

平成18年度科学研究費補助金（基盤研究（S））研究状況報告書

◆ 記入に当たっては、「平成18年度科学研究費補助金（基盤研究（S））研究状況報告書記入要領」を参照してください。

ローマ字		SHIONOYA MITSUHIKO					
① 研究代表者氏名		塩谷 光彦			② 所属研究機関・部局・職 東京大学・大学院理学系研究科・教授		
③ 研究課題名	和文	人工多座配位子を用いた金属錯体の空間配列および特異な動的機能のプログラミング					
	英文	Programming Spatial Arrangements and Specific Dynamic Functions of Metal Complexes using Artificial Ligands with Multi-Binding Sites					
④ 研究経費		平成16年度	平成17年度	平成18年度	平成19年度	平成20年度	総合計
18年度以降は内約額 金額単位：千円		55,100	8,500	8,500	8,500	8,600	89,200
⑤ 研究組織（研究代表者及び研究分担者） *平成18年3月31日現在							
氏名	所属研究機関・部局・職	現在の専門	役割分担（研究実施計画に対する分担事項）				
塩谷 光彦	東京大学・大学院理学系研究科・教授	生物無機化学	人工多座配位子の構造・機能設計および研究統括				
田中 健太郎	東京大学・大学院理学系研究科・助教授	生体分子工学	生体分子系人工多座配位子の合成と情報転写型自己組織化法の確立				
平岡 秀一	東京大学・大学院理学系研究科・助手	有機錯体化学	完全人工系人工多座配位子の合成と情報転写型自己組織化法の確立				
城 始勇	理学電機 X線研究所・嘱託研究員	X線構造解析	人工多座配位子や自己組織化体の結晶構造解析				
加藤 立久	城西大学・大学院理学研究科・教授	分子分光	金属錯体型分子集合体の基礎物性解明				
木村 榮一	広島大学・名誉教授	生物無機化学	生体分子系人工多座配位子の分子設計				
⑥ 当初の研究目的（交付申請書に記載した研究目的を簡潔に記入してください。）							
<p>原子や分子を用いて新物質の構築を目指す研究分野において、最も普遍的かつ緊急性の高い課題は、それらを時空間配列化するための定量的な設計図をつくることである。本研究は、金属イオンの空間配列情報が精密にプログラムされた生体分子系および完全人工系多座配位子を独自に開発し、それらと金属イオンの自発的集合化に基づく新奇な分子構造、特異なナノ空間を構築する。金属イオンの配列様式に基づく特異な物性や動的機能を探ることを目的とする。原子や分子を用いて新物質の構築を目指す研究分野において、最も普遍的かつ緊急性の高い課題は、それらを時空間配列化するための定量的な設計図をつくることである。本研究は、金属イオンの空間配列情報が精密にプログラムされた生体分子系および完全人工系多座配位子を独自に開発し、それらと金属イオンの自発的集合化に基づく新奇な分子構造、特異なナノ空間を構築する。金属イオンの配列様式に基づく特異な物性や動的機能を探ることを目的とする。</p>							

⑦これまでの研究経過 (研究の進捗状況について、必要に応じて図表等を用いながら、具体的に記入してください。)

金属イオンの「数・順序・方向」情報をインプットできる生体分子系および完全人工系のプログラム多座配位子を設計・合成し、金属錯体の精密配列化および動的機能の開発を行った。多座配位子の金属イオン結合部位の空間配列情報が、金属イオン配列に転写されるように設計し、様々な金属イオンとの組合せにより自発的に形成された金属錯体の構造・物性・機能を解析した。以下に、具体的な研究成果を示す。

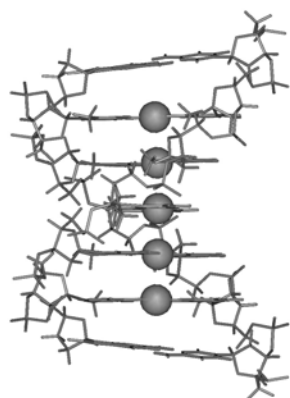
【生体分子系プログラム多座配位子を用いた異種金属イオンの自在配列化】

DNAやペプチドをベースとしたプログラム多座配位子を用いて、様々な異種金属イオンの配列化を行い、溶液内あるいは結晶構造を明らかにした。以前に、配位子型核酸塩基を用いた人工DNAを用いて銅イオンの一次元配列化に成功したが、今回は2種類の配位子型塩基を用いて、その数と配列に応じた2種類の金属イオン(銅と銀、銅と水銀)の自在配列化に成功した。人工DNAが金属配列のプログラム機能をもつことが示された。また、大環状ペプチドの側鎖の金属配位能と環構造に由来する金属捕捉能を組合せることにより、異種金属イオンの配列化が可能になった。特に、環内に捕捉される金属イオンの選択性は、生体関連金属イオンの高選択認識につながった ($\text{Ca}^{2+} \gg \text{Mg}^{2+}$)。

