

研究課題別評価書

1. 研究課題名

三次元錯体空間を活用した π 共役ナノ集積体の構築と機能

2. 氏名

吉沢 道人

3. 研究のねらい

広い π 共役系を有する芳香族分子は集積することで、分子単独では見られない特異な性質を発現する。しかしながら、溶液状態はもとより固体状態であっても、決められた数の芳香族分子を効率的かつ汎用性の高い方法で集積する技術は開発されていない。そこで本研究では、通常安定な集積構造を取れない芳香族分子を数および種類を厳密に規制して、自在に集積する手法を開発するとともに、その集積構造に由来する特異物性を開拓することに挑戦した(図1)。約4年間の本研究開発により、自己組織化により構築したナノサイズの三次元錯体空間を「集積場」として活用することで、種々の π 共役分子を有限に集積する有効な方法確立した。さらに、構築したナノ集積体物性を詳細に解析することで、特異構造に起因する機能発現に成功した。

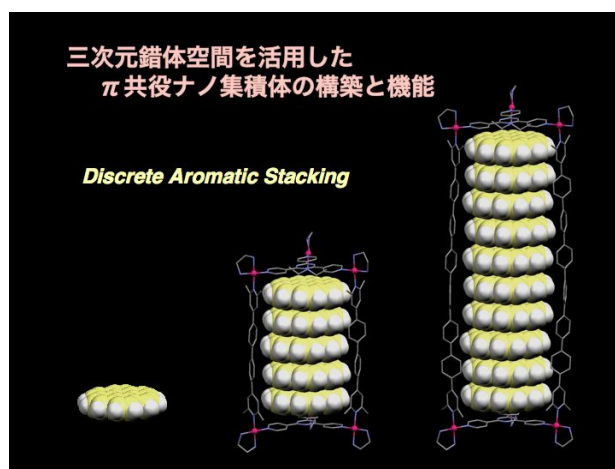


図1. 本研究のねらい: π 共役系分子の有限集積化

4. 研究成果

1. 極性芳香族分子の段階的集積化

本研究では、芳香族分子の有限集積体を選択的かつ安定に構築するため、2つのパネル状配位子と3つのピラー状配位子を6つの金属イオンで連結した箱型錯体を活用した¹。この合成戦略の長所は、内部集積する分子には特別な化学修飾が不要なため、様々な分子が利用できる点であり、また、ピラー状配位子の長さを変えることで集積分子数を厳密に制御できる点である。実際に、大きな双極子モーメント($\sim 6.7D$)を有する極性芳香族分子 ピレン-4,5-ジオンに着目して、箱

型錯体内での集積化を検討した。その結果、ピラー状配位子の長さに応じて段階的に、2分子から5分子までのピレンジオンの集積体を定量的に構築することに成功した(図2)^{2,3}。また、X線結晶構造解析から錯体内に集積した3分子のピレンジオンは、局所空間内での双極子モーメントの総和をゼロにすべく、120度ずつずれて配向することが明らかになった。

