種が大きな構造変化を起こす際に生じる熱の吸収や発生を捉える目的で購入した。感応性化学種を持った生体高分子の構造変化を捉えるには系の構築が重要でしばしば困難を伴うが、生体高分子同士が相互作用をする際に伴う構造変化を熱的に捉えることにも成功している。低分子と低分子の分子間相互作用を捉えることもでき、広く分子間相互作用を熱的に捉えることが可能になった。松尾貴史（A03）、的場康幸（A04）との共同研究に利用して、感応性化学種の機能解明に役立てている。

(4) フェムト秒レーザー（設置場所：分子科学研究所、A02 班古川（現新潟大））

高効率な光誘起伝導性物質の開拓、および、そのメカニズムを、蛍光一時間分解 ESR 同時測定システムを構築して解明することを目的として購入した。ドナー・アクセプター型光誘起伝導性 COF 物質の時間分解 ESR 測定により、電荷分離状態の実験的に捕捉し、そのメカニズムの一端を解明することに成功している。本領域で整備したフェムト秒レーザーシステムを利用して蛍光寿命測定は可能になった。これを時間分解 ESR 測定と組み合わせたシステム、25 年度に導入したロックインアンプを使用した電流検出型 ESR 測定システムを構築し、電荷分離状態の感応性化学種の機能解明に役立てる。

【計画研究で購入した主要な備品】

(1) 高速計算機サーバ（A01 班中野）：高周期典型元素を含む開殻性化学種の構造・電子状態と光機能との相関を解析するために、大容量メモリを有する高速計算機サーバを整備した。特に計算量の大きな嵩高い保護基を有する系の構造最適化や高精度励起状態計算用として稼働している。また、この装置は、特に山本陽介（A01）、関口章（A02）、安倍学（A02）との共同研究に大いに活躍している。

(2) 磁気攪拌機付低温恒温槽（A01 班岩本）：この装置は、種々の二官能性化学種の合成の際に極低温を維持しながら攪拌する装置であり、新分子の合成に当たり、常に有用に稼働している。この装置は共同研究を行う際の化合物合成に大変活躍している。

(3) 高速液体クロマトグラフ質量分析計（A02 班池田）：有機合成において、最終生成物はもちろん、数多くの合成中間体の確認・同定に質量分析は必要不可欠である。最新型の本備品は迅速で正確な質量解析を可能にするものであり、大いに活躍している。

(4) ライカマイクロシステムズ実体顕微鏡（A03 班時任）：精密電子密度解析のために有用に稼働している。また、この装置は、橋爪大輔（A01）、箕浦真生（A01）、松尾司（A01）との共同研究に大いに活躍している。

(5) バイオシェーカー（A04 班井上）：研究材料であるタンパク質試料を得るために有効に用いられている。研究員（産総研テクニカルスタッフ・新山真由美）を雇用し、抗酸化タンパク質および金属タンパク質の精製・結晶化・測定・解析などあらゆる局面で大いに活躍している。

(6) 赤外分光計（A04 班杉本）：酵素モデルにおける活性種を同定するために、購入し、クライオスタットと組み合わせることで低温でも測定できるように整備した。新規活性種の同定に有用に稼働している。25 年度にはセミ分取タイプの高速度液体クロマトグラフを購入し、触媒反応の生成物の分取、精製に利用している。

・研究費の使用状況

(1) 主要な物品明細 (計画研究において購入した主要な物品 (設備・備品等。実績報告書の「主要な物品明細書」欄に記載したもの。) について、金額の大きい順に、枠内に収まる範囲で記載してください。)

年度	品名	仕様・性能等	数量	単価 (円)	金額 (円)	設置(使用)研究機関
24	極微小単結晶用X線構造解析装置 (一式)	リガク VariMax with Saturn	1	36,960,000	36,960,000	京都大学
	ADVANCEIII400型デジタルNMR装置	ブルカー・バイオスピン (株) ・ADVANCEIII400型	1	22,680,000	22,680,000	広島大学
	超高感度等温滴定型カロリーメーター	英国 GE ヘルスカ社製・iTC200	1	21,000,000	21,000,000	大阪大学
	一体型フェムト秒チタンサファイアレーザー	スペクトラ・フィジックス社・MaiTai HPBF-W	1	11,961,600	11,961,600	新潟大学
	AKTA FPLC	英国 GE ヘルスカ社製・Frac-950	1	6,510,000	6,510,000	大阪大学
	グローブボックス	高麗技研製・KK-011AS	1	5,617,500	5,617,500	大阪府立大学
	DART イオンソース	DART-SVP (DART-OS)	1	3,990,000	3,990,000	京都大学
	パルスセレクタータブラー	スペクトラ・フィジックス社・3980-6SB-W	1	3,924,900	3,924,900	新潟大学
	有機溶媒高純度循環精製装置	VAC 社製・SPM-103991-3A-25-27-32	1	3,591,000	3,591,000	東北大学
	電気化学アナライザー	ALS モデル 660D	1	3,307,500	3,307,500	京都大学
	ミニQスイッチND:YAGレーザー	Contunuum 社・Minilite II DTQ	1	2,050,650	2,050,650	広島大学
	フーリエ変換赤外分光光度計	島津製作所・IRPrestage-21	1	2,058,000	2,058,000	大阪大学
	空冷循環式送水装置 (一式)	TCA9000S05N-D-3P	1	2,037,000	2,037,000	京都大学
	実体顕微鏡	M125	1	1,566,810	1,566,810	大阪大学

