

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2016～2020

課題番号：16H06509

研究課題名(和文) 金属中心キラリティーの精密制御に基づく配位アシンメトリーの新展開

研究課題名(英文) New Development of Coordination Asymmetry Based on Precise Control of Metal Centered Chirality

研究代表者

塩谷 光彦(Shionoya, Mitsuhiro)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・教授

研究者番号：60187333

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 142,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、金属錯体における非対称配位圏の設計・合成法の確立、不斉誘導法の確立、不斉中心の配置安定化、不斉触媒反応やキラリ材料を開拓することを目的とした。以下の研究成果を挙げ、国際学術誌等に発表した。

(1) 非対称なアキラル三座配位子を用いた四面体型不斉亜鉛錯体の不斉誘導と安定化、(2) らせん型大環状金属錯体の自己集合による多孔性超分子金属錯体：キラリ分子の不斉吸着と不斉環境場の構築、(3) キラリなDNA分子を鋳型とする酵素様金属中心の不斉誘導

特に(1)の結果は、Werner型の置換活性なChiral-at-Metal錯体の不斉誘導と配置安定化の世界初の例である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、置換活性金属中心の「不斉誘導」と「絶対配置の安定化」という最も困難な課題を革新的に解決し、「不斉金属の化学」の大きなブレイクスルーにつながった。特に、四面体型キラリ亜鉛錯体の高選択的不斉誘導と驚異的な安定化から得られた知見は、教科書に見られる置換活性金属に関する常識を根底から覆すものであり、本領域を先導するランドマークとなった。この結果により発展した非対称な集積・空間・電子系アシンメトリーは、明確に定義された配向と異方性に基づく新物性や新機能に発展することが期待され、周辺分野である触媒化学、超分子錯体化学、生体関連化学、材料科学等の物質科学へ大きな波及効果をもたらすことが期待される。

研究成果の概要(英文)：This study has aimed to establish design and synthetic methods for asymmetric coordination spheres in metal complexes, to establish asymmetric induction methods, to stabilize the configuration of chiral centers, and to pioneer asymmetric catalytic reactions and chiral materials. The following research results were obtained and published in international journals.

(1) Asymmetric induction and stabilization of tetrahedral chiral zinc complexes with unsymmetric achiral tridentate ligands, (2) porous supramolecular metal complexes by self-assembly of helical macrocyclic metal complexes: asymmetric molecule adsorption and construction of chiral environment field, and (3) asymmetric induction of enzyme-like metal centers using chiral DNA molecules as templates

In particular, the result of (1) is the first example in the world of asymmetric induction and configuration stabilization of a Werner-type substitution-active chiral-at-metal complex.

研究分野：超分子化学

キーワード：配位アシンメトリー 金属中心キラリティー 不斉誘導 不斉触媒反応

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

自然界の生体高分子(タンパク質・核酸・酵素)は、アミノ酸や糖の不斉炭素に由来する非対称構造と異方性機能を有する最も高次な機能性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高度な分子認識機能や高効率・高選択的反応は、構成要素の非対称性・キラリティーの精密制御により実現する。

化学が扱う分子、材料、空間の非対称性は、原子間の結合や相互作用により生じ、機能発現のための構造要素としての重要な役割を果たしている。このような構造要素の一つとして、不斉原子が挙げられる。例えば、不斉炭素の化学は、我が国の有機合成・高分子化学分野の研究者らにより著しい発展を遂げ、学問の成熟度は高い。これとは対照的に、周期表の約8割を占める金属原子を不斉中心とする物質群の化学は、配位結合の動的性質の観点から、不斉炭素の化学とは一線を画す。配位結合は、金属イオンとドナー原子(N, O, P, S, C等)との間に形成される柔軟な方向性と安定性を有する可逆結合であり、その熱力学的・速度論的安定性は、金属元素の種類、酸化数、ドナー原子の種類に著しく依存する。金属原子は特有の配位構造の中で多置換キラル中心となるポテンシャルを秘めており、単核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するための要となりうる。