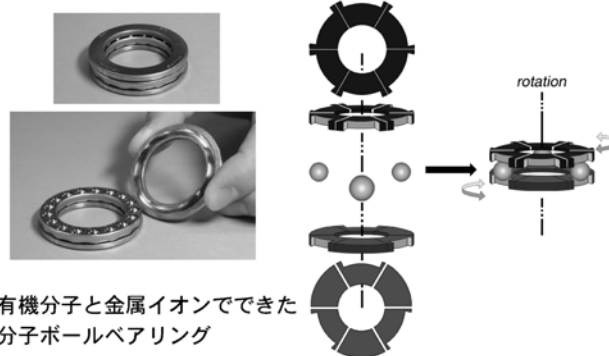
【ディスク状多座配位子を用いた分子運動素子の精密合成】

我々が独自に開発したディスク状配位子は、円周上に3ないし6箇所の金属配位部位を配列し、配位方向がディスク面に対し垂直になるように設計されている。今回、2種類のディスク状多座配位子と3個の銀イオンから、分子ボールベアリングの合成に成功した。3配位構造を経由する金属-配位子交換反応と、直線2配位結合を保ったままのフリップ運動の繰り返しにより2種類のディスクの相対回転が可能になった。この分子ボールベアリングは、室温20℃で最高8,000回転/秒(0℃-40℃の温度範囲では、約1,000-20,000回転/秒)の速度で回転できる世界最小(直径1.4nm, 厚み0.7nm)の多核金属錯体型回転素子であることが証明された。

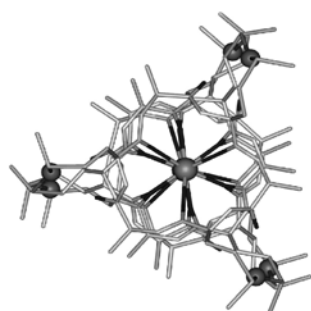
また、ディスク状配位子と金属イオンの比を変えることにより、包接分子に対する親和性が著しく異なるカプセル型とかご型の分子間を定量的に相互変換できるシステムを構築できた。分子の包接と放出を自在に制御できる新しい分子システムである。



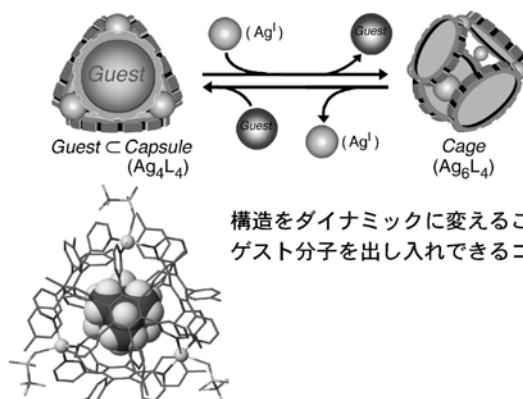
DNAの中に金属イオンを並べる



有機分子と金属イオンでできた分子ボールベアリング



ペプチドを使って金属イオンを並べる



構造をダイナミックに変えることによりゲスト分子を出し入れできるコンテナ分子

⑧特記事項 (これまでの研究において得られた、独創性・新規性を格段に発展させる結果あるいは可能性、新たな知見、学問的・学術的なインパクト等特記すべき事項があれば記入してください。)

本研究は、金属イオンの多様性と有機配位子のデザイン性を生かして、異種金属イオンの自在空間配列、および金属錯体の動的機能の創成を目指している。本助成期間において、いくつかの大きな進展があったので、以下に具体的に示す。

【人工DNAによる Homogeneous な金属配列から Heterogeneous な金属配列プログラミングへ】

我々は以前に、金属配位子型の核酸塩基を用いて DNA のらせん軸上に銅イオンを配列化する方法を見出していたが、異種金属イオンの Heterogeneous な配列については、合成上の困難があり確立していなかった。今回、複数の人工核酸塩基を DNA 鎖に導入することに成功し、異種金属イオンの Heterogeneous な配列化が可能になった (未発表データ)。これは、本研究の目的である金属配列プログラミングの実現性を大きく高めた成果であり、これまでに合成が不可能だった様々な新しい一次元分子ワイヤーの創出が期待される。

