

## 研究課題別評価書

## 1. 研究課題名

自己集合性動的分子システムの開発

## 2. 氏名

平岡 秀一

## 3. 研究のねらい

金属イオンは多様な配位構造や特異な電子構造をとりうることから、機能性分子の開発における宝庫と言えるが、金属イオンのもつ多くの特性の中から目的とする機能を引き出すためには、適切な金属イオンの選択のみならず、金属イオンの機能発現場として働く金属配位子の設計が重要となる。本研究では金属イオンの動的特性を引き出すための新規多座配位子として、金属錯体の構造情報に加え動的特性をもプログラムしたディスク状多座配位子をデザインし、動的特性を持つ自己集合性分子の構築を目指した。これらの多座配位子は金属イオンとの相互作用により、分子にプログラムされた動的情報を精密かつ効率よく読み取りことが可能となり、金属錯体型の分子運動素子や劇的な構造変換が可能なナノカプセル錯体を定量的に構築することができる。さらに、金属イオンの持つ親和特性を利用することにより、多成分系自己集合のコントロールが可能となる。

## 4. 研究成果

金属錯体型運動素子 -分子ボールベアリング, ローター・トランスミッター・ローター

さきがけ研究を開始する前に見出された金属錯体型分子運動素子(分子ボールベアリング)では三つのAg<sup>+</sup>イオン上における協同的な配位子交換により上下の二つの回転部の自由回転が可能となる。本さきがけ研究では分子レベルの運動を精密に長距離伝搬するためのシステムの構築を目指し、9つのAg(I)イオンと二種類の金属多座配位子(1および2)の13成分から自己集合により二つの回転部位(ローター: 1)と運動伝搬部位(トランスミッター: [Ag<sub>9</sub>2<sub>2</sub>]<sup>9+</sup>)を持つ「分子ローター・トランスミッター・ローター」をデザインし、中央に位置するトランスミッター部を介して1.5 nm離れた二つのローター分子の回転運動が相関する分子運動伝搬素子の開発に成功した(図1)。目的とするAg(I)9核錯体の構造はNMR、ESI-TOF mass測定および単結晶X線構造解析により明らかとなり、分子運動の解析は<sup>1</sup>H NMR測定により行った。さらに、トランスミッター部の3つのAg(I)イオンはHg(II)イオンと選択的に交換でき、これによりローター部の運動速度が変化することも明らかとなった。