金属中心キラリティーの化学は、置換不活性な、すなわち、配置安定性が高い不斉中心を有する六配位八面体型金属錯体を研究対象としてきた。一方、置換活性なキラル金属錯体(例:四面体型錯体)は一般的に短時間でラセミ化が起るため、特に溶液中で光学活性なキラル錯体の構造維持が困難であった。また別の観点から、多くのキラル金属錯体は光学活性なキラル配位子を用いて開発されてきたが、金属中心キラリティーを有する金属錯体はアキラルな配位子の非対称配位によってのみ合成が可能である。置換活性なキラル金属錯体の開拓は、このような合成上の利点ばかりでなく、触媒反応においては、非対称配位圏における基質の直接活性化や高効率な基質交換により不斉触媒反応の化学を飛躍的に発展させることが期待された。

2. 研究の目的

本研究は、新しい学理「配位アシンメトリー」の創出という領域全体の目的に沿い、金属元素を立体制御、反応場、物性発現の場と捉え、従来未開拓であった金属錯体における非対称配位圏の設計・合成法の確立、不斉誘導法の確立、不斉中心の配置安定化、不斉触媒反応やキラル材料を開拓することを目的とした。具体的には、金属錯体およびその集積体、空間構造、電子構造の非対称性・キラリティーを構築することにより、キラル金属錯体の構築、プロキラル金属錯体の不斉誘導、キラル集積のための新手法を開発し、非対称構造や空間に特異な新規機能を創出することを目指した。

3. 研究の方法

以下の研究方法および連携体制により、本研究を多角的に推進した。

【実験・理論解析】物質の合成・同定・物性・反応性は、理論的分子設計、有機・錯体合成、質量分析、X線結晶構造解析、各種多核核磁気共鳴法、紫外・可視・近赤外分光法、円二色性分光法、不斉誘導・光学分割、電子顕微鏡、酵素合成、電気泳動法、細胞を用いた光バイオ分析など
【領域内外共同研究】江原 G(A01)との共同研究において、光触媒反応や金属ナノクラスターのリン光発光の機構の理論解析を行った。また、東京大学、東京工業大学との共同研究において、リン光発光性の金属ナノクラスターの細胞内の挙動を明らかにした。

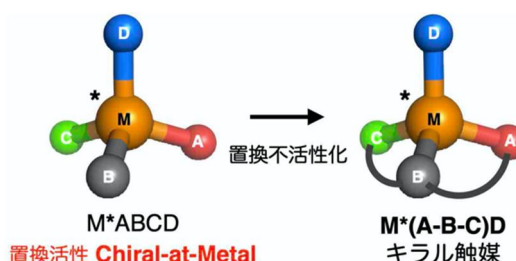
4. 研究成果

本研究では、以下の成果を挙げ、国際学術誌や国内外の学会で発表を行った。代表的な研究成果として、(1)の不斉亜鉛錯体について詳しく後述する。

- (1) 非対称なアキラル三座配位子を用いた四面体型不斉亜鉛錯体の不斉誘導と安定化^[1]
- (2) らせん型大環状金属錯体の自己集合による多孔性超分子金属錯体:キラル分子の不斉吸着と不斉環境場の構築^[2]
- (3) キラルなDNA分子を鋳型とする酵素様金属中心の不斉誘導^[3]

光学的に純粋な不斉亜鉛錯体の高選択的合成

四面体型金属錯体は、八面体型錯体と比べて一般的に配位子交換が速く、立体反転が速い理由の一つとなっている。そこで、金属中心に強く結合し交換が起きにくい配位子として、強くキレート配位する非対称なジアニオン性三座配位子 L を用いて、触媒反応用の置換活性部位を一つ有するキラルな四面体型金属錯体を設計し、立体反転速度への効果を検討した。



金属中心としては、典型的な四面体型錯体を形成する 2 価の亜鉛イオンを選んだ。配位子 H_2L をジエチル亜鉛と反応させることで、二量体の亜鉛錯体 $rac-[Zn_2L_2]$ をラセミ体として得ることができた (図 1a)。この錯体はスルホニル酸素が分子間で亜鉛イオンに配位することにより二量体を形成しているが、三座配位子 L がジアニオン型で亜鉛イオンに配位し、亜鉛中心にキラリティーが生じていることが明らかになった。

