

機関番号：名古屋大学

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20350025

研究課題名（和文）プログラムに基づく金属錯体の階層的組織化と機能的化学空間の創製

研究課題名（英文）Programmable Hierarchical Organization of Metal Complexes and Architecture of Functionalized Chemical Nanospaces

研究代表者

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

研究成果の概要(和文):本研究では、金属錯体の自己組織化による階層的な精密集積化を行い、3次元的な分子組織をもとにした新しい化学空間の創製を行った。(1) DNAやペプチドなどをモチーフとした分子骨格をデザインし3次元的な空間配置をあらかじめプログラムした精密な金属錯体組織を構築し、磁性スイッチングなどの機能発現を行った、(2) 金属錯体をモチーフとした階層的分子集積を行い、形状の明確なナノ空孔を持つ新しい液晶を構築した。

研究成果の概要(英文): This research project aimed to establish strategies to architect hierarchical assemblage of metal complexes and to utilize them as functionalized chemical nanospaces. We have achieved to obtain precisely designed assemblies of metal complexes on bioinspired and supramolecular templates and to find switching abilities of their functions such as spin-spin interactions by external stimuli. We have also synthesized novel liquid crystals which are consisted of macro cyclic metal complexes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2009年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2010年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：超分子金属錯体

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：金属錯体、超分子、自己組織化、DNA、ペプチド、ロタキサン、液晶

1. 研究開始当初の背景

大小様々な分子、たくさんの分子コンポーネント、これらを自由自在に組織化して、精密に構築した化学空間の中で、分子内や分子間の機能的なコミュニケーションを作り出していくことが高次のナノシステムの創製に必須である。そのためには、個々の分子をデザインし合成する化学だけではなく、様々な分子コンポーネントを組織化して、高度な化学空間を機能的に作り出していくことが重要で

ある。分子間の空間的な相対配置をデザインして分子組織を構築する方法として、逐次的な分子合成や分子間の自己組織化を有効に利用することが考えられるが、核酸やタンパク質などの生体高分子の厳密な配列構築に適した化学構造と特徴的なフォールディング構造や、生体分子に見られる弱い分子間相互作用を利用した可逆的な自己組織化が有効であると考えられる。金属錯体や色素分子を集積化させることにより、ナノワイヤー型の分子磁

石、分子電線、フォトニックワイヤーを作る試みがなされているが、ほとんどが結晶化を集積化のベースとしているため、化合物の構造と物性に関してセレンディピティーと経験に負うところが多い。また、無限鎖長を基本としており、多種類のイオンを系統的に組み合わせることや、単一分子としてマニピュレートすることは困難である。これに対して、一義的な分子構造を根幹とする階層的な分子階層構造をもとに合成した分子組織は、機能性ビルディングブロックの「数」や「配列」を厳密にプログラムできるため、系統的な機能評価や、スイッチング機能の導入など高度な機能発現が期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、階層的な分子集合体の形成を通して、分子間の機能的相互作用制御場、反応場となりうる空間を提供する金属錯体をデザイン・合成し、緻密な分子集積によって初めて見出される機能を追求することを目指し、次の2点を目的とした。

(1) 金属錯体の「数」、「組成」、「配列」、「空間配置」に分布を持たない精密集積化を達成し、一義的な構造内での金属錯体間の機能的コミュニケーションの制御を行う方法論を見出す。

(2) 精密な化学空間をメゾ、マクロ領域にまで展開し、相転移性や流動性を示すソフトな材料である液晶の中に、ナノポーラスな特性を付与する。

3. 研究の方法

金属配位結合は、化学結合を自由度高く、可逆に制御できるため、分子をコンポーネントとした階層的組織の構築に適している。金属錯体間を高次に組織化し、電子的な相互作用や複合的な反応性をプログラムするためには、階層的に分子構築を行うことが有効である。ディスプレイな自己組織化による「数」、「組成」、「配列」、「方向」に分布を持たない精密分子の構築と、ポリメリックな自己組織化によるマクروسコピックな物性発現に通じる分子組織の構築を組み合わせることにより、機能階層的な分子集合構造をプログラムできると考えられる。DNA やペプチドなどの生体高分子の化学合成法は、ビルディングブロックであるヌクレオシドやアミノ酸を逐次、縮合反応により連結していくため、「長さ」、「配列」をデザインしたとおりに合成することができる。この方法論は天然のビルディングブロックに限らず適用することが可能であるため、金属錯体や色素分子などの機能性分子ユニットの精密な配列化にも有効である。また、このような生体高分子が形成する特異な折りたたみ構造をモチーフとして、機能性官能基の空