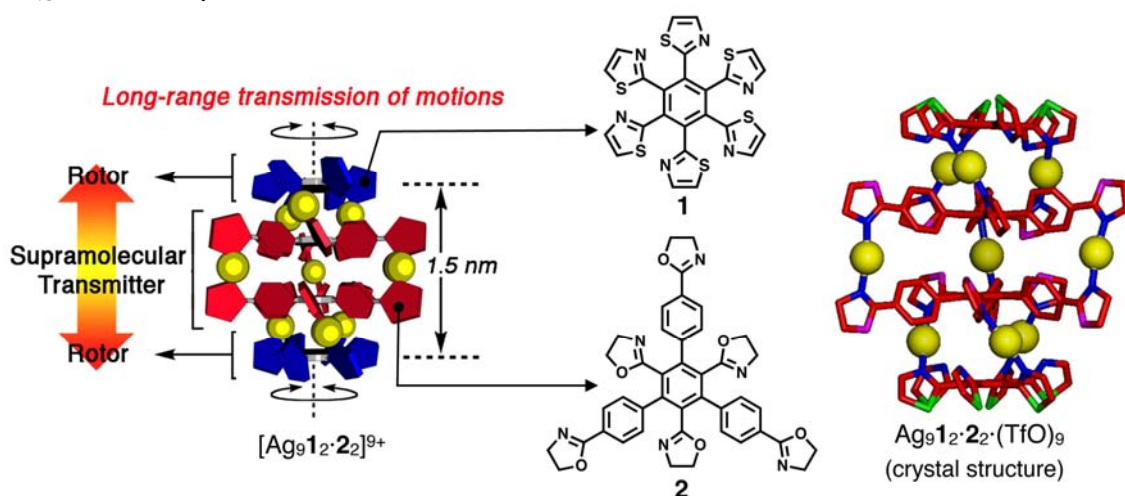


図1. 2種類のディスク状六座配位子1および2とAg(I)イオンから成る分子ローター・トランスミッター・ローター. 上下2つのローター部(1)は1.5 nm離れて位置するが、トランスミッター部([Ag<sub>9</sub>2<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>)のらせん性の変換運動を介して運動相関する。

## 動的ナノカプセル

3つの3-ピリジル基を有するディスク状3座配位子(3)とHg(II)イオンとの錯体形成から相互変換が可能な3 nmスケールのカプセル型 $[\text{Hg}_6\text{3}_8]^{12+}$ 錯体およびかご型 $[\text{Hg}_6\text{3}_4]^{12+}$ 錯体がそれぞれ定量的に構築された(図2)。これら動的三次元錯体の形成はNMR、ESI-TOF mass測定およびカプセル型錯体については単結晶X線構造解析によりその詳細な構造が明らかとなった。さらに、このカプセル錯体は10種類の二価遷移金属イオン(Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Pt, Zn, Cd, Hg)からも形成することが可能である。また、Zn(II), Cd(II), Hg(II)カプセルについてはカプセル分子内から6つの金属イオンに配位する6つのトリフラート配位子が選択的に他のスルホナート配位子と交換する現象を見出し、これを用いることにより、カプセル分子の内部空間を修飾する手法が確立された。さらに、2つのスルホナートを持つ架橋配位子(4)を用いると、八面体型錯体の両極の金属イオンを連結できることが明らかとなった。これにより、カプセル分子のコア部の選択的な修飾が可能となり、モノスルホナート配位子と組み合わせることにより、内部空間の自在修飾が可能となった。Hg(II)カプセル錯体については一分子の架橋配位子(4)を導入したナノカプセルの詳細な溶液構造をNMR測定により同定し、さらに内部に残るスルホナート配位子の動的特性についても明らかとなった。