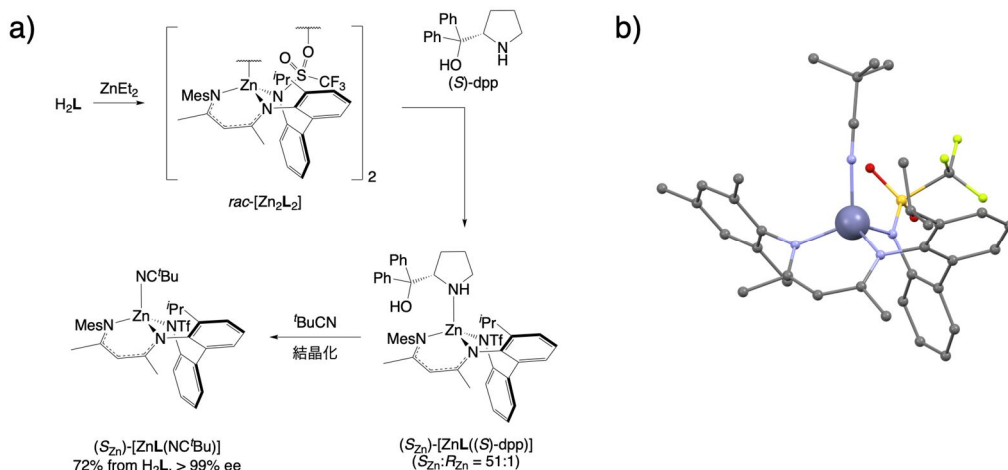


図 1 四面体型不斉亜鉛錯体の合成と構造

次に、亜鉛イオンに配位する窒素原子とともにヒドロキシ基を持つ、光学活性なアミノアルコール(S)- α,α -diphenyl-2-pyrrolidinemethanol (= (S)-dpp)をキラル配位子として添加したところ、亜鉛中心が(S)配置である単核錯体 (S_{Zn})-[ZnL((S)-dpp)]が、ジアステレオマー比 $S_{Zn} : R_{Zn} = 51 : 1$ で S_{Zn} 体が優先的に生成した (図 1a)。ここでは、(S)-dpp のヒドロキシ基がこの錯体の立体反転を加速し、ジアステレオマー比が偏ったと考えられた。最後に、ジアステレオマー比の偏った錯体 [ZnL((S)-dpp)]にアキラルな $tBuCN$ を過剰量加え、キラル補助剤(S)-dpp を $tBuCN$ で置換した (図 1a)。生成物を再結晶することにより、光学純度 99% ee 以上の不斉亜鉛錯体 (S_{Zn})-[ZnL(NCtBu)]を得、単結晶 X 線回折により、固体状態でのキラル四面体型構造を決定した (図 1b)。次に、溶液中のエナンチオマー過剰率(ee)を、キラルシフト試薬を用いた NMR 測定により決定し、その光学純度は 99% ee 以上であることが明らかになった。

不斉亜鉛錯体の安定性と不斉触媒反応への応用

次に、この不斉亜鉛錯体の溶液中の配置安定性を検証した。その結果、脱水ベンゼン中では $70^\circ C$ で 1 週間加熱してもその光学純度は 99% ee 以上に保たれ、非常に高い配置安定性を有していることが確かめられた。この結果は、通常の四面体型亜鉛錯体が数分以内に立体反転し完全にラセミ化することと極めて対照的である。溶媒効果についても検討したところ、プロトン性のアルコール中ではラセミ化が徐々に進行するものの、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、アセトニトリルといった非プロトン性極性溶媒中においても安定であることがわかった。以上の結果は、配位子設計や化学的環境の設定を工夫すれば、四面体型 chiral-at-metal 錯体も実質的にラセミ化が起らなくなりうることを実証している。

最後に、この不斉亜鉛錯体の置換活性部位を利用した不斉触媒反応を検討した。亜鉛錯体を不斉 Lewis 酸触媒として、不斉 oxa-Diels-Alder 反応^[14]を試みた。具体的には、Danishefsky ジエン 1 とアルデヒド 2 の反応を、2 mol% の触媒存在下で行ったところ、酸処理後に付加体(R)-3 が 98% の収率、87% ee の光学純度で得られた (図 2)。反応基質との複合体の X 線回折の結果から、推定された反応機構は、生成物の絶対配置と矛盾しないものであった。

