
配位アシンメトリー：非対称配位圏設計と異方集積化が拓く新物質科学

領域番号：2802

平成28年度～令和2年度

文部科学省研究費助成事業（科学研究費補助金）

（新学術領域研究（研究領域提案型））

研究成果報告書

令和5年5月

領域代表者 塩谷 光彦

東京大学・大学院理学系研究科・教授

はしがき

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

不斉炭素の化学は、野依らの不斉水素化反応、香月らの不斉酸化反応、碓合らの不斉増殖反応、岡本らのキラル高分子の業績に見られるように、我が国の有機合成・高分子化学分野の研究者によって著しい発展を遂げてきた。一方、周期表の約8割を占める金属元素は、様々な置換様式で不斉中心になる可能性を秘めているにも関わらず、金属中心の不斉配位化学は未開拓であった。配位結合は、金属イオンとドナー原子との間に形成される柔軟な方向性のある可逆結合であり、その熱力学的・速度論的安定性は、金属イオンの種類、酸化数、ドナー原子の種類に著しく依存する。金属イオンは、様々な配位構造の中で多置換不斉中心となる可能性を秘めており、単核錯体あるいはその集積体として、それらの構造に特異な反応や異方性のある物性を発現しうる。

我が国は、有機化学におけるキラル化学の発展に大きく貢献してきた経緯がある。配位化学を基盤とした金属錯体の非対称化と異方集積化により実現する「配位アシンメトリー」の化学は、これと双璧を成す日本発の新学術分野となることが期待された。

本新学術領域研究「配位アシンメトリー」は、配位結合の分子レベル制御（分子アシンメトリー）に基づき、金属錯体とその集積体（集積アシンメトリー）、空間構造（空間アシンメトリー）、電子状態（電子系アシンメトリー）の非対称性・キラリティー構築を図る新しい学理「配位アシンメトリー」を創出し、この学理に基づき新しい物質科学を拓くことを目的とした。具体的には、金属元素を立体制御、反応場、物性発現の場と捉え、未開拓であった金属錯体における非対称配位圏の設計・合成と異方集積化法を中心に実験・理論・計測による多面的アプローチを実施した。

研究組織

【計画研究】

役割	研究者氏名	所属機関・部局・職
領域代表者	塩谷 光彦	東京大学・大学院理学系研究科・教授

（総括班）

役割	研究者氏名	所属機関・部局・職
研究代表者	塩谷 光彦	東京大学・大学院理学系研究科・教授
研究分担者	寺西 利治	京都大学・化学研究所・教授
研究分担者	植村 卓史	東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授
研究分担者	君塚 信夫	九州大学・大学院工学研究院・教授
研究協力者	秋根 茂久	金沢大学・ナノ生命科学研究所・教授
研究協力者	江原 正博	大学共同利用機関法人自然科学研究機構・計算科学研究センター・教授
研究協力者	唯 美津木	名古屋大学・物質科学国際研究センター・教授

研究協力者	阿部 正明	兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・教授
研究協力者	彌田 智一	同志社大学・ハリス理化学研究所・教授
研究協力者	直田 健	大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授
研究協力者	有賀 克彦	国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員、東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授
研究協力者	大場 正昭	九州大学・大学院理学研究院化学部門・教授
研究協力者	所 裕子	筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授
研究協力者	中嶋 琢也	大阪公立大学・大学院理学研究科・教授
研究協力者	二瓶 雅之	筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授
合計 15 名		

(国際活動支援班)

役割	研究者氏名	所属機関・部局・職
研究代表者	塩谷 光彦	東京大学・大学院理学系研究科・教授
研究分担者	君塚 信夫	九州大学・大学院工学研究院・教授
研究分担者	植村 卓史	東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授
研究分担者	寺西 利治	京都大学・化学研究所・教授
研究協力者	秋根 茂久	金沢大学・理工研究域物質化学系・教授
研究協力者	江原 正博	大学共同利用機関法人自然科学研究機構・計算科学研究センター・教授
研究協力者	唯 美津木	名古屋大学・大学院理学研究科・教授
研究協力者	阿部 正明	兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・教授
研究協力者	彌田 智一	同志社大学・ハリス理化学研究所・教授
研究協力者	直田 健	大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授
研究協力者	有賀 克彦	国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員、東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授
研究協力者	大場 正昭	九州大学・大学院理学研究院化学部門・教授
研究協力者	所 裕子	筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授
研究協力者	中嶋 琢也	大阪公立大学・大学院理学研究科・教授
研究協力者	二瓶 雅之	筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授
合計 15 名		

(A01 班)

役割	研究者氏名	所属機関・部局・職
研究代表者	塩谷 光彦	東京大学・大学院理学系研究科・教授
研究協力者	田代 省平	東京大学・大学院理学系研究科・准教授
研究協力者	宇部 仁士	東京大学・大学院理学系研究科・助教
研究協力者	竹澤 悠典	東京大学・大学院理学系研究科・助教
研究代表者	秋根 茂久	金沢大学・理工研究域物質化学系・教授
研究協力者	酒田 陽子	金沢大学・理工研究域物質化学系・助教
研究代表者	江原 正博	大学共同利用機関法人自然科学研究機構・計算科学研究センター・教授
研究協力者	福田 良一	京都大学・触媒・電池元素戦略ユニット・准教授
研究代表者	唯 美津木	名古屋大学・大学院理学研究科・教授
研究協力者	邨次 智	名古屋大学・大学院理学研究科・助教
合計 10 名		

