

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2009～2014

課題番号：21225003

研究課題名(和文) 動的化学に立脚した超分子錯体システムの創製

研究課題名(英文) Creation of Supramolecular Complex Systems based on Dynamic Chemistry

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) 168,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、自己集合情報を内包した有機分子を合理設計し、金属イオンの特性を駆使した10 nmサイズの多成分系超分子の構築法を確立し、これらを「エネルギー変換」・「運動変換・伝播」・「物質変換・輸送」といった複合機能を有する超分子錯体システムに発展させることを目指した。その結果、複数の異なる基質分子(反応性有機分子、金属錯体等)の精密配列や変換反応を可能とする超分子反応場を構築し、分子配列の動的過程を世界で初めて観察することに成功した。また、金属イオンの自在配列、光エネルギーを用いた回転運動伝播制御、光駆動型多電子反応のための新しい超分子構造・機能モチーフの創出を達成した。

研究成果の概要(英文)：We started this research project with the aim of achieving the rational design of organic molecules containing self-assembly information, using metal ions to establish a constructive method for 10 nm-sized multi-component supramolecules, and thereby developing supramolecular systems which perform diverse functions related to “energy transformation”, “motional control”, and “material transformation”. For this purpose, we have developed a supramolecular space which allows precise arrangement and transformation of a variety of molecules (reactive organic molecules and metal complexes). We could also show the world’s first visualization of a transient state of molecular arrangement. Moreover, novel supramolecular structural and functional motives have been achieved directed toward controllable metal array, light-driven control of rotary motions and multi-electron reactions.

研究分野：化学

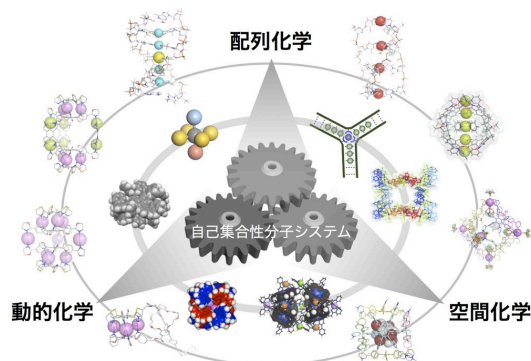
キーワード：超分子錯体 金属錯体 金属配列 分子認識 分子配列 動的解析 配位空間

1. 研究開始当初の背景

近年、原子・分子からナノサイズを超えた機能性分子集合体を組み上げる化学的手法の著しい進歩は、分子から分子システムへの展開を促す大きな原動力となっている。複雑な分子集合の過程は、異なる複数の分子間の可逆的な相互作用が駆動力であるため、構造単位である分子の定量設計や化学的環境の設定が困難であった。特に、生命分子システムに見られる分子集合体の構造や機能の運動性や指向性は超分子合成化学の究極の目的であり、その実現のためには、機能単位の合成のみならず、それらを連携させるための動的化学を究める必要があることが国際的にも共通の認識であった。我々のグループは、本研究の開始時において、金属イオンを構造・機能単位として捉え、異なる複数の分子の「配列」・「空間」・「運動伝達」を指向した数々の超分子金属錯体を開拓しつつあった。

2. 研究の目的

新しい超分子機能は、「要素」の精密合成と「結合」の定量的設計により創出される。「要素」間に働く相互作用は、ある特定の化学環境において、「要素」の数、配向、配列、および相対配置を動的に変換し、特異な物性、動的性質、反応性を示す構造体や空間を形成する。したがって、これらの「要素」には、機能発現のための「結合」形成に関する情報が内包されている必要がある。本研究は、自己集合情報を内包した分子を合理設計し、10 nm サイズの多成分系超分子の構築法を確立し、これらを「エネルギー変換」・「運動変換・伝搬」・「物質変換・輸送」といった複合機能を含む超分子金属錯体システムに発展させることを目的とした。



3. 研究の方法

本研究では、超分子金属錯体システムの設計、有機・錯体合成、溶液・結晶構造解析、分子集合体解析、様々な分光測定を行い、以下の三つの項目を目標とした超分子金属錯体システムの構築を行った。構造・機能解析に用いた手法を以下に示す。

(1) 金属配列制御

UV-vis 吸収、核磁気共鳴法、単結晶および固体 X 線構造解析、電気伝導性・プロトン伝導性、蛍光、酵素反応、電気泳動、走査型プローブ顕微鏡、電子顕微鏡、円二色性