	電池充放電装置一式	北斗電工(株) HJ-1010mSM8A	1	1,338,750	1,338,750	筑波大学
	有機溶媒精製装置	SM8 ニッコー・ハンセン 株・Ult. Solv. Sys. 1S (1式)	1	1,008,000	1,008,000	東北大学
	高性能 HPC ワークステーション	HPC5000- XS216TS-Silent	2	945,000	1,890,000	九州大学
	分光蛍光光度計	FP-8200	1	971,250	971,250	名古屋大学
	熱風器具保管庫	MES-10B-S	1	611,100	611,100	名古屋大学
	光学定盤	遠藤科学・ RHS-1209K4NM2	1	561,960	561,960	新潟大学
	液体窒素デュワーアッセンブリ	堀場製作所製・ FL-1013	1	510,720	510,720	広島大学
25	ガスクロマトグラフ質量分析計	島津製作所製 GCMS-QP2010 Ultra	1	8,715,000	8,715,000	筑波大学
	時間分解分光測定装置	TSP-1000NL-01 型 単一波長測光仕様	1	6,381,375	6,381,375	広島大学
	高速液体クロマトグラフ質量分析計	島津製作所・ LCMS-2020	1	4,620,000	4,620,000	大阪府立大学
	動的粘弾性測定装置	NDS-1000-S	1	3,108,000	3,108,000	京都大学
	サーバ	HPC-ProServer DPeT620	1	2,247,000	2,247,000	京都大学
	セミ分取システム	日本分光(株)製 PU-2096 他 SIBATA, GT03000	1	1,350,169	1,350,169	大阪大学 名古屋大学
	ガラスチューブオーブン	Huber 社製・ ministat230-cc	1	841,000	841,000	東北大学
	クリーニングサ		1	807,975	807,975	

26	一キュレータ	東京理化器械製	1	669,375	669,375	新潟大学
	磁気攪拌機付き低温恒温槽	PSL-1810 型				
	ロックインアンプ	スタンフォードリサーチ社 SR830 型				
	紫外・可視分光用クライオスタット	ユニソク COOLSpek・ USP-203-BS				
	ガスクロマトグラフ質量計	日本電子社製・ JMS-Q1050GC				
	紫外・可視・近赤外分光光度計 (UV-3600PLUS)一式	(株) 島津製作所製				
	DMol3 SolidState8 ライセンス	Materials Studio				
	RC Viento C5-2670v2H2WR	SL26G-FW70V2K				
	超高解像度実体顕微鏡	ライカ M205 C システム				
	大気圧固体資料分析プローブ	エーエムアール製・LCMS-2020				
ハイパフォーマンスコンピューター一式	HPC システムズ (株) 社製	1	1,490,400	1,490,400	広島大学	
Applied WorkStation	WST-E52690V3x 2S3Q1TT256	1	1,454,000	1,454,000	近畿大学	
大気圧化学イオン化プローブ	島津製作所製・ APCI-2020	1	1,296,000	1,296,000	大阪府立大学	
窒素ガスジェネレーター	エアーテック製・ P/N:AT-10NP-CST M6	1	1,080,000	1,080,000	大阪府立大学	
27	ガス循環精製装置付き真空	(株)美和製作所	1	8,996,400	8,996,400	筑波大学