(A02 班)

役割	研究者氏名	所属機関・部局・職
研究代表者	君塚 信夫	九州大学・大学院工学研究院・教授
研究分担者	藤川 茂紀	九州大学・カーボンニュートラル研究所・准教授
研究協力者	山田 鉄兵	東京大学・大学院理学系研究科・教授
研究協力者	楊井 伸浩	九州大学・大学院工学府・准教授
研究協力者	森川 全章	九州大学・大学院工学府・助教
研究代表者	阿部 正明	兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・教授
研究分担者	杉本 邦久	SPring-8/JASRI・研究員
研究分担者	小野 利和	九州大学・大学院工学研究院・助教
研究協力者	小澤 芳樹	兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・准教授
研究協力者	田原 圭志朗	兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・助教
研究代表者	彌田 智一	同志社大学・ハリス理化学研究所・教授
研究分担者	鎌田 香織	防衛医科大学・校医学教育部・講師
研究分担者	金 仁華	神奈川大学。工学部・教授

研究協力者	田中 拓男	理化学研究所・准主任研究者
研究代表者	直田 健	大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授
研究分担者	川守田 創一郎	大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
合計 16 名		

(A03 班)

役割	研究者氏名	所属機関・部局・職
研究代表者	植村 卓史	東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授
研究代表者	有賀 克彦	国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員
研究協力者	Jonathan Hill	国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・グループリーダー)
研究代表者	大場 正昭	九州大学・大学院理学研究院・教授
研究協力者	越山 友美	立命館大学・生命科学部・准教授
研究協力者	堀 彰宏	名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究協力者	大谷 亮	熊本大学・大学院理学系研究科・助教
合計 7 名		

(A04 班)

役割	研究者氏名	所属機関・部局・職
研究代表者	寺西 利治	京都大学・化学研究所・教授
研究協力者	坂本 雅典	京都大学・化学研究所・准教授
研究協力者	佐藤 良太	京都大学・化学研究所・助教
研究協力者	猿山 雅亮	京都大学・化学研究所・特任助教
研究代表者	所 裕子	筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授
研究代表者	中嶋 琢也	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
研究協力者	河合 壯	奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授
研究代表者	二瓶 雅之	筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授
研究分担者	大塩 寛紀	筑波大学・数理物質系化学域・教授
研究協力者	志賀 拓也	筑波大学・数理物質系化学域・准教授
合計 10 名		

【公募研究】

役割	研究者氏名	所属機関・部局・職
研究代表者	坂本 良太	東北大学・大学院理学研究科・教授
研究代表者	阿部 肇	姫路獨協大学・薬学部医療薬学科・教授
研究代表者	大坪 主弥	京都大学・大学院理学研究科・助教
研究代表者	井本 裕顕	京都工芸繊維大学・大学院工芸科学研究科・准教授
研究代表者	小野田 晃	北海道大学・大学院地球環境科学研究院・教授
研究代表者	棚瀬 知明	奈良女子大学・理学部化学科・教授
研究代表者	石田 真敏	東京都立大学・大学院理学研究科・准教授
研究代表者	杉浦 健一	東京都立大学・大学院理学研究科・教授
研究代表者	松本 有正	奈良女子大学・研究院自然科学系・准教授
研究代表者	根岸 雄一	東京理科大学・理学部第一部応用化学科・教授
研究代表者	中井 英隆	近畿大学・理工学部・教授
研究代表者	近藤 美欧	大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究代表者	山本 浩二	防衛大学校・応用科学群応用化学科・助教
研究代表者	関 朋宏	静岡大学・大学院総合科学技術研究科・准教授
研究代表者	七分 勇勝	北海道大学・大学院環境科学研究院・准教授
研究代表者	中村 貴志	筑波大学・数理物質系・助教
研究代表者	稲見 栄一	高知工科大学・システム工学群・准教授
研究代表者	原野 幸治	国立研究開発法人物質・材料研究機構・マテリアル基盤研究センター・主幹研究員
研究代表者	古川 修平	京都大学・高等研究院・教授
研究代表者	灰野 岳晴	広島大学・大学院理学研究科・教授
研究代表者	國武 雅司	熊本大学・大学院自然科学研究科・教授
研究代表者	酒井 隼人	慶應義塾大学・理工学部・専任講師
研究代表者	張 浩徹	中央大学・理工学部応用化学科・教授
研究代表者	芳賀 正明	中央大学・理工学部応用化学科・名誉教授