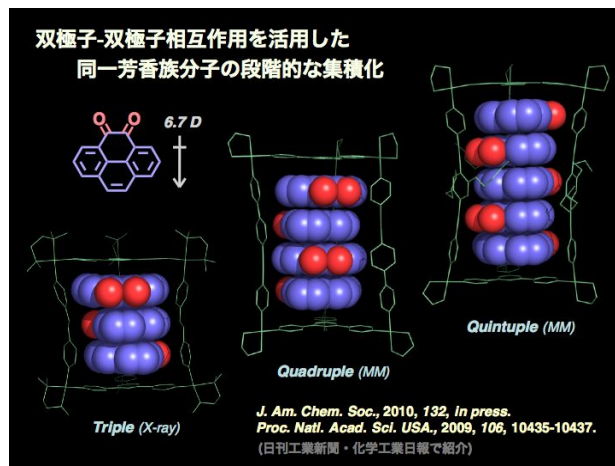


図2. 同一芳香族分子の段階的集積化

2. 生体分子の精密集積化

DNAの2重鎖は、長鎖ヌクレオチドの核酸塩基部位による水素結合と π -スタッキングにより、安定な集積構造を形成する。それに対して、短いDNAはそれらの相互作用が弱いため、水中で安定な2重鎖を形成できない。そこで本研究では、水溶性でかつ核酸塩基を包接するのに最適な分子空間を有する箱型錯体を利用して、ヌクレオチドの水素結合ペアの形成と最短2重鎖の形成に挑戦した。2種類のモノヌクレオチドと箱型錯体を水中で混合したところ、モノヌクレオチドの核酸塩基部位が選択的に錯体内に取り込まれ、水素結合ペアを形成することが明らかになった(図3)⁴。また、ジヌクレオチドにおいては、2分子が錯体内に折り畳まれた形状で包接され、水素結合ペアによる最短の2重鎖構造の形成に初めて成功した。

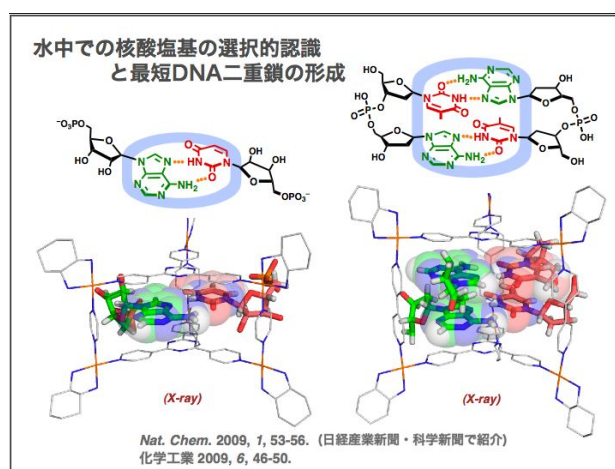


図3. 核酸塩基の選択的認識と DNA 二重鎖の形成

3. 金属錯体の集積化と物性発現

(1) 金属-金属相互作用の誘起: 平面状金属錯体は垂直方向に集積することで、金属のd軌道間での相互作用に由来する興味深い性質を発現する。しかしながら、溶液中はもとより結晶中でも、金属錯体を狙い通りに集積することは困難である。本研究では、錯体空間内に平面状金属錯体を包接することで、簡便かつ精密な金属集積法を開発した⁵。例えば、ポルフィリンおよびアザポルフィリン金属錯体を利用した場合では、ホモおよびヘテロの金属3重集積体(Cu-Cu-Cu, Cu-Pd-Cu, Cu-Co-Cu)を選択的に構築することに成功した(図4)^{6,7}。また、それらの精密金属集積体は、中心金属の種類や順序に特徴的なスピン-スピン相互作用を発現した。

