

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2023

課題番号：19K05416

研究課題名（和文）有限個の3次元ナノサイズ空孔の精密集積と機能創出

研究課題名（英文）Creation of discrete nanomaterials integrating three-dimensional pores

研究代表者

堂本 悠也（Domoto, Yuya）

群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号：50790995

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、有限個のナノサイズ3次元空孔からなる集合体の構造一義的構築と応用を目指した研究を行った。有機配位子(L)と金属イオン(M)のなす金属配位を駆動力とした自己集合を制御することで、複数のナノ空孔を集積したオリゴマーを合成することを概念設計の出発点とし、異種3次元空孔間における“ホスト-ホスト”コミュニケーションの発現機構を開発することを当初の目標として開始した。検討の結果、当初計画における空孔のオリゴマー構想とは異なるものの、大枠で概念を共にし、かつむしろより独自性の高いアニオン包接サブユニットをモノマーとした(M3L2)<sub>n</sub>オリゴマー型巨大ナノ空孔錯体の新規開拓に至った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ナノサイズ空間の設計と構築に関して新たな手法の確立を目指した。ナノメートルの物差しで捉えた空間を制御する技術は21世紀に入って盛んに研究され、各種デバイスや医療、材料などにおける応用において目覚ましいものがある。そのなかで本課題は基礎研究として、これまであまり省みられなかった比較的弱い力（アセチレン…金属配位）を他の相互作用と協働させることで有用化できることを見出し、この発見に基づき複雑ナノ構造の構築法を開拓することができた。本手法は、将来のナノマテリアル高度化におけるひとつの方法論を提示するものである。

研究成果の概要（英文）：In this project, firstly, I have aimed at the creation of discrete nano-sized materials integrating more than two porous moieties as "the oligomers of nanopores". Upon the investigation, I have discovered several unexpected (and interesting) results and finally established a novel synthetic strategy for the large porous complexes composed of oligomeric subunits accommodating anions.

研究分野：自己集合化学、有機化学、ナノ科学

キーワード：自己集合 ナノ錯体 分子トポロジー アセチレン 銀錯体 ナノ空間

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

適切に設計した有機配位子(L)と金属イオン(M)との自己集合により、種々の構造や性質を示すナノサイズ中空分子の合成と内部空間利用が可能となる。申請者はこれまで、内径が 3.5 nm におよぶ  $M_{12}L_{24}$  型中空錯体の内部空間を足場とした、金属酸化物ナノ粒子・クラスターの精密合成や、均一系における酸/塩基両触媒の直交化(同時並列化)に関する研究を行っている。一方で、すでに報告されている空孔性分子システムは、単一の空孔のみの系かあるいは無限に集積した細孔性ネットワークが殆どである。これに対し、有限個の空孔を集積する試みも近年散見されるものの、集積のために剛直な骨格規定を必要とする分子設計に基づいており、動的特性や機能発現の余地に乏しい。ホストの内部空間を活用した動的機能についても、ホスト内部空間とゲスト間での情報(反応性や立体・電子構造など)のやりとりや系中におけるゲスト分子のシグナルとしての挙動がよく検討されているが、(異種)複数の 3 次元ナノ空孔間におけるゲスト包接や外部刺激応答情報の伝搬・変換機能については未開拓な面が多い。他方、精緻なホスト-ゲスト系の集積体といえる生体内においては、複数のタンパク質や結合部位の時空間制御下での組織化による協同機能発現が普遍的にみられる。そこで、人工系においても 3 次元空孔の有限個集積の構築と機能探索が、既存の単一 or 無限の系では発想し得なかった分子認識・ホスト-ゲスト(ホスト-ホスト)化学の新機軸を生み出す基盤となると考え、本研究計画を構築した。