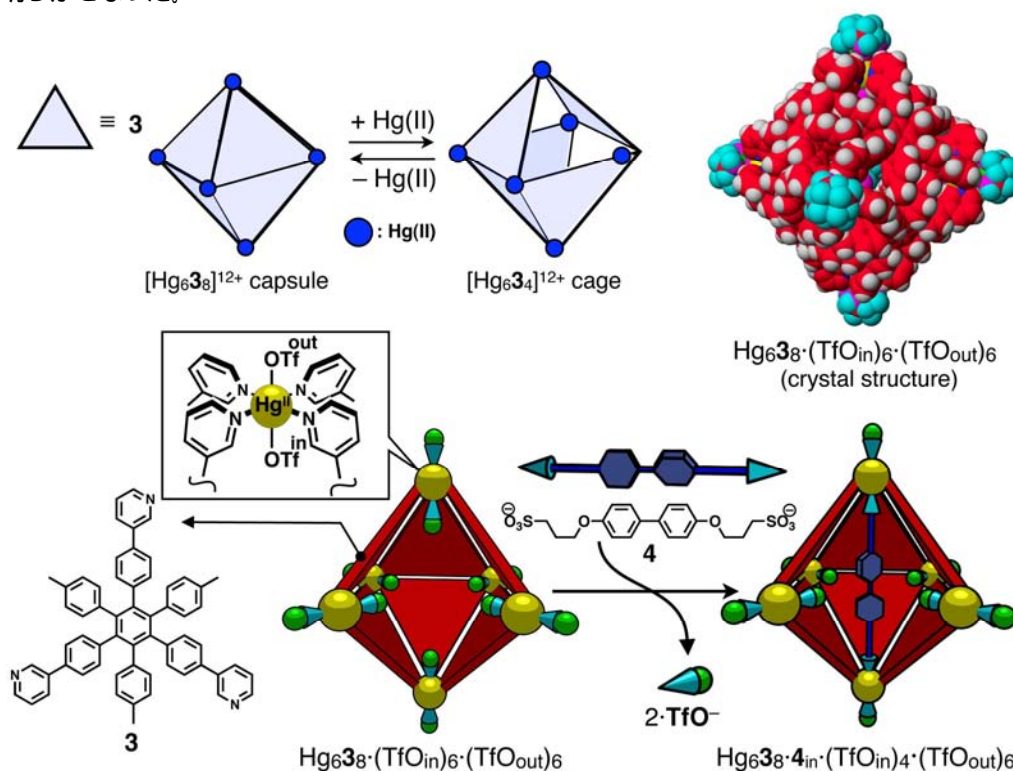


図2. ディスク状三座配位子3とHg(II)イオンからなるカプセル型 $[\text{Hg}_6\text{3}_8]^{12+}$ 錯体およびかご型 $[\text{Hg}_6\text{3}_4]^{12+}$ 錯体間の可逆的構造変換。この変化に伴って、発光特性に変化が見られる。また、カプセル型錯体においてはカプセル内に位置する6つのトリフラート配位子が選択的に交換し、内部空間を修飾できる。さらに、架橋型ビススルホナートを用いると両極の金属イオンが連結され、カプセル分子のコア部に官能基を配置することができる。

## Ti(IV)-カテコラト錯体における動的化学

ソフトな金属イオンのみならずハードな金属イオンについても配位構造変化をコントロールできれば、金属イオンのもつハード・ソフト親和性を利用したより複雑な構造体を構築し、多成分系自己集合体における動的構造変換系が達成される。本研究ではTi(IV)-カテコラト錯体のTi(IV)イオン上における配位子交換に伴う可逆的な構造変換を見出した。Ti(IV)イオンとカテコール( $\text{H}_2\text{cat}$ )

から $[\text{Ti}(\text{cat})_3]^{2-}$ 錯体が得られることが古くから知られているが、本研究では cat 配位子二分子と -ジケトン類であるアセチルアセトナト(acac)1 分子が Ti(IV)イオンに配位した、新規 $\text{TiHcat}_2(\text{acac})$ 錯体を選択的に形成することを見出した。また、この錯体は $[\text{Ti}(\text{cat})_3]^{2-}$ 錯体と可逆的な相互変換が可能であり、動的構造変換のモチーフとなり得る。これを発展させ、ハードな金属イオンとソフトな金属イオンに対する配位部位を導入した新規配位子(5)とTi(IV)イオン、Pd(II)イオンからかご型および環状の Pd-Ti 異種多核錯体を構築し、これらの三次元錯体間における可逆的な相互変換を達成した。

