

2023年1月16日

報道機関 各位

分子自己集合の常識が覆る！？ 自己集合で低対称な分子集合体を形成できることを発見

1. 発表のポイント：

- ◆ 分子自己集合による C_1 対称性分子集合体の形成を発見し、分子低対称化に基づく光物性変化を確認した。
- ◆ 低対称な分子集合体の形成は大きなエントロピーロスを伴うため、分子自己集合で得ることは困難だと考えられていた。
- ◆ 低対称構造を有する分子集合体を得るための新たなアプローチを提供し、低対称構造に基づく新奇機能性材料の創出につながる可能性がある。

2. 発表概要：

長崎大学大学院工学研究科の馬越啓介教授、東京大学大学院総合文化研究科の堀内新之介講師、北陸先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科バイオ機能医工学研究領域の山口拓実准教授らの研究グループは、有機分子と遷移金属錯体（注1）を混ぜるだけで、分子対称性が最も低い C_1 対称の分子集合体が形成することを発見し、自己集合に基づく分子低対称化が物質の光学特性にどのような影響を与えるかも明らかにしました。

通常、分子自己集合では化学熱力学の原理によって、物質の配置エントロピー（注2）が最も高くなる高対称構造体が生成物として得られやすいことが知られています。本研究では、そのような分子自己集合の常識を覆し、分子自己集合によって低対称な分子自己集合体を得られることを発見し、分子自己集合に基づく低対称化（Symmetry-breaking assembly）が起こることを見出しました。これまで様々な研究グループによって低対称構造を有する分子集合体を合成しようとするアプローチが報告されてきましたが、本研究成果はそれらとは一線を画す、新しい方法論となりました。

本研究成果は、1月11日に英国の Nature Research 社が出版する総合科学速報誌「Nature Communications」誌に掲載されました。

3. 発表内容：

〈 研究の背景 〉

分子自己集合は自然界で一般的に観測される現象であり、小さな分子がひとりどりに集まって巨大な集合構造が構築される現象のことを指します。身近な例では雪の結晶が成長する過程がそうであり、規則的で様々な形状を持つ美しい雪の結晶が報告されています。近年では新しい材料を作り出す手法にこの分子自己集合を取り入れる試みが盛んであり、自己集合性化合物に関する研究はノーベル化学賞の有力候補とされています（図1）。