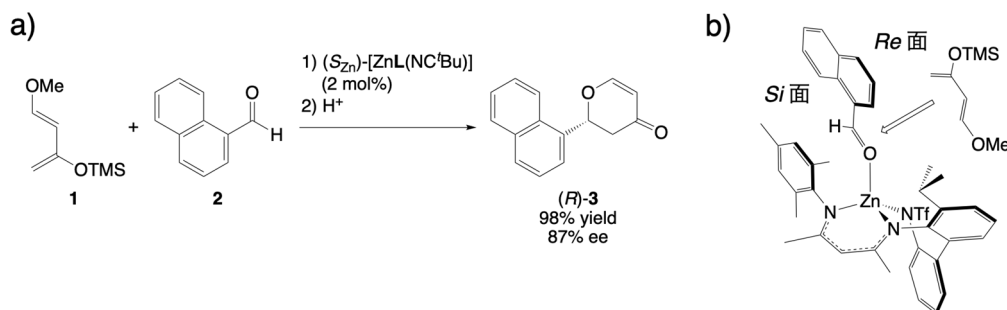


図 2 四面体型不斉亜鉛錯体(S_{Zn})-[ZnL(NCtBu)]を用いた不斉触媒反応

以上のように、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 錯体の不斉誘導と配置安定化の世界初の例である。この研究成果は、2020 年に *Nature Communications* に発表し、国内外で高い評価を得ている。

【文献】

- [1] K. Endo, Y. Liu, H. Ube, K. Nagata, M. Shionoya, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 6263.
- [2] (a) S. Tashiro, T. Umeki, R. Kubota, M. Shionoya, *Faraday Discuss.* **2021**, *225*, 197–209. (b) S. Tashiro, K. Nakata, R. Hayashi, M. Shionoya, *Small* **2021**, *17*, 2005803. (c) S. Tashiro, M. Shionoya, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 632–643. (d) H. Yonezawa, S. Tashiro, T. Shiraogawa, M. Ehara, R. Shimada, T. Ozawa, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16610–16614.
- [3] (a) Y. Takezawa, S. Sakakibara, M. Shionoya, *Chem. Eur. J.* **2021**, *67*, 16626–16633. (b) Y. Takezawa, M. Shionoya, *Front. Chem.* **2020**, *7*, 925. (c) Y. Takezawa, T. Nakama, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19342–19350. (d) Y. Takezawa, J. Müller, M. Shionoya, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 622–633. (e) Y. Takezawa, S. Yoneda, J.-L. H. A. Duprey, T. Nakama, M. Shionoya, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 3006–3010.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計39件（うち査読付論文 39件 / うち国際共著 5件 / うちオープンアクセス 7件）

