

機関番号：12601
領域設定期間：平成28年度～令和2年度
領域番号：2802
研究領域名（和文）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
研究領域名（英文）Coordination Asymmetry: Design of Asymmetric Coordination Sphere and Anisotropic Assembly for the Creation of Functional Molecules
領域代表者
塩谷 光彦（SHIONOYA Mitsuhiro）
東京大学・大学院理学系研究科・教授
研究者番号：60187333
交付決定額（領域設定期間全体）：（直接経費）1,180,500,000円

研究成果の概要

本領域研究は、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・合成法と異方集積化法を理論・実験・計測により開拓することを目的とした。具体的には、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、金属錯体ならびにその集積体（集積アシンメトリー）、空間構造（空間アシンメトリー）、電子状態（電子系アシンメトリー）の非対称性・キラリティー構築を図った。その結果、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、集積・空間・電子系アシンメトリーの化学を先導することにより、「不斉金属の化学」における大きなブレークスルーを果たした。本領域で創出した「配位アシンメトリー」の学理、そして新しい物質群の創製を実現した研究成果を物質科学の様々な分野に広く普及させるべく、国内外の共同研究推進、若手人材育成、国際情報発信強化、アウトリーチ活動を精力的に推進した。この新学術領域は「不斉元素の化学」や「動的キラリティーの化学」への新たなスタートを切ったと言える。

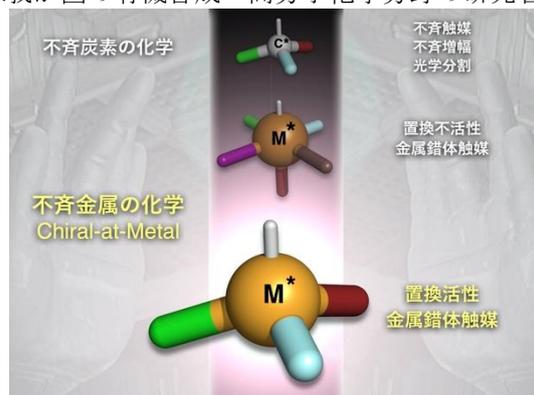
研究分野：化学

キーワード：配位アシンメトリー、金属錯体、分子集積化

1. 研究開始当初の背景

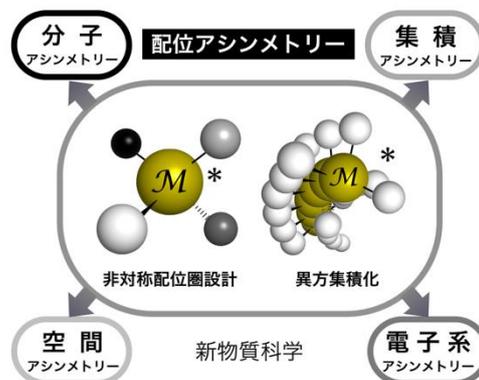
「非対称（アシンメトリー）」は、素粒子から宇宙の構造に至る、あらゆる物質に関わる自然現象において、欠くべからざる概念である。また、化学が扱う分子、材料、空間の非対称性は、原子間の結合や相互作用により発生し、機能発現のための構造要素として重要な役割を果たしている。例えば、自然界の生体高分子は、アミノ酸や糖などの不斉炭素に由来した非対称な高次構造と分子間相互作用を基盤とする高次機能を発現している。これらの過程において、キラリティーの精密制御が必須であることは、例えば、医薬品に100%の光学純度が要求されることから自明である。野依（不斉水素化）、香月（不斉酸化）、碓合（不斉増殖）、岡本（キラル高分子）らの業績に見られるように、「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により著しい発展を遂げた。

このような背景の中で、本領域研究は、周期表の8割を占める金属の中心キラリティーに視点を置いた。八面体型金属錯体は一般的に置換不活性であるため、そのChiral-at-Metal錯体は広く研究されていた。一方、置換活性な金属錯体の「金属中心の不斉誘導」と「絶対配置の安定化」を実現することは、長年挑戦的な課題であり、開始時には成功例は皆無であった。本領域は、置換活性なキラル金属錯体を構成要素とする新たな物質群を開拓し、集積・空間・電子系アシンメトリーを軸とする「不斉金属の化学」の発展を目指した。



2. 研究の目的

本領域研究は、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・合成法と異方集積化法を理論・実験・計測により開拓することを目的とした。具体的には、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、金属錯体ならびにその集積体(集積アシンメトリー)、空間構造(空間アシンメトリー)、電子状態(電子系アシンメトリー)の非対称性・キラリティー構築を図った。本研究では、「配位アシンメトリー」の学理を創出し、新しい物質科学の学術的意義と研究成果を物質科学の分野に広く普及させるべく、国内外の共同研究推進、若手人材育成、国際情報発信強化、アウトリーチ活動を精力的に推進した。



