

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655117

研究課題名(和文) マルチ認識ポケットを備えた単結晶ナノチャネルの機能

研究課題名(英文) Functionalization of crystalline channels with multiple recognition sites

研究代表者

塩谷 光彦 (Shionoya, Mitsuhiro)

東京大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60187333

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、環状N6配位子のPd三核錯体が、溶液中で4種の構造・立体異性体を同時形成し、自己組織化により約2 nm径の単結晶ナノチャネル構造を形成することを見出した。チャネル内には、5種類の鏡像体対のポケットと様々なタイプの水素結合部位が整列している。ゲスト吸着実験では、単結晶をゲスト溶液に一定時間浸し、単結晶X線構造解析により、ゲストの位置と吸着様式を決定した。この方法により、種々の芳香族化合物、金属錯体触媒、生体関連分子等の吸着部位を特定しマッピングを作成した。また、異なる複数のゲストを位置選択的に同時吸着することに成功し、チャネル内の多成分分子間反応に展開しつつある。

研究成果の概要(英文)：It was found in this study that trinuclear Pd complexes of a macrocyclic N6-type ligand simultaneously form four kinds of conformational and stereo isomers in solution and that self-assembly of these isomers results in crystalline nanochannel structure of ca. 2 nm diameter. In the channel, five enantio-paired pockets and various types of hydrogen bonding sites are arranged. In the guest adsorption experiments, a single-crystal was soaked in a guest solution for a given time, and then the position and adsorption patterns of the guest was determined by single-crystal X-ray structural analysis. This method has revealed the adsorption positions of many types of aromatic compounds, metal catalysts, and bio-related compounds, which allowed adsorption mapping. Moreover, simultaneous site-selective adsorption of different multiple guests has been achieved and further developed to multicomponent intermolecular reactions in the channel.

研究分野：基礎化学

科研費の分科・細目：無機化学

キーワード：多孔性結晶 自己集合 超分子 大環状金属錯体 ホスト・ゲスト化学 X線構造解析 分子認識

1. 研究開始当初の背景

複数の異なる機能単位を精密配列したナノ空間は、多点/多成分分子認識や多段階反応の場を提供する。近年、自己集合型のナノカプセル、ナノチャネル、ナノ界面等様々な超分子構造体の構築が活発に行われている。その中でも、配位高分子や有機結晶、ゼオライトなどの多孔性結晶は、無数のナノ空間が規則的に配列していることから実用的なナノ機能材料として注目を集めており、分子・イオンの選択的認識に基づく、吸蔵、分離、輸送、変換、応答機能が見出されている。しかしながら、異なる複数分子の配列や反応を精密に制御した例はほとんど無い。

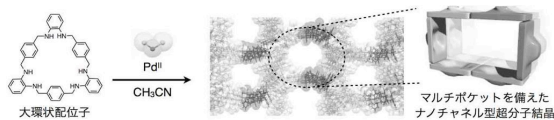
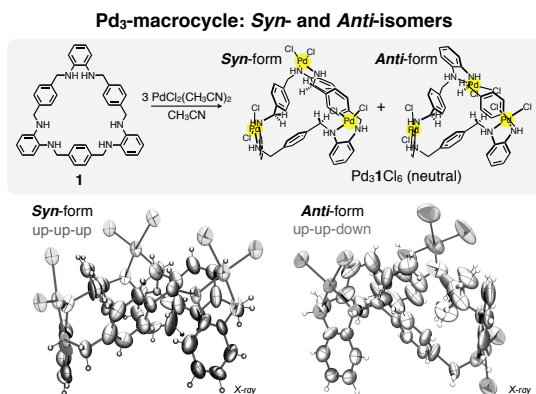
本研究は、同一ナノチャネル空間内にマルチ認識ポケットを備えた多孔性超分子結晶を構築することにより、異種の機能単位を自在に配列し、得られたマルチ分子配列をプラットフォームとして、高機能ナノ反応場を創製することを目指した。