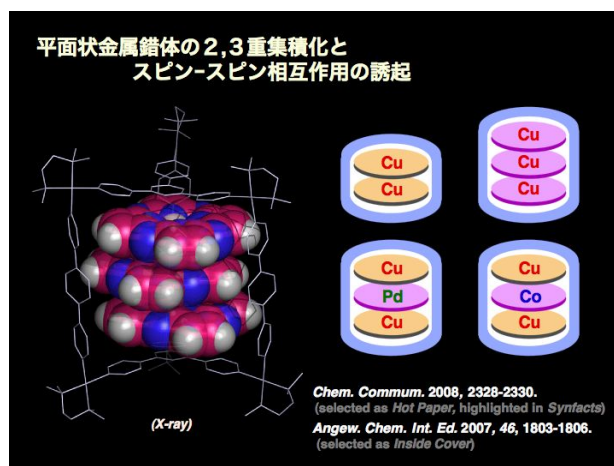


図4. 平面状金属錯体の集積化とスピン-スピン相互作用の誘起

(2) 金属-芳香環相互作用の誘起: 平面状金属錯体と箱型錯体骨格の金属(d)-芳香環(π)相互作用に起因する、磁性の制御(スピנקロスオーバー)を達成した(図5)^{8,9}。平面四配位のビス(アセチルアセトイミナト)ニッケル(II)錯体は通常、赤色を呈して反磁性である。このニッケル錯体を水中で無色の箱型錯体内に、1分子または2分子包接させることで、溶液は濃緑色に変化した。その磁化率測定から、包接錯体は常磁性であることが明らかになった。また、結晶構造解析から、ニッケル中心のジオメトリーは包接で変化しないことが示された。すなわち、この磁性変化は包接のON-OFFで可逆的に起こることから、包接によるスピנקロスオーバーを初めて達成した。アザポルフィリンコバルト(II)錯体においても、包接による金属-芳香環相互作用の誘起に成功した。

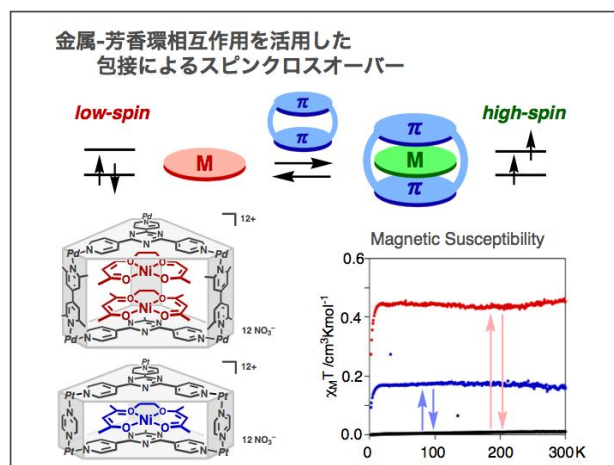


図5. 金属-芳香環相互作用を活用したスピントロニクス

4. インターロックによる高次集積化

より高次の有限集積体を簡便に構築するには、新たな手法の開発が必要である。本研究では、2つの箱型錯体が3次元的にインターロックして、その隙間に芳香族分子がインターカレーションした新規な集積構造体を組み上げることに成功した。実際に、パネル状配位子、ピラー状配位子、金属イオンおよび芳香族分子(トリフェニレンなど)を水中で混合することで、芳香環7重集積体が一義的に生成することを見出した(図6)¹⁰。この高次集積体形成の特筆すべき点は、4種類の分子からなる合計25成分を混ぜ合わせるだけで、1つのナノ構造体が組み上がることである。前例のない多種多成分の自己組織化を達成した。同様の手法により、芳香環の8重および9重集積体の一義的構築にも成功した(図6)^{10,11}。

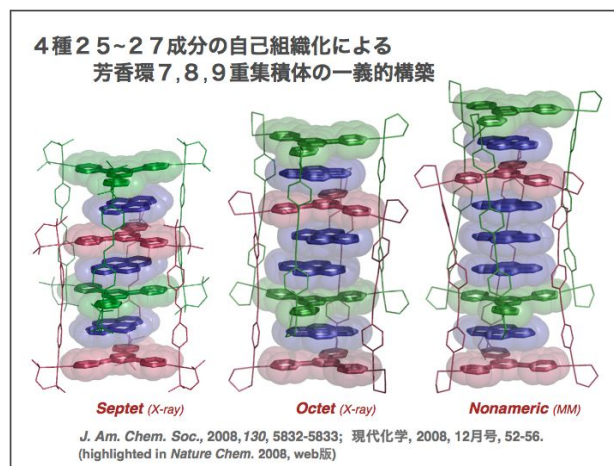


図6. 多種多成分の自己組織化による高次芳香環集積体の構築

5. 高次集積体の1次元自己集積化

有限集積体を1つの分子ユニットとして、それらをさらに集積することで新たな機能性材料の創出を目指した。そこで本研究では、上述の芳香環7重集積体に着目して、その側面官能基化を検

討したところ、高次集積体が高濃度条件で1次元自己集積化することを見出した。また、この集積体はリオトロピック液晶性を発現することも見出した。

参考論文 1) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 1810–1813. 2) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, **2009**, *106*, 10435–10437. 3) *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, in press. 4) *Nature Chem.*, **2009**, *1*, 53–56. 5) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 1803–1806. 6) *Chem. Commun.* **2008**, 2328–2330. 7) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 3418–3438. 8) *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 2782–2783. 9) *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 12526–12527. 10) *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 5832–5833. 11) *現代化学*, **2008**, 12月号, 52–56.