3. 研究の方法

本領域研究は、単核金属錯体の非対称配位圏の設計からナノ・マイクロサイズの異方集積体までのマルチスケールの新物質構築を目指して、「計画研究(15件)」と「公募研究(のべ92件)」の有機的連携に基づき、理論・実験・計測による挑戦的融合研究を行った。金属錯体分子の非対称配位圏の設計法と界面キラリティー構築法、異方集積法の合理的設計、非対称機能空間の構築と応用、非対称集積構造の電子系機能の開拓を本領域の柱とし、次の四つの研究項目を設置した。

A01(分子アシンメトリー)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ラル平衡制御、キラ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。

A02(集積アシンメトリー)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。

A03(空間アシンメトリー)では、配位結合の特徴を使った非対称空間を分子集積や反応場として利用し、高性能な物質変換・輸送機能(不斉反応、異方伝達など)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、二次元界面などをターゲットとして、植村、大場、有賀が計画班、20名の研究者が公募班として参画して「空間アシンメトリー」の確立に向けて研究を進めた。

A04(電子系アシンメトリー)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・空間によるキララル転写等で異方集積し、この集積構造に特異なキララル物質変換(分子認識、不斉反応)、キララル物性(キララル磁性、キララルプラズモン)、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ラル物質変換、指向性キャリア移動機能、キラ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。

また、「融合バーチャルラボ」や「融合基礎・実習コース」の設置により、挑戦的融合研究を促進し、複数の専門性を持ち国際的に第一級の若手人材を育成することを目指した。さらに、国際相互派遣企画委員会と国際共同研究推進委員会、International Advisory Boardを設置し、人材交流の促進と国際共同研究を強力に推進した。

4. 研究の成果

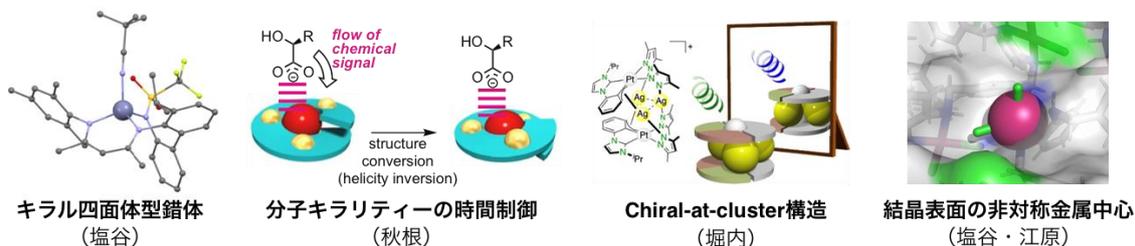
本領域研究は、金属錯体分子の非対称配位圏の制御法と異方集積法の合理的設計、非対称機能空間の構築と応用、非対称集積構造の構築と電子系機能の開拓を軸として進めた。以下に、研究項目毎に代表的な研究成果をまとめた。研究項目の垣根を越えた共同研究も多数行われ、合計47件の原著論文等が発表された。

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

塩谷(計画)は、非対称なアキラル三座配位子を用いたキラ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、ヘリシティー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。

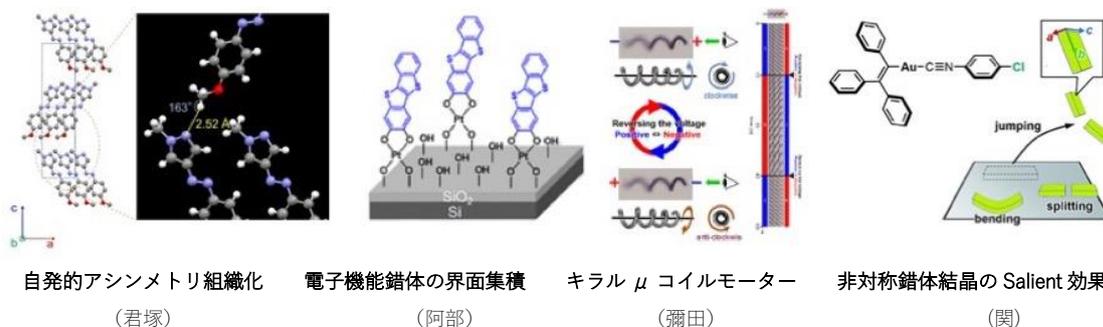
以上、分子系/結晶系/界面、実験系/理論系が巧みに協同することにより、金属中心不斉の設計・合成法を理論と実験により確立するとともに、その構造・反応性・動的挙動を分子レベルで解明するに至った。当初の予定にはなかった金属クラスターの非対称化も実現したことから、期待以上の達成度であった。



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

君塚（計画）は、光応答性アリルア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 SiO₂ 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出した。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を確認し、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-π 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一次元構造構築については灰野（公募）により検討され、キララな二官能性ホストとフラーレン二量体の錯体形成に基づき、フラー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出された。例えば国武（公募）は、二種の希土類ナノ粒子 (Nd₂O₃, Yb₂O₃) 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 効果を見出した。

