

「医療に向けた化学・生物系分子を利用したバイオ素子・システムの創製」  
平成13年度採択研究代表者

山瀬 利博

(東京工業大学資源化学研究所 教授)

## 「ナノクラスターポリ酸を用いた分子機械の構築」

### 1. 研究実施の概要

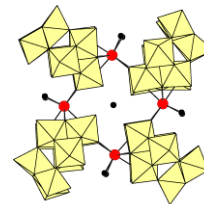
金属酸化物クラスターであるポリ酸が次世代産業の根幹物質として極めて重要であることは、絶縁体から超伝導体までの電気的性質をもつ通常の金属酸化物を組み合わせたデバイスや機械が現代工業社会の根幹を形成している事実からも予測できる。本プロジェクトはポリ酸をナノテクノロジーの基盤材料として位置づけ、これまで光化学、電子材料、生物活性の多岐の分野で発見・集積してきたポリ酸の機能を組み合わせた分子機械の世界を構築することを目的としている。このため、分子全体を構成するブロック分子とブロック間を接続するリンカー（ボルト）の開発、ブロックの集合化により合成されたナノ分子の物性とブロック分子のそれとの比較、分子素子としてのデザイン（例えば光電子、磁気、光変調、光コンピューター演算素子）、生物作用機構の解明と無機医薬化を行う。平成15年度は前年度までに得られたナノ分子の構築のために要求されるブロック分子とリンカー分子としてまず欠損構造のポリ酸ブロックである $[\text{AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ およびリンカーとしての希土類金属イオンに注目して、14年度に発見した $\text{K}^+$ や $\text{Cs}^+$ を中心に包接した2-3 nmサイズのCrownエーテル構造ポリ酸で風車構造の $[\text{Cs}\text{Ln}_4(\text{H}_2\text{O})_8(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_4]^{23-}$ 、水車構造の $[\text{K}\text{Ln}_6(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_6]^{35-}$ の生成メカニズムを明らかにすることを目的としてその他のアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンの効果とその構造化学を求めた。続いて13-14年度に見出した光自己集合反応による外径約35Å、内径約23Åのタイヤ構造のナノリングモリブデンブルー（ $\{\text{Mo}_{142}\}$ 、 $\{\text{Mo}_{154}\}$ 、 $\{\text{Mo}_{154}\}_\infty$ ）の合成の更なる展開のため、リング内径内の有機配位子の導入によるhydrophobic性の付与の有無、およびナノリング形状の制御の可能性を求め結果、二座配位子としてのカルボン酸、スルホン酸が内径内に配位した $\{\text{Mo}_{142}\}$ を発見した。物性面に関しては3個の $\text{VO}^{2+}$ がほぼ正三角形に配置した $[(\text{VO})_3(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$ 関連化合物に注目し $\text{VO}^{2+}$ のスピン磁気化学を求めこれらポリ酸が量子ヒステリシスを示す新規分子磁石であることを発見した。

### 2. 研究実施内容

#### ① $[\text{AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ ブロックと $\text{Ln}^{3+}$ リンカーによる新規スーパーポリ酸の構造化学

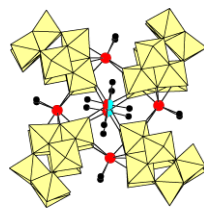
ブロック分子として三欠損構造の $[\text{AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ を、リンカー分子として希土類金属イオ

ンとしてEu<sup>3+</sup>を用いて、Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>などのアルカリ金属イオン、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>のアルカリ土類金属イオンの効果による構造化学を求めた。その結果、風車構造の[C<sub>s</sub>Ln<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>(AsW<sub>9</sub>O<sub>33</sub>)<sub>4</sub>]<sup>23-</sup>の中心のCsの代わりに水分子が包接された[H<sub>2</sub>O{Eu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(AsW<sub>9</sub>O<sub>33</sub>)<sub>4</sub>]<sup>24-</sup> (1) さらにapical上下方向に二個の{Eu<sub>n</sub>Na<sub>1-n</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>} (NaとEuはdisorder) が配位した