(2) 分子運動伝達

温度可変核磁気共鳴法、UV-vis 吸収、光照射反応、単結晶 X 線構造解析

(3) 動的空間制御

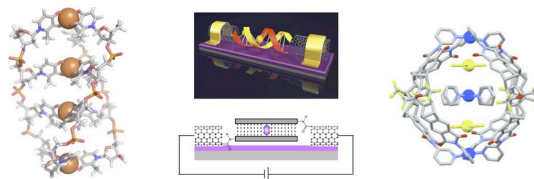
単結晶 X 線構造解析、動(静)的光散乱、光照射反応、UV-vis 吸収、円二色性

4. 研究成果

(1) 金属配列制御

我々が独自に開発した金属錯体型人工 DNA (*Science* 2003) は、多種・多数の金属イオンの配列を可能にする。六配位型金属イオンの一次元集積を目的とし、ヒドロキシピリドン型ヌクレオチドのみからなる人工 DNA 鎖により、最高 4 個の Fe^{III} イオンを三重らせん内に配列することに成功した(下図左)。また、ヒドロキシウリジン型ヌクレオチドを二重らせん内に導入することにより、希土類イオンの配列も可能になった。

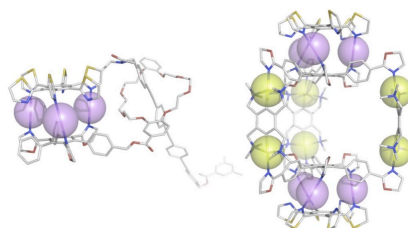
また、金属錯体型人工 DNA をカーボンナノチューブナノギャップに共有結合的に接続し、電気伝導度の測定を行った。その結果、金属錯体型人工二重鎖 DNA は天然型二重鎖 DNA と同程度の電導性を示すが、金属イオンを加えない場合は、ミスマッチ塩基対として電導性の著しい低下が見られた。金属イオンの有無による電導性の制御など、ナノデバイスへの応用が期待される(下図中央)。



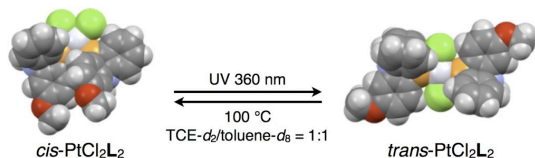
両端に正電荷を帯びた金属中心を持つケージ型錯体を用いて、ケージの内部に正負の電荷が交互になるように複数の白金錯体を包接させることに成功した。Pt^{II} あるいは Pd^{II} イオン 5 個が積層した、分子量が明確な Magnus 塩型多核錯体の最初の例である。電荷相互作用に基づく、数、種類、配列を制御できる新しい金属配列法である(上図右)。

(2) 分子回転運動の伝達

異なる 2 種類のディスク状配位子と銀イオンからなる分子ボールベアリングを基に、回転運動素子と並進運動素子が分子内連結した分子クランク(下図左)と、ダブルボールベアリング(下図右)を合成し、構造および運動機構の解明を行った。ダブルボールベアリングの二つの回転子を連結するトランスミッターを設計することにより、連動型と非連動型を作り分けることができた。

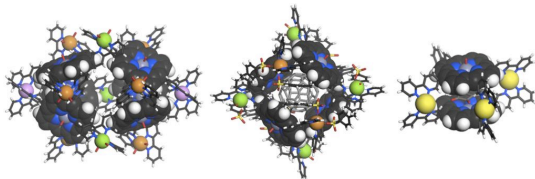


次に、金属中心の光異性化による歯車状回転子の噛み合いの ON/OFF 制御を行った。橋頭位に窒素とリン原子を持つアザホスファトリプチセン(L)と PtCl_4 を 2:1 で反応させると、三枚羽根歯車状構造を持つトリプチセンが *cis* 位で噛み合う構造(*cis*- PtCl_2L_2)が得られた。これに紫外線を照射すると、歯車が噛み合わない *trans*- PtCl_2L_2 が得られた。熱により逆反応が進行し、ON/OFF 過程を数回繰り返すことができた。光と熱により、回転運動の伝達を制御できた最初の例である。