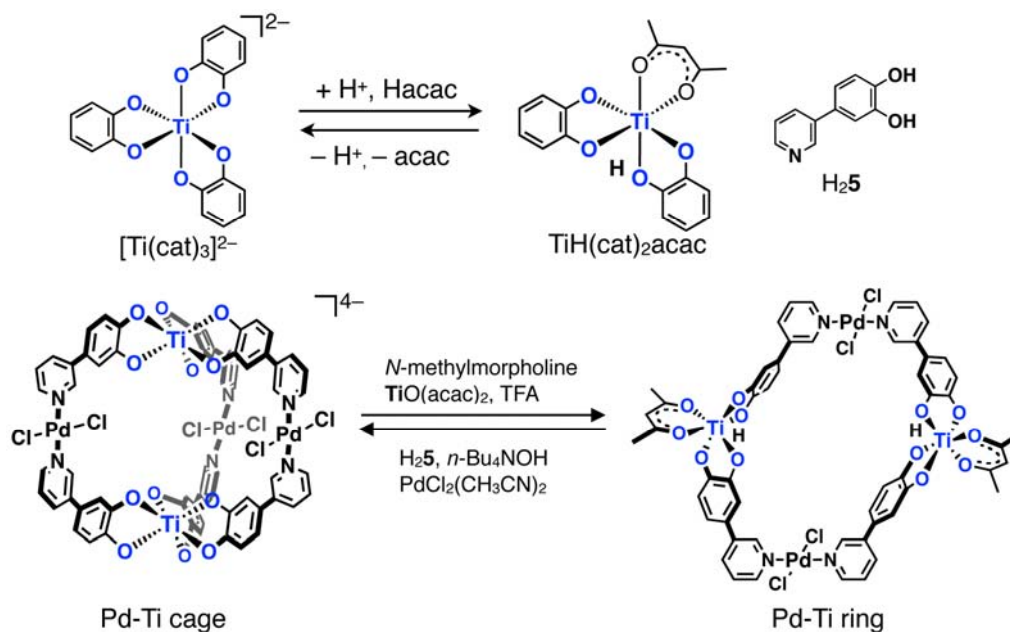


図 3, 新規 Ti(IV)-カテコラト錯体( $\text{TiH}(\text{cat})_2\text{acac}$ )は $[\text{Ti}(\text{cat})_3]^{2-}$ 錯体と相互変換可能である。また、ハードおよびソフトな金属イオンに対する配位部位を導入した  $\text{H}_2\text{5}$  を用いることにより、環状およびかご型の Pd-Ti 異種核錯体の構築に成功した。

#### 歯車状両親媒性分子によるディスクリートなナノカプセルの形成

これまで両親媒性分子を用いた会合体はミセルやベシクル、最近ではチューブ構造を始めとする様々な三次元高次構造体の構築が達成されているものの、これらはいずれも構成成分の曖昧なものであった。これは、一義的な構造体を形成するために必要な構造情報が構成要素にプログラムされていないことに起因する。一方、本研究では歯車状の両親媒性分子(3)が含水メタノール中において、自発的に会合し箱型六量体 $3_6$ を形成することを見出した。箱型会合体中において、各歯車状両親媒性分子(3)は互いに噛み合い、これらの間に働く多点ファンデルワールス相互作用が一義的な構造体の形成に重要であることが示された。また、この箱型六量体の内部には疎水的な空間が存在し、有機分子が包接されることが明らかとなった。さらに、ゲスト分子として球状の分子を用いると、ゲスト分子がテンプレートとして働き、四面体型四量体へ構造変換することが明らかとなった。

さらに、これらの成果をもとに水溶性のナノカプセル分子の構築を目指し、2つのピリジル基をピリジニウム基に置き換えた歯車状両親媒性分子 $6\cdot\text{I}_2$ をデザインし、これから作られる箱型六量体 $6_6\cdot\text{I}_6$ が水に可溶で、さらに90 °Cという高温下においても安定に存在できることを見出した。この箱型六量体の構造はNMR, ESI-TOF mass測定および単結晶X線構造解析により同定された。



