

機関番号：12601

研究種目：特定領域研究

研究期間：2005～2009

課題番号：17069010

研究課題名（和文） 金属錯体型ナノリンク超分子の創製

研究課題名（英文） Creation of Metal-mediated Nanolink Supramolecules

研究代表者

塩谷 光彦（SHIONOYA MITSUHIKO）

東京大学・大学院理学系研究科・教授

研究者番号：60187333

研究成果の概要（和文）：本研究は、固体表面において特異な物性や動的機能を発現する金属錯体型ナノリンク超分子の創製を目的とした。その結果、カーボンナノチューブ電極を用いる金属錯体型人工 DNA の導電性測定法、かご型金属錯体によるマグナス塩型金属配列法、オキシム型マクロサイクルを用いる金属ワイヤー合成法を確立した。これらの成果は、超分子金属錯体がナノリンク分子の基幹材料となることを示している。

研究成果の概要（英文）：This study aimed at creation of metal-mediated nanolink supramolecules that shows specific chemical and physical properties and dynamic functions on the surface of a solid. As the result, a method of conduction measurement in artificial metallo-DNA linking carbon nanotube electrodes, an arrangement of Magnus'-type metal stacks in a molecular cage, a synthetic method of metal wire using an oxime-type macrocycle have been established. These findings show that such supramolecular metal complexes are useful for nanolink molecules as key materials.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2005 年度	24,600,000	0	24,600,000
2006 年度	25,400,000	0	25,400,000
2007 年度	18,800,000	0	18,800,000
2008 年度	18,800,000	0	18,800,000
2009 年度	18,800,000	0	18,800,000
総計	106,400,000	0	106,400,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：

キーワード：化学工学、化学物理、表面・界面物性、複合材料・特性、合成化学

1. 研究開始当初の背景

ボトムアップ法による固体表面上の分子の自己組織化法は、ナノスケールの階層構造を構築するための手法として注目を集め、国内外の多くの研究グループがアプローチしていた。しかしながら、ほとんどの場合、単核金属錯体を静電相互作用、水素結合、配位結合などを介して固体表面に積層していく方法であり、積層数や階層様式の完全な制御は困難であった。これに対して、本研究のように金属イオンの「数」と「配列」

を制御したディスクリートなナノリンク超分子群を用いた例は極めて限られていた。また、このような超分子金属錯体を基板接合する新手法の開発が強く望まれていた。

2. 研究の目的

超分子金属錯体は、その金属元素の多様性と有機配位子の高い設計性のため、方向性をもつ優れた共役電子系の基幹材料となりうる。このような系は、階層性や方向性のある固体表面において特異な電子状態や反応性

を示すことが期待される。本研究は、金属イオンの配列情報を精密にプログラムする生体高分子系および完全人工系多座配位子を用いて金属錯体型ナノリンク超分子を設計・合成し、それらを固体表面に固定したときの特異な物性や動的機能を探ることを目的とした。また、電極表面における超分子-基板接合の新技术を開拓しつつ、金属錯体型ナノリンク超分子（およびその集合体）の物質・エネルギー変換素子、分子エレクトロニクス材料、センサー素子としての可能性を探ることとした。このような手法により創製される極めてユニークな分子群の物性解析や機能創製を行うことにより、表面錯体化学、超分子化学、材料科学、分子医療学等の学際分野を先導する革新的な物質構築原理や技術が創出されることを期待した。

3. 研究の方法

ナノリンク分子の構築のための超分子金属錯体の開発においては、「金属イオン配列の情報」を内包する配位子の合理的な設計・合成」と「超分子金属錯体の構造・機能解析」の2点が特に重要となる。以下に示す手法により、本研究を推進した。

- (1) 超分子金属錯体の設計・合成：モデリングによる分子設計、有機合成、錯体合成、DNA自動合成、ペプチド自動合成、HPLC精製
- (2) 超分子金属錯体の構造解析：各種高分解能核磁気共鳴測定、X線結晶構造解析、円二色性測定、ESI-TOF型質量分析、AFM測定
- (3) 超分子金属錯体の物性解析：紫外可視光吸収測定、FT-IR測定、蛍光測定、カーボンナノチューブを電極に用いる導電性測定、電気化学測定