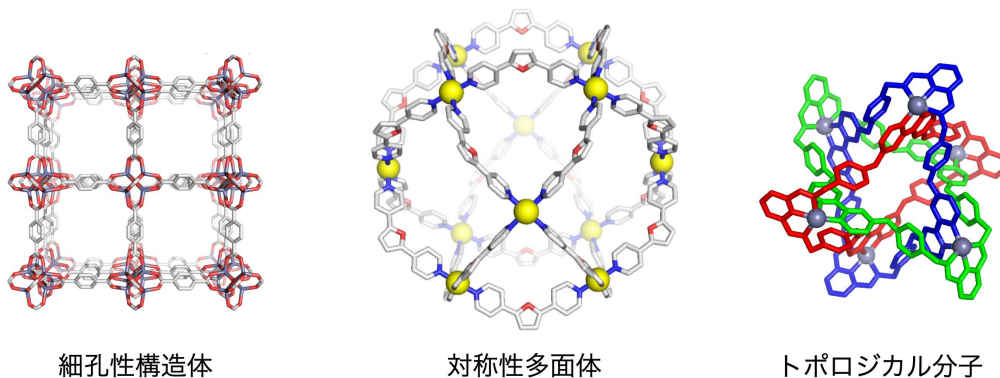


図 1. 金属イオンと有機分子の自己集合によって得られる分子集合体の例

自己集合性化合物の一番の特徴は、雪の結晶でも見られるような、規則的で美しく対称性の高い構造です。これは、分子自己集合の過程が系の乱雑さを表す指標であるエントロピーを大きく減少させる反応であるため、自己集合によるエントロピーの損失を少しでも抑えるため、生成物の構造は高配置エントロピーをもつ対称性の高い構造体になりやすいことに由来しています。自然界では自己集合によって形成する酵素や DNA が生体活動を司っていますが、人類はまだそれらに匹敵するような洗練された機能をもつ自己集合性化合物を合成できていません。この理由は、酵素や DNA が人工的な自己集合性化合物と異なり、低対称で高い複雑性を持つ集合体であるためです。自己集合によって様々な集合構造が合成できることが当たり前となった今日では、自然界で達成されている複雑な仕組みを人工分子系でも達成するため、得られる分子集合体を低対称化する試みや複雑性を付与する研究が盛んに行われています。

< 研究内容 >

酵素や DNA は水素結合や分子間相互作用のような弱い会合力の協同作用によって自己集合構造を形成しています。研究グループは、自己集合の仕組みに弱い会合力の協同作用を取り入れることで、新しいタイプの分子集合体の合成を探索しました。その結果、水素結合能を持つ有機分子とカチオン性遷移金属錯体（注 1）の組み合わせから、通常の自己集合では得ることが困難な最も対称性の低い C_1 の分子対称性を持つ分子集合体が見られることを発見しました（図 2）。

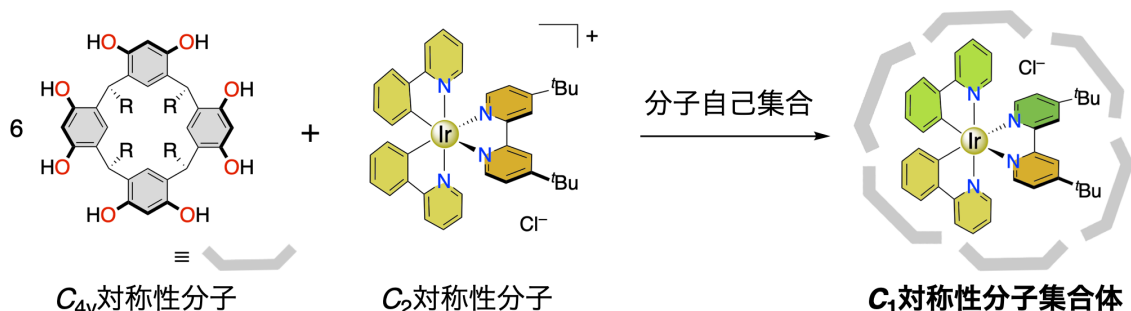


図 2. 有機化合物と遷移金属錯体を用いた C_1 対称性分子集合体の形成

さらに、分子自己集合によって遷移金属錯体の物性が大きく変化することも明らかにしました。遷移金属錯体が有機分子と分子集合体を形成すると、金属錯体の発光特性が大きく向上（高エネルギー化・高効率化・長寿命化）しました。次に研究グループは、用いた遷移金属錯体が 2 種類の光学異性体の混合物であることに目をつけ、低対称な分子集合構造がキラル光学特性（注 3）に与える影響を調べました。

その結果、分子自己集合に基づく低対称化 (Symmetry-breaking assembly) によって、キラルな遷移金属錯体から観測される円偏光発光の異方性因子 g_{lum} 値が向上することを明らかにしました (図 3)。類似な遷移金属錯体を用いても Symmetry-breaking assembly を伴わない場合は g_{lum} 値に変化がなかったことから、この g_{lum} 値の変化は低対称構造に由来する物性変化であると結論しました。