間配置をデザインすることができる。よって、機能性ビルディングブロックの精密集積場としてこれら生体高分子の化学構造は魅力的である。今まで、人工 DNA が金属イオンをトリガーとして塩基対を形成することを利用し、(1) DNA の高次構造や、(2) DNA 内での定量的な金属錯体集積を制御することを見いだしてきた。金属錯体型人工 DNA は、ヌクレオチドのシーケンスとして、金属錯体の「数」や「種類」、「配列」に関する情報をプログラムすることができる。複数種の金属イオンをデザイン通りに並べたり、金属イオン上のスピンを配列して相互作用を制御することができるようになった。同様に、精密分子集積はペプチドをモチーフに用いても構築可能である。このような方法論は、金属錯体の空間配置を柔軟かつ精密に規定することができ、生体高分子をモチーフとした多種多核錯体は、錯体間の分子的コミュニケーションを生み出す場となる。

また、このようなディスプレイな自己組織化により作り出される形状を、ポリメリックに組織化することにより、ナノ空間を作ることが考えられる。具体的には、2つの配位部位を持つ芳香属性リガンドを用い、平面状の大環状金属錯体を合成する。これらをメゾスコピックに組織化することにより、明確な直径を持つチャンネル構造のナノ空間が形成される。ソフトな材料としてこのような空間を作ることにより、分子集積場、反応場としての動的な材料の形成が期待できる。

4. 研究成果

(1) バイオインスパイアードな方法論による精密金属組織の構築

我々は今まで、塩基対間の水素結合を金属配位結合に置き換えた、金属錯体型人工 DNA の開発に取り組んできた。金属配位結合は、水素結合と同様に穏和な条件での可逆的な結合形成が可能である。よって、金属配位子を核酸塩基の代わりに導入した人工ヌクレオシドは、水素結合による塩基対形成に代わり、金属イオンとの配位結合により塩基対を形成する。このような金属配位子型ヌクレオシドを DNA に導入すると、適切な金属イオンの存在下、金属錯体型塩基対の形成をとおして二重鎖を形成する、新しい結合様式を持った人工 DNA が生まれる²⁴。さらに、金属イオンは DNA 二重鎖の中心に位置することとなり、複数、多種の金属イオンの配列をらせん軸に沿ってプログラムすることも可能である。ヒドロキシピリドンという金属配位子を核酸塩基の代わりに導入した人工ヌクレオシド (**H**) は、pH 7 の水中で、 10^{-5} M 程度の濃度下でも Cu^{2+} イオンとの配位結合を通して十分安定な塩基対を形成する。ヒドロキ

シプリドンと Cu^{2+} イオンとの 2:1 錯体は無電荷の平面 4 配位構造を形成し、天然の DNA 塩基対の構造に近い。本研究では、このような天然の塩基対の構造的なアナログである平面型の金属錯体を形成する平面 4 配位型の金属イオンだけでなく、6 配位八面体型の金属イオンである Fe^{3+} イオンが **H** と 1:3 の塩基トリプレットを形成し、人工 DNA 三重鎖中に配列化することを見いだした (図 1)。遷移金属イオンは八面体型の配位構造をとるものが多く、電子移動、スピン配列の手段として、金属イオン原理的には鎖長を延ばすことは可能であり、高分子領域まで、スピンを配列化するためのモチーフとして興味を持たれる。

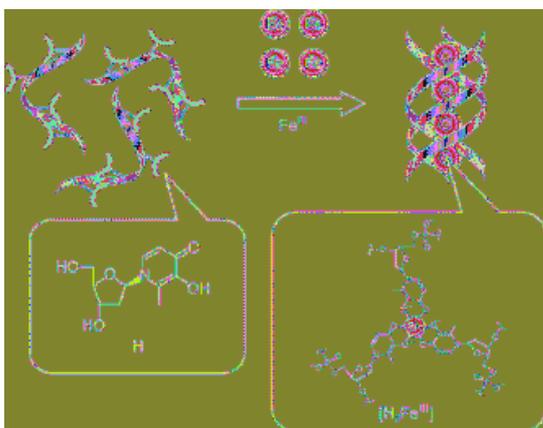
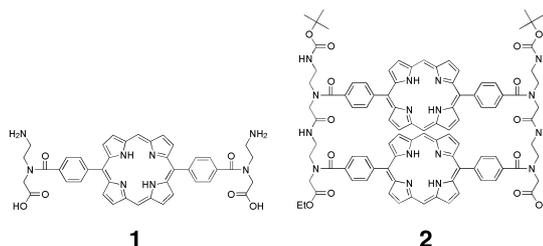