1. 著者名 X.-L. Pei, P. Zhao, H. Ube, Z. Lei, K. Nagata, M. Ehara, M. Shionoya	4. 巻 144
2. 論文標題 Asymmetric Twisting of C-Centered Octahedral Gold(I) Clusters by Chiral N-Heterocyclic Carbene Ligation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 2156-2163
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c10450	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 Y. Takezawa, S. Sakakibara, M. Shionoya	4. 巻 67
2. 論文標題 Bipyridine-Modified DNA Three-Way Junctions with Amide Linkers: Metal-Dependent Structure Induction and Self-Sorting	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry European Journal	6. 最初と最後の頁 16626-16633
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202102977	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 S. Tashiro, W. He, R. Hayashi, Y. Lin, M. Shionoya	4. 巻 8
2. 論文標題 Site-selective Binding of Terpenoids within a Confined Space of Metal-Macrocyclic Framework: Substrate-specific Promotion or Inhibition of Cyclization Reactions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organic Chemistry Frontier	6. 最初と最後の頁 4071-4077
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1Q000750E	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 S. Tashiro, K. Nakata, R. Hayashi, M. Shionoya	4. 巻 17
2. 論文標題 Multipoint Hydrogen Bonding-based Molecular Recognition of Amino Acids and Peptide Derivatives in a Porous Metal-Macrocyclic Framework: Residue-Specificity, Diastereoselectivity, and Conformational Control	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Small	6. 最初と最後の頁 2005803-2005803
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/smll.202005803	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 K. Omoto, S. Tashiro, M. Shionoya	4. 巻 143
2. 論文標題 Phase-Dependent Reactivity and Host-Guest Behaviors of a Metallo-Macrocyclic in Liquid and Solid-State Photosensitized Oxygenation Reactions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 5406-5412
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c13338	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 Z. Lei, X.-L. Pei, H. Ube, M. Shionoya	4. 巻 94
2. 論文標題 Reconstituting the C-Centered Hexagold(I) Clusters with N-Heterocyclic Carbene Ligands	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1324-1330
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210060	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 K. Nishiyama, K. Mori, Y. Takezawa, M. Shionoya	4. 巻 57
2. 論文標題 Metal-responsive Reversible Binding of Triplex-forming Oligonucleotides with 5-Hydroxyuracil Nucleobases	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 2487-2490
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC00553G	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 H. Yonezawa, T. Shiraogawa, M. Han, S. Tashiro, M. Ehara, M. Shionoya	4. 巻 16
2. 論文標題 Mechanistic Studies on Photoinduced Catalytic Olefin Migration Reactions at the Pd(II) Centers of a Porous Crystal, Metal-Macrocyclic Framework	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Asian Journal	6. 最初と最後の頁 202-206
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202001306	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 S. Tashiro, T. Umeki, R. Kubota, M. Shionoya	4. 巻 225
2. 論文標題 Face-Selective Adsorption of a Prochiral Compound on the Chiral Pore-Surface of Metal-Macrocycle Framework (MMF) Directed towards Stereoselective Reactions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Faraday Discussion	6. 最初と最後の頁 197-209
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0FD00019A	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 . Nakama, Y. Takezawa, M. Shionoya	4. 巻 57
2. 論文標題 Site-Specific Polymerase Incorporation of Consecutive Ligand-Containing Nucleotides for Multiple Metal-Mediated Base Pairing	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 1392-1395
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC07771B	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 K. Ariga, M. Shionoya	4. 巻 94
2. 論文標題 Nanoarchitectonics for Coordination Asymmetry and Related Chemistry	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 839-859
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200362	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 Y. Takezawa, A. Suzuki, M. Nakaya, K. Nishiyama, M. Shionoya	4. 巻 142
2. 論文標題 Metal-Dependent DNA Base Pairing of 5-Carboxyuracil with Itself and All Four Canonical Nucleobases	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 21640-21644
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c11437	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 K. Endo Y. Liu, H. Ube, K. Nagata, M. Shionoya	4. 巻 11
2. 論文標題 Asymmetric Construction of Tetrahedral Chiral Zinc with High Configurational Stability and Catalytic Activity	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 6263-6263
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-20074-7	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 S. Tashiro, S. Shimizu, M. Kuritani, M. Shionoya	4. 巻 49
2. 論文標題 Protonation-induced Self-assembly of Bis-phenanthroline Macrocycles into Nanofibers Arrayed with Tetrachloroaurate, Hexachloroplatinate or Phosphomolybdate Ions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transaction	6. 最初と最後の頁 13948-13953
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0DT03287E	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 Y. Takezawa, L. Hu, T. Nakama, M. Shionoya	4. 巻 59
2. 論文標題 Sharp Switching of DNzyme Activity through the Formation of a Cu(II)-mediated Carboxymidazole Base Pair	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 21488-21492
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202009579	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 T. Nakama, Y. Takezawa, D. Sasaki, M. Shionoya	4. 巻 142
2. 論文標題 Allosteric Regulation of DNzyme Activities through Intrastrand Transformation Induced by Cu(II)-Mediated Artificial Base Paring	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 10153-10162
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c03129	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 K. Endo, H. Ube, M. Shionoya	4. 巻 142
2. 論文標題 Multi-Stimuli Responsive Interconversion between Bowl- and Capsule-Shaped Self-Assembled Zinc(II) Complexes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 407-416
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021./jacs.9b11099	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 Y. Takezawa, M. Shionoya	4. 巻 7
2. 論文標題 Supramolecular DNA Three-way Junction Motifs with a Bridging Metal Center	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Frontiers in Chemistry	6. 最初と最後の頁 925
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fchem.2019.00925	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 F. Iizuka, H. Ube, H. Sato, T. Nakamura, M. Shionoya	4. 巻 49
2. 論文標題 Self-assembled Porphyrin-based Cage Complexes, M11L6 (M = ZnII, CdII), with Inner Coordination Sites in Their Crystal Structure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 323-326
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190943	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 S. Tashiro, M. Shionoya	4. 巻 53
2. 論文標題 Novel Porous Crystals with Macrocyclic-Based Well-Defined Molecular Recognition Sites	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Accounts of Chemical Research	6. 最初と最後の頁 632-643
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.accounts.9b00566	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 S. Tashiro, S. Mitsui, D. W. Burke, R. Kubota, N. Matsushita, M. Shionoya	4. 巻 22
2. 論文標題 Core-Shell Metal-Macrocyclic Framework (MMF): Spatially Selective Dye Inclusion through Core-to-Shell Anisotropic Transport along Crystalline 1D-Channels Connected by Epitaxial Growth	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 1306-1369
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CE00120A	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 Z. Lei, K. Nagata, H. Ube, M. Shionoya	4. 巻 917
2. 論文標題 Ligand Effects on the Photophysical Properties of N,N'-Diisopropylbenzimidazolydene-Protected C-Centered Hexagold(I) Clusters	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Organometallic Chemistry	6. 最初と最後の頁 121271
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.organchem.2020.121271	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 Y. Takezawa, T. Nakama, M. Shionoya	4. 巻 141
2. 論文標題 Enzymatic Synthesis of Cu(II)-responsive Deoxyribozymes through Polymerase Incorporation of Artificial Ligand-type Nucleotides	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 19342-19350
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021./jacs.9b08955	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 H. Ube, K. Endo, H. Sato, M. Shionoya	4. 巻 141
2. 論文標題 Synthesis of Hetero-multinuclear Metal Complexes by Site-Selective Redox Switching and Transmetalation on a Homo-multinuclear Complex	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 10384-10389
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b04123	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 K. Omoto, S. Tashiro, M. Shionoya	4. 巻 10
2. 論文標題 Molecular Recognition of Planar and Non-Planar Aromatic Hydrocarbons through Multipoint Ag-Bonding in a Dinuclear Metallo-Macrocycle	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 7172-7176
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9SC02619C	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 H. Ube, Q. Zhang, M. Shionoya	4. 巻 37
2. 論文標題 A Carbon-Centered Hexagold(I) Cluster Supported by N-Heterocyclic Carbene Ligands	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 2007-2009
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.8b00291	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 該当する