【ディスク状多座配位子を用いる分子運動素子の開発】

金属錯体の配位子交換と特性と有機配位子の緻密なデザインにより、室温で毎秒 8,000 回転できる世界最小の多核金属錯体型分子ボールベアリングの合成に成功した (*J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1214 (2004), *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 3814 (2004) などに発表)。この分子運動素子は、将来的には分子機械の部品として機能することが期待されており、*Nature* 誌をはじめとする多くの科学専門誌や新聞などで紹介された (*Nature*, **427**, 597 (2004), 化学, **59**, 70 (2004), 化学と工業, **58**, 698 (2005), 化学工業日報 (2004), *Bionics* (2005))。最近、ディスク状多座配位子の化学修飾により、回転速度の制御、ダブルボールベアリングや分子ギア等への展開が可能になった (投稿準備中)。

【動的機能をもつナノカプセルの創出】

有機配位子と金属イオンの自発的集積化によるナノカプセルの構築とそれにより形成される孤立空間の機能化については、東京大学の藤田グループにより先駆的な研究が行われてきた。今回我々は、ディスク状多座配位子と銀イオンの比を変えることにより、ゲスト分子捕捉能が著しく異なる二つの高次構造 (カプセル型とかご型) の間を相互変換する動的分子カプセルの構築に成功した (*Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 2727 (2005) に発表)。これは、ナノサイズの分子を自在に出し入れできる機能性分子として注目された (日経ナノビジネス (2005))。最近、数ナノメートルのサイズの、10 種類以上の遷移金属イオンを材料とする動的カプセルを合成することに成功し (*Angew. Chem. Int. Ed.* 投稿中)、カプセル内部の孤立空間の活用のみならず、金属中心を介した「内」と「外」の間のコミュニケーションを目指した研究を進めている。カプセルの巨大化にも成功しており、当初のカプセル (内容積 40 \AA^3) に比べ、今回合成したカプセルの内容積は数十倍大きい (2700 \AA^3)。サイズの小さいイオンや単分子から、分子クラスターや巨大分子を用いたアプローチが可能となりつつある。

⑨研究成果の発表状況 (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(掲載が確定しているものを含む。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会等における発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。)

◎発表論文・総説・著書

① S. Hiraoka, M. Shiro, and M. Shionoya

Heterotopic Assemblage of Two Different Disk-Shaped Ligands through Trinuclear Silver(I) Complexation: Ligand Exchange-Driven Molecular Motion

J. Am. Chem. Soc. **126**, 1214-1218 (2004) (Highlighted in *Nature*, **427**, 597 (2004): "Molecular merry-go-round" in the News and Views).

② S. Hirota, H. Okumura, S. Arie, K. Tanaka, M. Shionoya, T. Takabe, N. Funasaki, and Y. Watanabe

Interaction of Plastocyanin with Oligopeptides. Effect of Lysine Distribution within the Peptide

J. Inorg. Biochem. **98**, 849-855 (2004).

③ S. Hiraoka, K. Hirata, and M. Shionoya

A Molecular Ball Bearing Mediated by Multi-Ligand Exchange in Concert

Angew. Chem. Int. Ed. **43**, 3814-3818 (2004).

④ M. Shionoya and K. Tanaka

Artificial Metallo-DNA: A Bio-Inspired Approach to Metal Array Programming

Curr. Opin. Chem. Biol. **8**, 592-597 (2004).

⑤ M. Shionoya

Artificial Metallo-DNA towards Discrete Metal Arrays

Macromolecular Symposia – Organometallic and Coordination Clusters and Polymers: Synthesis and Applications (London/Ontario), Eds. A. S. Abd-El-Azia, P. D. Harvey, **209**, 41-50 (2004).

⑥ M. Shionoya

Artificial DNA through Metal-Mediated Base Pairing: Structural Control and Discrete Metal Assembly

Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements (Biomedical Applications), Ed. by A. S. Abd-Ed-Aziz, C. E. Carraher, Jr., C. U. Pittman, Jr., J. E. Sheats, M. Zeldin; Wiley Interscience; New Jersey, Vol. 3, pp 45-55 (2004).

⑦ 田中健太郎, 塩谷光彦, 金属錯体型人工DNA: DNA構造制御と金属錯体のナノ集積化; 有機合成化学協会誌, **62**, 508-513 (2004).