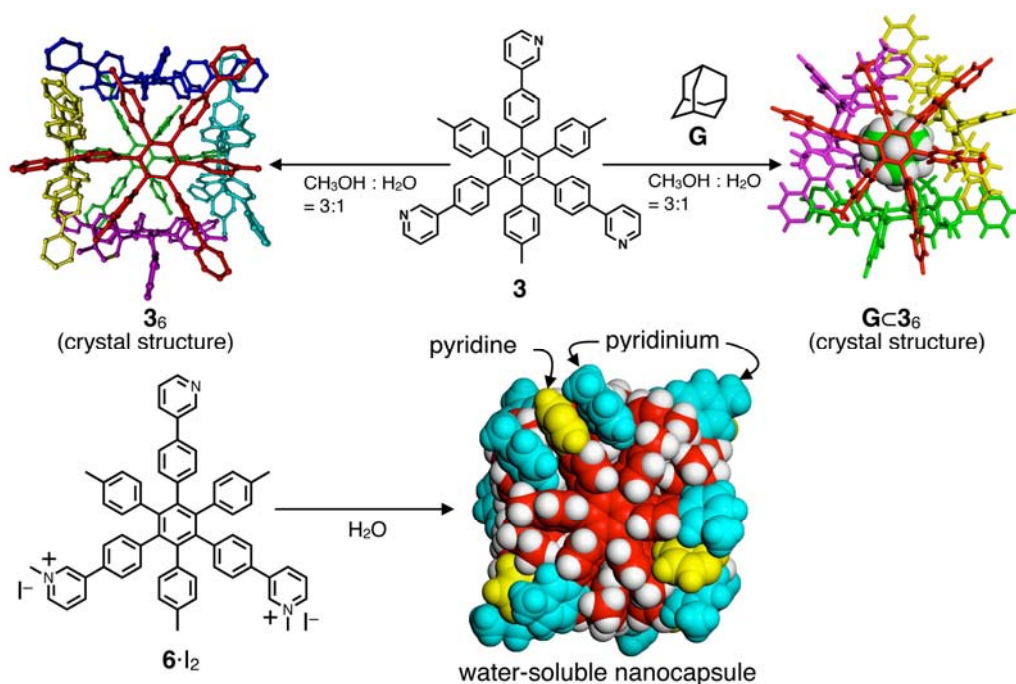


図 4. 歯車状両親媒性分子 3 は 25%含水メタノール中において箱型六量体を形成する。さらに、このカプセル分子の内部に 2 分子の置換ベンゼン類が包接された。また、ゲスト分子として球状の分子を用いると、四面体型の四両体に構造変換することが明らかとなった。さらに、2 つのピリジニウム環を導入した  $6 \cdot I_2$  は水中において安定な箱型六量体を形成することが明らかとなった。

#### 静電相互作用にもとづく金属イオンの配列制御

これまでに異種金属イオンの配列化は各金属イオンに対する親和性の異なる金属配位子を予め配置し、これに沿って金属イオンを配置するという、金属イオンの配列情報を配位部位の配列情報に置き換える手法であった。しかしながら、これらの手法では金属イオンのもつ配位構造やハード・ソフト親和性などの特性の類似した金属イオンを精密配置することは困難である。本研究では、同じ化学的特性を持つ金属配位部を階層的に配列化した世代型ディスク状六座配位子(2)を用いることにより、共に直線二配位構造をとりソフトな Ag(I)および Hg(II)イオンをそれぞれ階層的に精密配列し  $[Ag_3Hg_32_2]^{9+}$  錯体を定量的に構築できることを見出した。これは、金属イオン間の静電的な反発を最小に抑えるようにこれらの金属イオンが自発的に配列化した結果である。さらに、この概念を拡張し、化学的に完全等価な 6 つの配位部位を同一円周上に配置したディスク状六座配位子(7)を用いることにより、Ag(I)および Hg(II)イオンが自発的に交互配列することを見出し、金属イオン間の相互作用に基づく異種金属イオンの精密配列化の可能性を明らかにした。