5. 自己評価

以上のように本さがけ研究では、種々の芳香族分子を精密集積する手法として、三次元錯体空間が有効に機能することを明らかにした。本手法の特徴は、箱型錯体が提供するナノサイズの分子空間を「集積場」として活用することで、従来法では集積できない分子さえも、何ら化学修飾せず簡便に積み重ねることが出来ることである。試行錯誤から始まった本研究は、独自に開発した1つの箱型錯体を起点にして、より設計可能な自己組織化の手法となった。約4年間、本研究課題に集中して取り組むことで、単純な芳香族分子から種々の平面状金属錯体、そして生体関連分子の集積化へと応用範囲を拡張することが出来た。また、最も困難な課題と考えていた、有限集積構造に起因する特異物性の誘起にも成功した。今後は、材料化学や表面化学、計算化学などの他分野との技術や知識の集積化により、本研究の知見を活かした機能性材料の開発を目指していきたい。

6. 研究総括の見解

通常安定な集積構造を取れない芳香族分子を数および種類を厳密に規制して、自在に集積する手法を開発するとともに、その集積構造に由来する特異物性を開拓することを目指した研究である。その結果、自己組織化により構築したナノサイズの三次元錯体空間を「集積場」として活用することで、種々の π 共役分子を有限に集積する有効な方法を確立した。さらに、構築したナノ集積体物性を詳細に解析することで、特異構造に起因する機能発現に成功した。さがけ研究としての当初の目標を十分に達成しており、さらなる展開が期待できる。

7. 研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. K. Ono, M. Yoshizawa, T. Kato, M. Fujita
“Three-Metal-Center Spin Interactions through the Intercalation of Metal Azaporphines and Porphines into an Organic Pillared Coordination Box”
Chem. Commun. **2008**, 2328–2330.
2. Y. Yamauchi, M. Yoshizawa, M. Fujita
“Engineering Stacks of Aromatic Rings by the Interpenetration of Self-Assembled Coordination Cages”
J. Am. Chem. Soc. **2008**, *130*, 5832–5833.
3. K. Ono, M. Yoshizawa, M. Akita, T. Kato, Y. Tsunobuchi, S. Ohkoshi, M. Fujita

- “Spin Crossover by Encapsulation”
J. Am. Chem. Soc., **2009**, *131*, 2782–2783.
4. Y. Yamauchi, M. Yoshizawa, M. Akita, M. Fujita
 “Discrete Stack of an Odd Number of Polarized Aromatic Compounds Revealing the Importance of Net vs. Local Dipoles”
Proc. Natl. Acad. Sci. USA., **2009**, *106*, 10435–10437.
5. T. Sawada, M. Yoshizawa, S. Sato, M. Fujita
 “Minimal Nucleotide Duplex Formation in Water through Enclathration in Self-Assembled Hosts”
Nature Chemistry, **2009**, *1*, 53–56.

(2) 受賞

2007 年 日本化学会 第 56 回 進歩賞

2008 年 化学技術戦略推進機構(JCII) 第 1 回 萌芽技術奨励賞

(3) 著書・総説

1. 吉沢 道人, 小野 公輔, 藤田 誠
 “ひとりでに積み重なる分子 一次世代ナノテクノロジーへの新たな挑戦—”
 現代化学(東京化学同人) **2008**, 12月号, 52–56.
2. M. Fujita, M. Yoshizawa
 “New Properties and Reactions in Self-assembled M_6L_4 Coordination Cages”
Modern Supramolecular Chemistry: Strategies for Macrocyclic Synthesis,
 Wiley-VCH, **2008**, 277–313.
3. M. Yoshizawa, J. Klosterman, M. Fujita
 “Functional Molecular Flasks: New Properties and Reactions within Discrete, Self-Assembled Hosts”
Angew. Chem. Int. Ed., **2009**, *48*, 3418–3438.
4. 吉沢 道人 “配位結合性ホスト化合物超分子金属錯体”
 錯体化学選書7 (三共出版) **2009**, 117–132 (分担).
5. 吉沢 道人・藤田 誠 “ディスクリート分子集積体の自己組織化構築”
 化学工業 **2009**, 6, 46–50.

