

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15583

研究課題名(和文) デンドリマーを基盤とした細胞型ナノ物質の創成およびその集合体の協奏機能開拓

研究課題名(英文) Creation of cell-like nanomaterials based on dendrimer and development of concerted functions of their assembly

研究代表者

塚本 孝政 (Tsukamoto, Takamasa)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：10792294

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本検討では、多数のルイス塩基性のイミンユニットを持つ第4世代デンドリマーをホスト材料として用い、ゲスト材料であるルイス酸性の金属塩の錯体形成反応を利用した混合集積錯体を「細胞型ナノ物質」のモデルとした。デンドリマーは分子中心のイミンほど強い塩基性を持つように設計し、また金属塩の酸化数・対アニオン等による酸性度の変調を行なうことで、結果として、デンドリマーの内側から複数の金属元素が、正順・逆順・入れ子・反転入れ子等の構造で自己集積した、複雑な多元素多核錯体の合成に成功した。このようにして、ホスト材料中の所望の位置に所望のゲスト分子を自己配列・組織化させる技術を初めて確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

天然の光合成系や酵素などの高効率・高選択的な反応は、たんぱく質中の機能性分子の高度な自己配列・配向により実現されているが、このような複雑なナノ空間制御は人工的に構築・模倣することが困難とされている。本研究では、分子の自己組織化挙動のみを利用して、ホスト分子内の所望の位置に所望のゲスト分子を自在集積させる技術の開発に初めて成功した。この技術を応用することで、ゲスト分子の高度な自己配列・配向によって初めて生み出される特異な機能、超交換相互作用・光エネルギー移動・多段階レドックス等の化学現象を容易に発現させることが可能になるため、今後、新奇超分子機能性材料の開拓に向けた足掛かりになると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, by using a 4th generation dendrimer with multiple Lewis basic imine units as a host material, multimetallic multinuclear complexes accumulating various Lewis acidic metal salts as guest materials were utilized as a model of "cell-type nanomaterial". The basicity of imines was designed to be stronger for inner imines in the dendrimer molecule, and the acidity of metal salts was modified by controlling oxidation number or counter anions. As a result, multiple metal elements were co-accumulated and formed multimetallic multinuclear complexes with various types of conformations such as normal, inverted, nested, and inverted-nested types in the dendrimer. In conclusion, a new technique for self-assembling and organizing a desired guest molecule at a desired position in a host material has been developed successfully.

研究分野：クラスター化学

キーワード：デンドリマー 金属錯体 有機-無機複合体 自己組織化 超分子

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

天然の光合成系や生体内酵素などは、たんぱく質が作り出すナノ空間中において機能性分子が適切な配列・配向を持つことで高効率かつ高選択的な反応を実現している。こういった反応系の特徴として、共有結合を持たない弱い相互作用を介した高度な自己組織化を採用している点が挙げられる。人工的な系においては、これまでに共有結合を用いずに分子の挙動を操作する「ホスト-ゲスト錯体」という概念が提唱され、ゼオライト・高分子ポリマー・金属有機構造体 (MOF) 等の様々なホスト材料の研究・開発が進められている。

しかしながら、このようなホスト材料の多くはバルクの連続体であり、そのナノ構造は均一で柔軟性に欠けることから、天然のたんぱく質に見られるような高度なナノ空間に由来する機能を実現することは難しいとされていた。そのため、超分子機能材料の物理的性質・化学的反応性の高度な制御を目指す上で、分子一個単位でのゲスト分子の精密な配列・配向制御を可能とするような、新たな分子性ホスト材料やナノ空間制御技術の開発が求められていた。