図 1 6 配位金属イオンを用いた人工 DNA 三重鎖形成

このような方法論は、DNA を基本骨格としたものにとどまらず、ペプチドをモチーフとしても構築が可能であるペプチド結合により配列可能なポルフィリンアレイの基本骨格となるアミノ酸 **1** の合成方法を確立し、ポルフィリンダイマー **2** へと誘導した。ポルフィリン **1** はメソ位にそれぞれ 1 対のアミノ酸を導入した。これらは、逐次的にそれぞれのアミノ酸を縮合することにより、2 本の平行ペプチド鎖をポルフィリンで架橋したラダー型ポルフィリン集積体が得られる。2 本の平行ペプチド鎖で挟まれることにより、それぞれのポルフィリンは 2 本鎖の中心に位置し、一次元的な組織を形成すると考えられる。また、ペプチド結合の形成は逐次的に行うことが可能であり、中心金属の配列を自在にデザインできるように設計したため、ダイマーの形成の方法論をそのまま拡張することにより、オリゴマーの形成が期待できる。ラダー型ポルフィリンダイマー **2** はアミノ酸 **1** から高効率に合成された (ca. 50%)。ポルフィリンダイマーでは、 $^1\text{H NMR}$ において、環の中心に位置するピロール NH のシグナルが、 -5.5 ppm まで大きく高磁場シフトした (モノマーでは -3.0 ppm)。また、吸収スペクトル

において、モノマーに対し Soret 帯がレッドシフト、Q 帯がブルーシフトした。以上より、ラダー型ポルフィリンダイマーでは、2 つのポルフィリン環がデザインしたとおり、H 会合型のスタッキングをしたことが明らかとなった。ポルフィリンダイマーのサイクリックボルタンメトリーにおいて、ポルフィリンの酸化ピークに低電位側へのシフトとスプリッティングが見られ (モノマーに対して)、スタッキングしたポルフィリン間の強い電子的相互作用が示唆された (図 2)。

(a)



(b)

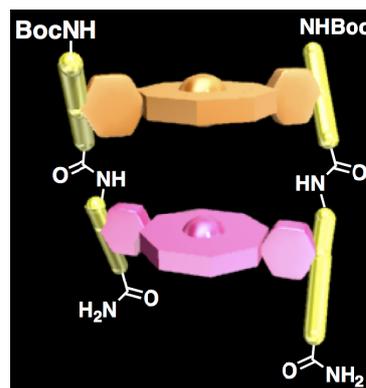


図 2 (a)ラダー型ポルフィリンモノマーとダイマー, (b)ダイマー中でのスタッキング構造の模式図

一方、ロタキサン形成を駆動力とした、より柔軟な超分子的ポルフィリン/フタロシアンニンの一次元組織の構築についても検討を行った。側鎖として 4 本のアルキルアンモニウム鎖を導入したポルフィリン **3** をテンプレートとし、ロタキサン形成とスタッキング相互作用を介して、4 つのクラウンエーテルを持つフタロシアン **2** との会合体を高効率で形成した。**2** と **3** の 1:1 混合溶液は、極めて対称性の高い $^1\text{H NMR}$ スペクトルを示し、ポルフィリン上の 4 本のアルキルアンモニウム側鎖が、同時にフタロシアニンの 4 つのクラウンエーテルに貫入していることが明らかとなった。続くキャッピング反応により、精製後収率 45% で 4-フォールドロタキサンを得た。このロタキサン中ではポルフィリンとフタロシアンが面を合わせてスタッキングダイマーを形成していると考えられる。こ

のようなヘテロダイマーは、いままでほとんど報告例がない。このような、ポルフィリン、フタロシアニンのプログラム組織を分子素子として、電子、磁性材料や、分子認識、反応場としての展開を目指している。