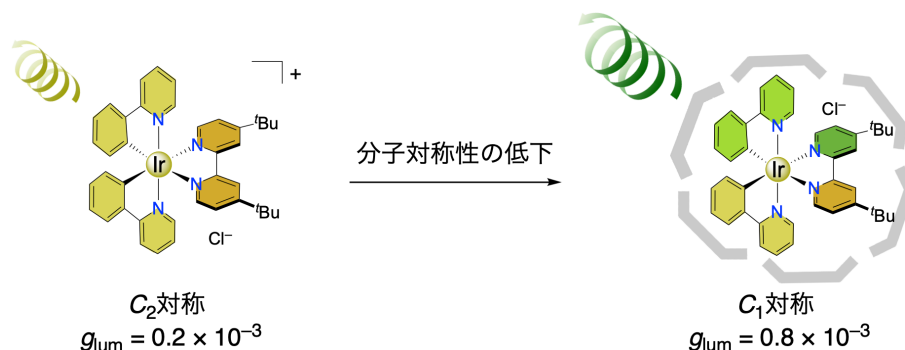


図 3. 分子低対称化にともなうキラル光物性の変化

< 今後の展開 >

従来の分子自己集合では、得られる化合物の構造は対称性の高い構造という常識があり、低対称構造体を自己集合によって合成することは困難とされてきました。本研究では分子自己集合の常識を覆し、 C_1 対称性を持つ分子集合体を得ることに成功し、その低対称構造に由来する特徴的な物性変化も明らかにしました。この研究成果は、低対称構造を有する分子集合体を得るための新たなアプローチを提供するだけでなく、低対称な分子集合体を用いた機能性材料の礎となる可能性があります。

< 謝辞 >

本研究は、科研費「若手研究 (課題番号: JP19K15589)」、科研費「基盤研究 C (課題番号: JP20K05542)」、「新学術領域研究「配位アシンメトリー」 (課題番号: JP19H04569、JP19H04587)」、「新学術領域研究「水圏機能材料」 (課題番号: JP22H04554)」、「文部科学省 マテリアル先端リサーチインフラ (課題番号: JPMXP1222JI0014)」、JSPS 国際交流事業「ナノ空間を反応場・デバイスとして活用する物質科学国際拠点の構築」(整理番号 R2906)、長崎大学卓越大学院プログラム (整理番号 1814)、日揮・実吉奨学会研究助成、野口遵研究助成、小笠原敏晶記念財団一般研究助成、泉科学技術振興財団研究助成、高橋産業経済研究財団研究助成の支援により実施されました。

4. 発表雑誌:

雑誌名: 「Nature Communications」(オンライン版: 1月11日)

論文タイトル: Symmetry-Breaking Host-guest Assembly in a Hydrogen-bonded Supramolecular System

著者: Shinnosuke Horiuchi, Takumi Yamaguchi, Jacopo Tessarolo, Hirotaka Tanaka, Eri Sakuda, Yasuhiro Arikawa, Eric Meggers, Guido H. Clever, Keisuke Umakoshi

DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-023-35850-4>

5. 問い合わせ先：

長崎大学 大学院工学研究科 物質科学部門 分子生命科学分野
教授 馬越 啓介（うまこし けいすけ）

E-mail: kumks@nagasaki-u.ac.jp

東京大学 大学院総合文化研究科 広域科学専攻
講師 堀内 新之介（ほりうち しんのすけ）

E-mail: shoriuchi@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科バイオ機能医工学研究領域
准教授 山口 拓実（やまぐち たくみ）

E-mail: takumi@jaist.ac.jp

6. 用語解説：

（注1）遷移金属錯体・カチオン性遷移金属錯体：

遷移金属イオンと有機化合物が配位結合によって複合体となった化合物の総称。その中でも正の電荷を帯びたものはカチオン性と呼ばれる。

（注2）配置エントロピー：

分子の位置と構造情報に関する状態量。分子の位置が平均化され構造情報が少ない集合構造は高配置エントロピーを持ち、全ての分子の位置が個別に観測され構造情報に富んだ集合構造は低配置エントロピーの構造となる。

（注3）キラル光学特性・キラル：

元の構造とその鏡像が重なり合わない性質をキラリティと言い、この性質を持つことを形容詞系でキラルと表す。キラル分子特有の光学特性をキラル光学特性と言い、化合物の立体構造に由来した物性値である。