

熊谷研究助成表彰報告書

(令和5年度 助成分)

令和7年3月24日

公益財団法人 熊谷科学技術振興財団 御中

代表研究者・所属機関名

堂本 悠也・群馬大学

所属学部学科・所属部課室・役職

大学院理工学府・准教授

氏名 堂本 悠也

貴財団より助成を受けました件につき下記の通り（最終）報告致します。

1. 研究テーマ及び期間

研究テーマ：絡まった構造の3次元集積からなるトポロジー分子群の開発

研究機関：令和6年3月～令和7年3月

2. 共同研究者名

3. 成果の概要

本研究では、「絡まった分子構造」の3次元的な集積を機序としたトポロジー分子構築を確立し、従来予想もし得なかったトポロジー駆動の性質や機能を示す分子マテリアルの開発を目指して研究を行った。

ある秩序に沿って有限個の分子・イオンが集合する構造構築原理は、自然界の叡智を内包したタンパク質や細胞から、揺籃期にあった人工系での超分子や分子機械に至るまで、分子機能発現の土台としてポリマー等の無限系と相補的に注目されてきた。さらに現在、人工系の構築手法においては、2次元から3次元へ、およびナノスケールからメソスコピック領域（5–100 nm）へと、構造一義性を確保した次元とスケールの発展が課題となっている。研究代表者らは最近、アセチレン…金属間の柔軟で協働性の高い配位結合（図1）に基づくことで、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てきた。ここで本手法の特色は、次の4つの点に集約される：

i. アセチレン配位は比較的弱い（ Ag^+ , Cu^+ との配位において結合エネルギーは $<160 \text{ kJ/mol}$; cf. 広く用いられるピリジル配位は $150\sim 280 \text{ kJ/mol}$ ）が故に、これまで単独では役不足と考えられていたが、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。

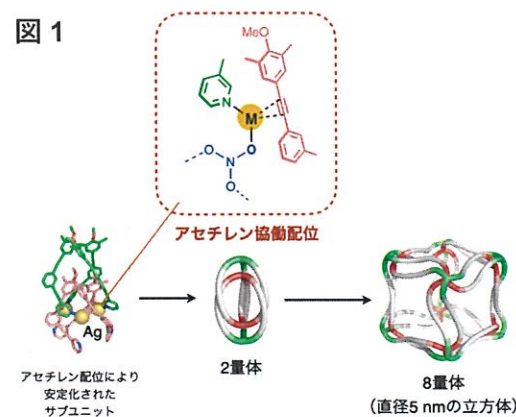
ii. 分子の最大直径が5 nm, 分子量1万を超える複雑な巨大一義構造群が構築された。

iii. (ii)は三ツ又モチーフに基づく新たな3次元的に絡まった分子構造群を内包する。

(iv) (iii)に起因し、ディスクリート分子と無限錯体の共結晶形成やサブユニット集積におけるトポロジー不斉の段階的制御、さらに3次元集積された絡まり構造モチーフの動的変形など、従来のナノ空孔性分子とは全く異なる挙動が観測された。

このような性質は本課題の要素技術であるアセチレン協働配位がもつ構造柔軟性・高許容性を裏付けており、今後の材料設計においても威力を発揮すると期待している。絡まった分子構造はタンパク質構造の一