	式グローブボックス	製, MDB-1NKH-TITS型				
	FET 電気評価システム ハイクル株(共用)	島津, QYM-01	1	4,028,400	4,028,400	大阪府立大学
	光反応量子収率評価装置(共用)	HMP-V80-TX2 型一式	1	7,549,200	7,549,200	名古屋大学
	有機溶媒高純度循環精製装置	VAC 社製・SPM-103991-2A-29-36	1	3,240,000	3,240,000	東北大学
	セミマイクロHPLC ポンプ	日本分光 (株) 一式	1	2,051,406	2,051,406	大阪大学
	固定角ロータ	バックマンコールター JLA-8. 1000	1	1,598,940	1,598,940	立命館大学
	High Power キセノン光源	MAX-303 朝日分光製	1	1,242,000	1,242,000	京都大学
	光反応 UV 装置一式	(株) 創造化学研究所	1	998,352	998,352	広島大学
	アルミブロック低温槽	東京理化学器械社製 PSL-2500B	1	577,800	577,800	東北大学
28	X線回折用アタッチメント アクセサリ/集光用ミラー	リガク	1	1,745,280	1,745,280	京都大学
	低圧クロマトグラフィシステム AKTASTART	Frac30	1	955,800	955,800	立命館大学
	マイクロ冷却遠心機 (ロータ、アダプタ含む)	久保田商事 3700	1	789,750	789,750	産総研
	LED 光源	IRS-340S (340 nm)	1	635,143	635,143	大阪府立大学

(2) 計画研究における支出のうち、旅費、人件費・謝金、その他の主要なものについて、年度ごと、費目別に、金額の大きい順に使途、金額、研究上必要な理由等を具体的に記述してください。

【平成24年度】

・旅費

A04 班 (研究成果発表のため)

AsCA2012, オーストラリア, アデレード, 2012 Nov 30 - Dec 8, 34 万円

CECAM Workshop, スペイン, サラゴサ, 2012, September 18-21st, 307,775 円

・人件費・謝金

A02 班 (領域研究推進のため)

研究秘書, 1 名, 108 万円

事務補佐員, 1 名, 60 万円

技術補助員, 1 名, 30 万円

A04 班 (領域研究推進のため)

博士研究員, 1 名, 230 万円 (2,318,247 円)

テクニカルスタッフ, 1 名, 82 万円

・その他

A02 班 (領域研究推進のための情報収集)

4th Asian Silicon Symposium (ASiS-4), つくば国際会議場, 10 月 21~24 日, 138 万

【平成25年度】

・旅費

A02 班 (研究成果発表のため)

ISNA-15, 台湾, 台北, 2014, July 28 - August 2, 51 万円 (4 名)

A03 班 (研究成果発表のため)

GTL2013, カナダ, バデック, 2013, July 14-19th, 70 万円/2 名

A04 班 (研究成果発表のため)

ICBIC 16, フランス, グルノーブル, 2013, July 22-26th, 403,320 円

2013Molybdenum and Tungsten Enzymes Meeting, ポルトガル, リスボン, 7/15-7/22, ¥408,800

ISTCP-VIII, ハンガリー, ブダペスト, 2013, August 25-31st, 342,855 円

AsCA2013, 香港, 2013 Dec 6-11, 19 万円

・人件費・謝金

A01 班 (領域研究推進のため)

博士研究員, 1 名, 3,638,376 円

A02 班 (領域研究推進のため)

研究秘書, 1 名, 118 万円

事務補佐員, 1 名, 60 万円

博士研究員, 1 名, 71 万円

A03 班 (領域研究推進のため)

事務補佐員, 1 名, 223 万円

研究補佐員, 1 名, 100 万円

A04 班 (領域研究推進のため)

博士研究員, 1 名, 580 万円

博士研究員, 1 名, 500 万円

テクニカルスタッフ, 1 名, 154 万円

【平成26年度】

・旅費

A01 班 (研究成果発表のため)

EUChem Conference on Organic Free Radicals, チェコ, プラハ, 2014, Jun 24-July 7, 96 万円

A02 班 (研究成果発表のため)

EUChem Conference on Organic Free Radicals, チェコ, プラハ, 2014, Jun 24-July 7, 96 万円

IUPAC Physical Organic, カナダ, オタワ, 2014, July 15-16th, 41 万円

A03 班 (研究成果発表のため)

ICCC41, シンガポール, 2014, July 21-25th, 48 万円/2 名

ISOS17, ドイツ, ベルリン, 2014, August 3-8th, 111 万円/3 名

The 20th International Conference on Phosphorus Chemistry (ICPC2014), アイルランド, ダブリン, 2014, June 28th-July 4th, 75 万円
The 17th International Symposium on Silicon Chemistry, ドイツ, ベルリン, 2014, August 2-9th, 347,480 円
・ 26th International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur, トルコ, イスタンブール, 2014, August 23-30th, 316,100 円
A04 班 (研究成果発表のため)
5th French-Japanese Workshop, フランス, ストラスブール, 2014, June 30th-July 1st 2 件 486,650 円
IUCr2014, カナダ, モントリオール, 2014 Aug 4-14, 39 万円
アジア生物無機化学討論会, オーストラリア, ゴールドコースト, 12/6-12/9, ¥323970
ICPP-8, トルコ, イスタンブール, 2014, June 22-27th