### 2. 研究の目的

本課題では、有限個のナノサイズ 3 次元空孔からなる集合体の構造一義的構築と応用を目指した研究を開始した。有機配位子(L)と金属イオン(M)のなす金属配位を駆動力とした自己集合を制御することで、複数のナノ空孔を集積したオリゴマーを合成することを概念設計の出発点とし、異種 3 次元空孔間における“ホスト-ホスト”コミュニケーションの発現機構を開発することを当初の目標に据えた。

### 3. 研究の方法

配位自己集合はナノ空孔分子の構築における最も有力な手法のひとつである。一方で構造予測性と安定性の観点から、設計に際して選択される配位はごく少数の良く知られた含窒素/酸素ドナーに基づくものにほぼ限られてきた。このことが、単調な構造多様性の下での似通った研究例が増大の一途を辿る一因であると考えられる。これに対して本研究では、これまであまり省みられることのなかった金属配位をナノ構造構築の方法論に取り込むことに特色がある。配位の弱さを逆手にとることで、高い構造許容性と柔軟性を発揮しつつ多数集積や強い配位との協働によって複雑かつ巨大な空孔構造の精密構築を実現することが、研究を実際に進めるうえで検討の主たるところとなった。

比較的小さな単純構造の分子空孔がゲストの認識、包接、貯蔵・変換のための明解なアプローチを与えるのに対し、本研究でターゲットとする複雑かつ巨大なナノ空孔は従来考えも及ばなかった分子構造モチーフを実現するのみならず、高度に絡まった構造や金属あるいはアニオンの 3 次元配置制御に基づく複雑機能の発現と応用において有望であると期待される。そこで(我々が本課題を通じて開発することとなる)金属-アセチレン相互作用に基づく多面体分子群の構築において、種々の特異な性質を明らかとすることとした。

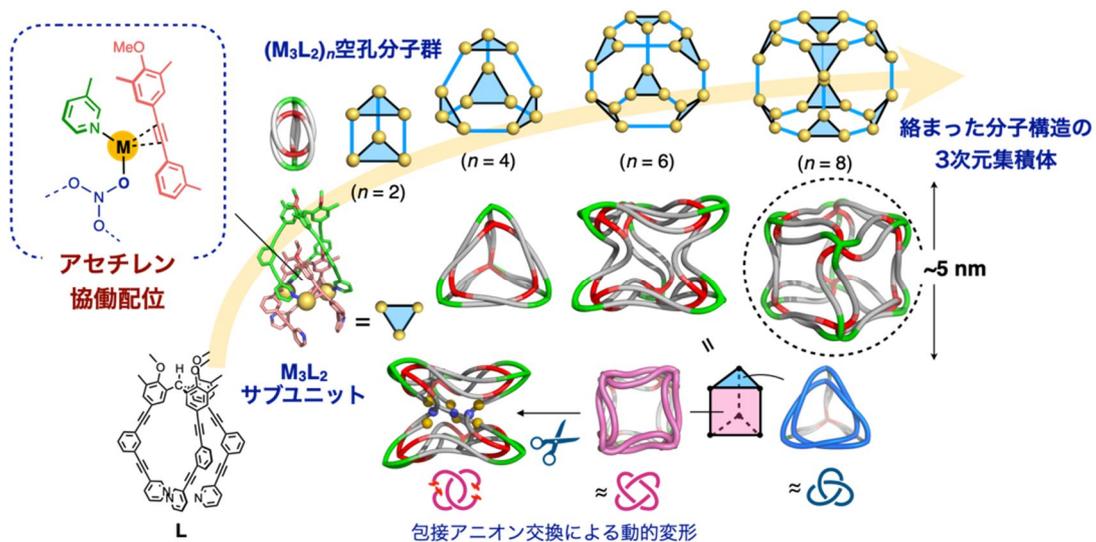
### 4. 研究成果

検討の結果、当初計画における空孔のオリゴマー構想とは異なるものの、大枠で概念を共にし、かつむしろより独自性の高いアニオン包接サブユニットをモノマーとした  $(M_3L_2)_n$  オリゴマー型巨大ナノ空孔錯体の新規開拓に至った。すなわち、偶発的知見をもとに、アセチレン…金属間の柔軟で協働性の高い配位結合を用いることでサブユニット集積型の新たな 3 次元巨大分子構築法を開拓しており、特異な多面体型の分子絡まり群を見出した。ここで本手法の特色は、次の 3 つの点に集約される：