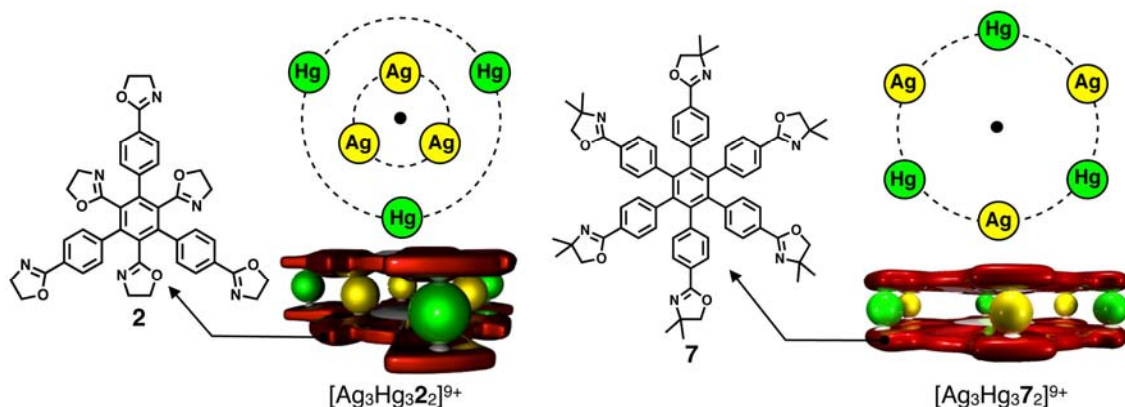


図 5. 階層的に 2 種類のオキサゾリン環を導入した 2 を用いると、直線二配位構造をとる Ag(I)および Hg(II)イオンが階層的に配列化され、サンドイッチ型錯体を形成する。さらに、完全に化学的

に等価な6つの配位部位を持つ7についてはAg(I)およびHg(II)イオンが自発的に交互配列する現象が見られた。

## 5. 自己評価

本研究においては、さきがけ研究を開始する前に見出された金属錯体型の分子運動素子や動的構造変換する分子カプセルの成果に基づき、さらに研究を進展させる側面と新たな研究領域の開拓を目指すという両側面の発展を目標として研究を進めた。分子運動素子の開拓においては、各運動素子の間の相関係の構築を目指し、ローター・トランスミッター・ローター(RTR)素子の開拓を達成した。また、動的分子カプセルの研究においては、新規動的構造変換型のナノカプセルを開発し、さらにカプセル錯体内における位置選択的スルホナート配位子の交換現象を見出し、これを利用したカプセル内部の自在修飾法を開拓した。また、前周期の遷移金属イオンであるTi(IV)とカテコール類から作られる新規Ti(IV)-カテコラト錯体を見出したこの錯体における新しい動的化学を開拓することにも成功した。一方、研究の遂行中に見出された研究成果に基づいて新たな研究を展開することもできた。RTR素子の部分パーツとなるディスク状配位子と金属イオンとの錯体形成を探る中、Ag(I)およびHg(II)イオンの精密配列化に成功し、これを基に静電相互作用に基づく異種金属イオンの交互配列化に展開した。また、RTR素子の開発中に合成された世代型ディスク状六座配位子から作られるかご型キラルホストが有効な不斉認識場として働くことも明らかとなった(非公開成果)。さらに、金属錯体型ナノカプセルの構成要素となるディスク状配位子の溶液内挙動を探る中、これが自発的に会合し箱型六量体カプセルを形成することを見出し、新規両親媒性分子として働くことが明らかとなり、水溶性の一義的なナノカプセルを構築することを達成できた。このように、当初の研究計画だけでなく、予想を超える新しい化学を本さきがけ研究期間に行うことができたことは大いなる成果であった。

## 6. 研究総括の見解

配位結合を始め様々な化学結合を駆使し、分子運動素子や動的機能を持つナノカプセル、さらに配位子交換にもとづく多成分系自己集合体の効率的構築法の開発を行なうことを目指した。その結果、回転素子を一軸上に配置した運動素子の開発、選択的な配位子交換によるナノカプセル内部の修飾化、新規動的Ti-カテコラト錯体を開発しこれを利用した多成分系自己集合の制御、歯車状両親媒性分子による一義的な自己集合性分子カプセルなどの合成に成功した。これらはいずれもその形に基づく興味深い特異な性質を示し、今後のさらに新しい組織体へと発展する可能性は大きい。