⑧ 塩谷光彦, 田中健太郎, 金属錯体型人工DNA: DNAを使って金属イオンを並べる; 蛋白質 核酸 酵素, **49**, No. 10, 1438-1443 (2004).

⑨ 平岡秀一, 塩谷光彦, 金属錯体 遷移金属クラスター (分担執筆); 実験化学講座第5版, 日本化学会編, 丸善, Vol. 22, 427-436 (2004).

⑩ 塩谷光彦, 原子・分子の配列と動的機能をデザインする; 現代化学, No. 403, 24-29 (2004).

⑪ 塩谷光彦, 平岡秀一, 金属錯体で動く分子をつくる; 化学, **59**, No. 11, 70-71 (2004).

⑫ 塩谷光彦, 金属錯体型人工DNA- 高次構造安定化と金属集積化- ; ファルマシア, **40**, No. 11, 1001-1005 (2004).

⑬ M. Shionoya

Supramolecular Metal Arrays and Meal-mediated Motions: Artificial Metallo-DNA and Peptides, Molecular Ball Bearings and Containers.

Micro Total Analysis Systems 2005 (Proceedings of The 9th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (μ TAS 2005, Boston)), Eds. K. F. Jensen, J. Han, D. J. Harrison, J. Voldman, Vol. 1, 37-40 (2005).

⑨研究成果の発表状況（続き）（この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文（掲載が確定しているものを含む。）の全著者名、論文名、学協会誌名、巻（号）、最初と最後のページ、発表年（西暦）、及び国際会議、学会等における発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。）

(14) T. Okada, K. Tanaka, M. Shiro, and M. Shionoya

Heterogeneous Assembly of Silver(I) and Calcium(II) Ions Accompanying a Dimer Formation of *cyclo*(L-Ala-L-Met)₃

Chem. Commun. 1484-1486 (2005).

○(15) S. Hiraoka, K. Harano, M. Shiro, and M. Shionoya

Quantitative Dynamic Interconversion between Ag(I)-Mediated Capsule and Cage Complexes Accompanying Guest Encapsulation/Release

Angew. Chem. Int. Ed. **44**, 2727-2731 (2005).

(16) H. Kakuda, T. Hasegawa, T. Tanaka, K. Tanaka, and M. Shionoya

Analysis of Hydrogen-Terminated Si(111) Surface by Infrared Multiple-Angle Incidence Resolution Spectroscopy

Chem. Phys. Lett. **415**, 172-175 (2005).

(17) 塩谷光彦, 人工DNAを用いて金属イオンを並べる; 化学と教育, **53**, No. 1, 4-7 (2005).

(18) 塩谷光彦, 人工DNAを用いた精密金属配列; 高分子, **54**, No. 2, 67-69 (2005).

(19) 塩谷光彦, 世界最小の金属錯体型分子ボールベアリング; 化学と工業, Vol. 58-6, 698-700 (2005).

(20) 塩谷光彦, 人工DNAを鋳型とする精密金属集積; 機能材料, **25**, No. 9, 23-27 (2005).

(21) K. Tanaka and M. Shionoya

Bio-Inspired Programmable Self-Assembly on DNA Templates

Chem. Lett. (Highlight Review) in press.

(22) K. Tanaka, T. Okada, and M. Shionoya

Programmed Metal Arrays By Means of Designable Biological Macromolecules

Redox Systems Under Nano-Space Control, Ed. by T. Hirao; Springer; Berlin, Heidelberg, Chapter 9, pp 155-165 (2006).

(23) M. Shionoya

A Supramolecular Approach to Metal Array Programming Using Artificial DNA

Nanotechnology: Science and Computation, Eds. by J. Chien, N. Jonoska, Grzegorz Rozenberg; Springer; Berlin, Heidelberg, Part IV, Electronics, Nanowire and DNA, pp 191-197 (2006).

(24) 塩谷光彦, 人工DNAの分子設計と機能化; ナノマテリアル工学大系 第2巻 ナノ金属, フジ・テクノシステム, 760-765 (2006).