- (i) アセチレン配位は比較的弱い ( $Ag^I$ ,  $Cu^I$  との配位において結合エネルギーは  $<160$  kJ/mol; cf. 広く用いられるピリジル配位は  $150\sim 280$  kJ/mol) が故に、これまで単独では役不足とみられていたが、他種結合との柔軟で多様な協働性を示すことを明らかとした。
- (ii) 分子の直径が 5 nm, 分子量 1 万を超える巨大かつ動的な一義構造群が構築された。
- (iii) 3 次元的に絡まった分子構造群に基づく新たな 3 次元分子トポロジーを発現した。

本課題で得られた知見は、さらに 22 年度開始の次期基盤研究課題へと活かされ、引き続きの

進展をみるとともに、アセチレン協働配位の概念を空孔錯体のみならず金属ナノクラスターや有機電子系集積体などの構築へも展開できることが明らかとなりつつある。一連の検討を通じて、自己集合に基づくものづくりのさらなる深化と応用への貢献が期待される。



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Domoto Yuya, Yamamoto Kidai, Horie Shumpei, Yu Zhengsu, Fujita Makoto	4. 巻 13
2. 論文標題 Amplification of weak chiral inductions for excellent control over the helical orientation of discrete topologically chiral ( $M_{3<sub>3</sub>L_{2<sub>2</sub>}<sub>n</sub>$ ) polyhedra	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 4372 ~ 4376
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2SC00111J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Domoto Yuya, Fujita Makoto	4. 巻 466
2. 論文標題 Self-assembly of nanostructures with high complexity based on metal-unsaturated-bond coordination	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Coordination Chemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 214605 ~ 214605
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ccr.2022.214605	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Domoto Yuya, Abe Masahiro, Fujita Makoto	4. 巻 143
2. 論文標題 A Highly Entangled ( $M_{3<sub>3</sub>L_{2<sub>2</sub>}<sub>8</sub>$ ) Truncated Cube from the Anion-Controlled Oligomerization of a $\pi$ -Coordinated $M_{3<sub>3</sub>L_{2<sub>2</sub>}$ Subunit	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 8578 ~ 8582
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c03208	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Domoto Yuya, Yamamoto Kidai, Horie Shumpei, Yu Zhengsu, Fujita Makoto	4. 巻 14
2. 論文標題 Amplification of weak chiral inductions for excellent control over the helical orientation of discrete topologically chiral ( $M_{3<sub>3</sub>L_{2<sub>2</sub>}<sub>n</sub>$ ) polyhedra	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2SC00111J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Domoto Yuya, Abe Masahiro, Yamamoto Kidai, Kikuchi Takashi, Fujita Makoto	4. 巻 11
2. 論文標題 "Eggs in egg cartons": co-crystallization to embed molecular cages into crystalline lattices	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 10457 ~ 10460
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0SC03191G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Domoto Yuya, Abe Masahiro, Kikuchi Takashi, Fujita Makoto	4. 巻 59
2. 論文標題 Self Assembly of Coordination Polyhedra with Highly Entangled Faces Induced by Metal-Acetylene Interactions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 3450 ~ 3454
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201913142	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計20件(うち招待講演 2件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Yuya Domoto
2. 発表標題 Creation of Highly Entangled Polyhedra via Collaborative Coordination Self-assembly
3. 学会等名 The interdisciplinary world of tangling (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 堂本 悠也, 中川 崇弘, 阿部 真大, 山本 喜大, 于 正朔, 藤田 誠