## 7. 研究成果リスト

### A. さきがけの個人研究者が主導で得られた成果

#### (1) 論文(原著論文)発表(全6件中5件)

1. S. Hiraoka, K. Harano, M. Shiro, Y. Ozawa, N.; Yasuda, K. Toriumi, and M. Shionoya, "Isostructural Coordination Capsules for a Series of 10 Different d5-d10 Transition-Metal Ions" *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**(39), 6488-6491 (2006). (VIP paper & Cover Picture)
2. S. Hiraoka, T. Tanaka, and M. Shionoya, "Electrostatically Controlled Hierarchical Arrangement of Monocationic Silver(I) and Dicationic Mercury(II) Ions between Disk-Shaped Template Ligands" *J. Am. Chem. Soc.*, **128**(40), 13038-13039 (2006).
3. S. Hiraoka, E. Okuno, T. Tanaka, M. Shiro, and M. Shionoya "Ranging Correlated Motion (1.5 nm) of Two Coaxially Arranged Rotors Mediated by Helix Inversion of a Supramolecular Transmitter" *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 9089-9098 (2008). (Highlighted in *Science* **2008**, Vol. 321, p17)
4. S. Hiraoka, Y. Sakata, and M. Shionoya "Ti(IV)-Centered Dynamic Interconversion between Pd(II), Ti(IV)-Containing Ring and Cage Molecules" *J. Am. Chem. Soc.* **130**,

5300-5301 (2008).

5. S. Hiraoka, K. Harano, M. Shiro, and M. Shionoya "A Self-Assembled Organic Capsule Formed from the Union of Six Hexagram-Shaped Amphiphile Molecules" *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 14368-14369 (2008).

(2) 受賞 (全 1 件)

錯体化学会研究奨励賞 2007 年 9 月

(3) 著書 (全 4 件)

- 1) 分子ボールベアリング、モーショントランスミッターの開発; 平岡秀一、「最新 分子マシン - ナノで働く "高度な機械" を目指して」(分担執筆)、化学同人編集部編(化学同人)、61-70 (2008).
- 2) 分離・抽出溶媒; 塩谷光彦, 平岡秀一、「イオン性液体の開発と展望」CMC テクニカルライブラリー296(分担執筆)、監修: 大野弘幸, シーエムシー出版, 90-98 (2008).
- 3) 自己集合性動的分子システム; 平岡秀一、「超分子サイエンス」(分担執筆)、監修: 国武豊喜、エヌ・ティー・エス出版、2009 年発刊予定
- 4) 動的自己集合・分子機械; 平岡秀一、「超分子錯体」(分担執筆)、藤田誠、塩谷光彦編、三共出版、2009 年発刊予定

(4) 出版物(全 3 件)

- 1) ディスク状多座配位子を利用した金属錯体型動的分子の開発; 平岡秀一、「化学と工業」、Vol. 59, No.2, 120-123 (2006)
- 2) 金属錯体を使って分子レベルの機械部品をつくる; 平岡秀一、「化学と教育」、印刷中.
- 3) 力学的に化学反応をコントロールする -軌道対称性の破れ-; 平岡秀一、「化学」、Vol. 62, No.9, 60-61 (2007).

(5) 学会発表

【海外】

- (1) Koji Harano, Shuichi Hiraoka, Motoo Shiro, Yoshiki Ozawa, Nobuhiro Yasuda, Koshiro Toriumi, Mitsuhiko Shionoya, "Dynamic Metallocapsules: Functional Control through Structural Switching", The University of Tokyo (UT)-Seoul National University (SNU)-National Taiwan University (NTU) Joint Symposium 2006, Taiwan, June 16, 2006
- (2) Yoko Sakata, Shuichi Hiraoka, and Mitsuhiko Shionoya, "Dynamic Interconversion of Self-Assembled Multinuclear Ti(IV)-Pd(II) Complexes", GCOE and BK21JOINT SEMINAR IN TOKYO 2007, Tokyo, Japan, Dec. 11, 2007.
- (3) Shuichi Hiraoka, Erika Okuno, Takaaki Tanaka, Motoo Shiro, and Shionoya Mitsuhiko, "1.5 nm Ranging Synchronized Motion of Two Coaxially Arranged Rotors through Metal-Mediated Helix Inversion of a Supramolecular Transmitter " ", GCOE and BK21JOINT SEMINAR IN TOKYO 2007, Tokyo, Japan, Dec. 11, 2007.