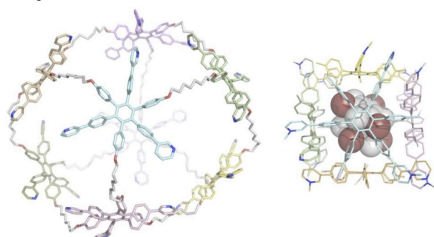


(3) 動的空間制御システム

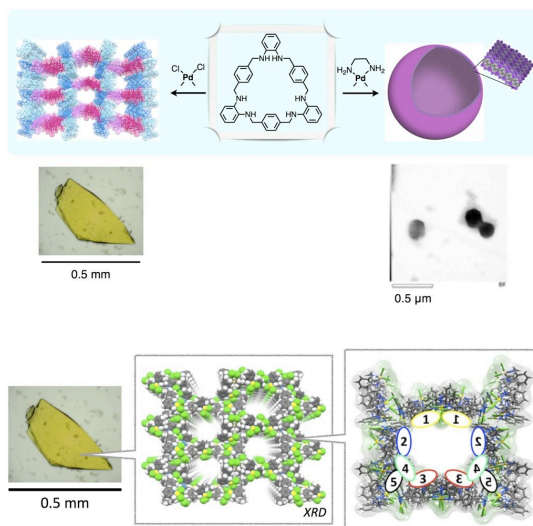
光や電子に応答するポルフィリン金属錯体の周囲に四つのビピリジル基を配置した配位子を用いて、様々なタイプのカプセル錯体を構築した。用いる金属イオンや対アニオンの種類により、下に示すような様々な形のカプセルが生成した。複数のポルフィリン金属錯体に囲まれた孤立空間には、その形やサイズに応じたゲスト分子が取り込まれた。今後は、光エネルギーの変換・移動、酸化還元による物質変換に展開できると期待される。



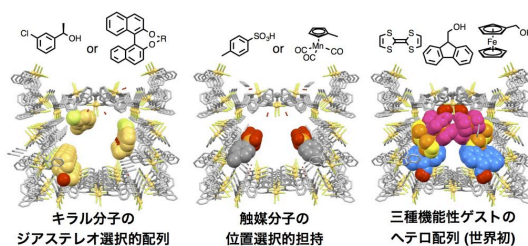
また、金属錯体型カプセルを鋳型とした三次元有機カプセル（下図左）や、水中の芳香環同士の相互作用を利用した歯車状分子が噛み合ったカプセルを構築した。これらの非金属錯体型カプセルは、ゲスト分子の形やサイズに応じて包接様式が変わる点が注目される。



本研究の最も突出した成果の一つとして、分子認識能を有する環状金属錯体が集積した多孔性結晶、Metal-Macrocycle Framework (MMF) を挙げる。MMF は 1 種類の環状配位子が錯体を形成することにより生ずる 4 種類の環状三核 Pd 錯体からなり、結晶内部には縦 1.4 nm × 横 1.9 nm のナノ細孔を持つ。MMF の興味深い構造的特徴は、細孔表面に環状三核 Pd 錯体の内孔や錯体間の空隙に由来する分子吸着サイトが 5 種のエナンチオマー対として存在することにある。



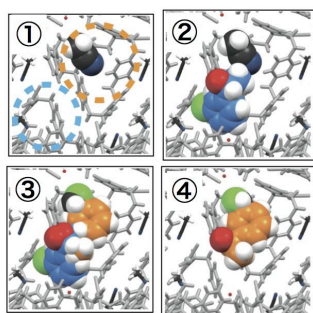
分子吸着サイトの一部には、結晶化溶媒のアセトニトリル分子が吸着していることが単結晶 X 線構造解析により確認された。これらの分子吸着サイトで分子交換反応を行うことにより、芳香族分子を始めとする様々な有機ゲスト分子や金属錯体が位置・配向選択的に吸着することが明らかとなった。この分子吸着は、単結晶 MMF をゲスト分子のアセトニトリル溶液に浸漬することで結晶性を保持したまま進行するため、細孔表面に吸着した分子の吸着位置や配向を X 線構造解析により決定することができた。このような細孔表面の構造特性と位置選択的分子吸着能により、下に示すようなキラル分子のジアステレオ選択的配列、触媒分子の位置選択的担持、異なる複数の分子の共包接が観察された。今後、不斉触媒反応や分離・精製、配列特異的な物性・機能が大いに期待される。



次に我々は、MMF 内部における分子吸着の速度論、すなわち、①MMF 内部での分子吸着が熱力学的平衡状態に達するまでの時間、②ゲスト分子が複数の分子吸着サイトに吸着する場合の順序、そして③熱力学的平衡状態に達する前の過渡の状態ではどのような状態を取りうるのか、といった点に興味を持ち、MMF 内部における分子吸着のメカニズムについて考察・研究を行うこととした。