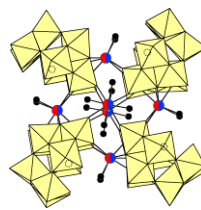


(1)

[H<sub>2</sub>O{Eu<sub>n</sub>Na<sub>1-n</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>{Eu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(AsW<sub>9</sub>O<sub>33</sub>)<sub>4</sub>]<sup>21-</sup> (n=1/4) (2), CaがすべてのEu原子とdisorderした[H<sub>2</sub>O{Eu<sub>n</sub>Ca<sub>1-n</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>{Eu<sub>n</sub>Ca<sub>1-n</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(AsW<sub>9</sub>O<sub>33</sub>)<sub>4</sub>]<sup>20-</sup> (n=2/3) (3), 新たな[W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>]<sup>6-</sup>ブロックにより安定化された

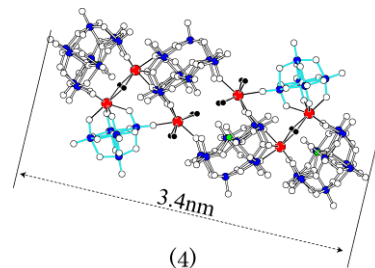


disorder  
Eu/Na=1/3



disorder  
Eu/Na=1/3

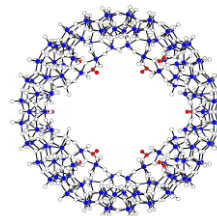
[{Eu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(AsW<sub>9</sub>O<sub>33</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(EuW<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>30-</sup> (4)が見出された。特に4は3.4 nmの分子長で後述のMoブルーリングの外径と類似のサイズであった。



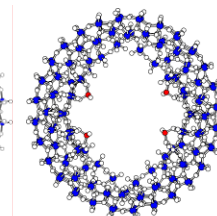
(4)

## ②Moブルーナノリングへの二座配位子の光化学的挿入と構造化学

[Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>]<sup>6-</sup>及びβ-[Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>]<sup>4-</sup>の共存下、カルボン酸、スルフィン酸を還元剤として光酸化還元を行うことにより{Mo<sub>142</sub>}リングの内径にカルボン酸が6個、スルホン酸が2個配位した[Mo<sub>28</sub>Mo<sub>114</sub>O<sub>429</sub>H<sub>10</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>49</sub>(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>30-</sup> (5), [Mo<sub>28</sub>Mo<sub>114</sub>O<sub>432</sub>H<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>49</sub>(p-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>30-</sup> (6)が見出された。興味深いことに6ではパラトルエンスルフィン酸の光酸化生成物であるパラトルエンスルホン酸が二個配位されることからスルホン酸のリング内径Mo原子への強い親和力が結論された。また5でも酢酸



(5)

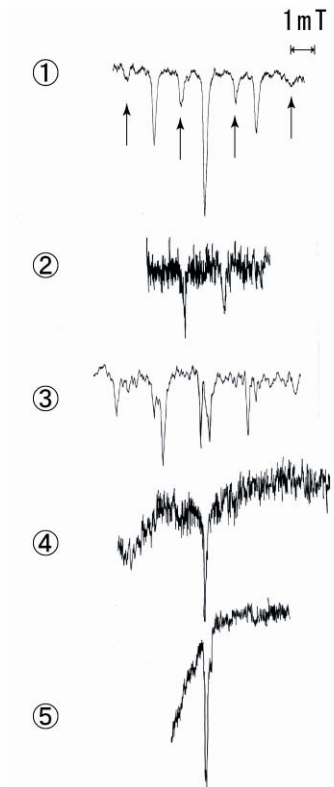


(6)