・ 人件費・謝金

A01 班 (領域研究推進のため)
博士研究員, 1 名, 1,364,787 円
A02 班 (領域研究推進のため)
研究秘書, 1 名, 200 万円
事務補佐員, 1 名, 60 万円
技術補助員, 1 名, 45 万円/博士研究員, 1 名, 94 万円
A03 班 (領域研究推進のため)
博士研究員, 1 名, 285 万円
事務補佐員, 1 名, 185 万円
A04 班 (領域研究推進のため)
博士研究員, 1 名, 500 万円

・ その他

A03 班 (領域研究推進のための情報収集)
ICOMC2014 Pre-Symposium in Sendai, 東北大学工学部中央棟大会議室, 2014 年 7 月 11 日, 20 万円

【平成 27 年度】

・ 旅費

A01 班 (研究成果発表のため)
Pacifichem 2015, 米国, ホノルル, 2015 Dec. 14-22, 5 万円 (1 名) 5.6 万円 (2 名) ,30 万円 (1 名) ,
PACIFICHEM 2015, アメリカ, ワイキキ, 2015, December 15-20th, 30 万円
PACIFICHEM 2015, アメリカ, ワイキキ, 2015, December 15-20th, 30 万円
環太平洋国際科学会議, アメリカ, ホノルル, 2015, Dec 15-20, 11 万円
IRIS-14, ドイツ, レーゲンスブルク, July22-Aug.1, 40 万円
Pacifichem2015, アメリカ, ハワイ, 2015, December 15-20th, 446,580 円
Joint Seminar of Japan - F.R.S.-FNRS Research Cooperative Program, ベルギー, ナミュール, 2016, March 4th, 316,580 円
A02 班 (研究成果発表のため)
European Symposium on Organic Reactivity 2015, ドイツ, キール, September 2, 2015, 31 万円
Gordon Research Conference on Photochemistry, アメリカ, ボストン, July 22, 2015, 35 万円
The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), USA, Honolulu, 2015, December 15-20, 129 万円
A03 班 (研究成果発表のため)
PACIFICHEM2015, USA, ホノルル, 2015, December 15-20th, 106 万円/4 名
Pacifichem 2015, USA, Honolulu, 2015/12/15-20, 38 万円
The 14th International Symposium on Inorganic Ring Systems, ドイツ, レーゲンスブルク, 2015, July 26-August 1th, 425,636 円
A04 班 (研究成果発表のため)
PACIFICHEM 2015, アメリカ, ハワイ, 2015, December 15-20th, 330,580 円
2015Molybdenum and Tungsten Enzymes Meeting, ハンガリー, ブタペスト, 9/5-9/12, ¥318,970
Pacifichem, アメリカ, ハワイ, 12/14-12/20, ¥340,600
Pacifichem2015, アメリカ合衆国, ホノルル, 2015 Dec 15-19, 19 万円

・ 人件費・謝金

A01 班 (領域研究推進のための情報収集)

RA, 2名, 100万円
A02班 (領域研究推進のための情報収集)
研究秘書, 1名, 230万円
技術補助員, 5名, 101万円
事務補佐員, 1名, 60万円
A03班 (領域研究推進のための情報収集)
事務補佐員, 1名, 190万円
A04班 (領域研究推進のための情報収集)
研究補助, 1名, 300万円

【平成28年度】

・旅費
A01班 (研究成果発表のため)
南洋理工大学, シンガポール, 2016, June 14-19 th, 23万円, ミュンヘン工科大学, ドイツ, ミュンヘン, 2014, July 16-23th, 40万円
ICSM, 中国, 広州, 2016, June 26-July 1st, 376,340円
ICCP10, 中国, マカオ, 2017, January 16-20th, 331,470円
A02班 (研究成果発表のため)
TSRC Radicals in the Rockies, アメリカ, テルライド, 2016 August 1-5, 36万円
The 9th Asian Photochemistry Conference (APC2016), Singapore, Singapore 2016, December 04-08, 34万円

・人件費・謝金
A01班 (領域研究推進のための情報収集)
RA, 3名, 150万円
A02班 (領域研究推進のための情報収集)
研究秘書, 1名, 204万円
技術補助員, 1名, 61万円/博士研究員, 1名, 24万円
事務補佐員, 1名, 60万円
A03班 (領域研究推進のための情報収集)
事務補佐員, 1名, 187万円
研究補佐員, 1名, 56万円
A04班 (領域研究推進のための情報収集)
テクニカルスタッフ, 1名, 205万円