1. 著者名 S. Tashiro, T. Umeki, R. Kubota, M. Shionoya	4. 巻 9
2. 論文標題 Rational Synthesis of Benzimidazole[3]arenes by Cu(I)-Catalyzed Post-Macrocyclization Transformation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 7614-7619
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8SC03086C	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 H. Yonezawa, S. Tashiro, T. Shiraogawa, M. Ehara, R. Shimada, T. Ozawa, M. Shionoya	4. 巻 140
2. 論文標題 Preferential Photoreaction in a Porous Crystal, Metal-Macrocycle Framework: PdII-Mediated Olefin Migration over [2+2] Cycloaddition	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 16610-16614
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b08534	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 H. Ube, Y. Yasuda, H. Sato, M. Shionoya	4. 巻 8
2. 論文標題 Metal-centred Azaphosphatriptycene Gear with a Photo- and Thermally Driven Mechanical Switching Function based on Coordination Isomerism	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 14296-14296
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/ncomms14296	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 Y. Takezawa, J. Mueller, M. Shionoya	4. 巻 46
2. 論文標題 Artificial DNA Base Pairing Mediated by Diverse Metal Ions	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 622-633
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.160985	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 該当する

1. 著者名 S. Tashiro, M. Chiba, M. Shionoya	4. 巻 12
2. 論文標題 Arrangement of Proteinogenic α -Amino Acids on a Cyclic Peptide comprising Alternate Biphenyl-Cored α -Amino Acids	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry Asian Journal	6. 最初と最後の頁 1087-1094
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201700203	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 L.-J. Chen, H.-B. Yang, M. Shionoya	4. 巻 46
2. 論文標題 Chiral Metallosupramolecular Architectures	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemical Society Reviews	6. 最初と最後の頁 2555-2576
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7cs00173h	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 該当する