その結果、X 線回折測定で連続的なスナップショットを撮影することにより、上記の多孔性分子結晶の細孔壁面に分子が吸着する動的プロセスを高精度に可視化することに成功した。分子吸着の時間的な変化を 4 枚のスナップショットによって観察したところ、

段階的なプロセスを経て最終的な吸着状態に達することが明らかになった。X線回折測定を用いたこのような動的プロセスの観察手法は、従来は分子構造変化や分子変換反応の中間体の観察に限られており、分子自体の大きな移動を伴う分子吸着の過程を明らかにする手法としては用いられていなかった。本成果は、分子吸着という動的プロセスの新しい分析法として大きな波及効果をもたらし、多孔性材料を用いた化学製品の分離プロセスや触媒合成プロセスの効率化と選択性向上に大きく貢献することが期待される。



分子配列のX線直接観察 (世界初)

以上のように、本研究では様々な超分子金属錯体システムを構築するだけでなく、分子間相互作用が連続的に組み代わるにより進行する分子吸着（配列）の動的プロセスを、世界に先駆けて直接観察することに成功し、本研究を飛躍的に発展させることができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 47 件)

- ① K. Omoto, S. Tashiro, M. Kuritani, M. Shionoya, Multipoint Recognition of Ditopic Aromatic Guest Molecules via Ag- π Interactions within a Dimetal-Macrocyclic Framework (MMF): Cooperative and Competition, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 8310–8315 (2014). (査読有)
DOI: 10.1002/anie.201404179
- ② T. Nakamura, H. Ube, R. Miyake, M. Shionoya, A C₆₀-Templated Tetrameric Porphyrin Barrel Complex via Zinc-Mediated Self-Assembly Utilizing Labile Capping Ligands, *J. Am. Chem. Soc.* 135, 18790–18793 (2013). (査読有)
DOI: 10.1021/ja4110446
- ③ S. Tashiro, T. Umeki, R. Kubota, M. Shionoya, Simultaneous Arrangement of up to Three Different Molecules on the Pore Surface of Metal-Macrocyclic Framework (MMF): Cooperation and Competition, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 8310–8315 (2014). (査読有)
DOI: 10.1002/anie.201404179
- ④ T. Nakamura, H. Ube, R. Miyake, M. Shionoya, A C₆₀-Templated Tetrameric Porphyrin Barrel Complex via Zinc-Mediated Self-Assembly Utilizing Labile Capping Ligands, *J. Am. Chem. Soc.* 135, 18790–18793 (2013). (査読有)
DOI: 10.1021/ja4110446
- ⑤ T. Nakamura, H. Ube, M. Shionoya, Silver-Mediated Formation of a Cofacial Porphyrin Dimer with High Intercalation Ability of Aromatic Molecules, *Angew. Chem., Int. Ed.* 52, 12096–12100 (2013). (査読有)
DOI: 10.1002/anie.201306510
- ⑥ J.-L. H. A. Duprey, Y. Takezawa, M. Shionoya, Metal Locked DNA Three-Way Junction, *Angew. Chem., Int. Ed.* 52, 1212–1216 (2013). (査読有)
DOI: 10.1002/anie.201207338
- ⑦ T. Nakamura, H. Ube, M. Shiro, M. Shionoya, A Self-Assembled Multiporphyrin Cage Complex through Three Different Zn(II) Center Formation under Well-Balanced Aqueous Conditions, *Angew. Chem., Int. Ed.* 52, 720–723 (2013). (査読有)
DOI: 10.1002/anie.201208040
- ⑧ S. Tashiro, K. Matsuoka, A. Minoda, M. Shionoya, Metallo-Foldmers with Backbone-Coordination Oxime-Peptides: Control of Secondary Structure, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 13123–13127 (2012). (査読有)
DOI: 10.1002/anie.201206968
- ⑨ S. Tashiro, R. Kubota, M. Shionoya, Metal-Macrocyclic Framework (MMF): Supramolecular Nano-Channel Surfaces with Shape Sorting Capability, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 2461–2464 (2012). (査読有)
DOI: 10.1021/ja209422m
- ⑩ G. H. Guido, W. Kawamura, S. Tashiro, M. Shiro, M. Shionoya, Stacked Platinum Complexes of the Magnus' Salt-type Inside a Coordination Cage, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 2602–2609 (2012). (査読有)
DOI: 10.1002/anie.201108197
- ⑪ S. Liu, G. H. Guido, Y. Takezawa, M. Kaneko, K. Tanaka, X. Guo, M. Shionoya, Direct Conductance Measurement of Individual Metallo-DNA Duplexes within Single-Molecule Break Junctions, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 8886–8890 (2011). (査読有)
DOI: 10.1002/anie.201102980
- ⑫ S. Hiraoka, T. Nakamura, M. Shiro, M. Shionoya, In-Water Truly Monodisperse Aggregation of Gear-Shaped Amphiphiles Based on Hydrophobic Surface Engineering, *J. Am. Chem. Soc.* 132, 13223–13225 (2010). (査読有)
DOI: 10.1021/ja1069135
- ⑬ S. Hiraoka, Y. Hisanaga, M. Shiro, M. Shionoya, A Molecular Double Ball Bearing: An Ag^I-Pt^{II} Dodecanuclear Quadruple-Decker Complex with Three Rotors, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 1669–1673 (2010). (査読有)
DOI: 10.1002/anie.200905947
- ⑭ S. Hiraoka, Y. Yamauchi, R. Arakane, M. Shionoya, Template-Directed Synthesis of a Covalent Organic Capsule based on a 3 nm-Sized Metallo-Capsule, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 11646–11647 (2009). (査読有)