(3) 最終年度(平成28年度)の研究費の繰越しを行った計画研究がある場合は、その内容を記述してください。

以下の2件の研究費の繰越しを行った計画研究がある。

(1)A01、岩本武明(東北大院理)、繰越金額360万円

繰越理由:新たに合成した極めて熱安定性の高いケイ素二価化学種(シリレン)と芳香族化合物との反応を検討したところ、当初想定した励起状態の反応だけでなく、基底状態でもC-H結合へ挿入するなど、これまでにない高い反応性を示すことを見出した。これらの反応性は、本研究課題遂行上、重要な特徴を持っており、その本質を見極める必要があった、そのため、新たに見出した反応の追加の検討を行い、反応機構解析および反応性をまとめる必要が生じた。

(2)A04、杉本秀樹(阪大院工)、繰越金額200万円

繰越理由:平成28年10月、遷移金属錯体の合成・反応実験の結果において、当初の予想に反し、アルケンのジアミノ化による生成物に異性体が存在することが明らかとなった。研究遂行上、異性体の生成過程を見極め、一方の異性体のみを選択的に生成させることが不可欠であることから、異性体の比の制御と触媒反応実験を追加する必要が生じた。

9. 当該学問分野及び関連学問分野への貢献度（1 ページ以内）

研究領域の研究成果が、当該学問分野や関連分野に与えたインパクトや波及効果などについて記述してください。

機能に優れた分子性化合物の創製は化学が果たすべき最重要課題の一つである。本領域の第一の目的は、「感応性化学種」を用いて物質機能の学理と応用を追求することにあつた。化学者が手に取ってその性質を精査できる感応性化学種を用いることにより、物質機能の発現機構の解明と新規な物質機能の開拓に必要な重要な情報が得られることを期待した。本研究領域がめざした第二の目的と期待は、感応性化学種を追求する過程で起こるであろう、意外性に満ちた機能性物質群の発見である。

本領域では、「感応性化学種」という明確な研究コンセプトと、先導的研究者の有機的連携がもたらす多様な研究観点を車の両輪として、真に独創的な新反応・新物性・新機能を開拓し、科学と科学技術に革新をもたらす異分野融合型の基礎化学研究を推進してきた。その結果、本領域研究によって、以下に示す新しい化学が生まれ、当該学問分野のみならず、関連分野に大きな波及効果をもたらしている。

・超原子価 16 族元素ラジカルの安定化に基づく有機ラジカル電池の創製

山本らは、中野、古川、関口との共同研究によって、従来不安定であつた超原子価 16 族ラジカルを安定化し、それを正極活物質に用いる新しい電池の概念を見出した。この発見は、本領域研究の第一の目的であつた「手にとってその性質を精査できる感応性化学種を用いて、新規な物質機能の開拓を実現する」を達成した例である。論文発表後、約半年で引用回収が 10 あり、関連分野に大きな波及効果とインパクトを導いている。

・ラジカル重合の停止機構の解明に基づく機能性材料の高次制御法の開拓

山子らは、安倍との共同研究により、ラジカル重合の停止反応機構が不均化反応であることを、構造を明確にした有機テルル化合物の光反応を用いて発見した。この本領域での共同研究成果は、雑誌の cover picture として大きなインパクトを与えたのみならず、「教科書」に記載されているラジカル停止機構を書き換える、学术界のみならず産業界にも大きな波及効果をもたらしている。

・中間ジラジカル状態の発見とその新たな機能

安倍らは、中野との共同研究によって、炭素-炭素結合のホモリシス過程に存在する二つの平衡構造以外に中間ジラジカル状態があることを発見し、掲載雑誌の cover picture として共同研究が紹介され、学术界に大きなインパクトをもたらした。また、鎌田らは、中野、山本、との共同研究によって、中間ジラジカル状態が高い 2 光子吸収能を有していることを見出し、報告後約 3 年で引用回数 50 回を超える高い波及効果をもたらす研究成果を上げている。この発見は、本研究領域がめざした第二の目的と期待の「感応性化学種を追求する過程で起こるであろう、意外性に満ちた機能性物質群の発見」である。

・平面四角形構造を持つ Pt(0) 錯体の単離と新しい光物性の発見

小澤らは、吉澤、松尾との綿密な共同研究によって、これまで不安定で手にとることができなかった平面四角形白金錯体を安定に手にとることができる手法を開発し、合成したその新物質の光物性を明らかにした。その結果、生体試料のイメージング等に最適な近赤外領域に優れた吸収発光をもつ優れた光機能性材料であることが判明し、イギリス王立化学誌でハイライト論文として取り上げられ生命科学分野への当該分野の波及効果をもたらした。