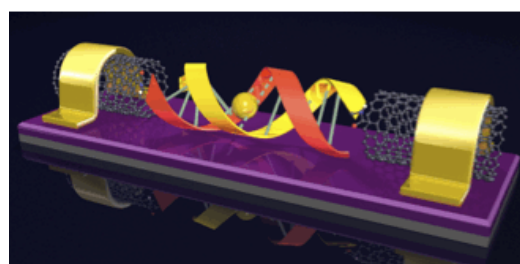
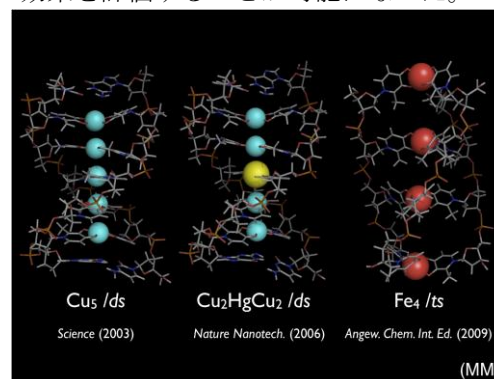
4. 研究成果

生体高分子系および完全人工系配位子を用いて、電気伝導性を示す単一分子電線や10 nmギャップ電極の架橋超分子の構築を目指した。以下に、本研究で合成に成功したワイヤー型超分子金属錯体について述べる。

(1) 人工DNA型ナノリンク分子の開発

先に我々は、DNA二重鎖中の水素結合型塩基対を金属錯体型塩基対に置き換えた金属錯体型人工DNAの開発に世界に先駆けて成功した。二重鎖あるいは三重鎖DNAの内部にCu(II)、Hg(II)、Fe(III)などを配列した場合の導電性や磁性等の物性に興味を持たれた。本研究では、ヒドロキシピリドン-Cu(II)錯体型塩基対を含む人工DNAを合成し、その両端をアミド結合を介してカーボンナノチューブ電極に連結した。カーボンナノチューブの末端間を架橋する金属錯体型人工DNAの導電性の測定を行ったところ、Cu(II)イオンの有無により導電性に有意の差があることが明らかになった(*Angew. Chem. Int. Ed.* 修正

中)。金属錯体型塩基対の形成により、塩基対間のスタッキング構造がより安定化されたためと考えられた。本手法が確立されたことにより、金属イオンの数や種類の導電性への効果を評価することが可能になった。

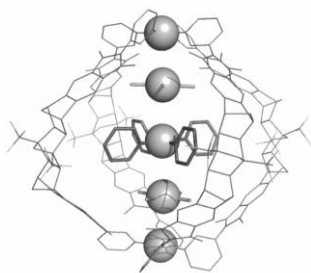


(2) かご型金属錯体を用いたディスクリーتناマグナス塩型金属ワイヤー合成

二つのPt(II)あるいはPd(II)イオンと、両端にピリジン配位子を持つ四つの湾曲型配位子から、ナノサイズのかご型分子を合成することに成功した。この分子は、四つの窓をもつため、通常のカプセル分子のような密な中空構造は形成しないが、両端に二価の正電荷をもつ金属中心があるため、アニオン分子を静電相互作用により包接できる。例えば、このかご型分子が一つないし二つのスルホン酸基をもつフェロセンやアゾベンゼン類を内包することを見出した。反応条件によっては、アニオン分子がかごの外側で二つのかご型分子を静電的に架橋するため、多数のかご型分子が連なったポリマーも形成しうる。

これらの知見を踏まえて、正電荷と負電荷を持つ金属錯体が交互に積み重なるマグナス塩型金属ワイヤーをかご型分子の内部に合成することを試みた。両端の金属中心は二価の正電荷を持ち、お互いに1.7 nm離れているので、内部には負電荷をもつ白金錯体二つの間に正電荷をもつ白金錯体一つが挿入する形で、トータルで五つの金属が配列する構造が期待された。試行錯誤の結果、 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 錯体と $[\text{Pt}(\text{pyridine})_4]^{2+}$ 錯体を用いて、Pt₅およびPdPt₃Pdという五核錯体を合成することに成功した。これは、代表者の知る限り、ディスクリーتناマグナス塩型金属錯体の最初の例である。この錯体は全体として正電荷を

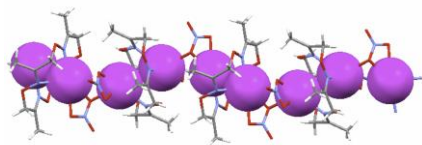
持つため、負電荷を帯びた固体表面に吸着し、さらにアニオン分子架橋により長鎖の金属ワイヤーが形成されることが期待される。また、部分酸化による導電性の向上に興味を持たれる。