2. 研究の目的

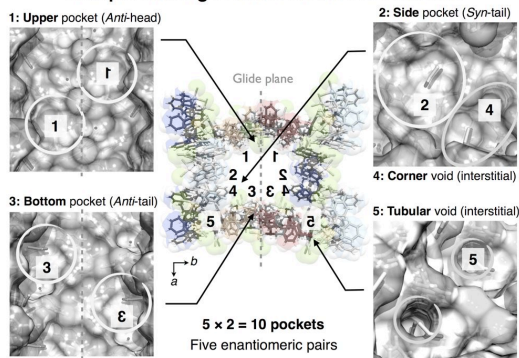
規定されたナノ空間内で、異種複数の分子・イオンを精密かつ可逆的に配置配列できる方法を確認するためには、マルチ分子認識部位を備えたナノ空間を構築する必要がある。我々は最近、4種の環状金属錯体異性体が自己集合することで、同一空間内に種々のマルチ認識ポケットを備えたナノチャネル型超分子結晶が生成することを見出した。本研究は、このマルチ認識ポケットを基点として、ナノチャネル内に異種の触媒分子を配列させ、高効率かつ高選択的な多段階の協奏的触媒反応場を創出することを目的とした。

3. 研究の方法

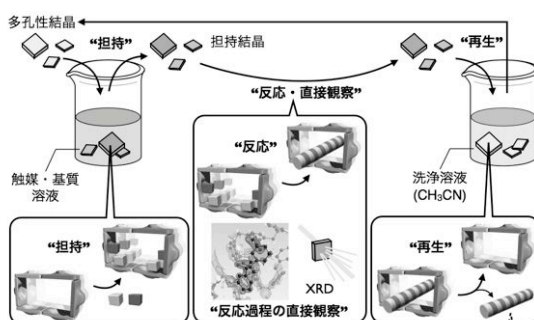
本研究提案に先行して、我々は環状配位子とPd(II)イオンから、異なる分子認識ポケットを持つ4種類の構造・立体異性体が一挙に形成し、さらにこれらが自己組織化することにより、約1.5 nm径のナノチャネル構造をもつ単結晶が生成することを見出した。ナノチャネルの壁面には、化学的・立体的性質が異なる数種類のマルチ認識ポケットが一義的に配列している。



Multiple Binding Pockets on the Pore Surface



(1) 単結晶ナノチャネル壁面に配置されたこれらの分子認識ポケットについて、ゲスト分子を網羅的にスクリーニングし、その吸着位置と様式を詳細に評価した。実験手法として、ゲスト分子の溶液に単結晶ナノチャネルを一定時間浸した後、単結晶X線構造解析を行い、観測される電子密度からゲスト分子の有無と位置・配向、およびその占有率から結合能を解析した。例えば、芳香環に囲まれたボウル状の疎水ポケットでは、ゲスト分子として置換ベンゼンが効率的に収まるサイズと形状を有している。



(2) 単結晶状態を維持したまま、一度導入したゲスト分子の脱着反応、もしくは異なるゲスト分子への交換反応を検討し、単結晶ナノチャネルの再利用およびカセット式利用を目指した。上述の分子認識能の定量的評価に基づき、結合能の大小を考慮するとともに異なる複数のゲスト分子の配列化を試みた。

(3) ディスオーダーのためX線構造解析では明らかにできないチャンネル中央に捕捉されているゲスト分子については、超分子結晶が解離する溶媒に溶かして、NMR測定により単位構造あたりの分子数を見積もった。

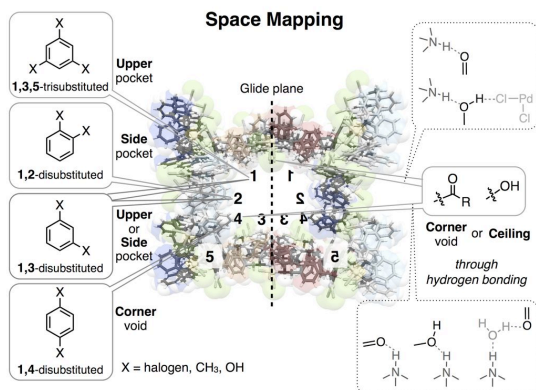
(4) 単結晶X線その場観察法を活用し、結晶内の触媒反応のゲスト吸着過程、反応中間体、生成物脱着過程の速度論的および熱力学的解析を行い、原子レベルでの機構解明を行った。