研究代表者	湯浅 順平	東京理科大学・理学部第一部応用化学科・教授
研究代表者	宮島 大吾	国立研究開発法人物質理化学研究所・創発物性科学研究センター・ユニットリーダー
研究代表者	景山 義之	北海道大学・大学院理学研究院・助教
研究代表者	猪熊 泰英	北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究代表者	内田 さやか	東京大学・大学院総合文化研究科・准教授
研究代表者	上野 隆史	東京工業大学・大学院生命理工学院・教授
研究代表者	吉沢 道人	東京工業大学・科学技術創成研究院・教授
研究代表者	前田 勝浩	金沢大学・ナノ生命科学研究所・教授
研究代表者	土方 優	北海道大学・反応創成研究拠点・特任准教授
研究代表者	長田 裕也	北海道大学・化学反応創成研究拠点・特任准教授
研究代表者	藤内 謙光	大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究代表者	滝澤 忍	大阪大学・産業科学研究所・准教授
研究代表者	今村 穰	東京都立大学・理学研究科・客員教授
研究代表者	川田 知	福岡大学・理学部・教授
研究代表者	山内 悠輔	国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究者
研究代表者	保田 諭	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・研究主幹
研究代表者	谷口 耕治	東京工業大学・理学院化学系・教授
研究代表者	小島 隆彦	筑波大学・数理物質系・教授
研究代表者	佐藤 弘志	国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・ユニットリーダー
研究代表者	満身 稔	岡山理科大学・理学部・教授
研究代表者	山本 浩司	就実大学・薬学部・講師
研究代表者	山口 拓実	北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス, バイオ機能医工学研究領域・准教授
研究代表者	廣戸 聡	京都大学・大学院人間・環境学研究科・准教授
研究代表者	劔 隼人	大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授
研究代表者	藤井 浩	奈良女子大学・研究院自然科学系・教授
研究代表者	中島 隆行	奈良女子大学・研究院自然科学系・教授
研究代表者	三方 裕司	奈良女子大学・研究院自然科学系・教授

研究代表者	堀内 新之介	東京大学・大学院総合文化研究科・講師
研究代表者	狩野 直和	学習院大学・理学部・教授
研究代表者	今井 喜胤	近畿大学・理工学部・教授
研究代表者	松尾 司	近畿大学・理工学部・教授
研究代表者	廣瀬 崇至	京都大学・化学研究所・准教授
研究代表者	Packwood Daniel	京都大学・高等研究院・講師
研究代表者	田原 一邦	明治大学・理工学部・専任教授
研究代表者	小野 晶	神奈川大学・化学生命学部・教授
研究代表者	北川 裕一	北海道大学・工学研究院・准教授
研究代表者	久木 一朗	大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授
研究代表者	和田 健彦	東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究代表者	石割 文崇	大阪大学・大学院工学研究科・講師
研究代表者	プラシデス コスマス	大阪公立大学・大学院理学研科・客員研究員
研究代表者	越山 友美	立命館大学・生命科学部・准教授
研究代表者	林 正太郎	高知工科大学・環境理工学群・准教授
研究代表者	荒谷 直樹	奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・准教授
研究代表者	須田 理行	京都大学・大学院工学研究科・准教授
合計 68 名		

交付決定額(配分額)

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

【研究発表】

■雑誌論文(原著論文) 合計 1286 件 (以下、主要論文を記す)

研究項目 A01 分子アシンメトリー 合計 358 件

A01 計画研究 85 件

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

A01 公募研究 273 件

- "Selective *E* to *Z* Isomerization of 1,3-Dienes Enabled by A Dinuclear Mechanism", E. Kudo, K. Sasaki, S. Kawamata, K. Yamamoto, *T. Murahashi, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 1473.
- "Multinuclear Ag Clusters Sandwiched by Pt Complex Units: Fluxional Behavior and Chiral-at-Cluster Photoluminescence", *S. Horiuchi, S. Moon, A. Ito, J. Tessarolo, E. Sakuda, Y. Arikawa, *G. H. Clever, K. *Umakoshi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 10654–10660.
- "Pentanuclear scaffold: a molecular platform for small-molecule conversions", M. Kondo, *S. Masaoka, *Acc. Chem. Res.*, **2020**, *53*, 2140–2151.
- "Confined Water-Mediated High Proton Conduction in Hydrophobic Channel of a Synthetic Nanotube", K. Otake, *K. Otsubo, T. Komatsu, S. Dekura, *J. M. Taylor, R. Ikeda, K. Sugimoto, A. Fujiwara, C. Chou, A. W. Sakti, Y. Nishimura, *H. Nakai, *H. Kitagawa, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 843.

- "A Single-stranded Coordination Copolymer Affords Heterostructure Observation and Photoluminescence Intensification", R. Toyoda, *R. Sakamoto, N. Fukui, R. Matsuoka, M. Tsuchiya, H. Nishihara, *Sci. Adv.* **2019**, *5*, eaau0637.
- "Alloy Clusters: Precise Synthesis and Mixing Effects", S. Hossain, Y. Niihori, L. V. Nair, B. Kumar, W. Kurashige, *Y. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 3114–3124.