2. 発表標題 アセチレン - 金属間の弱い結合に基づく巨大複雑分子群の構築
3. 学会等名 第30回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuya Domoto, Masahiro Abe, Kidai Yamamoto, Makoto Fujita
2. 発表標題 Self-Assembly of Coordination Polyhedra with Molecular Entanglements Assisted by Metal -Coordination and Its Integration with Helical Chirality of the Propeller-Shaped Tripodal Ligands
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuya Domoto, Shumpei Horie, Masahiro Abe, Kidai Yamamoto, Makoto Fujita
2. 発表標題 Self-assembly of Coordination Polyhedra with Molecular Entanglements Assisted by Metal -Coordination and its Integration with Helical Chirality of the Propeller-shaped Tripodal Ligands
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堂本悠也
2. 発表標題 金属 配位の協働による高度に絡まった構造をもつナノ空孔錯体群の創製
3. 学会等名 日本化学会 第36回若い世代の特別講演会 (第102春季年会) (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 堂本悠也, 阿部真大, 山本喜大, 于 正溯, 藤田 誠
2. 発表標題 包接アニオンの交換による 配位性多面体錯体の構造変換と金属挿入
3. 学会等名 第18回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堂本悠也, 阿部 真大, 山本 喜大, 藤田 誠
2. 発表標題 Creation of Coordination Polyhedra by Collaborative Metal-Acetylene -coordination
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 阿部 真大, 堂本悠也, 藤田 誠
2. 発表標題 アセチレン 配位を基盤とした多面体型錯体群の対アニオン交換による拡張
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 山本 喜大, 堂本悠也, 藤田 誠
2. 発表標題 高度に絡まった分子構造をもつ多面体錯体群への官能基集積による自己集合制御
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 原 智章, 堂本悠也, 佐藤宗太, 藤田 誠
2. 発表標題 MnL <sub>2n</sub> 型巨大球状錯体の自己集合における未踏構造探索
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 阿部 真大, 堂本悠也, 藤田 誠
2. 発表標題 Creation of Highly Entangled Coordination Polyhedra Based on Metal-Acetylene Interactions
3. 学会等名 第70回錯体化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本 喜大, 堀江峻平, 堂本悠也, 藤田 誠
2. 発表標題 Control over Self-Assembly of Coordination Cages by Crowded Facial Functionalization
3. 学会等名 第70回錯体化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 堂本悠也、阿部真大、堀江峻平、藤田 誠
2. 発表標題 結び目構造を面にもつ多面体型空孔錯体の創製
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuya Domoto, Masahiro Abe, and Makoto Fujita
2. 発表標題 Development of Three-Dimensionally Multi-Interlocked Cages by Metal-Directed Self-Assembly of Twisted Triarylmethanes
3. 学会等名 14th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMSC2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 阿部真大、山本喜大、堂本悠也、藤田 誠
2. 発表標題 ねじれ型トリアリールメタン配位子に基づく3次元インターロック錯体の自己集合と共結晶化
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 阿部真大、堂本悠也、藤田 誠
2. 発表標題 金属 アセチレン配位を活用した絡まり部分構造に基づく多面体の構築
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本喜大、阿部真大、堂本悠也、藤田 誠
2. 発表標題 トリアリールメタン骨格からなるディスクリートな絡まり錯体の共結晶化およびネットワーク架橋
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 堀江峻平、山本喜大、堂本悠也、藤田 誠
2. 発表標題 トリアリールメタン配位子の部分改変による絡まり型カプセル 錯体の自己集合デザイン
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takuma Homma, Masahiro Abe, Yuya Domoto, Makoto Fujita
2. 発表標題 Roles of Metal-Acetylene Interaction on Oligomerization of Triarylmethane-Piled Subunits
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 原 智章、堂本悠也、草木迫 司、濡木 理、藤田 誠
2. 発表標題 未踏巨大球状錯体の自己集合と構造解析研究
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関