2. 研究の目的

本研究では、樹状高分子である dendrimer 分子が持つ特異なナノ空間に着目し、これをホスト材料として利用することで、空間内部に多数のゲスト分子を集積・配列させた超分子である「細胞型ナノ物質」を創成することを目的とした。具体的には、多数のルイス塩基性のイミンユニットを持つ第4世代 dendrimer をホスト材料として用い、ゲスト材料であるルイス酸性の金属塩が錯形成により多数集積した「多元素多核錯体」をモデルとした。この dendrimer 内部での金属塩の配置・配列の精密制御を可能とする新たな技術の開発を試み、ナノ空間制御・ゲスト分子の配列・配向制御の両方を同時に行える新たな超分子材料の提案・実証を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、多数のルイス塩基性のイミンユニットを持つ第4世代 dendrimer をホスト材料として用いた (図1上)。この dendrimer は、剛直な π 共役系に由来する電子密度勾配によって分子中心のイミンほど強い塩基性を持つように設計されており、ゲスト材料であるルイス酸性の金属塩を添加すると、dendrimer の内側のイミンから優先的かつ段階的に錯体を形成する (図1下)。この特異的な性質を利用することで、dendrimer ホスト分子内における金属塩ゲストの配置・配列の精密制御技術の開発を目指した。

そこで本研究では、強酸性の金属塩は強塩基性のイミンに、弱酸性の金属塩は弱塩基性のイミンに優先的に配位する性質に新たに着目し、これを利用することで、複数種の金属塩を用いて多数の金属元素を dendrimer に精密共集積させた「多元素多核錯体」の創成を試みた。この検討では、金属塩のルイス酸性度を、特に酸化数・対アニオン・有機配位子の電子的・立体的効果を利用して自在に変調することで、ホスト材料の塩基性度とゲスト材料の酸性度の双方を能動的に制御する手法を採用した。多元素多核錯体の合成は、上記の精密な錯体形成反応の紫外可視吸収スペクトルによる詳細な滴定分析や、錯体中の金属塩を還元処理した後、走査型透過電子顕微鏡を利用したエネルギー分散 X 線スペクトルによる元素分析を行なうことで確認した。