研究項目 A02 集積アシンメトリー 合計 348 件

A02 計画研究 130 件

- "Dynamical visualization of anisotropic electromagnetic re-emissions from a single metal micro-helix at THz frequencies", T. Notake, *T. Iyoda, T. Arikawa, *K. Tanaka, C. Otani, *H. Minamide, *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 3310.
- "Light-Triggered, Non-Centrosymmetric Self-Assembly of Aqueous Arylazopyrazoles at the Air Water Interface and Switching of Second-Harmonic Generation", Y. Nagai, K. Ishiba, R. Yamamoto, T. Yamada, M. Morikawa, *N. Kimizuka, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 6333–6338.
- "Hysteretic Control of Near-infrared Transparency Using a Liquescent Radical Cation", *S. Suzuki, D. Yamaguchi, Y. Uchida, *T. Naota, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 8284–8288.
- "Dinuclear Triple-Stranded Helicates Composed of Tetradentate Ligands with Al(III) Chromophores: Optical Resolution and Multicolor Circularly Polarized Luminescence Properties", *T. Ono, K. Ishihama, A. Taema, T. Harada, K. Furusho, M. Hasegawa, Y. Nojima, M. Abe, *Y. Hisaeda, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *60*, 2614–2618.
- "Immobilizing a π -Conjugated Catecholato Framework on Surfaces of SiO₂ Insulator Films via a One-Atom Anchor of a Platinum Metal Center to Modulate Organic Transistor Performance", K. Tahara, Y. Ashihara, T. Ikeda, T. Kadoya, J. Fujisawa, Y. Ozawa, H. Tajima, N. Toyoda, Y. Haruyama, *M. Abe, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 17945–17957.
- "Terahertz Emission from Gold Nanorods Irradiated by Ultrashort Laser Pulses of Different Wavelengths", *K. Takano, M. Asai, K. Kato, H. Komiyama, A. Yamaguchi, T. Iyoda, Y. Tadokoro, *M. Nakajima, *M. I. Bakunov, *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 3280.
- "Direct Photochemical C–H Carboxylation of Aromatic Diamines with CO₂ under Electron-Donor- and Base-free Conditions", T. Matsumoto, D. Uchijyo, T. Koike, R. Namiki, *H.-C. Chang, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 14623.
- "New Triplet Sensitization Routes for Photon Upconversion: Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules, Inorganic Nanocrystals, and Singlet-to-Triplet Absorption", *N. Yanai, *N. Kimizuka, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2487–2495.

A02 公募研究 218 件

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

8. "Molecular Recognition by Multiple Metal Coordination inside Wavy-stacked Macrocycles", T. Nakamura, Y. Kaneko, E. Nishibori, *T. Nabeshima, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 129.

研究項目 A03 空間アシンメトリー 合計 452 件

A03 計画研究 190 件

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

A03 公募研究 262 件

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

研究項目 A04 電子系アシンメトリー 合計 81 件

A04 計画研究 67 件

1. "Strain Wave Pathway to Semiconductor-to-metal Transition Revealed by Time-resolved X-ray Powder Diffraction", *C. Mariette, *M. Lorenc, H. Cailleau, E. Collet, L. Guérin, A. Volte, E. Trzop, R. Bertoni, X. Dong, B. Lépine, O. Hernandez, E. Janod, L. Cario, V. Ta Phuoc, S. Ohkoshi, H. Tokoro, L. Patthey, A. Babic, I. Usov, D. Ozerov, L. Sala, S. Ebner, P. Böhler, A. Keller, A. Oggenfuss, T. Zmofing, S. Redford, S. Vetter, R. Follath, P. Juranic, A. Schreiber, P. Beaud, V. Esposito, Y. Deng, G. Ingold, M. Chergui, G. F. Mancini, R. Mankowsky, C. Svetina, S. Zerdane, A. Mozzanica, A. Bosak, M. Wulff, M. Levantino, H. Lemke, *M. Cammarata, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 1239.

- "Transformations of Ionic Nanocrystals via Full and Partial Ion Exchange Reactions", M. Saruyama, R. Sato, *T. Teranishi, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *54*, 765–775.
- "Clear and transparent nanocrystals for infrared-responsive carrier transfer", M. *Sakamoto, T. Kawawaki, M. Kimura, T. Yoshinaga, J. J. M. Vequizo, H. Mitsunaga, C. S. K. Ranasinghe, A. Yamakata, H. Matsuzaki, A. Furuge, T. *Teranishi, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 765–775.
- "Ferrihydrite Particle Encapsulated within a Molecular Organic Cage", *M. Nihei, H. Ida, T. Nibe, A. M. P. Moeljadi, Q. T. Trinh, H. Hirao, M. Ishizaki, M. Kurihara, T. Shiga, H. Oshio, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17753–17759.
- "Near Infrared Light Induced Plasmonic Hot Hole Transfer at a Nano-Heterointerface", Z. Lia, *M. Sakamoto, H. Matsunaga, J. J. M. Jequizo, A. Yamakata, M. Haruta, H. Kurata, W. Ota, T. Sato, *T. Teranishi, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2314.
- "Enantioselective Light Harvesting with Perylenediimide Guests on Self-Assembled Chiral Naphthalenediimide Nanofibers", R. Sethy, J. Kumar, R. Metivier, M. Louis, K. Nakatani, N. M. T. Mecheri, A. Subhakar, K. G. Thomas, *T. Kawai, *T. Nakashima, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 15053–15057.