4. 研究成果

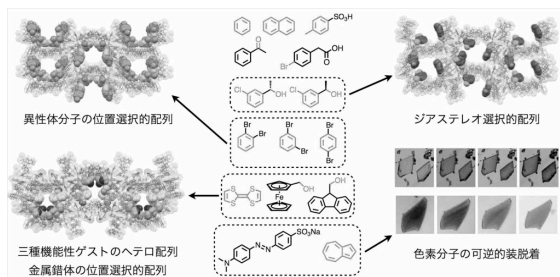
本研究では、環状 N_6 配位子の Pd(II) 三核錯体が、溶液中で 4 種の構造・立体異性体を同時形成し、自己組織化により約 2 nm 径の単結晶ナノチャンネル構造を形成することを見出した。

(1) チャンネル内の単位表面構造には、10 種類の疎水ポケット (5 種類のエナンチオマー対)、Pd(II) 錯体構造に由来する静電相互作用部位、水分子配列による親水部が一義的に配置されている。これらの部位は、芳香環、カルボニル基、水酸基等を認識できるため、複数のゲスト分子を位置および立体選択的に捕捉する超空間を与えた。

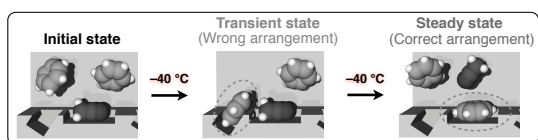
(2) ゲスト吸着実験では、単結晶をゲスト溶液に一定時間浸し、単結晶 X 線構造解析により、ゲストの位置と吸着様式を決定した。この方法により、種々の芳香族化合物、金属錯体触媒、生体関連分子等の吸着部位を特定しマッピングを作成した。



(3) 3 種類の異なるゲスト分子を位置選択的に同時吸着することに成功した。ゲスト間には競合関係と協同関係の両方が見られ、両者のバランスによって最終的な同時吸着構造が与えられていることが明らかになった。現在、これらの知見を踏まえて、多成分分子間反応に展開しつつある。



(4) 単結晶 X 線その場観察法により、ゲスト分子が吸着平衡に達するまでに、隣接する別のポケットに包接されることを見出した。このような、分子の多段階の自己集積過程のスナップショット解析は世界初である。今後、チャンネル内の触媒反応のゲスト吸着過程、反応中間体、生成物脱着過程の速度論的および熱力学的解析の基盤となる成果である。



5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① S. Tashiro, T. Umeki, R. Kubota, M. Shionoya, Simultaneous Arrangement of up to Three Different Molecules on the Pore Surface of Metal-Macrocycle Framework (MMF): Cooperation and Competition, *Angewandte Chemie International Edition*, 査読有, 53, 2014, in press.
DOI : 10.1002/anie.201404179
- ② S. Tashiro, M. Shionoya, Cavity-Assembled Porous Solids (CAPS) for Nanospace-Specific Functions, *Bulletin of Chemistry Society of Japan*, 査読有, 43, 2014, in press.
DOI : 10.1246/bcsj.20140007
- ③ S. Tashiro, R. Kubota, M. Kawagoe, M. Shionoya, Palladium- or Proton-induced Submicro Spherical Aggregation of Macrocyclic Amphiphiles in Aqueous Solution, *Dalton Transactions*, 査読有, 42, 2013, 15915-15918.
DOI : 10.1039/c3dt51827b
- ④ R. Kubota, S. Tashiro, T. Umeki, M. Shionoya, Non-Covalent Surface Modification of Metal-Macrocycle Framework with Mono-Substitutes Benzenes, *Supramolecular Chemistry*, 査読有, 24, 2012, 867-877.
DOI : 10.1080/10610278.2012.733394
- ⑤ S. Tashiro, R. Kubota, M. Shionoya, Metal-Macrocycle Framework (MMF): Supramolecular Nano-Channel Surfaces with Shape Sorting Capability, *Journal of the American Chemical Society*, 査読有, 134, 2012, 2461-2464.
DOI : 10.1021/ja209422m

[学会発表] (計 3 件)

- ① M. Shionoya (招待講演), Metal-centered Supramolecular Assembly, 6th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, 2013年7月7日～2013年7月11日, Washington DC, USA.
- ② M. Shionoya (招待講演), Metal-templated Supramolecular Design: Functional Array, Space, and Motion, Challenges in Organic Materials and Supramolecular Chemistry, 2013年6月18日～2013年6月21日, 京都.
- ③ M. Shionoya (招待講演), Supramolecular Metal Arrays on Designer Templates, 6th International Meeting on Molecular

Electronics (ELECTMOL' 12), 2012年11月3
日～2012年11月7日, Grenoble, France.

[その他]

ホームページ等

<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