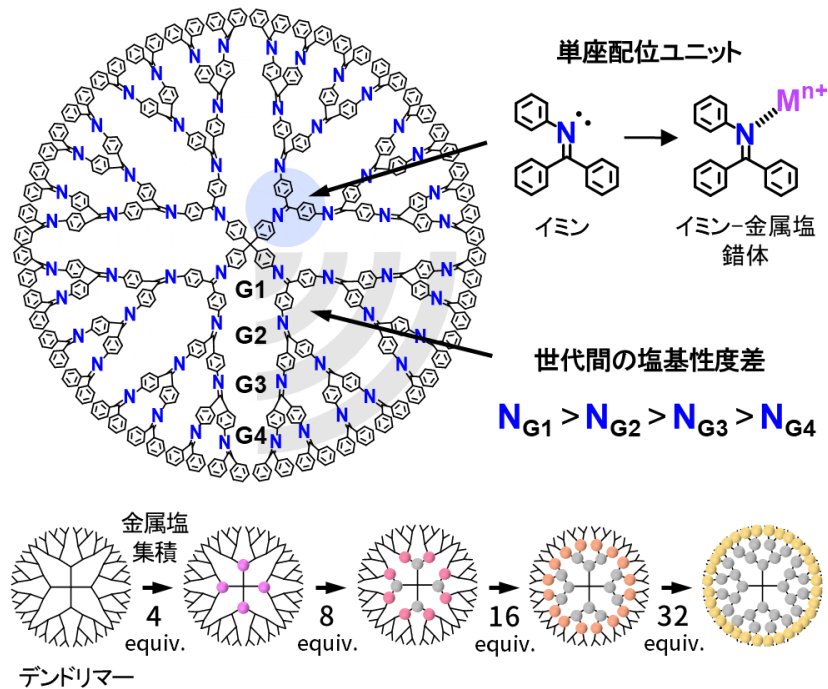


図1 多数のルイス塩基性のイミンユニットを持つ第4世代デンドリマーの構造（上）とルイス酸性金属塩の段階的な錯体形成反応（下）

4. 研究成果

初めに、酸化数・対アニオンの異なる複数のインジウム塩とスズ塩を用いて、デンドリマー中への精密共集積の検討を行った。具体的には、塩化物塩、臭化物塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩、トリフルオロ酢酸塩等の金属塩（ $\text{In}^{\text{III}}\text{Cl}_3$, $\text{In}^{\text{III}}\text{Br}_3$, $\text{In}^{\text{III}}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{In}^{\text{III}}(\text{OCOCF}_3)_3$, $\text{Sn}^{\text{II}}\text{Cl}_2$, $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Cl}_4$, $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Br}_4$, $\text{Sn}^{\text{II}}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ ）を用いた。これらのインジウムとスズのルイス酸性度を、イミンユニットを持つモデル物質による滴定より見積もったところ、適度な酸性度差を持つ4つの金属塩の組み合わせを得ることに成功した（パターンA： $\text{In}^{\text{III}}\text{Br}_3 > \text{Sn}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ ，パターンB： $\text{Sn}^{\text{II}}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3 > \text{In}^{\text{III}}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ ，パターンC： $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Br}_4 > \text{In}^{\text{III}}\text{Cl}_3 > \text{Sn}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ ，パターンD： $\text{In}^{\text{III}}\text{Br}_3 > \text{Sn}^{\text{IV}}\text{Cl}_4 > \text{In}^{\text{III}}(\text{OCOCF}_3)_3$ ）。結果として、これらの様々な金属塩の組み合わせを用いることで、インジウム・スズ塩をデンドリマーの内側から、正順・逆順の順序で共集積させることを可能にし、さらに入れ子構造・反転入れ子構造のような複雑な共集積をも達成した（図2）。このように、ホスト-ゲスト相互作用による自己組織化挙動のみを利用して、ホスト分子内部のゲスト配置やゲスト組成を能動的かつ連続的に制御する手法の開発に初めて成功した。

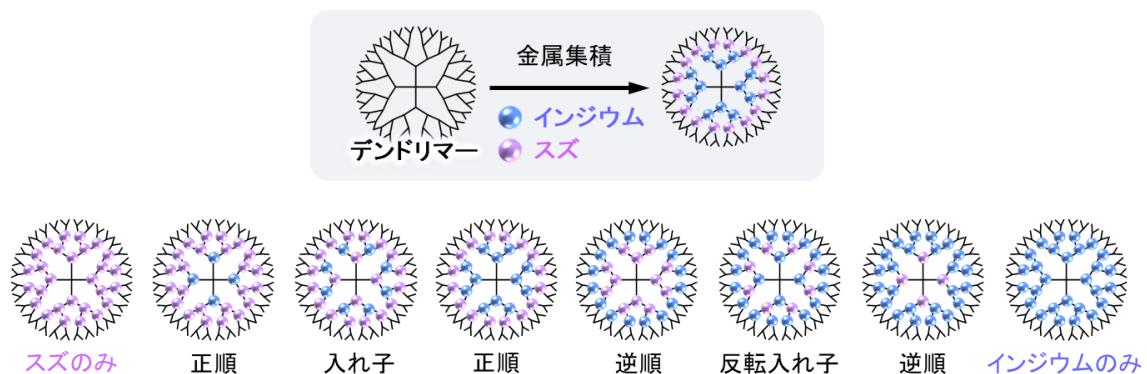


図2 様々なゲスト配置やゲスト組成を持つ2元素多核錯体

また金属元素の種類を 3 種類に増加させた精密共集積の検討も行なった。結果として、ルイス酸性度の異なる金塩、銀塩、銅塩（酸性度： $\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_3 > \text{Ag}^{\text{I}}\text{F}_2 > \text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2$ ）を用いることで、狙った順序（金→銀→銅）での共集積にも成功した（図3）。このようにして、ホスト材料中の所望の位置に所望のゲスト分子を自己配列・組織化させる技術を初めて確立した。