【国内】

- (1) 田中貴章・平岡秀一・城 始勇・塩谷光彦、「六つのオキサゾリル基を有する世代型ディスク状六座配位子による階層的な Ag(I), Hg(II)イオンの配列化」、第 86 回春季年会、東京、2006 年 3 月 29 日、(学生講演賞受賞)
- (2) 酒田陽子・平岡秀一・塩谷光彦、「カテコールとピリジン部位を有する多座配位子を用いた多成分系自己集合システムの構築」、第54回錯体化学討論会、名古屋、2007年9月25、(ポスター賞受賞)

- (3) 清川 円・平岡 秀一・塩谷 光彦、「位置選択的配位子交換に基づくカプセル型六核金属錯体の内部架橋」、第三回ホストゲスト化学シンポジウム、東京、2008年5月31、(ポスター賞受賞)
- (4) 三宅志穂・平岡秀一・城 始勇・塩谷光彦、「高度なキラル識別能を有する自己集合型Pt(II)六核かご型ホスト」、第19回基礎有機化学討論会、大阪、2008年10月4日、(ポスター賞受賞)
- (5) 中村貴志・平岡秀一・城 始勇・塩谷光彦、「歯車状両親媒性分子から構築されるディスクリートな水溶性超分子カプセル」、第19回基礎有機化学討論会、大阪、2008年10月4日、(ポスター賞受賞)

## (6) 招待講演

## [海外]

- (1) Shuichi Hiraoka, "Regular Array of Molecular Rotational Devices and their Motional Correlations", 4th International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments, Epoch Ritsumei 21, Kusatsu, Japan. June 6. 2007.
- (2) Shuichi Hiraoka, "A Molecular Rotor-Gear-Rotor Device: Correlational Rotation of Two Rotors 1.5 nm Apart from Each Other", 1st Asian Conference on Coordination Chemistry, Okazaki Conference Center, Okazaki, Japan, July 7, 2007.
- (3) Shuichi Hiraoka, "Motional Correlation between Two Rotor Molecules through a Supramolecular Gear", 4th Japan-Shino Symposium on Organic Chemistry for Young Scientist, Hilton Narita, Japan. Sep. 23, 2007.
- (4) Shuichi Hiraoka, "Dynamic Supramolecular Capsules consisting of Hexagone-Shaped Molecules", Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, Institute of Chemistry CAS, Beijing, China, Dec. 19, 2008.
- (5) Shuichi Hiraoka, "Practical Application of NMR to Structural Characterization and Analysis of Molecular Motion in Supramolecular Chemistry", IMS Nanoforum, New Vistas of Molecular Science by Ultra-high Field NMR Spectroscopy, Institute for Molecular Science, Okazaki, Japan, Jan. 22, 2009.

## [国内]

- (1) 平岡秀一、「ディスク状多座配位子を利用した動的ナノカプセル錯体の構築」(受賞講演)、第56回錯体化学討論会、錯体化学会研究奨励賞受賞講演、広島大学東千田キャンパス、2007年9月18日
- (2) 平岡秀一、「超分子ギアを介した長距離運動相関系の構築」、超分子化学研究会 次世代ナノテクを担う超分子アーキテクチャー、慶応義塾大学、2008年1月24日
- (3) 平岡秀一、「分子モーターの開発と観察について」、レーザー駆動電子顕微鏡研究会、東京大学大学院工学系研究科原子力化学専攻(茨城県東海村)、2008年3月7日
- (4) 平岡秀一、「多点金属中心における動的超分子化学」、錯体化学若手の会関東支部冬の勉強会、東京大学、2008年12月13日

## B. その他の主な成果

## (1) 論文(原著論文)発表

1. K. Harano, S. Hiraoka, and M. Shionoya, "3 nm-Scale Molecular Switching between Fluorescent Coordination Capsule and Nonfluorescent Cage" J. Am. Chem. Soc., 129(17), 5300-5301 (2007).