(2) 階層的な組織化によるソフトな化学空間の構築

ディスクリートの自己組織化により作り出される精密な分子構造を、ポリメリックに組織化することにより、サイズや形状を精密にデザインしたナノサイズの空間を作ることが考えられる。我々は、分子の認識、集積、配向、輸送、反応などにおいて、特異な現象を生み出す新しい「場」として、流動性や相転移性を示すソフトなナノ化学空間の構築を目指して。2つの二座配位子と長い脂肪鎖を持つ金属配位子 **L1** を合成した。配位子 **L1** は、2つのヒドロキシピリドンが互いに 60° に配向しており、Cu²⁺イオンと平面 4 配位型錯体を形成しながらディスクリートな環状錯体を形成するように設計した。得られた [3+3]大環状金属錯体は、室温で液晶性を示し、カラムナヘキサゴナルなメソ集合様式が確認された。このようなソフトなマテリアルとしてのナノ化学空間について、動的な分子機能の発現を検討する予定である。

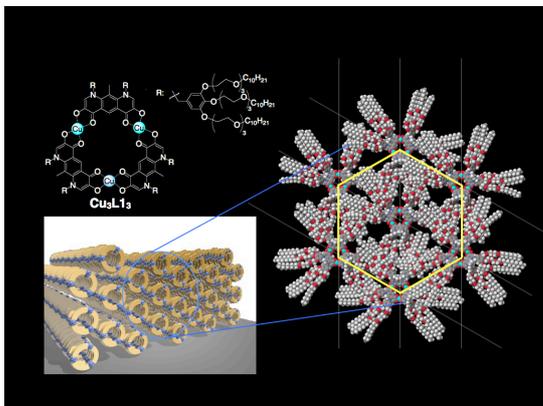


図3 L1 をもとにした大環状金属錯体の配向組織化によるソフトなナノ空間の創製

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Y. Takezawa, W. Maeda, K. Tanaka, and M. Shionoya, "Discrete Self-Assembly of Iron(III) Ions inside Triple-Stranded Artificial DNA", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48** 巻, 査読有, 2009, 1081–1084
- ② Y. Takezawa, K. Tanaka, M. Yori, S. Tashiro, M. Shiro, and M. Shionoya, "Soft Metal-Mediated Base Pairing with Novel

Synthetic Nucleosides Possessing an O,S-Donor Ligand", *J. Org. Chem.*, 査読有, **73** 巻, 2008, 6092-6098

[学会発表] (計 5 3 件)

- ① K. Tanaka, "Hierarchical and Programmable Arraying of Metal Complexes", One Day Workshop on Physical Chemistry of Nano-Structured Materials, 2011.3.7, Nagoya, Japan. (Invited)
- ② K. Tanaka, "Hierarchical and Programmable Array of Metal Complexes", The 3rd Japan-Korea Joint Symposium on Transition Metal Complexes, 2011.2.11, Okinawa, Japan. (Invited)
- ③ K. Tanaka, Y. Yamada, M. Suzuki, S. Kano, Y. Minagawa, Y. Azuma, Y. Majima, "Programmable Metal Assembly in Artificial DNA and PNA", 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), 2010.12.16, Honolulu, USA. (Invited)
- ④ K. Tanaka, "Hierarchical Programmed Arrays of Metal Complexes", 8th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (8th CJSMCC), 2010.8.11, Xi'an, China. (Invited)
- ⑤ K. Tanaka, "Hierarchical Organization of Metal Complexes", 7th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (JCSMCC 2008), 2008.10.22, Sapporo, Japan. (Invited)

[図書] (計 3 件)

- ① 田中健太郎、「金属錯体型人工DNAを利用した金属錯体の精密集積」、(超分子サイエンス&テクノロジー-基礎からイノベーションまで-, 国武豊喜監修)、966-974、エヌ・ティー・エス、(2009)
- ② 田中健太郎・塩谷光彦、「DNAを用いた金属錯体」、(超分子金属錯体、藤田誠・塩谷光彦編)、162-176、三共出版、(2009)
- ③ 田中健太郎、「生体高分子をモチーフとした精密分子組織」、(配位空間の化学-最新技術と応用-, 北川進監修)、312-319、シーエムシー出版、(2009)

[その他]

ホームページ等

<http://supra.chem.nagoya-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者
()

研究者番号：

(3) 連携研究者
山田 泰之 (Yasuyuki Yamada)
名古屋大学・物質科学国際研究センター・
助教
研究者番号：10385552