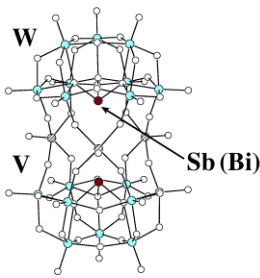
の光酸化生成物であるプロピオン酸が一個配位されていた。光反応初期過程を時間分解ESRスペクトル測定によって求め、酸化還元電子移動は0→Mo LMCT状態とドナーとで起こることが判明し、ドナーの一電子酸化体radicalの発光スピン分極 (ESP) が光パルス照射後の1 μs内で観測された。Fig. 1はドナーとしてCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, CH<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>H, p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>Hの場合308-nmレーザーパルス照射後の0.4 μsに観測された・CH<sub>3</sub>, ・CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, ・CH(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>, ・CH(Me)CO<sub>2</sub>H, p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>・, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>・のESPを示す。これらの結果をもとに自己集合化のメカニズムと光反応初期過程の詳細を考察した。これにより{Mo<sub>142</sub>}は{Mo<sub>154</sub>}の{Mo<sub>2</sub>}リンカーが最大限の6個欠損した構造であって後者が7個の{Mo<sub>22</sub>}ブロックからなるのに対し前者は5個の{Mo<sub>20</sub>}と2個の{Mo<sub>21</sub>}ブロックからなることが明らかとなり、二座配位子としてのカルボン酸は最大限22個導入可能であること、およびMoナノリング生成の構造化学の全体像を提案した。

③新規分子磁石としての $K_{11}H[(VO)_3(SbW_9O_{33})_2] \cdot 27H_2O$ および $K_{12}[(VO)_3(SbW_9O_{33})_2] \cdot 29H_2O$

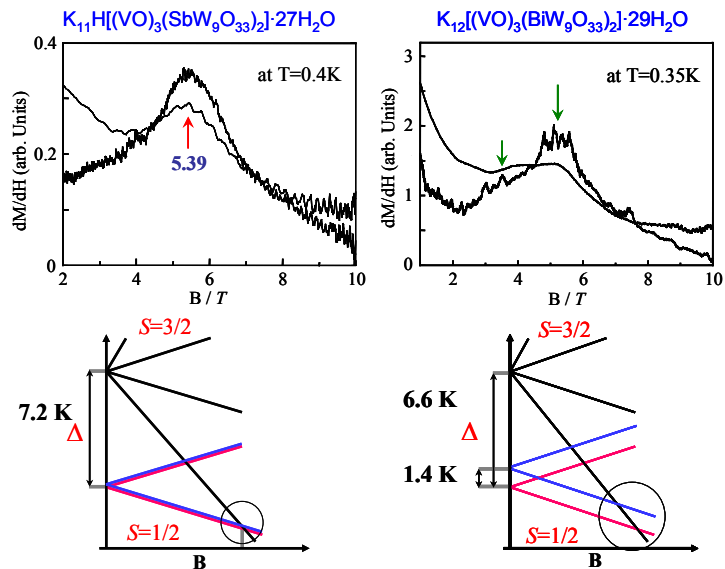
V原子にd<sup>1</sup>電子が位置するVO<sup>2+</sup>が3ヶ exterior 状でV···V距離5.4Åでほぼ正三角形に配位した $K_{11}H[(VO)_3(SbW_9O_{33})_2] \cdot 27H_2O$  (7),  $K_{12}[(VO)_3(BiW_9O_{33})_2] \cdot 29H_2O$  (8) 固体 (Fig. 2) は spin frustration 化合物であってT=0.3-0.4Kの超低温でS=1/2+S=3/2のquantum tunnelingによる分子磁石となることが見出された。磁化率の温度依存性は3ヶのV<sup>IV</sup>原子間でJ=-1.4cm<sup>-1</sup>の弱い反強磁性相互作用を示し、超低温下での強磁場依存性はS=1/2→S=3/2への磁化の跳びを示し quantum hysteresisが観測されゼロ磁場での両スピン状態間のエネルギーは7および8についてそれぞれ7.2 Kおよび6.6, 5.2 Kであることが判明した (Fig. 3)。後者についてS=1/2が2つに分裂するのは8のVの三角形が正三角形よりむしろ二等辺三角形に近似されることによっており構造解析の結果と一致していた。このように反強磁性相互作用を示す低スピン錯体がquantum tunnelingによって分子磁石となることが単純なV三角構造を含む [(VO)<sub>3</sub>(XW<sub>9</sub>O<sub>33</sub>)<sub>2</sub>]<sup>12-</sup> (X=Sb, Bi) で明らかにされたことは分子磁石の分子設計に役立つのみでなくまだ不明の点の多い高スピン磁性体の磁化の hysteresisのメカニズムを分子論的に考察する上でも重要である。