DOI: 10.1021/ja903324r

〔学会発表〕（計 236 件）

① Mitsuhiko Shionoya, "Supramolecular Array in Metal-Macrocyclic Framework", 5th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC5), 12-16 July (2015), The University of Hong Kong, Hong Kong. (招待講演)

② Mitsuhiko Shionoya, "Metal-mediated Base Pairing in DNA: Alternatives to Hydrogen-bonded Watson-Crick Base Pairs", 13th International Symposium on Applied Bioinorganic Chemistry (ISABC13), 12-15 June (2015), NUI Galway, Galway, Ireland. (基調講演)

③ Mitsuhiko Shionoya, "Molecular Behaviors in Metal-Macrocyclic Framework", 41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC41), 21-25 July (2014), Suntec Singapore Convention & Exhibition Centre, Singapore. (招待講演)

④ Mitsuhiko Shionoya, "Metal-locked DNA Three-way Junction as a Novel Structural Motif of Artificial Metallo-DNA", The 15th Asian Chemical Congress (ACC15), 19-23 August (2013), Resorts World Sentosa, Singapore. (招待講演)

⑤ Mitsuhiko Shionoya, "Self-assembly of Metallo-Macrocyclic Channels, Tubes, and Spherical Aggregates", International Conference on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMSC7), 29 January-2 February (2012), Dunedin, New Zealand. (招待講演)

〔図書〕（計 4 件）

① Y. Takezawa, J.-L. H. A. Duprey, M. Shionoya, "Metal-Aided Construction of Unusual DNA Structural Motifs" in *DNA in Supramolecular Chemistry and Nanotechnology*. John Wiley & Sons, Inc., in press (2015).

② Y. Takezawa, M. Shionoya, "DNA Inspired Self-Assembled Metal Arrays" in *Biomimetics Bioinspired Materials, Mechanics, and Dynamics, Vol. 1 of Handbook of Biomimetics and Bioinspiration*. World Scientific Publishing, pp. 217-245 (2014).

③ E. Nolan, M. Shionoya, "Bioinorganic Chemistry: Recent Advances in Bioinorganic Chemistry", *Current Opinion in Chemical Biology*, Vol. 19 (2014).

④ G. H. Clever, M. Shionoya, "Artificial DA directed toward Synthetic Metallo-Foldamers" in *Metallofoldamers: Supramolecular Architectures from Helicates to Biomimetics*. G. Maayan, M. Albrecht, Eds.; Wiley, Chichester, Chapter 9, pp. 303-332 (2013).

〔産業財産権〕

○取得状況（計 1 件）

名称：環状多座配位子、環状多核金属錯体及びその会合体、並びにそれらの製造方法
発明者：塩谷光彦、田代省平、窪田亮
権利者：国立大学法人 東京大学
種類：特許
番号：特許第 5424237
取得年月日：平成 25 年 12 月 6 日
国内外の別：国内

〔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

(2)研究分担者

三宅 亮介 (MIYAKE, Ryosuke)
お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科学研究科・助教
研究者番号：30509542

(3)連携研究者

田代 省平 (TASHIRO, Shohei)
東京大学・大学院理学系研究科・助教
(平成 27 年 5 月 16 日より准教授)
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・助教
研究者番号：70508598