A04 公募研究 14 件

- "Bulk Grain-Boundary Materials from Nanocrystals", Y. Nagaoka, M. Suda, I. Yoon, N. Chen, H. Yang, Y. Liu, B. A. Anzures, S. W. Parman, Z. Wang, M. Grünwald, H. M. Yamamoto, *O. Chen, *Chem* **2020**, *7*, 509–525.
- "Confinement of Hydrogen Molecules at Graphene–Metal Interface by Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction", *S. Yasuda, K. Tamura, T. Terasawa, M. Yano, H. Nakajima, T. Morimoto, T. Okazaki, R. Agari, Y. Takahashi, M. Kato, I. Yagi, H. Asaoka, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 5300–5307.
- "Stepwise Expansion of Layered Metal–Organic Frameworks for Nonstochastic Exfoliation into Porous Nanosheets", V. K.-M. Au, K. Nakayashiki, H. Huang, S. Suginome, *H. Sato, *T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 53–57.
- "Bulk Photovoltaic Effect in a Pair of Chiral–Polar Layered Perovskite-Type Lead Iodides Altered by Chirality of Organic Cations", P.-J. Huang, *K. Taniguchi, *H. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14520–14523.
- "Flexible Interlocked Porous Frameworks Allow Quantitative Photoisomerization in a Crystalline Solid", Y. Zheng, *H. Sato, P. Wu, H. J. Jeon, R. Matsuda, *S. Kitagawa, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 100.

領域内共同研究 合計 47 件

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

■学会発表 合計 2121 件 うち招待講演 528 件

1. M. Shionoya (**Award Lecture**), "Coordination-Driven Supramolecular Chemistry: Array, Space, Motion, and Asymmetry", The 15th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry 2022, **2022**, 6/19-24, Eugene Oregon, USA
2. M. Shionoya (**Award Lecture**), "Creative Science for Array, Space, and Motion based on the Precise Design of Supramolecular Metal Complexes", The 100th CSJ Annual Meeting, **2020**, 3/22-25, Chiba 中止
3. M. Shionoya (**Plenary Lecture**), "Rational Design of Metal-based Supermolecules", The 28th Symposium on Optically Active Compounds, **2018**, 10/12, Tokyo
4. M. Shionoya (**Award Lecture**), "Metal-based Supramolecular Architectures: Array, Space, and Motion", The 68th Conference of Japan Society of Coordination Chemistry, **2018**, 7/28-30, Sendai
5. M. Shionoya (**Plenary Lecture**), "Metal-based Supramolecular Array, Space, and Motion", ResMoSys, **2017**, 7/1, Cambridge, UK
6. M. Shionoya (**Plenary Lecture**), "Metal-based Supramolecular Array, Space, and Motion", The RSC Macrocyclic and Supramolecular Chemistry Conference (MASC-2016), **2016**, 12/15-16, Edinburgh, UK

■図書

総説 合計 126 件

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

著書 合計 78 件

1. "光合成における水の酸化系"「生命金属ダイナミクス」、近藤美欧、*正岡重行、エヌ・ティー・エス、pp. 187–197 (2021).
2. "Polymers in Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Recognition, and Hybrid Materials", B. L. Ouay, T. Kitao, N. Hosono, *T. Uemura, In *Hybrid Metal-Organic Framework and Covalent Organic Framework Polymers*, (Ed. Bo Wang), Royal Society of Chemistry, (2020).
3. "自己組織性金属錯体"、*君塚信夫、フロンティア機能高分子金属錯体、西原寛、山元公寿編著、三共出版、116–144 (2020).
4. "可視・近赤外プラズモンナノ粒子の設計・合成"、「CSJ カレントレビュー32 プラズモンと光圧が導くナノ物質科学」、*寺西利治、日本化学会編、化学同人、104–111 (2020).
5. "Circularly Polarized Luminescence of Isolated Small Organic Molecules", Y. Imai, *T. Mori (Ed.), Springer, pp 11–30 (2020).
6. "バイオハイブリッド触媒による重合反応：β バレル型タンパク質反応場の利用"、「CSJ カレントレビュー37 高機能性金属錯体が拓く触媒科学」、*林高史、小野田晃、日本化学会編、化学同人、138–145 (2020).
7. "Self-Assemblies Based on Metal-Mediated Artificial Nucleobase Pairing", Y. Takezawa, J. Müller, *M.

【産業財産権】

出願 17 件 取得 5 件

- 1) ・名称「白金錯体およびそれを含む発光材料」
 - ・発明者：直田 健、川守田創一郎
 - ・特許権者：大阪大学
 - ・出願番号：特願 2017-186755
 - ・登録番号：特許第 6925620 号 (2021.8.6)
- 2) ・名称「キラルポリマーの製造方法、キラル炭素材料の製造方法、及びキラルポリマー」
 - ・発明者：金 仁華
 - ・特許権者：神奈川大学
 - ・出願番号：特願 2017-079314
 - ・登録番号：特許第 6964848 号 (2021.10.22)
- 3) ・名称「調光材料、調光フィルム及び調光積層体」
 - ・発明者：灰野 岳晴、関谷 亮
 - ・特許権者：広島大学、積水化学工業
 - ・出願番号：2017-541410
 - ・登録番号：特許第 6958814 号 (2021.10.11)
 - ・備考：PCT/JP2017/026425
 - ・非公開希望：
- 4) ・名称「薄膜形成方法及び記憶素子」
 - ・発明者：山田 豊和、稲見 栄一
 - ・特許権者：千葉大学
 - ・出願番号：特願 2018-107375
 - ・登録番号：特許第 7208609 号 (2023.1.11)
- 5) ・名称「比色蛍光検出型アニオンセンサー」
 - ・発明者：前田 勝浩、廣瀬 大祐、清水 耀一
 - ・特許権者：金沢大学
 - ・出願番号：特願 2018-033903
 - ・登録番号：特許第 6934183 号 (2021.9.15)