**Fig. 1** Emissive ESP singles of ·CH<sub>3</sub> (① ↑), ·CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H (①), ·CH(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> (②), ·CH(Me)CO<sub>2</sub>H (③), *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>·(④), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>·(⑤) at 0.4 μs after laser-pulse irradiation.



**Fig. 2** The structure of [(VO)<sub>3</sub>(XW<sub>9</sub>O<sub>33</sub>)<sub>2</sub>]<sup>12-</sup> (X=Sb, Bi).



**Fig. 3** Magnetization and quantum tunneling for 7 and 8 at low temperatures.

### 3. 研究実施体制

#### 山瀬グループ

①山瀬利博（東京工業大学・資源化学研究所、教授）

〔研究項目〕

- (1) リング型モリブデンブルーの合成とキャラクタリゼーション
- (2) ポリ酸の生物活性と無機医薬化
- (3) 分子素子, 分子機械の構築と総合評価

②成毛治朗（東京工業大学・資源化学研究所、助教授）

〔研究項目〕

- (1) 高性能希土類ポリ酸のナノサイズ化と光化学
- (2) ポリ酸の電気化学的性質とセンサーの開発

③石川英里（東京工業大学・資源化学研究所、助手）

〔研究項目〕

- (1) ポリ酸の化学的・生物学的安定性と細胞毒性
- (2) モリブデンブルーの磁気化学的性質

④澤田圭樹（東京工業大学・資源化学研究所、助手）

〔研究項目〕

- (1) ナノサイズ希土類ポリ酸の合成と光機能
- (2) ホトクロミックポリ酸を用いた光コンピューター用演算素子の構築

⑤小井詰史朗（CREST研究員）

〔研究項目〕 ポリ酸の薬剤作用メカニズム

⑥伊藤建（CREST研究員）

〔研究項目〕 モリブデンブルーLB膜の作製と物性

⑦深谷啓介（CREST 研究員）

〔研究項目〕 リングポリ酸の合成と磁氣的性質

⑧福田貴之（CREST技術員）

〔研究項目〕 ポリ酸分子と薬剤との会合体の合成

⑨Zhang Junping（科学研究支援員）

〔研究項目〕 ポリ酸の累積膜の作成とcharacterization

⑩井上宮雄 (CREST研究補助員)

[研究項目] ポリ酸と生体分子の相互作用

⑪付 暁蕾 (CREST研究補助員)

[研究項目] DFT法を用いたポリ酸の分子軌道計算

⑫三井清加 (派遣研究員)

[研究項目] ポリ酸の抗ピロリ菌活性

⑬曹 暁鷗 (CREST 研究補助員)

[研究項目] リングポリ酸の合成

⑭矢野雄高 (CREST 研究補助員)

[研究項目] リングポリ酸の電気化学

⑮瀬川恵子 (CREST 研究補助員)

[研究項目] ポリ酸の抗ピロリ菌作用メカニズム

⑯阿部容子 (CREST 研究補助員)