本領域研究のメンバーは、関口計画研究代表者の紫綬褒章、時任計画研究代表者のフンボルト賞、山子計画研究代表者の市村賞の受賞を始めとして、本領域研究に関わる研究成果で、422 件の賞を受賞している。また、本領域研究の成果が学術誌の cover picture および back cover として 69 件選出されており、本領域研究の学术界へのインパクトと波及効果は極めて高い。また、本研究領域の研究者は、化学振興にも努め、これまでに、「科学の祭典」などの一般向けの科学技術を紹介する場で、講演会や演示等を 115 件実施している。さらに、本領域研究が産業界でも着目され、各種報道機関によって 34 件報道されている。これらの実績は、本領域研究が、文化・学术界のみならず産業界においても、大きなインパクトと波及効果をもたらしていることを明確に示している。

10. 研究計画に参画した若手研究者の成長の状況（1 ページ以内）

研究領域内での若手研究者育成の取組及び参画した若手研究者（※）の研究終了後の動向等を記述してください。

※研究代表者・研究分担者・連携研究者・研究協力者として参画した若手研究者を指します。

独創的な新反応・新物性・新機能を開拓し科学と科学技術に革新をもたらすためには、異分野融合型の基礎化学研究が重要である。本領域では、学生を含む若い世代の研究者（40 歳程度まで）に、早い段階から広い視点を持って研究に取り組み、将来の科学と科学技術を支えるパイオニア的な研究成果を誘発するため、以下の若手育成事業を実施した。

【若手海外派遣事業】

実施概要：総括経費に若手海外派遣事業費として 100 万円程度を予算化し、本領域にて研究を実施している若手の代表研究者、分担研究者、連携研究者、学生を含む研究協力者を海外に派遣し、本領域で実施している研究内容を海外の一流研究者に紹介、議論し、研究交流を実施する。

実績① 海外派遣研究者：太田英輔（阪府大院工・助教、A02 班池田計画研究者の研究協力者）

日程：2013/11/18-22

内容：台湾・台湾交通大学の増原宏教授を訪問し、一電子 σ 結合を有するラジカルイオン種に関する講演と討議を行った。続いて、台湾で行われた International Symposium on Organic Reaction 2013 (ISOR-11)に参加し、一電子 σ 結合を有するラジカルイオン種に関するポスター発表と討議を行った。

実績② 海外派遣研究者：松井康哲（阪府大院工・博士研究員、A02 班池田計画研究者の研究協力者）

日程：2013/11/24-27

内容：韓国・ソウル大学校で行われた The 9th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (KJFP-2013)に参加し、励起ビラジカルの発光に関するポスター発表と討議を行った。

実績③ 海外派遣研究者：山下 誠（中央大理工、A03 班計画研究代表者）

日程：2013/10/28-11/01

内容：香港科技大学の Zhenyang Lin 教授・北京大学深圳大学院の Jing Zhao 教授・香港中文大学の Zuowei Xie 教授を訪問し、ホウ素化学に関する議論を行った。特に Zhenyang Lin 教授とはこの訪問を機に非対称ジボラン化合物の特異な反応性の解明についての共同研究を開始し、論文を投稿・査読後に 2 回目の修正原稿を送付済である。

実績④ 海外派遣研究者：波多野さや佳（広島大院理、A02 班安倍計画研究者の研究協力者）

日程：2016/0315-0331

内容：米国シンシナティ大学の有機光化学者 Anna 教授を訪問し、フォトクロミズムに関する講演と共同研究を実施した。

【若手国際シンポジウムの開催】

実施概要：総括経費に若手国際シンポ開催費として 100 万円程度を予算化し、本領域にて研究を実施している若手の代表研究者、分担研究者、連携研究者、学生を含む研究協力者によって国際シンポを開催し、海外の一流研究者との研究交流を実施した。

実績：第 1 回若手国際シンポジウム第 1 回若手国際シンポジウム（平成 25 年 12 月 2 日-3 日：東京・TOKO ホテル）；第 2 回若手国際シンポジウム（平姓 26 年 12 月 9 日-10 日：大阪大学・国際棟シグマホール）；第 3 回若手国際シンポジウム（平姓 28 年 3 月 9 日-10 日：名古屋大学 ITbM）；第 4 回若手国際シンポジウム（平姓 28 年月 12 日-13 日：大阪大学サントリーメモリアルホール）

