

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 7 日現在

機関番号：13901

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2009～2013

課題番号：21108012

研究課題名(和文) 金属錯体の階層的な組織化によるソフトな化学空間の配位プログラミング

研究課題名(英文) Coordination Programming of Soft Chemical Nanospaces through Hierarchical Organization of Metal Complexes

研究代表者

田中 健太郎(Tanaka, Kentaro)

名古屋大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40281589

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 66,300,000円、(間接経費) 19,890,000円

研究成果の概要(和文)：個々の分子を思い通りに組織化することで分子間コミュニケーションを演出し、分子一つ一つには見られなかった新しい反応性、電子的特性、磁性などを生み出すための分子組織化学研究を行った。バイオインスパイアードな方法論、超分子化学的な方法論を用い、各種金属錯体を自在配列化し、特徴的な電子の相互作用を生み出すことに成功した。例えば、4重ロタキサン構造により自己組織的に会合することで、フタロシアニンとポルフィリンが面と面を合わせてスタッキングしたアレイを構築した。この超分子アレイを用いることで、金属イオン間の可逆的なスピン間相互作用のスイッチング現象を見出した。

研究成果の概要(英文)：We are investigating programmable and hierarchical molecular architectures toward generation of chemical and physical properties derived from intermolecular communications. Electronic communication between molecules is sensitive to their relative orientation. Mechanically interlocked supramolecular motifs, such as catenanes and rotaxanes, are promising molecular systems to array functionalized building blocks to regulate their precise intermolecular communications, because two or more molecular components are inseparable but their interactions are flexibly convertible in these supramolecular systems. Recently, we have reported a mechanically linked cofacially stacked arrays of a metalloporphyrin and metallophthalocyanine units by formation of a four-fold rotaxane and its switchable spin-spin communication induced by external stimuli.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：基礎化学

キーワード：超分子化学 自己組織化 ナノ材料 分子機械 分子認識

1. 研究開始当初の背景

金属錯体が持つ、自由度の高い結合特性を利用して、分子フラスコとなりうる内孔を持つ金属錯体や、精緻な空孔を持つ結晶が作られてきた。分子認識場、選択的反応場としてなど幅広い応用が示されてきた。一方、ディスクリート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ロス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、階層的な分子集合構造をプログラムすることができるため、筆者らは、生体分子システムからヒントを得ることにより、多数のコンポーネントからなる一義構造を精密に構築することを示してきた。一例として、金属配位結合により塩基対を形成する人工 DNA を構築し、配列・集合構造に分布を持たない、ディスクリートな精密金属錯体集積化について報告してきた。また、後者においても、近年、遺伝子操作により生成した長さが厳密に制御されたポリペプチド α -ヘリックスを用い、層状構造の揃ったスメクチック液晶層を構築するなど、会合構造のデザインが厳密にできることが見出されてきた。

2. 研究の目的

本研究では、(1) 3 次元的な空間配置を目的的にあらかじめプログラムし、他種類、多数の分子コンポーネントからなる機能的な精密分子組織を形成することや、(2) 金属錯体をモチーフとした階層的分子集積を行い、新しい概念からなるナノ空間を組織することによって、個々の分子の化学ポテンシャルを操作することによる、メソスコピックな分子組織内での分子間コミュニケーションの動的制御を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

本研究は、(1) ペプチド金属錯体、超分子金属錯体によるナノ分子組織、多孔性金属錯体型液晶、を階層的に構築することにより、ソフトな化学空間の機能的プログラミングを行った。

金属錯体を一義的な空間配置で集積・組織化するようにデザインした超分子型、ペプチド型金属錯体を合成し、これらから「数」、「配列」をプログラムした分子組織を合成した。

また、階層的な自己組織化を用い、分子レベルからメソスコピックな領域に分子組織のサイズを展開することにより、新たな化学空間を創出するため、一義的な環状構造を形成する錯体からカラムナ液晶を形成するように設計・合成した。

4. 研究成果

(1) 金属錯体のプログラム配列化

金属錯体間の精密かつ柔軟な電子的コミュニケーションの制御を行うためには、分子間の緻密な空間配置をデザインし、外部刺激に

応答しうる分子組織をプログラム構築することが重要である。4 つのクラウンエーテルを持つフタロシアンと、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とのあいだで四重口タキサンを形成した。フタロシアンとポルフィリンは面と面を合わせてスタッキングし、両者の電子的なコミュニケーションは面間距離を調節することで大きくスイッチできることが明らかとなった。