[研究項目] リングポリ酸の構造化学

⑰明田大吾 (CREST 研究補助員)

[研究項目] リングポリ酸の電氣的性質

#### 尾関グループ

①尾関智二 (東京工業大学・大学院物質科学専攻、助教授)

[研究項目]

(1) 放射光によるポリ酸の結晶構造

(2) ビルディングブロックとリンカー (ボルト, 糊) との組み合わせによる分子素子、機械のモデル化

#### 4. 主な研究成果の発表 (論文発表および特許出願)

##### (1) 論文発表

- K. Fukaya and T. Yamase, Alkali Metal-Controlled Self-Assembly of Crown-Shaped Ring Complexes of Lanthanide/ $\alpha$ -B [AsW<sub>9</sub>O<sub>33</sub>]<sup>9-</sup> (1/1; mol/mol): [Kc{Eu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(AsW<sub>9</sub>O<sub>33</sub>)<sub>6</sub>]<sup>35-</sup> and [Cs{Eu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(AsW<sub>9</sub>O<sub>33</sub>)<sub>4</sub>]<sup>23-</sup>, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **42**, 654-658 (2003).

- K. Dan, K. Miyashita, Y. Seto, H. Fujita, and T. Yamase, Mechanism of the Protective Effect of Heteropoly-oxotungstate (PM-19) against Herpes Simplex Virus Type 2, *Pharmacology*, **67**, 83-89 (2003).
- M. Inoue, T. Yamase, and L. P. Kazansky, NMR and UV Spectra of Lanthanide Decatungstates  $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{n-}$  and  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ : Study of Some Peculiarities in Spectra by Extended Hückel MO Method, *Polyhedron*, **22**, 1183-1189 (2003).
- L. Yang, H. Naruke, and T. Yamase, A novel organic/inorganic hybrid nanoporous material incorporating Keggi-type polyoxometalates, *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, 1020-1024 (2003).
- S. Shigeta, S. Mori, E. Kodama, J. Kodama, K. Takahashi, and T. Yamase, Broad Spectrum Anti-RNA Virus Activities of Titanium or Vanadium Substituted Polyoxotungstates, *Antiviral Res.*, **58**, 265-271 (2003).
- T. Yamase, Photoredox Chemistry of Polyoxometalates as a Photocatalyst, *Catalysis Surveys from Asia*, **7**, 203-218(2003)
- T. Yamase, P. V. Prokop, Y. Arai, Photochemical studies of alkylammonium molybdates. Part 12:  $0 \rightarrow M$  charge-transfer triplet states-initiated self-assembly to  $\{\text{Mo}_{154}\}$  ring- and tube-molybdenum- blues, *J. Molecular Structure*, **656**, 107-117 (2003).
- H. Naruke and T. Yamase, Structural investigation of  $R_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  ( $R=\text{La, Nd, Sm}$ ), and polymorphs of the  $R_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  ( $R=\text{rare earth}$ ) family, *J. Solid State Chem.*, **173**, 407-417 (2003).
- X. Cao, H. Naruke, and T. Yamase,  $\text{Na}_{8.5}\text{H}_{1.5}[\text{GeW}_9\text{O}_{34}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  containing trivacant A- $\alpha$ - and A- $\beta$ -Keggin anions, *Acta Cryst.*, **E59**, i116-i118, (2003).
- T. Yamase and S. Shigeta, Solution Chemistry and Spin Frustration of  $[(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_3(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$  Exhibiting a Potent Anti-RNA Virus Activity, *J. Inorg. Biochem.*, **96**, 27 (2003).
- T. Ito, K. Sawada, and T. Yamase, Crystal Structure of Bis(dimethyldioctadecylammonium) Hexamolybdate: a Molecular Model of Langmuir-Blodgett Films, *Chemistry Letters*, **32**, 10, 938-939(2003.10.5.)

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：1件（研究期間累積件数：2件）