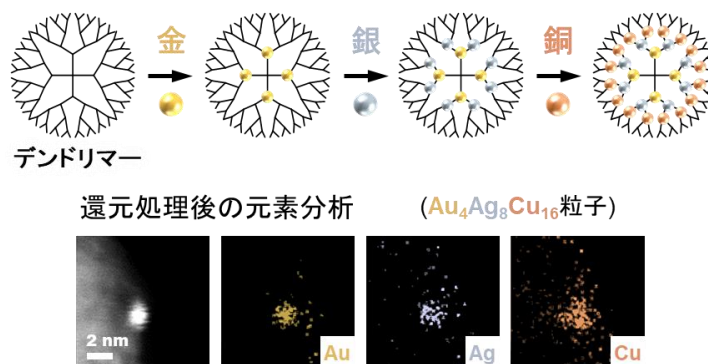


図3 金、銀、銅を含む 3 元素多核錯体の合成（上）と錯体還元処理後の電子顕微鏡観察下エネルギー分散 X 線スペクトルによる元素マッピング（下）

また一方で、ルイス酸性の炭素カチオン（トリチリウム： Tr^+ (Ph_3C^+)) も金属塩と同様に dendrimer に集積できることを利用して、dendrimer に dendrimer が集積した巨大ホスト構造体の創成も検討した。フォスファゼン骨格をコアに持ち、末端に 6 つの炭素カチオンを持つ 6 叉 dendrimer を新たに設計、合成し、これに従来のイミンユニットを持つ dendrimer を 6 当量添加することにより、酸性 dendrimer に 6 つの塩基性 dendrimer が集積した巨大構造体の選択的合成に成功した（図4上）。反応に使用されない残りのイミンユニットは巨大構造体の内部に位置しており、これまでと同様に金属塩をゲスト分子として取り込むことができた（図4下）。このようにして、ホスト材料中のゲスト分子の配列だけでなく、ホスト分子そのものを自己配列・組織化により組み上げる新たな技術を初めて確立し、「細胞型ナノ物質」の創成に向けた大きな足掛かりを得ることができた。

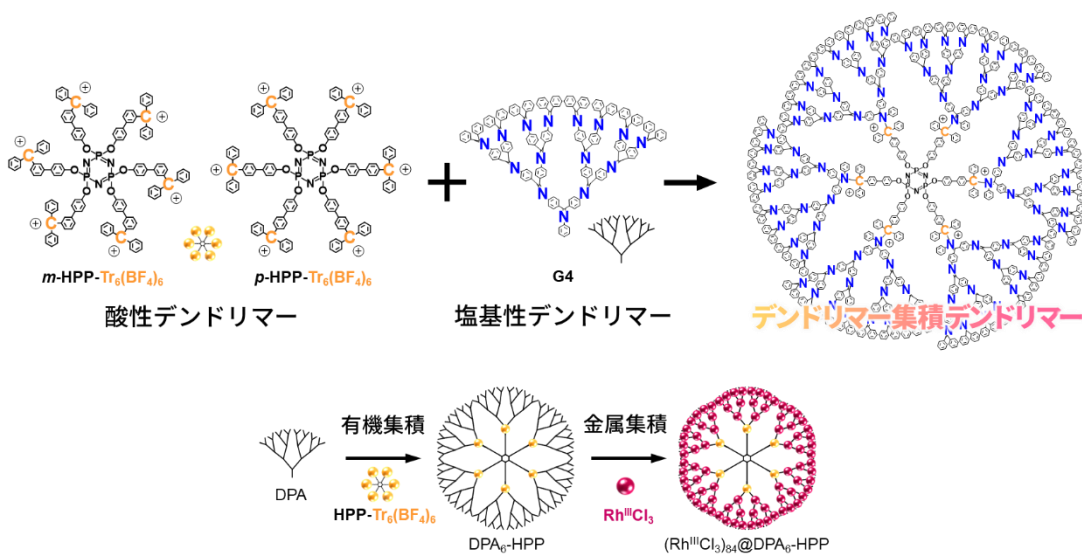


図4 塩基性 dendrimer の酸性 dendrimer への集積を利用した巨大ホスト構造体の構築（上）と構造体への金属塩の集積（下）

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tsukamoto Takamasa, Kambe Tetsuya, Imaoka Takane, Yamamoto Kimihisa	4. 巻 5
2. 論文標題 Modern cluster design based on experiment and theory	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Reviews Chemistry	6. 最初と最後の頁 338 ~ 347
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41570-021-00267-4	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 Tsukamoto Takamasa, Kuzume Akiyoshi, Nagasaka Masanari, Kambe Tetsuya, Yamamoto Kimihisa	4. 巻 142
2. 論文標題 Quantum Materials Exploration by Sequential Screening Technique of Heteroatomicity	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 19078 ~ 19084
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c06653	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 Moriai Tatsuya, Tsukamoto Takamasa, Tanabe Makoto, Kambe Tetsuya, Yamamoto Kimihisa	4. 巻 59
2. 論文標題 Selective Hydroperoxygenation of Olefins Realized by a Coinage Multimetallic 1 Nanometer Catalyst	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 23051 ~ 23055
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202010190	査読の有無 無
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 Tsukamoto Takamasa, Haruta Naoki, Kambe Tetsuya, Kuzume Akiyoshi, Yamamoto Kimihisa	4. 巻 10
2. 論文標題 Periodicity of molecular clusters based on symmetry-adapted orbital model	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-11649-0	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 -

