

動的化学に立脚した超分子錯体システムの創製 Creation of Supramolecular Complex Systems based on Dynamic Chemistry

塩谷 光彦 (SHIONOYA MITSUHIKO)

東京大学・大学院理学系研究科・教授



研究の概要

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、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錯体システムに発展させることを目指す。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：超分子錯体

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会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。このような分子集合過程は、可逆な分子間相互作用が会合の駆動力であり、その大きなサイズの会合体は化学的環境に応じて複雑な動的挙動を示すため、構造や機能の制御は困難であった。先に申請者は、金属イオンを構造・機能単位として捉え、精密設計した有機配位子との組み合わせにより、「配列」・「空間」・「モーション」を鍵とする数々の超分子錯体を創出した。

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。その際、「要素」間に働く相互作用は、「要素」の数、配向、配列、および相対配置を動的に変換し、特異な反応場形成や機能の複合化を可能にする。したがって、これらの「要素」には、機能発現のための「結合」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有機分子を合理設計し、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、超分子錯体の設計、合成、(溶液・結晶)構造解析、顕微鏡、様々な分光測定を行い、以下の三つのタイプの超分子錯体システムの構築を目指している。

- (1) 金属配列制御システム
- (2) 動的空間制御システム
- (3) 分子運動の連動システム

4. これまでの成果

(1) 金属配列制御システム

金属錯体型人工DNAは、多種・多数の金属イオンを制御して集積する方法論である。六配位型金属イオンの一次元集積モチーフの構築を目的とし、人工DNA鎖を鋳型とした Fe^{3+} イオンを集積化した。ヒドロキシピリドン型スクレオシドHのみからなる人工DNA鎖により、最高4個の Fe^{3+} イオンを三重らせん内に集積することに成功した。

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的に接続し、電気伝導度の測定を行った結果、金属錯体型人工DNA二重鎖は天然型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。金属イオンの添加・除去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。

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。白金 5 個が積層したディスクリットなマグナス塩の最初の例である。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。

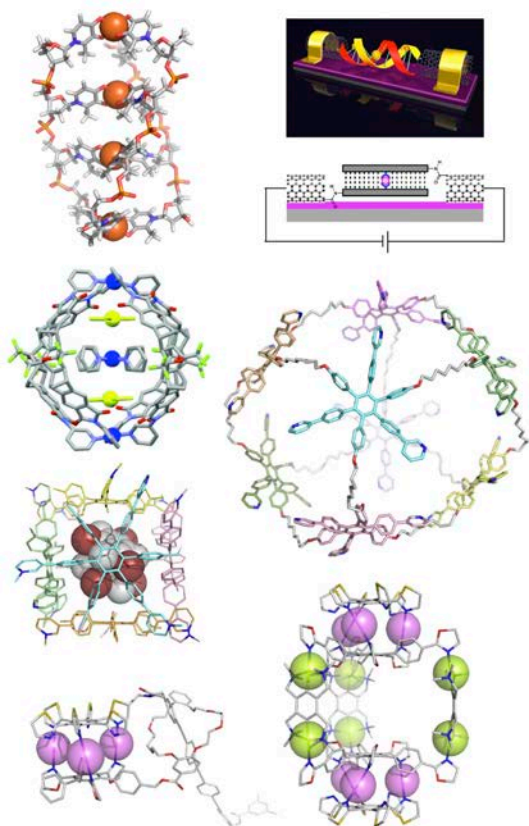
(2) 動的空間制御システム

金属錯体型カプセルの機能化(内部修飾や外部刺激応答性)に加え、金属錯体型カプセルを鋳型とする三次元有機カプセルの合成に成功した。通常、一般的な有機合成法では極めて困難なことが予想されるが、金属錯体型カプセルから短工程で合成できる優れた方法である。

また、水中の芳香環同士の相互作用を利用して、歯車状分子が噛み合ったカプセルを構築した。従来は一義的な構造を持つ自己集合型のカプセルが殆どであったが、このようなゲスト分子に応じて包接様式や内孔のサイズや形を変える分子は注目に値する。

(3) 分子運動の連動システム

異なる 2 種類のディスク状配位子と銀イオンを用いた分子ボールベアリングおよび連動型ダブルボールベアリングをもとに、非連動型ダブルボールベアリングおよび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ックの合成、構造、運動機構の解明を行った。プロトンや金属イオンと相互作用できる窒素原子を導入した回転子、アザトリプチセンの合成にも成功しており、新しい回転運動素子として超分子に組み込みつつある。



5. 今後の計画

新たな構造モチーフも考慮した、人工 DNA の化学的・酵素的伸長反応、複製反応を検討し、多種多数の金属を含んだ長鎖 DNA を構築する。また、錯体形成を利用した交差 DNA 型酵素や巨大集積構造を構築する。

新たに合成した多核金属錯体カプセルやサブマイクロサイズの分子集合体を用いた分子認識・光誘起反応に着手し、本研究の重要な目的である「エネルギー変換」「分子変換」能に焦点を当てる。

分子運動素子については、(1) 運動速度・方向制御、(2) マルチ連動性、(3) 自己集合型運動素子、(4) 外部刺激応答性、(5) 分子運動機構の観点から研究を進める。また、溶液中のみならず、固体(結晶)中の分子運動にも焦点を当てる。

6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

(1) 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).

(2) 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).

(3) 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).

(4) 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).

(5) 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).

ホームページ等:

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/bioinorg/index.html>