1. 著者名 M. Shimada, Y. Yamanoi, T. Ohto, S. Pham, R. Yamada, H. Tada, K. Omoto, S. Tashiro, M. Shionoya, M. Hattori, K. Jimura, S. Hayashi, H. Koike, M. Iwamura, K. Nozaki, H. Nishihara	4. 巻 139
2. 論文標題 Multi-functional Octamethyltetrasila[2.2]cyclophanes: Conformational Variations, Circularly Polarized Luminescence, and Organic Electroluminescence	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 11214-11221
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.7b05671	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 H. Ube, R. Yamada, J. Ishida, H. Sato, M. Shiro, M. Shionoya	4. 巻 139
2. 論文標題 A Circularly Arranged Sextupled Triptycene Gear Molecule	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 16470-16473
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.7b09439	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 Kotaro Nishiyama; Yusuke Takezawa; Mitsuhiko Shionoya	4. 巻 452
2. 論文標題 pH-Dependence of the Thermal Stability of Metallo-DNA Duplexes Containing Ligand-Type 5-Hydroxyuracil Nucleobases	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Inorg. Chim. Acta	6. 最初と最後の頁 176 - 180,
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ica.2016.04.040	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 Hitoshi Ube, Yoshihiro Yasuda, Hiroyasu Sato, Mitsuhiko Shionoya	4. 巻 8
2. 論文標題 Metal-centred azaphosphatriptycene gear with a photo- and thermally driven mechanical switching function based on coordination isomerism	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Nat. Commun.	6. 最初と最後の頁 14296
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/ncomms14296	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 Shohei Tashiro, Masayuki Chiba, Mitsuhiko Shionoya	4. 巻 印刷中
2. 論文標題 Arrangement of Proteinogenic α -Amino Acids on a Cyclic Peptide comprising Alternate Biphenyl-Cored α -Amino Acids	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Asian. J.	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201700203	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 Yusuke Takezawa, Jens Mueller, Mitsuhiko Shionoya	4. 巻 46
2. 論文標題 Artificial DNA Base Pairing Mediated by Diverse Metal Ions	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 622 - 633
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.160985	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 該当する

1. 著者名 Li-Jun Chen, Hai-Bo Yang, Mitsuhiko Shionoya	4. 巻 印刷中
2. 論文標題 Chiral Metallosupramolecular Architectures	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Soc. Rev.	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7CS00173H	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 該当する

〔学会発表〕 計29件 (うち招待講演 29件 / うち国際学会 21件)