〔学会発表〕 計32件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 塚本孝政
2. 発表標題 アトムハイブリッド法と超周期表：量子サイズ物質の合成技術と設計理論の開発
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森合達也、塚本孝政、神戸徹也、今岡享稔、山元公寿
2. 発表標題 貨幣合金サブナノ粒子触媒によるオレフィンの選択的ヒドロペルオキシ化反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田希生、塚本孝政、神戸徹也、今岡享稔、山元公寿
2. 発表標題 デンドリマーを鋳型とした貴金属-典型金属合金サブナノ粒子の合成および物性解明
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村松央教、神戸徹也、塚本孝政、細野伶奈、今岡享稔、山元公寿
2. 発表標題 一原子置換スズクラスターの合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 李美佳、神戸徹也、塚本孝政、今岡享稔、山元公寿
2. 発表標題 ガリウム超原子への白金置換による機能開拓
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋篤輝、神戸徹也、長谷川理咲、塚本孝政、今岡享稔、山元公寿
2. 発表標題 ビリジンコアデンドリマーを利用したビスマスサブナノ粒子の合成
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 内山真理子、神戸徹也、李美佳、塚本孝政、今岡享稔、山元公寿
2. 発表標題 デンドリマーを鋳型としたGa ₃ Pt ₂ クラスターの合成機能材料
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森合達也、塚本孝政、田邊真、神戸徹也、今岡享稔、山元公寿
2. 発表標題 貨幣金属合金クラスター触媒によるシクロヘキセンの選択的酸化反応
3. 学会等名 CSJフェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉田希生、塚本孝政、神戸徹也、今岡享稔、山元公寿
2. 発表標題 デンドリマーを鋳型とした貴金属-典型金属合金サブナノ粒子の合成および物性評価
3. 学会等名 CSJフェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村松央教、神戸徹也、塚本孝政、細野伶奈、今岡享稔、山元公寿
2. 発表標題 デンドリマーを鋳型とした鉄とスズの混合集積と合金クラスターの合成と物性
3. 学会等名 CSJフェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長谷川理咲、神戸徹也、細野伶奈、塚本孝政、今岡享稔、山元公寿
2. 発表標題 デンドリマーへの段階的錯形成を利用したピスマスサブナノ粒子の精密合成と光学特性
3. 学会等名 CSJフェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森合達也、塚本孝政、田邊真、神戸徹也、今岡享稔、山元公寿
2. 発表標題 貨幣金属合金クラスターを触媒としたシクロヘキセンの選択的酸化反応
3. 学会等名 第14回分子科学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 李美佳、神戸徹也、渡邊藍子、塚本孝政、今岡享稔、山元公寿
2. 発表標題 鑄型デンドリマーを用いたガリウムによる超原子の合成とその合金化
3. 学会等名 第14回分子科学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Moriai, T. Tsukamoto, T. Kambe, T. Imaoka, K. Yamamoto
2. 発表標題 Multimetallic Dendrimer Complexes for Synthesis of 1-nanometer Alloy Catalysts
3. 学会等名 錯体化学会 第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉田希生、塚本孝政、神戸徹也、今岡享稔、山元公寿
2. 発表標題 デンドリマー錯体を前駆体とした貴金属 - 典型金属合金サブナノ粒子の合成および物性評価
3. 学会等名 錯体化学会 第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H. Muramatsu, T. Kambe, T. Tsukamoto, R. Hosono, T. Imaoka, K. Yamamoto
2. 発表標題 Precise assembly of iron and tin in dendrimers and synthesis of heterocluster
3. 学会等名 錯体化学会 第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 塚本孝政、神戸徹也、今岡享稔、山元公寿
2. 発表標題 多元合金クラスターの精密合成を目指したアトムハイブリッド法の開発
3. 学会等名 ナノ学会第18回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森合達也、塚本孝政、神戸徹也、今岡享稔、山元公寿
2. 発表標題 貨幣金属合金クラスターを触媒として用いたシクロヘキセンの酸化反応
3. 学会等名 ナノ学会第18回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村松央教、神戸徹也、塚本孝政、細野伶奈、今岡享稔、山元公寿
2. 発表標題 デンドリマーを鋳型とした鉄1原子置換スズクラスターの合成と物性