(4) プレス発表・ハイライト

1. 2008年5月2日 Nature Chem.誌, web版
 Research Highlights 「Self-assembly: Aromatics stack up」.
2. 2008年8月 Synfacts誌, p.813
 Research Highlights 「Porphines in a Box」
3. 2009年2月22日 Nature Chem.誌, vol.1, p.25–26
 News & Views 「A hydrophobic haven for base pairs」.
4. 2009年3月11日 化学工業日報, p.11
 「極性芳香族分子 ナノ空間で3重集積化」.
5. 2009年4月10日 日刊工業新聞, p.22
 「溶液中の極性芳香族分子 規則的集積に成功」.

(5) 学会発表

【国内】

1. 吉沢 道人、「自己組織化による芳香環有限集積と機能創出」
 日本物理学会 第 62 回年次大会 シンポジウム
 2007 年 9 月 22 日

2. 吉沢 道人、「自己組織化空間制御による精密金属集積と物性誘起」
第88 春季年会 シンポジウム
2008 年 3 月 30 日
3. 吉沢 道人、「Bio-inspired Nanotechnology Based on Self-assembled Molecular System」
第31回日本分子生物学会年会・第81回日本生化学会大会 合同シンポジウム
2008 年 12 月 9 日
4. 吉沢 道人、「ディスクリート π 電子系集積体の合成と物性」
第89春季年会 先端ウォッチング
2009 年 3 月 27-30 日
5. 吉沢 道人、「芳香環の段階的自己集積化」
第58回 高分子討論会 シンポジウム
2009 年 9 月 18 日

(6) 招待講演

【海外】

1. M. Yoshizawa, 「Discrete Aromatic Stacking within Self-Assembled Nanospaces」
International Symposium for Young Organic Chemists (Tsukuba)
2007 年 3 月 7 日
2. M. Yoshizawa, 「Diels-Alder Reaction within Self-Assembled Cages:
Unusual Selectivity and Efficient Catalysis」
2007 International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals (Singapore)
2007 年 12 月 17 日
3. M. Yoshizawa, 「Functional Cavities within Self-Assembled Coordination Cages」
University of Parma, Università La Sapienza, Università di Bologna (Italy)
2008 年 2 月 26,28, 3月 5 日
4. M. Yoshizawa, 「Functional Cavities within Self-assembled Coordination Cages」、
5th International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed
Pigments (Ritsumeikan Univ.)
2008 年 6 月 10,11 日
5. M. Yoshizawa, 「Formation of Minimal Nucleotide Duplexes within Supramolecular Hosts」、
China-Japan Joint Symposium Functional Supramolecular Architectures (Sapporo)
2009 年 8 月 5 日

【国内】

1. 吉沢 道人、「精密疎水空間を利用した水中での特異反応・物性の創出」
万有製薬 講演会(つくば)
2007 年 2 月 6 日
2. 吉沢 道人、「自己組織化錯体空間を活用した高次共役集積体の構築」
分子研研究会:金属と分子集合 -新領域創成をめざして-
2007 年 6 月 2 日
3. 吉沢 道人、「精密疎水空間の自己組織化構築と水中での特異反応・物性の創出」
JCII 萌芽技術奨励 講演会
2008 年 3 月 18 日
4. 吉沢 道人、「 π 共役系分子のディスクリート集積化:新手法と新機能」
三井化学 触媒科学研究所 講演会(袖ヶ浦)
2009 年 10 月 6 日
5. 吉沢 道人、「超分子金属錯体空間を活用した精密分子集積化」
超分子研究会:精密無機化学を基盤とする超分子金属錯体(慶応大学)
2010 年 1 月 21 日