【受賞】

国際的な賞 43 件、国内学会等 157 件、国内財団等 27 件

主な受賞者

- ① 北川 進 (評価委員) 日本学士院会員に選出 (2019年12月12日)
- ② 塩谷 光彦 (A01代表) 第72回日本化学会賞を受賞 (2020年1月7日)
- ③ 小島 隆彦 (A04公募) 日本化学会第37回学術賞を受賞 (2020年1月7日)
- ④ 関 朋宏 (A02公募) 日本化学会第69回進歩賞を受賞 (2020年1月7日)
- ⑤ 西原 寛 (評価委員) 日本化学会第44回化学教育賞を受賞 (2020年1月7日)
- ⑥ 坂本 良太 (A01公募) 第14回わかしゃち奨励賞を受賞 (2020年1月20日)
- ⑦ 坂本 良太 (A01公募) 2019矢崎学術奨励賞を受賞 (2020年3月17日)
- ⑧ 所 裕子 (A04計画) 第1回日本物理学会米沢富美子記念賞を受賞 (2020年3月18日)
- ⑨ 灰野 岳晴 (A02公募) 長瀬研究振興賞を受賞 (2020年4月1日)
- ⑩ 彌田 智一 (A02計画) 第16回JPCA賞を受賞 (2020年6月)
- ⑪ 塩谷 光彦 (A01代表) International Izatt-Christensen Awardを受賞 (2020年7月)

- ⑫ 井本 裕顕 (A01公募) 第66回高分子研究発表会を受賞 (2020年7月10日)
- ⑬ 石割 文崇 (A03公募) 第42回応用物理学会優秀論文賞を受賞 (2020年8月1日)
- ⑭ 原野 幸治 (A02公募) 第16回野副記念奨励賞を受賞 (2020年8月17日)
- ⑮ 根岸 雄一 (A01公募) 第5回分子科学国際学術賞を受賞 (2020年08月25日)
- ⑯ 廣瀬 崇至 (A02公募) 第20回光化学協会奨励賞を受賞 (2020年09月10日)
- ⑰ 石田 真敏 (A01公募) 令和2年有機合成化学奨励賞 (2020年12月19日)
- ⑱ 石割 文崇 (A03公募) 第15回わかしゃち奨励賞を受賞 (2020年12月23日)
- ⑲ 植村 卓史 (A03代表) 日本化学会第38回学術賞 (2021年1月7日)
- ⑳ 中村 貴志 (A02公募) 日本化学会第70回進歩賞を受賞 (2021年1月7日)

【研究成果の例】

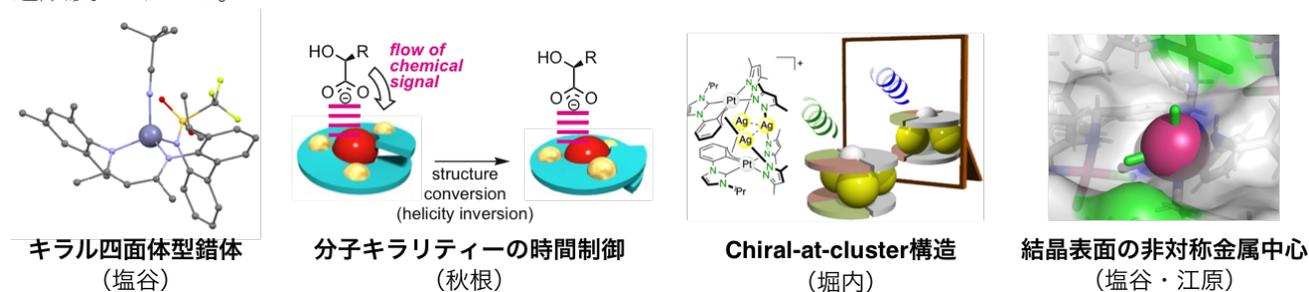
項目 A01 分子アシンメトリー：非対称配位圏の定量的設計に基づく高次分子機能の創出