図1

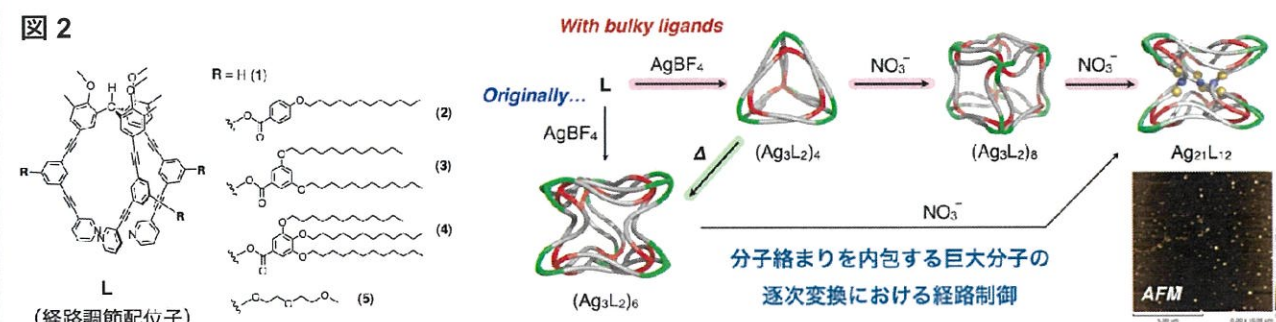


部にもみられ、興味深い分子構造として合成化学においても注目を集めている。

そこで本研究では申請内容に沿って、絡まった構造に特有の集合特性や不斉など化学的性質から物理的・機械的性質までを活用した、新たな材料の構造デザインと機能開拓に向けた次の検討を行った。

今年度の研究では、特に多段階構造変換の制御に対する側鎖の効果について検討を進めた。すなわち、図1の研究に用いてきた三脚型配位子（トリアルールメタン）の脚部分に図2左のような直鎖あるいは枝分かれ状の長鎖を導入した。これらの配位子と銀(I)イオンの自己集合、引き続く対アニオン交換による構造変換を検討したところ、溶液中におけるNMR（核磁気共鳴）および拡散係数の測定（DOSY）、さらに原子間力顕微鏡（AFM）による観察を行うことで、従来 $(\text{Ag}_3\text{L}_2)_6$ 経由とは異なる中間体構造 $(\text{Ag}_3\text{L}_2)_4$ を経て最終構造 $(\text{Ag}_{21}\text{L}_{12})$ へと至る自己集合プロセスへの改変が起こることが明らかとなった（図2右）。絡まった構造はタンパク質やDNAの一部にもみられる構造モチーフであり、人工系においても特異な立体的性質や空間形成能に基づく機能発現が見出されつつある。さらに3次元的に絡まった構造をもつ人工分子の動的変換についてはほぼ未開拓であり、今回、直径5 nm級の空孔性分子間での連続変換経路を制御できたことは、将来的なナノ機械や高機能センサーへの応用などにおいて有用な知見といえる。

図2



4. 研究成果の発表状況（予定を含む）

[論文]

1. Y. Domoto,* R. Nakabayashi, T. Tsurumi, H. Hayashi, Y. Nakamura, M. Fujita, Fine-Tuning of the Sequential Self-Assembly of Entangled Polyhedra by Exploiting the Side-Chain Effect, *Chem. Asian J.* **2025**, *10*, e202401378. <https://doi.org/10.1002/asia.202401378>

2. Y. Domoto*, Topological architectures enriched by cooperative acetylene coordination, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2025**, in minor revision. (本研究の要素技術である「アセチレン配位に基づく3次元トポロジー構造の構築」の進展に関する総説論文)

[学会発表]

- 堂本 悠也, 「アセチレン協働配位に基づく3次元トポロジー分子群の構築法開拓」(SHGSC Japan Award of Excellence 2024 受賞講演), 第21回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム (京都, 2024.6.1-2)
- Y. Domoto, Cooperative Acetylene Coordination: A Toolbox for Self-Assembly of Unprecedented 3D Molecules, 第19回大環状分子及び超分子化学国際会議 (ISMSC2025) (京都, 2025.5 予定)

ほか、学生諸氏との共同発表（令和6年度中に11件）於 第21回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム、第34回基礎有機化学討論会、令和6年度 日本化学会関東支部群馬地区 研究交流発表会、第17回有機π電子系シンポジウム（以上 発表済み）、日本化学会 第105春季年会（2025.3 予定）