3. 学会等名 ナノ学会第18回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長谷川理咲、神戸徹也、細野伶奈、塚本孝政、今岡享稔、山元公寿
2. 発表標題 液相合成したビスマスサブナノ粒子の光学特性
3. 学会等名 ナノ学会第18回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 李美佳、神戸徹也、渡邊藍子、塚本孝政、今岡享稔、山元公寿
2. 発表標題 鑄型デンドリマーによるガリウム超原子の合成とその合金化
3. 学会等名 ナノ学会第18回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takamasa Tsukamoto, Tetsuya Kambe, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto
2. 発表標題 Unique Properties and Functions of Binary Sub-nanoparticle Induced by Composition Effect
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森合達也、塚本孝政、神戸徹也、今岡享稔、山元公寿
2. 発表標題 合金卑属クラスターの精密成と機能創出
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村松央教、神戸徹也、塚本孝政、細野伶奈、今岡享稔、山元公寿
2. 発表標題 デンドリマーを鑄型とした鉄とスズの合金クラスターの精密合成
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉田希生, 塚本孝政, 神戸徹也, 今岡享稔, 山元公寿
2. 発表標題 デンドリマーを鋳型とした貴金属 - スズ合金サブナノ粒子の合成および物性評価
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 李美佳, 神戸徹也, 新井裕喜, 塚本孝政, 今岡享稔, 山元公寿
2. 発表標題 樹状高分子を用いたガリウム / 白金の精密配合とクラスター合成
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長谷川理咲, 神戸徹也, 細野伶奈, 塚本孝政, 今岡享稔, 山元公寿
2. 発表標題 ピスマスサブナノ粒子の液相精密合成とその光学特性
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 塚本孝政, 神戸徹也, 今岡享稔, 山元公寿
2. 発表標題 デンドリマー多核金属錯体を鋳型とした多元合金クラスター合成法の開発
3. 学会等名 錯体化学会 第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 塚本孝政、神戸徹也、中尾愛子、今岡享稔、山元公寿
2. 発表標題 多元金属配合 dendrimer 錯体の合成法開発
3. 学会等名 2019年繊維学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森合達也、塚本孝政、神戸徹也、今岡享稔、山元公寿
2. 発表標題 Sn-Cu多核メタロ dendrimer を用いた精密合金クラスターの合成と配合比制御
3. 学会等名 錯体化学会 第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森合達也、塚本孝政、神戸徹也、今岡享稔、山元公寿
2. 発表標題 段階的錯形成能を用いた異種金属配合メタロ dendrimer の精密合成
3. 学会等名 錯体化学若手の会夏の学校2019,
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森合達也、塚本孝政、神戸徹也、今岡享稔、山元公寿
2. 発表標題 段階的錯形成能を用いた異種金属配合メタロ dendrimer の精密合成
3. 学会等名 2019年繊維学会年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 塚本 孝政、山元 公寿	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.	5. 総ページ数 4
3. 書名 Precise Synthesis and Design Methods of Multimetallic Clusters	

1. 著者名 塚本孝政、山元公寿	4. 発行年 2020年
2. 出版社 日本化学会	5. 総ページ数 3
3. 書名 化学と工業 (Vol.73、No.5) 新しい「混ぜる」の化学	

1. 著者名 塚本孝政、春田直毅、山元公寿	4. 発行年 2019年
2. 出版社 academist Journal	5. 総ページ数 1
3. 書名 「ナノ物質の周期表」の誕生 - 幾何学的対称性から生まれた新たな理論モデル	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 多元素ハイブリッドナノ粒子の合成方法	発明者 塚本孝政、森合達也、吉田希生、山元公寿	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2019-194937	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

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

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0件

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