異種金属錯体を組織化することにより、電子的なポテンシャルを配列化することや、特異な反応場を構築することにつながるため、4 重口タキサン形成をもとにした、異種金属錯体のプログラム配列化に着手した。フタロシアンをあらかじめ Zn^{2+} 錯体としておき、口タキサン形成後にポルフィリンの中心に Cu^{2+} イオンを挿入した。このポルフィリンとフタロシアンからなる 4 重口タキサン組織は、配位子自体がヘテロな組み合わせであるため、容易に異種の金属イオンを挿入することが可能であると考えられる。

また、4 重口タキサンが広い \square 平面を持ち、4 角に正電荷を持つ分子であることを利用し、4 つのスルホン酸基を持つポルフィリンである TPPS が特異的に相互作用することを見出した。会合体中の 3 つの配位子に金属イオンを挿入していない all-free 会合体や、3 つの配位子全てが Cu^{2+} イオンと錯体を形成し三核 Cu^{2+} 錯体会合体の単結晶構造解析から、4 つのクラウンエーテルに 4 本のアルキルアンモニウム鎖が全て挿入されて 4 重口タキサンが形成されていること、4 重口タキサンのフタロシアンと TPPS がスタッキングし、H 会合体を形成したことが明らかとなった。三核 Cu^{2+} 錯体会合体の 3 つの Cu^{2+} 錯体間に電子的な相互作用があることが、電気化学的測定や EPR スペクトルから明らかとなった。

一方、生体高分子であるペプチドの合成方法を用いると、機能性分子コンポーネントを逐次的に容易に配列化することができる。アミノ酸ユニットを 1 分子内に 2 つのアミノ酸をポルフィリンのトランス位に結合したビルディングブロックを、一度に 2 つのアミド結合を形成させながら逐次的に連結していくことで、ポルフィリンのスタッキングアレイを合成した。2 つの人工ペプチド鎖をポルフィリンのスタッキングアレイが架橋した構造をもつラダー型の構造を持つため、ペプチド鎖の中央にポルフィリン環が整列し、ポルフィリン同士の相対的空間配置が明確である。事実、NMR 測定や吸収スペクトル測定から、H 会合型のスタッキングアレイが構築されたことが明らかとなった。また、ポルフィリン環同士は互いに強く電子的にカップリングしていることが、電気化学測定により明らかになった。この合成法は、様々な金属ポルフィリンを配列化することに用いることができ、実際に Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Zn^{2+} といった金属イオンがプログラム通りに配列化可能であることを明らかにした。

(2) ナノポーラス液晶の創製

分子レベルで形状や官能基をデザインしたナノ空間を構築することにより、特異的な分子の認識、貯蔵、配列、輸送、反応の「場」を与えることが期待できる。我々は、流動性や相転移性などを示すソフトな物質の中に、このようなナノ化学空間を創製することを目的とし、ナノポーラス液晶の構築に取り組んでいる。金属錯形成などの可逆的な結合形成を通して効率的に大環状化合物を合成し、それらをカラムナー状に組織化することでナノチャンネルを構築すると考えられる。我々は、最近、周囲に柔らかいアルキル鎖を配した、7 Å 程度の内径を持つ π 平面状の大環状化合物を合成した。この大環状化合物は広い温度範囲でカラムナー液晶性を示すことが明らかとなった。

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 11 件)

- (1) “Crystal Structures of Stacked Ionic Assemblies of Tetracationic and Tetraanionic Porphyrins”, Y. Yamada, S. Matsumoto, K. Yamada, T. Nishino, N. Mihara, K. Sugimoto, K. Tanaka, *Chem. Lett.*, accepted.
- (2) “Sequential and Spatial Organization of Metal Complexes inside a Peptide Duplex”, Y. Yamada, T. Kubota, M. Nishio, and K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 6505-6509 (2014).
- (3) “Coordination Oligomers and Polymers of an Oxazole-Appended Zinc Chlorophyll Derivative”, Y. Shinozaki, I. Yoshikawa, K. Araki, K. Ohara, K. Yamaguchi, S. Kawano, K. Tanaka, Y. Araki, T. Wada, J. Otsuki, *Chem. Lett.*, accepted.
- (4) “Repetitive Stepwise Rotaxane Formation toward Programmable Molecular Arraying”, Y. Yamada, M. Okada, and K. Tanaka, *Chem. Commun.*, **49**, 11053-11055 (2013).
- (5) “Triply Stacked Heterogeneous Array of Porphyrins and Phthalocyanine through Stepwise Formation of a Fourfold Rotaxane and an Ionic Complex”, Y. Yamada, N. Mihara, S. Shibano, K. Sugimoto, and K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 11505-11508 (2013).
- (6) “Synthesis of a Hetero-Dinuclear Metal Complex in a Porphyrin/Phthalocyanine Four-Fold Rotaxane”, Y. Yamada, N. Mihara, and K. Tanaka, *Dalton Trans.*, **42**, 15873-15876 (2013).
- (7) “Double Helices of a Pyridine-Appended Zinc Chlorophyll Derivative”, Y. Shinozaki, G. Richards, K. Ogawa, A.