(3) オキシム型環状配位子を用いる金属ワイヤー合成

配位性NおよびO原子を共に有するオキシム構造をモチーフとする、新しいタイプの環状テトラオキシム型配位子は、アルカリ金属イオンや遷移金属イオンとさまざまな錯体構造を形成することを見出した。ジオキシムと Fe(II), Ni(II), Cu(II)の反応から一段階の鑄型環化反応により、それぞれの金属イオンを捕捉した環状テトラオキシム型単核錯体が高収率で生成する。これらの金属イオンを除去することにより環状配位子を単離できたため、あらためてさまざまな金属イオンとの錯体形成を検討することができた。

その中で、環状配位子と過剰な Ag(I)イオンから、鎖状多核銀錯体の結晶が得られた。この結晶では、一分子の環状配位子が二つの Ag(I)イオンを捕捉して二核銀ユニットを形成し、さらに二核銀ユニット間を対アニオンが架橋することにより Ag(I)イオンが鎖状に配列している。Ag(I)イオン間距離は、二核銀ユニットを架橋するアニオンの種類により相違が見られ、Ag(I)イオン間の相互作用が制御される。例えば、架橋アニオンが硝酸塩や過塩素酸塩の場合は、ユニット内 Ag(I)イオン間に有意の相互作用が生じ得るのに対し、トリフルオロ酢酸塩の場合では、Ag(I)イオン間距離が大きくなり相互作用は小さい。これらの距離の差は対アニオンの大きさと配位数の違いに起因すると考えられ、対アニオンにより Ag(I)イオンの鎖状配列構造を精密に制御できる可能性が示唆された。今回用いた N_4 環状配位子は、一つの金属イオンを内孔に捕捉する場合と、二つの金属イオンを同時捕捉し鎖状構造を形成する場合があります、また環状配位子に目的に合った官能基を導入できるため、さまざまな金属ワイヤーをナノリンク分子とし活用できるだろう。



以上のように、本研究ではカーボンナノチューブ電極を用いる金属錯体型人工 DNA の導電性測定法、かご型金属錯体によるマグナス塩型金属配列法、オキシム型環状配位子を用いる金属ワイヤー合成法を確立した。これらの成果は、超分子金属錯体がナノリンク分子の基幹材料となることを示している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件 すべて査読有)

- (1) G. H. Clever, M. Shionoya, A pH Switchable Rotaxane based on a Metal Cage and Bis-Anionic Thread, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11784-11790.
- (2) G. H. Clever, S. Tashiro, M. Shionoya, Light-Triggered Crystallization of a Molecular Host-Guest Complex, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9973-9975.
- (3) G. H. Clever, M. Shionoya, Metal-Base Pairing in DNA, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2391-2402.
- (4) S. Tashiro, A. Minoda, M. Yamada, M. Shionoya, One-Pot, Template Syntheses of a New Class of Metallomacrocycles with a Tetraoxime Cyclic Skeleton, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11093-10101.
- (5) G. H. Clever, S. Tashiro, M. Shionoya, Inclusion of Anionic Guests in a Molecular Cage with Pd-Centers as Electrostatic Anchors, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7010-7012.
- (6) Y. Takezawa, W. Maeda, K. Tanaka, M. Shionoya, Discrete Self-Assembly of Iron Ions inside Triple-Stranded Artificial DNA, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1081-1084.
- (7) K. Tanaka, T. Tanaka, T. Hasegawa, M. Shionoya, A Close-Packed, Highly-Insulating Organic Thin Monolayer on Si(111), *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 440-441.
- (8) K. Tanaka, M. Shionoya, Programmable Metal Assembly on Bio-Inspired Templates, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2732-2742.
- (9) S. Hiraoka, K. Harano, M. Shiro, Y. Ozawa, N. Yasuda, K. Toriumi, M. Shionoya, Isostructural Coordination Capsules for a Series of 10 Different d^5 to d^{10} Transition Metal Ions, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6488-6491.
- (10) S. Hiraoka, T. Tanaka, M. Shionoya, Electrostatically Controlled Hierarchical Arrangement of Monocationic Silver(I) and Dicationic Mercury(II) Ions between Disk-Shaped Template Ligands, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13038-10339.
- (11) K. Tanaka, M. Shionoya, Bio-Inspired Programmable Self-Assembly on DNA Templates, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 694-699.