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

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

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

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



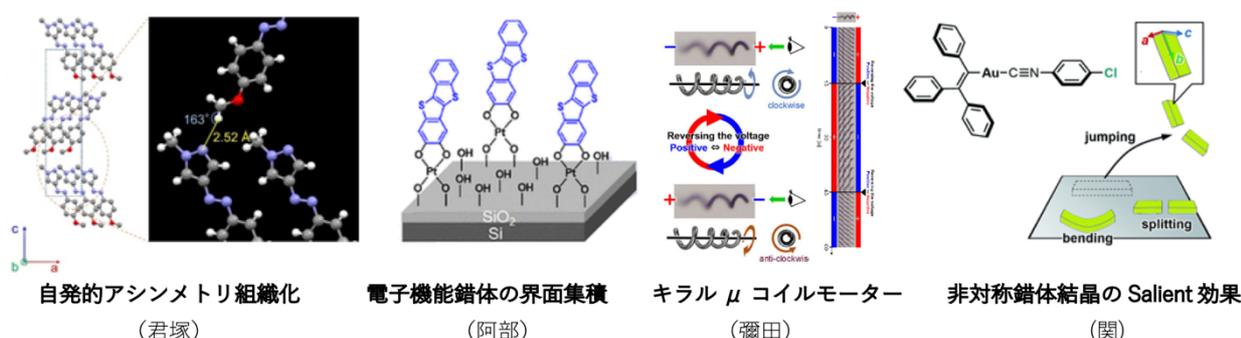
項目 A02 集積アシンメトリー：自己組織化を基盤とするアシンメトリーな高次構造・機能の創出

A02 では、分子からマイクロスケールに及ぶ配位・ナノ金属材料のマルチスケール自己組織化に基づく非対称 (アシンメトリー) 構造を構築し、その構造に独自の機能発現を目指して研究を進めた。計画班として君塚、阿部、直田、彌田が様々なビルディングブロックの自己組織化に基づきナ

ノからマイクロ、サブミリメートルサイズにわたる非対称集積構造の設計・機能化を達成した。加えて公募班が参画して「集積アシンメトリー」の確立を目指した。

君塚（計画）は、光応答性アリアルゾピラゾール分子が水素結合を介して自発的に極性結晶を形成する現象を見だし、さらに気-水界面における光異性化に基づいて、自発的に非対称分子配列構造からなる巨大結晶膜の作製技術を開発した。また、このアシンメトリー結晶膜において、光誘起固-液相転移を利用する第二高調波発生の光制御を実現した。阿部（計画）は、絶縁体 SiO_2 基板上へ非対称組織化したベンゾチオフェン誘導体 Pt(II)カテコール錯体が、有機電界効果トランジスタ性能（ホール移動度ならびに電流立ち上がり電圧）を改善することを見いだした。彌田（計画）は、藻類スピルリナのらせん形状を利用した金属マイクロコイルについて、電解誘起マイクロモーターを実現した。また彌田 G の金は、ポリエチレンイミン酒石酸塩を鋳型としてキラルシリカを合成する技術確立し、焼成後もキラル表面・内空間がシリカ内に保持されることを証明するとともに、そのキラル情報を金属ナノ粒子に転写する技術を開発した。直田（計画）は、液-液界面において渦流を発生させることにより、 $d-\pi$ 共役を有する発光性錯体の集積キラリティーならびに円偏光発光の制御に成功した。分子認識を利用するキラル次元構造構築については灰野（公募）により検討され、キラルな二官能性ホストとフラレン二量体の錯体形成に基づき、フラレンのらせんポリマー化が達成された。金属錯体のアシンメトリー集積概念は、巨視的界面のみならず、分子性界面を有する環状配位子にも拡張され、中村（公募）は、大環状錯体の二量化に基づいて、Ag(I)錯体を内孔界面のみに非対称組織化する技術を開発した。原野（公募）は、カーボンナノチューブ表面における配位高分子錯体 (MOF-5) の動的形成過程を原子分解能顕微鏡動画撮影で捉えることに初めて成功し、錯体の自己組織化を原子レベルで議論する基盤技術が確立された。A02 では、マルチスケール自己組織化の特徴を活かした巨視的材料機能の発現も見いだされた。例えば国武（公募）は、二種の希土類ナノ粒子 (Nd_2O_3 , Yb_2O_3) を感温性高分子 pNIPAM ゲルに封入し、それぞれの吸収波長 (808, 980 nm) に基づく選択的力学応答の発現に成功した。また関（公募）は、非対称 Au(I)イソシアニド錯体において、冷却によって誘起された結晶構造変化に伴い結晶がジャンプする Salient 効果を見いだした。

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



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

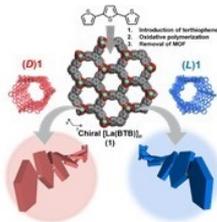
A03 では、配位結合の特徴を使った非対称空間を分子集積や反応場として利用し、高性能な物質変換や輸送機能を示す分子システムの開拓を目指して研究を進めた。具体的な非対称空間として、超分子カプセル、多孔性結晶、リポソーム、二次元界面などを標的として、植村、大場、有賀が計画班、20名の公募研究者が参画して「空間アシンメトリー」の確立を目指した。

多孔性結晶については、植村（計画）が多孔性金属錯体 (MOF) の異方性ナノ細孔を高分子材料の制御場として用いることで、精密に構造規制された高分子の創製に成功した。例えば、キラル MOF のナノ細孔内でポリチオフェンを合成し、側鎖の導入をせずとも、キラリティーを付与できることを実証した (A02 君塚との共同研究)。ピラードレイヤー型 MOF が有する二次元空間内で架橋重合を行うことで、わずか 1 分子の厚みしかない「史上最薄」のビニル高分子薄膜の合成を可能にした。また内田（公募）は、ポリオキソメタレートを経験としたイオン結晶内の異方性空間に着目