【若手研究者の受賞歴】

- ・研究協力者（学生、博士研究員）の口頭発表・ポスター受賞歴：374 件
- ・本領域の研究に携わった若手研究者が研究職（企業以外）の研究機関に就職した人数：20 名（常勤）、1 名（非常勤）
- ・若手研究代表、連携研究者の受賞歴：鷹谷 絢、平成 28 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞；狩野直和、2016, One of the ten best reviewers in 2015 for Tetrahedron journals；松井康哲「2017 年有機電子移動化学奨励賞」；松井康哲「第 35 回固体・表面光化学討論会優秀講演賞」；星本 陽一、日本化学会春季年会優秀講演賞 2016 (学術)、水畑 吉行、第 21 回ケイ素化学協会奨励賞；吾郷 友宏、有機合成化学協会 2013 年度宇部興産研究企画賞（他 6 件）

11. 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。

玉尾 皓平(理化学研究所基幹研究所・所長)

本研究が掲げる主テーマ「感応性化学種」は、物質機能の要となる高エネルギー状態の機能に関わる構造要素を保持したまま安定化して合成単離された化学種、と定義されるものである。安定化されているとはいえ、必然的に外部刺激に鋭敏であり、新たな機能性分子群の宝庫である。元素科学と有機合成化学、構造化学、理論化学、触媒化学、生物化学からのアプローチが見事に融合し、多様な魅力的な分子群の構築と反応開発に成功している。中でも、14族および16族ラジカル・アニオン種を活用したラジカル電池を実現した成果は本領域のシンボルとして特筆に値する。また、ホウ素ドーブナノグラフェン液晶、六配位リンフタロシアニンの赤外吸収、ホウ素やケイ素を含む新ピンサー型配位子による触媒反応などの新たな機能も興味深い。

領域内での多くの共同研究を元に我が国の中堅研究者のネットワークが構築され、新しい関連分野の芽が沢山育っていることは、新学術領域研究の目的に適うものと高く評価するとともに、さらなる発展に期待したい。

秋葉 欣哉(広島大学・名誉教授)

小職は、主として基礎有機化学に関する「特定（班員）、重点（領域代表・班員・評価委員）、新学術（評価委員）研究」に参加してきた。これらは約70-100名の研究者を大きな目的のもとに組織し、共同して研究を推進するものであり、わが国特有の組織・運営方法である。各班員はそれほど高額でない研究費（年間数百万円）を3-5年受領し、年間数回の研究会で成果を発表すると同時に情報交換の機会を持つ。この方法は、より高額な研究費、例えば特別推進など、を少数の研究者に授与するより、はるかに有効であり、すぐれた成果をあげてきたことは明らかである。例えば、最近話題になった山中・大村・大隅教授及び白川・野依・田中教授らの研究を参考にすれば、極めて明白である。

わが国では、これらの大型の研究に参加出来ていないユニークな研究者も多い。多くの大学、せめて国立大学では、修士課程の研究・教育が円滑に行われる必要がある。そのため、高額でない研究費、たとえば基盤（C）など、の採択率を特に顕著に、引き上げる必要がある。

本「感応性化学種」では、領域代表をはじめとし、共同研究に熱心に取り組み、発表論文などにも、その成果がみられる。これは現代の「新学術」の良い成果である。

小松 紘一(京都大学・名誉教授)

本領域研究では、外部からの刺激に応答して種々の特異な機能を発現する新規化学種について、その合成と構造・反応・物性を検討し、独創的な機能性物質群を創製することを目的としている。研究期間を通じて、適切な共同研究も行なわれて数々の優れた成果を挙げ、この現代の物理有機化学の最先端とも言える当初目的は成功裡に達成されたと評価出来る。例えばA01班（山本）とA02班（関口）との共同研究で、巧みに構造を制御された超原子価の第16族(S)安定アニオンと安定化した3価ケイ素ラジカルからなる有機バッテリーは、それぞれ独自に開発した新規化学種を有効に利用した典型例である。またA02班では、ホウ素原子を組み込んだ平面 π 共役系、すなわちホウ素ドーブしたナノグラフェンを創製し、様々な機能性有機材料に応用している（山口）。A03班では、外部刺激応答性の中間体としてAl=Al二重結合種の発生にも成功している（時任）。これらの研究例は、いずれもこの領域研究において初めて実現したものであり、この領域の成功を示す代表的な好例である。

P. P. Power (Univ. California, Davis, USA)

The request of Professors Manabu Abe and Yohsuke Yamamoto to write some comments on the achievements during the five-year STRECS program is, to me, a timely reminder of the exciting science that resulted from this program. I attended their final general meeting at Hiroshima University of March 6th and 7th of 2017, where I heard and saw many presentations of the results obtained by the workers on this far-reaching project on Stimuli-Response Chemical Species. These resulted in the publication of over twelve hundred papers (a sizable fraction of which were collaborative) in high-impact journals – a very impressive total. Quite frankly, I was stunned by both the quality and diversity of the results that were on view.