Yamano, K. Ohara, K. Yamaguchi, S. Kawano, K. Tanaka, Y. Araki, T. Wada, and J. Otsuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 5262-5265 (2013).

- (8) “Metal-Induced Structural Switching of a Folded Quinone-Sandwiched Porphyrin”, Y. Yamada, K. Tanaka, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **23**, 180-185 (2013).
- (9) “Switchable Intermolecular Communication in a Four-Fold Rotaxane”, Y. Yamada, M. Okamoto, K. Furukawa, T. Kato, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 709-713 (2012).
- (10) “Room-Temperature Single Molecular Memory”, S. Kano, Y. Yamada, K. Tanaka, and Y. Majima, *App. Phys. Lett.*, **100**, 053101(1-3) (2012).
- (11) “Direct Conductance Measurement of Individual Metallo-DNA Duplexes within Single-Molecule Break Junctions”, S. Liu, G. H. Clever, Y. Takezawa, M. Kaneko, K. Tanaka, X. Guo, M. Shionoya, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 9048-9052 (2011).

[学会発表](計 54 件)

- (1) K. Tanaka, “Hierarchical Construction of Soft Nano Materials”, The 2nd Japan-France Coordination Chemistry Symposium, (Nara, Japan), (2013) 11/24-28
- (2) K. Tanaka, “Molecular Architecture of Metal Complexes”, The 3rd CAMPUS Asia Symposium, (Seoul, Korea), (2013) 11/7-9
- (3) K. Tanaka, “Macrocyclic Columnar Liquid Crystals Formed via Hierarchical Self-Assembly”, The 2nd Canada-Japan Joint Symposium on Coordination Chemistry, (Okinawa, Japan), (2013) 11/1-2
- (4) K. Tanaka, “Programmable Arraying of Metal Complexes for Inter-Molecular Communications”, 1st CAMPUS Asia Symposium (CAMPUS Asia in Chemistry: Cutting Edge Science and Technology in Chemistry and Materials - A Cooperative Asian Education Gateway for a Sustainable Society), (Nagoya, Japan), (2012) 3/12-13
- (5) K. Tanaka, “Programmable Arraying of Metal Complexes on Supramolecular Templates”, 3rd Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC3), (New Delhi, India), (2011) 10/17-20
- (6) K. Tanaka, “Programmable Stacked Arrays of Porphyrin and Phthalocyanine”, The France-Japan Coordination Chemistry Symposium (FJCCS), (Rennes, France), (2011) 6/28-7/2
- (7) 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),
(Honolulu, USA), (2010) 12/15-20
- (8) K. Tanaka, “Hierarchical Programmed
Arrays of Metal Complexes”, 8th
China-Japan Joint Symposium on Metal
Cluster Compounds (8th CJS MCC), (Xi’an,
China), (2010) 8/10-12
- (9) 田中健太郎, “金属錯体分子組織の階層
的構築”, 第7回バイオ関連シンポジウ
ム (名古屋), 2013年 9/28
- (10) 田中健太郎, “生体高分子から発想した
配位プログラミング”, 第3回 ChemBio
ハイブリッドレクチャー (東京), 2010
年 11/6
- (11) 田中健太郎, “生体高分子から発想した
配位プログラミング”, 第59回高分子
討論会 (北海道), 2010年 9/15
- (12) 田中健太郎, “階層的な配位プログラミ
ングによる化学空間構築”, 日本化学
会第4回関東支部大会 (筑波), 2010年
8/30
- (13) 田中健太郎, “金属錯体の精密組織プロ
グラミング”, 高分子学会ポリマーフ
ロンティア21 (東京), 2010年 6/11
- (14) 田中健太郎, “階層的な組織化による化
学ナノ空間の創製”, 第12回生命化学
研究会 (福井), 2010年 1/8
- (15) 田中健太郎, “金属錯体集積化のプログ
ラミング”, 生物物質科学フォーラム
第3回講演会 (石川), 2009年 11/13

以上 招待講演

他 39件

〔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

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

(3) 連携研究者

河野 慎一郎 (Shin-ichiro Kawano)
名古屋大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：10508584