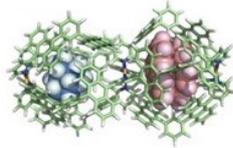
し、植村と共同研究を行うことで、その空間中にポリアリルアミンが導入された複合体において、ナフィオンに匹敵するプロトン伝導性を示すことを明らかにした。超分子カプセルについては、吉沢（公募）が多環芳香族からなる金属錯体ホスト化合物の研究を精力的に進め、異種ゲストを用いれば、ピーナッツ型にホストが変形した非対称ゲスト分子導入ができることを実証した。また、土方（公募）は複雑に絡み合った幾何構造を持つナノカーボン分子の理論化学を展開し、ノット状のポリフェニレンが新規トポロジカルキラリティを発現することを示している。バイオ系空間アシンメトリーについては、大場（計画）と越山（公募）がリポソームと金属錯体の融合による高機能化を進め、膜ドメインを光エネルギー集積・移動の場として利用し、不飽和リン脂質に富んだ領域のサイズを制御することで光エネルギー移動効率の向上に成功した。

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

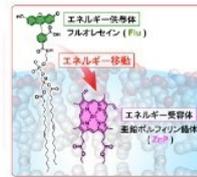
以上、研究項目 A03 では配位結合の柔軟性、方向性、特異性を活かした非対称性空間を構築することで、空間機能の動的制御を可能にし、高度の分子認識能、分子配列・配向機能、物質変換・輸送機能を有する分子システムを開拓した。非対称空間の大幅な機能増幅を達成した研究もあり、当初の予想を上回る成果を上げることができた。



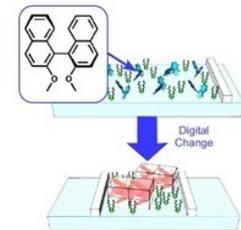
キラルポリチオフェン
(植村)



非対称ゲスト導入カプセル
(吉沢)



リポソームと錯体の融合
(大場・越山)



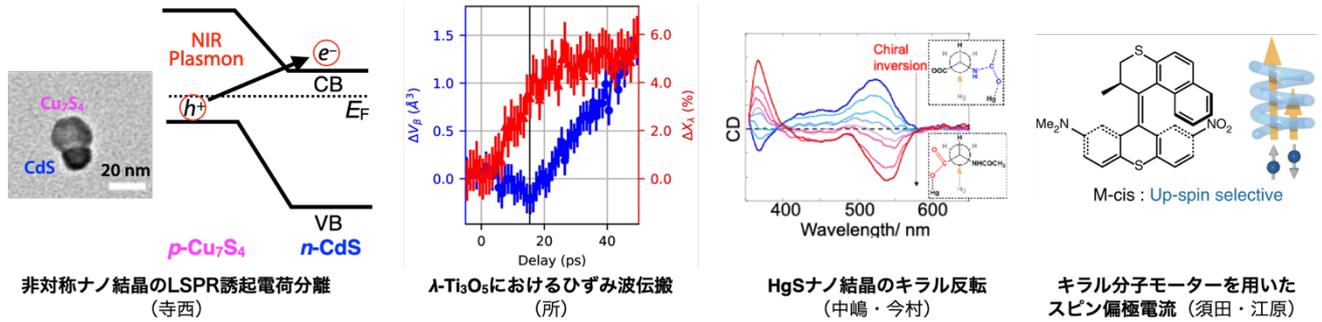
気-水界面での動的機能制御
(有賀)

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

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

寺西（計画）は、近赤外領域に局在表面プラズモン共鳴（LSPR）吸収を示す $p\text{-Cu}_7\text{S}_4/n\text{-CdS}$ 非対称ナノ結晶が、波長 1100 nm での外部量子効率 3.8% という世界最高効率で赤外光から水素を生成できる光触媒であることを発見した。さらに、 CuS/CdS 非対称ナノ結晶の近赤外プラズモン誘起ホール移動、 ITO/SnO_2 非対称ナノ結晶の近赤外プラズモン誘起光電変換も実証し、1 μs を大きく超える長寿命電荷分離が優れた触媒活性の原因であることが示された。二瓶（計画）は、指向性分子内電子移動を示す一連の多核錯体を合成し、水素結合を利用して低次元集積化した結果、対称性の破れに起因する特異な相転移現象などを見出した。所（計画）は、室温で光誘起金属-半導体転移を示すラムダ型-五酸化三チタン ($\lambda\text{-Ti}_2\text{O}_5$) の光相転移において、対称性の破れを伴ったひずみ波がピコ秒スケールで固体中を伝搬していく様子を捉えることに成功した。キラル物性の創出を目指す中嶋（計画）は、江原（A01 計画）、今村（A03 公募）との共同研究で、 Ag_{29} クラスターの非対称原子配列や、 HgS ナノ結晶のキラル反転を実験・理論の両面から実証した。また、須田（公募）と江原（A01 計画）が実験・理論の立場から協同することにより、キラル分子モーターを用いたスピン偏極電流の生成と光/熱によるスピン反転に成功した。

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



その他

以上、本領域の研究活動や成果は国内外に高く評価され、「不斉元素の化学」や「動的キラリティーの化学」へ新たなスタートを切っている。