◎国際・国内会議発表（抜粋：基調・招待講演のみ）

(1) M. Shionoya (Invited Lecture), "Artificial Metallo-DNA towards Discrete Metal Arrays", The 87th Canadian Chemical Conference and Exhibition, "Inorganic/Organometallic Clusters and Polymers: Synthesis and Applications", 2004, 5/30, London/Ontario, Canada

(2) M. Shionoya (Invited Lecture), "Artificial DNA Designed for Discrete Metal Arrays", 7th European Biological Inorganic Chemistry Conference (EUROBIC 7) "Bioinspired Coordination Chemistry", 2004, 8/29-9/2, Garmisch-Partenkirchen, Germany

(3) 塩谷光彦（招待講演）, "金属錯体の配列および動的機能のプログラミング", 日大理工シンポジウム, 2004, 9/21, 日本大学理工学部

⑨研究成果の発表状況(続き) (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(掲載が確定しているものを含む。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会等における発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。)

- (4) 塩谷光彦 (招待講演), "人工錯体型人工バイオ分子の創製", 第54回錯体化学討論会「21世紀の生命錯体化学の方向と展望」, 2004, 9/23, 熊本大学
- (5) 塩谷光彦 (招待講演), "金属配列プログラミングのための人工バイオ分子の創製", 分子研研究会「生体金属分子科学の展望」, 2004, 10/1, 岡崎コンファレンスセンター
- (6) M. Shionoya (Invited Lecture), "Artificial Metallo-DNA ---Site-Selective Incorporation of Metals into DNA ---", The Forth Symposium of "Chemical Biology of Metal Sensors with Switching Function", 2004, 10/12, Yokohama
- (7) M. Shionoya (Invited Lecture), "Bio-Inspired Approaches to Metal Array Programming", Japan-Singapore Symposium on Nanoscience and Nanotechnology, 2004, 11/2, Hotel Rendezvous, Singapore
- (8) M. Shionoya (Keynote Lecture), "Bio-Inspired Metal Arrays and Metal-Mediated Molecular Motions", The 3rd International Symposium on Single-Molecule Bioanalysis and Nano-biodevice (SMBN 2004) and The 4th International Symposium on Microchemistry and Microsystems (ISMM 2004), 2004, 11/24-25, Takamatsu
- (9) 塩谷光彦 (招待講演), "混ぜるだけでできるメタロ超分子: メタロDNA・メタロペプチド・分子コンテナ・分子ボールベアリング", 錯体化学若手の会, 2004, 12/11, 東京
- (10) 塩谷光彦 (招待講演), "混ぜるだけでできるナノテク素材: 人工バイオ分子と金属イオンのハイブリッド超分子システム", 「生命をはかる」研究会 第12回研究会, 2004, 12/20, 東京
- (11) M. Shionoya (Invited Lecture), "Metal-Array Programming with Artificial DNA and Peptides", The 4th European-Japanese Bioorganic Conference (EJBC-4), 2005, 3/16, Okayama
- (12) 塩谷光彦 (招待講演), "生体高分子をモチーフとした精密金属配列: 分子レベルのプログラミングを目指して", 日本化学会第85回春季年会 産学連携シンポジウム, 2005, 3/26, 神奈川大学
- (13) 塩谷光彦 (招待講演), "人工生体高分子を用いて金属配列をプログラムする", 第43回茅コンファレンス, 2005, 8/21-24, 八ヶ岳ロイヤルホテル
- (14) M. Shionoya (Plenary Lecture), "Supramolecular Metal-Arrays and Metal-Mediated Motions: Artificial Metallo-DNA and Peptides, Molecular Ball Bearings and Containers", The 9th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (μ TAS 2005), 2005, 10/9-13, Boston, USA
- (15) M. Shionoya (Invited Lecture), "Supramolecular Approaches to Precise Control of Metal-Arrays and Metal-Mediated Molecular Motions", A GDCh Lecture, 2005, 11/29, Munchen, Germany
- (16) M. Shionoya (Invited Lecture), "Molecular-Scale Programming of Metal-Assembled Architectures", Pacificchem 2005, 2005, 12/15-20, Honolulu in Hawaii, USA
- (17) 塩谷光彦 (招待講演), "金属イオンの精密配列制御に基づく分子機能創成 - 人工DNAから分子ボールベアリングまで - ", 東海シンポジウム, 2006, 1/26-27, 名古屋
- (18) M. Shionoya (Plenary Lecture), "A Supramolecular Approach to Metal Array Programming using Artificial DNA", The Second Nanoday, 2006, 6/9, Seoul, South Korea
- (19) M. Shionoya (Plenary Lecture), "Metal-Assembled Nanostructures: Metallo-DNAs and -Peptides, Molecular Ball Bearings and Nanocapsules", XVII International Roundtable (IRT) on Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids, 2006, 9/3-7, Bern, Switzerland
- (20) M. Shionoya (Plenary Lecture), "Artificial Metallo-DNA for Metal Array Programming", The ESF Research Conference Inorganic Chemistry, 2006, 11/12-17, Athens, Greece