Area A01 focused on using the polarized bonds in main group molecules to activate small molecules such as dihydrogen or carbon dioxide. Numerous new compounds, particularly those with unpaired electrons, multiple bonds, or open-shell electronic structures were synthesized and characterized, and shown to react with small molecules, and their reactivity was studied. The study of the mechanisms of such reactions is key to the development of catalysts based on the main group elements.

Likewise, in area A02, approaches to the synthesis of new materials using recently synthesized main group species with π -bonds were investigated. Notable here was the strong connection between the investigations in area A01 in terms of the types of compounds and the diverse themes explored, varying from the electronic properties of delocalized rings containing heavier main group elements to the use of silicon

species to improve battery safety.

The third theme, A03, involved the development of molecular catalysts based on main group elements. This is a relatively new area, but rapidly developing. The general approach involved the use of specially-designed ligands to manipulate the electronic environment of the main group element, and thus the catalytic properties of the main group compound. The research is noteworthy that it focused mostly on the use of inexpensive heavier group 13-16 elements to achieve its goals. Again, there was a strong synergy apparent between this work and that described in A01 and A02.

Catalysis was also a major theme of the fourth area, A04, which concerned the study of enzymatic processes. The types of reactions catalyzed in this area are necessarily more diverse than those in A03, due to the variety of active sites in naturally-occurring systems. In addition, the systems studied of necessity include many transition metals and the extensive use of theoretical methods. Connecting areas A01, A02, and A03 often involved the employment of specifically designed ligands, for example bowl-shaped ligands, to assist in elucidation of reaction processes. The new results that have been generated in the four areas are a tribute to the efforts and skill of the workers involved, allied to outstanding leadership of the project. Many of these results have been highlighted by the journals in which they were published. In addition, several of the investigators have been recognized through awards. There can be no doubt that a huge amount of basic information has been discovered on the behavior of main group species that is leading to practical applications. This project has proven beyond doubt that Japan is the leading country in the world for main group chemistry research, and its practical application.

Y. Apeloig (Israel Institute of Technology, Israel)

I recently attended the final symposium (March 6-7, 2017) in which the researchers presented their results and was very impressed by the presentations in all four sub-topics. The progress, which all the groups made during the 5 years of the project, is truly outstanding. I was impressed by the very high level of the science, which was achieved by all the groups who participated in the STRECS project, and the enthusiasm of the researchers including the students. Furthermore, in many cases, the researchers were able to move their high-level fundamental science into applications (for example, the development of a novel silicon radical based battery). A very clear indication for the success of STRECS is the very large number of papers published during the project by all groups, and most importantly the high scientific level of these publications as clearly indicated by the fact that most of them were published in leading international chemical journals such as Nature, Science, the Journal of the American Chemical Society and Angewandte Chemie.

I served on several international grant committees, has a past Technion President followed many large project, and thus I have a good reference point. Based on this experience I can clearly state that STRECS is among the highest level and most successful scientific project which I have followed. I warmly congratulate all the researchers and Prof. Yamamoto on their achievements and encourage the Japanese government to support more projects of this kind.

K. Lammertsma (VU Amsterdam, The Netherlands)

This Grant-in-Aid initiative for Scientific Research on Innovative Areas, led by Prof. Yohsuke Yamamoto and managed by Prof. Manabu Abe (both from Hiroshima University), has performed exceedingly well, surpassing all expectations.

The program has shown an intriguing creativity and an impressive productivity in pursuing fundamental science, based on the elements in the Periodic Table and directed toward potential utilization. In so doing, it uncovered ample new compounds, many of which having fascinating bonding patterns that are quite applicable as 'stimuli-responsive' reagents (A01; 312 publications), materials (A02; 459 publications), catalysts (A03; 315 publications), as well as in enzymatic processes (A04; 337 publications). The program showed an even balance in productivity between the four areas and has shown a remarkable cohesion with ample collaborations between research groups of different disciplines (243 joint publications). It is quite evident that a serious effort has been made to make the program successful also by bringing people together and catalyzing each other to pursue new, innovative research.

Not only is the productivity of the entire program well beyond expectations, the report is also very detailed in the accomplishments of the four focus areas with highlights of each participating group.

As a foreign board member of STRECS I have witnessed the enthusiasm amongst the group leaders and students, which are the future generation. The annual meetings were superbly organized and stimulating throughout with compassionate participation of the members.

Rests me to say that I am very complimentary of the accomplishments of this program, which I feel is exemplary of how to stimulate collaborative, innovative research directed toward applicability. It has been a pleasure being part of it.