1. 発表者名 Mitsuhiko Shionoya
2. 発表標題 Coordination Asymmetry in Supramolecular Chemistry
3. 学会等名 Norway-Japan symposium on theoretical and experimental chemistry of complex systems (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Mitsuhiko Shionoya
2. 発表標題 From Self-Assembly to Steric Control: Supramolecular Approaches based on Molecular Design
3. 学会等名 ISMSC 2021 Virtual Symposium, Award Lecture for International Izatt-Christensen Award 2020 ((招待講演) (国際学会))
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 塩谷光彦
2. 発表標題 分子デザインと偶然の産物、化学の新境地を拓くのは ?!
3. 学会等名 第33回 東京大学 理学部公開講演会 自然の謎を理学が観る (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 塩谷光彦
2. 発表標題 アキラルな配位子のみで作る不斉空間と不斉金属触媒
3. 学会等名 第13回有機触媒シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 塩谷光彦
2. 発表標題 超分子金属錯体から、配位アシンメトリーへ
3. 学会等名 錯体若手の会 第7回Web勉強会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 塩谷光彦
2. 発表標題 超分子金属錯体から、配位アシンメトリーへ
3. 学会等名 フロンティア生命化学研究会 特別シンポジウム 2020 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Mitsuhiko Shionoya
2. 発表標題 Supramolecular Coordination Chemistry: Array, Space, and Motion
3. 学会等名 表年 1st Meeting of Core-to-Core Program on Coordination Nanosheet (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mitsuhiko Shionoya
2. 発表標題 Complexity in Coordination-Driven Self-Assembly: Molecular Design and Serendipity
3. 学会等名 The 30th Anniversary Todai-Unisra Symposium on "Complexity" (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mitsuhiko Shionoya
2. 発表標題 Metal-responsive DNazymes based on Metal-mediated DNA Base Pairing
3. 学会等名 ICBIC2019 -19th International Conference on Biological Inorganic Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mitsuhiko Shionoya
2. 発表標題 Molecular Design and Serendipity in Coordination-Driven Self-Assembly
3. 学会等名 QSCC2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mitsuhiko Shionoya
2. 発表標題 Coordination Asymmetry In Supramolecular Chemistry
3. 学会等名 Complex Systems Made Simple (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mitsuhiko Shionoya
2. 発表標題 Coordination-Driven Self-Assembly: Design and Serendipity
3. 学会等名 12th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mitsuhiko Shionoya
2. 発表標題 Coordination Asymmetry in Supramolecular Architectures
3. 学会等名 EPSRC-JSPS Core-to-Core International Workshop on Two-Dimensional Coordination Nanosheets (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Shionoya
2. 発表標題 Coordination Asymmetry based on Supramolecular Porous Crystals
3. 学会等名 International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 塩谷光彦
2. 発表標題 超分子金属錯体：配列、空間、モーション
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Shionoya
2. 発表標題 Molecular Behavior in Supramolecular Spaces
3. 学会等名 International Conference on Coordination Chemistry 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Shionoya
2. 発表標題 Metal-mediated Supramolecular Array, Space and Motion
3. 学会等名 iJaDe2018: From Molecules to Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Shionoya
2. 発表標題 Rational Design of Metal-based Supermolecules
3. 学会等名 第28回光学活性化化合物シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 塩谷光彦
2. 発表標題 超分子金属錯体の精密設計：配列、空間、モーション
3. 学会等名 近畿化学協会 有機金属部会平成30年度第3回例会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Shionoya
2. 発表標題 Design and Observation of Supramolecular Behaviors with Switching Functions
3. 学会等名 Gordon Research Conference: Artificial Molecular Switches & Motors (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 M. Shionoya
2. 発表標題 Metal-based Supramolecular Array, Space and Motion
3. 学会等名 ResMoSys 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 6th Asian Conference on Coordination Chemistry
2. 発表標題 NANOSPACE-SPECIFIC MOLECULAR BEHAVIORS
3. 学会等名 M. Shionoya (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 M. Shionoya
2. 発表標題 Dynamic Molecular Behaviors in Confined Supramolecular Spaces
3. 学会等名 JPN-US bilateral meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 M. Shionoya
2. 発表標題 Unexpected Molecular Behaviors in Supramolecular Porous Crystals
3. 学会等名 11th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 M. Shionoya
2. 発表標題 Supramolecular Asymmetry Induction
3. 学会等名 The 3rd International Symposium on Center of Excellence for Innovative Material Sciences Based on Supramolecules (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 M. Shionoya
2. 発表標題 Metal-based Supramolecular Array, Space and Motion
3. 学会等名 MANA International Symposium 2018 Towards Perceptive Nanomaterials, Devices and Systems (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Mitsuhiko Shionoya
2. 発表標題 Supramolecular Design for Metal Array, Space, and Motion
3. 学会等名 Chile-Japan Academic Forum 2016: Satellite Meeting at Santiago (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Mitsuhiko Shionoya
2. 発表標題 Metal-based Supramolecular Array, Space and Motion
3. 学会等名 RSC Macrocyclic and Supramolecular Meeting (MASC-2016) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 塩谷光彦
2. 発表標題 非対称超分子空間の構築と機能化
3. 学会等名 日本化学会第97春季年会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 竹澤悠典、中間貴寛、塩谷光彦	4. 発行年 2020年
2. 出版社 講談社サイエンティフィク	5. 総ページ数 9
3. 書名 核酸科学ハンドブック (第3章 分析・無機化学 3.4 核酸無機材料)	

1. 著者名 Yusuke Takezawa, Jens Muller, Mitsuhiko Shionoya	4. 発行年 2017年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 35
3. 書名 Self-Assemblies Based on Metal-Mediated Artificial Nucleobase Pairing	

〔産業財産権〕

〔その他〕

塩谷研究室 Bioinorganic Chemistry Laboratory http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/bioinorg/index.html 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 http://www.asymmetrical.jp

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
研究 分担者	馬越 啓介 (Umakoshi Keisuke) (20213481)	長崎大学・工学研究科・教授 (17301)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究 分担者	松下 信之 (Matsushita Nobuyuki) (80219427)	立教大学・理学部・教授 (32686)	

	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
研究 協力者	田代 省平 (Tashiro Shohei)		
研究 協力者	宇部 仁士 (Ube Hitoshi)		
研究 協力者	竹澤 悠典 (Takezawa Yusuke)		
研究 協力者	雷 振 (Lei Zhen)		
研究 協力者	裴 シャオリ (Pei Xiao-Li)		

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2件

国際研究集会 QSCC2019	開催年 2019年～2019年
国際研究集会 12th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds	開催年 2019年～2019年

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
---------	---------