- (12) K. Tanaka, G. H. Clever, Y. Takezawa, Y. Yamada, C. Kaul, M. Shionoya, T. Carell, Programmable Self-Assembly of Metal Ions in Artificial DNA, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 190-194.

[学会発表] (基調講演 7 件、招待講演 48 件、一般発表多数)

- (1) M. Shionoya (Invited), Design-based Nano-to Submicron-sized Supramolecular Assemblies, CSI meeting, 2011.3.10-11, Berlin, Germany.
- (2) M. Shionoya (Invited), A New Trend in Supramolecular Synthesis: Dynamic Control of Array, Space, and Motion, The International Symposium on Nano-Bio Molecular Assembly 2010, 2010.6.16, Seoul, South Korea.
- (3) M. Shionoya (Plenary), Supramolecular Design toward Dynamic Molecular Functions, 5th International Symposium on Macrocyclic & Supramolecular Chemistry 2010, 2010.6.6-9, Nara.
- (4) M. Shionoya (Plenary), A New Trend in Supramolecular Chemistry –Control of Array, Space, and Motion–, SFB 749: Symposium Kloster Irsee, 2010.3.21-24, Irsee, Germany.
- (5) M. Shionoya (Plenary), Metal Strings in Artificial DNA, International Workshop on DNA-based Nanotechnology: Construction, Mechanics and Electronics, 2009.5.15, Dresden, Germany.
- (6) M. Shionoya (Plenary), Supramolecular Nanoarchitecture for Array, Space, and Motion, 4th EuCheMS Conference on NITROGEN LIGANDS in Coordination Chemistry, Metal-Organic Chemistry, Bioinorganic Chemistry & Homogeneous Catalysis, 2008.8.24-28, G-P. Germany.
- (7) M. Shionoya (Plenary), Noncovalent Assemblies for Metal Array, Space, and Motion, International Symposium on Catalysis & Fine Chemicals 2007, 2007.12.16-21, Singapore.
- (8) M. Shionoya (Invited), Molecular Machines based on Non-Interlocking Molecules, 21st Solvay Conference on Chemistry "From Noncovalent Assemblies to Molecular Machines", 2007.11.28-12.1, Brussels, Belgium.
- (9) M. Shionoya (Invited), Noncovalent Assemblies: Nanoscopic Metal Array, Space, and Motion, CIPSM Lecture, 2007.7.30, Munich, Germany.
- (10) M. Shionoya (Invited), Nanoscopic Self-Assembled Architecture:

Programmable Metal Arrays and Molecular Motions, Japan-USA Joint Symposium, 2007.6.25-26, Evanston, USA.

- (11) M. Shionoya (Plenary), Artificial Metallo-DNA for Metal Array Programming, The ESF Research Conference Inorganic Chemistry, 2006.11.12-17, Athens, Greece.
- (12) M. Shionoya (Plenary), Artificial Metallo-DNA towards Metal Array Programming, XVII International Roundtable on Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids, 2006.9.3-7, Bern, Switzerland.
- (13) M. Shionoya (Plenary), A Supramolecular Approach to Metal Array Programming using Artificial DNA, The Second Nanoday, 2006, 6/9, Seoul, South Korea.
- (14) M. Shionoya (Plenary), Supramolecular Metal-Arrays and Metal-Mediated Motions –Artificial Metallo-DNA and Peptides, Molecular Ball Bearings and Containers–, The 9th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences, 2005.10.9-13, Boston, USA.

[図書] (計 1 件)

- (1) 超分子金属錯体 (2009, 三共出版), 共編: 藤田誠, 塩谷光彦

[その他]

ホームページ

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/bioinorg/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塩谷 光彦 (SHIONOYA MITSUHIKO)
東京大学・大学院理学系研究科・教授
研究者番号: 60187333

(2) 連携研究者

田中 健太郎 (TANAKA KENTARO)
名古屋大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号: 40281589

平岡 秀一 (HIRAOKA SHUICHI)
東京大学・大学院総合文化研究科・教授
研究者番号: 10322538

田代 省平 (TASHIRO SHOHEI)
東京大学・大学院理学系研究科・助教
研究者番号: 80420230

宇部 仁士 (UBE HITOSHI)
東京大学・大学院理学系研究科・助教
研究者番号: 00512138

竹澤 悠典 (TAKEZAWA YUSUKE)
東京大学・大学院理学系研究科・特任助教
研究者番号: 70508598