以上、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をもたらされた。



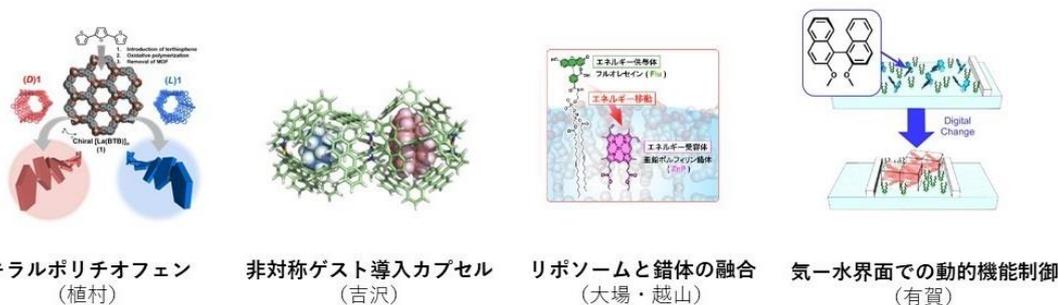
A03 空間アシンメトリー：高選択性、異方性、指向性を示す非対称高次機能空間の構築

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典としたイオン結晶内の異方性空間に着目し、植村（計画）との共同研究により、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た。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。

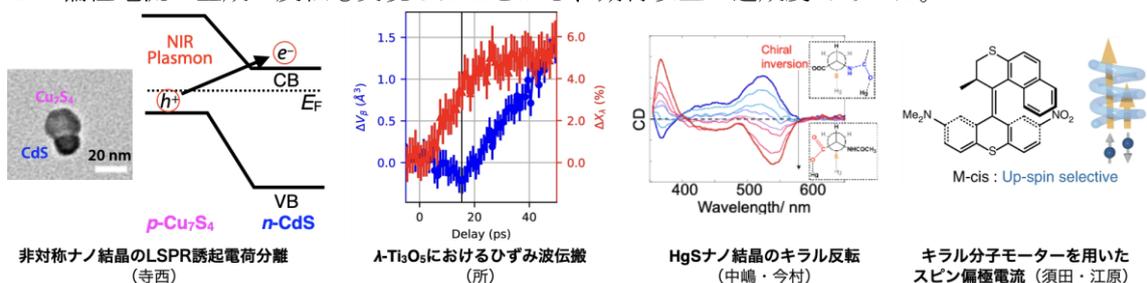
以上、配位結合の柔軟性、方向性、特異性を活かした非対称性空間を構築することで、空間機能の動的制御を可能にし、高度の分子認識能、分子配列・配向機能、物質変換・輸送機能を有する分子システムを開拓した。非対称空間の大幅な機能増幅を達成した研究もあり、当初の予想を上回る成果を上げることができた。



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

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（ $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ ）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、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説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。



以上のように、本領域研究は、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、非対称な集積・空間・電子系アシンメトリーの化学を先導することにより、「不斉金属の化学」における大きなブレークスルーを果たした。

5. 主な発表論文等（受賞等を含む）

原著論文 (合計 1286 件)

- (1) 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.
- (2) 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.
- (3) 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.
- (4) Unimolecularly Thick Monosheets of Vinyl Polymers Fabricated in Metal-Organic Frameworks, N. Hosono, S. Mochizuki, Y. Hayashi, T. Uemura, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3573.
- (5) 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.
- (6) 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.
- (7) 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.
- (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.
- (9) 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.

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.* **2020**, *54*, 765-775.
- (3) Hybridization of MOFs and Polymers, T. Kitao, Y. Zhang, S. Kitagawa, B. Wang, T. Uemura, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, 3108-3133.
- (4) 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.
- (5) Chiral Metallosupramolecular Architectures, L. J. Chen, H.-B. Yang, M. Shionoya, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 2555-2576.

受賞 (合計 227 件)

- (1) 植村 卓史 (A03計画) 日本化学会第38回学術賞 (2021)
- (2) 中村 貴志 (A02公募) 日本化学会第70回進歩賞 (2021)
- (3) 塩谷 光彦 (A01代表) 第72回日本化学会賞 (2020)
- (4) 小島 隆彦 (A04公募) 日本化学会第37回学術賞 (2020)
- (5) 関 朋宏 (A02公募) 日本化学会第69回進歩賞 (2020)
- (7) 所 裕子 (A04計画) 第1回日本物理学会米沢富美子記念賞 (2020)
- (8) 彌田 智一 (A02計画) 第16回JPCA賞 (2020年)
- (9) 塩谷 光彦 (A01代表) International Izatt-Christensen Award (2020)

ホームページ等

<http://asymmetallic.jp>
shionoya@chem.s.u-tokyo.ac.jp