

戦略的国際科学技術協力推進事業（日本－フィンランド研究交流）

1. 研究課題名：「自己組織化金属錯体による機能性材料の開発」
2. 研究期間：平成 21年 4月～平成 23年 3月
3. 支援額： 総額 19,000,000円
4. 主な参加研究者名：

日本側（研究代表者を含め6名までを記載）

	氏名	所属	役職
研究代表者	藤田 誠	東京大学大学院工学系研究科	教授
研究者	佐藤 宗太	東京大学大学院工学系研究科	講師
研究者	村瀬 隆史	東京大学大学院工学系研究科	助教
研究者	猪熊 泰英	東京大学大学院工学系研究科	助教
研究者	藤田 大士	東京大学大学院工学系研究科	博士課程学生
研究者	孫 慶福	東京大学大学院工学系研究科	博士課程学生
参加研究者 のべ 20名			

フィンランド側（研究代表者を含め6名までを記載）

	氏名	所属	役職
研究代表者	Kari Rissanen	University of Jyväskylä, Department of Chemistry, NanoScience Center	Academy Professor
研究者	Juhani Huuskonen	University of Jyväskylä, Department of Chemistry, NanoScience Center	University Lecturer
研究者	Tanja Lahtinen	University of Jyväskylä, Department of Chemistry, NanoScience Center	Assistant Professor
研究者	Arto Valkonen	University of Jyväskylä, Department of Chemistry, NanoScience Center	Post doc.
研究者	Ngong Kodiah Beyeh	University of Jyväskylä, Department of Chemistry, NanoScience Center	Post doc.
研究者	Jens Bunzen	University of Jyväskylä, Department of Chemistry, NanoScience Center	Post doc.
参加研究者 のべ 12名			

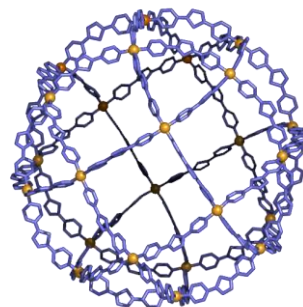
5. 研究・交流の目的

I 機能性錯体の母核となる巨大中空錯体の精密自己集合構築

I-i. 世界最多の 72 成分からなる $M_{24}L_{48}$ 球状錯体の合成

自然界では、ウイルスの球状殻形成に見られるように、数百～数千成分が精密に自己組織化する。しかし、人工系においては、十成分以下の自己組織化がほとんどである。今回、パラジウム(II)イオンと折れ曲がった二座配位子からなる錯体が形づくる多面体骨格に着目し、より大きな折れ曲がり角度を持つ配位子からは、より多成分からなる M_nL_{2n} 組成の球状錯体が得られると考えた。

剛直なチオフェン骨格が、環上に置換された 2 つの配位部位がなす折れ曲がり角度 (149°) を決めるように分子設計を行ったところ、パラジウム(II)イオンとの自己組織化によって、世界最多の 72 成分から構築された $M_{24}L_{48}$ 球状錯体が得られた。直径数ナノメートル、分子量 2 万を超える巨大な構造であるにもかかわらず、分子性の精密構造を有するために、溶液 NMR、質量分析、単結晶 X 線構造解析によって精密な構造決定を行うことができた (*Science* 2010, 328, 1144)。



I-ii. 配位角度による錯体骨格の制御

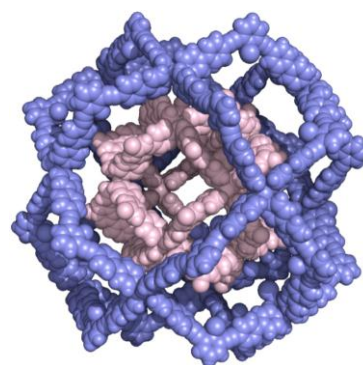
配位子の骨格をチオフェンからフランに代えると、折れ曲がり角度は 149° から 127° に減少し、この配位子からは $M_{12}L_{24}$ 球状錯体が得られる。そこで、これらの配位子を混合して錯体を合成したところ、平均折れ曲がり角度が $127\sim 131^\circ$ では $M_{12}L_{24}$ 錯体が、 $134\sim 149^\circ$ では $M_{24}L_{48}$ 錯体が得られた。

そこで、実際に、折れ曲がり角度が $135, 143, 147^\circ$ になるように配位子を設計した。従来、配位子の構造を考察しても、どのような錯体が得られるかは全くわからず、実際に検討する以外に生成物を明らかにする手立てがなかったが、上述の配位子の混合実験により得られた経験予測を考慮することで初めて予測できるようになる。実際に、これらの配位子を用いた自己組織化によって、 $M_{24}L_{48}$ 錯体が得られ、簡単な混合実験による経験予測の有用性を初めて明らかにできた (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 3161)。

I-iii. 柔軟性の制御により精密設計された複雑な骨格構築：二重球および星形多面体の構築

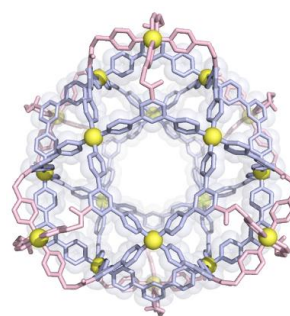
配位子に、複数の配位部位が存在すると、配位結合の生成が競合するために、分子設計が極めて難しい。今回、配位子の柔軟性に着目することで、思い通りに錯体を構築する手法を開発した。

大小二種類の二座配位子をそれぞれ Pd(II)イオンと自己組織化した場合には、大きい $Pd_{12}L_{24}$ 錯体と小さい $Pd_{12}L_{24}$ 錯体が得られる。そこで、これら二種類の二座配位子を連結した四座配位子を分子設計したところ、単一の生成物だけが得られ、その構造は大きい球状錯体の中に小さい球状錯体が入った二重球構造であることがわかった。剛直な配位子構造は、設計どおりに球状錯体を



構築することがわかった (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 10318)。

一方で、剛直な二座配位子に、柔軟なリンカーを介してピリジル基を追加し、三座配位子を分子設計した。Pd(II)イオンとの自己組織化を行うと、剛直な二座配位子部位だけが配位結合を形成して Pd₁₂L₂₄ 錯体が得られ、追加した 24 個のピリジル基は遊離していた。さらに Pd(II)イオンを添加すると、全ての遊離のピリジル基が配位結合を形成し、星形化された立方八面体型の錯体が得られた。Pd(II)イオンを除去すると、もとの立方八面体分子が可逆的に得られた (*Nature Chem.* 2012, 4, 330)。

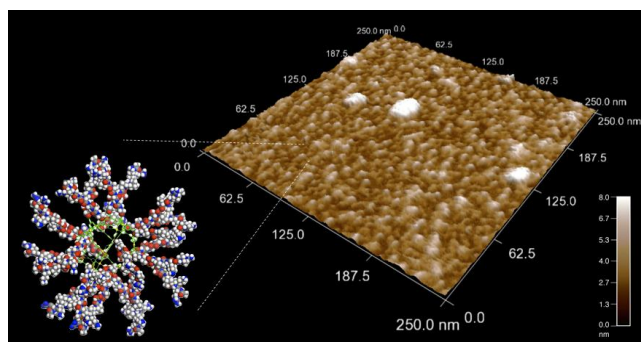


これらの複雑な構造の錯体分子は、合成が極めて難しいが、配位子の柔軟性を活用することで自在な分子設計ができることを実証した。

II 巨大中空錯体の表面修飾による機能性ナノ粒子構築

無機表面を特異認識する機能性ナノ粒子の構築

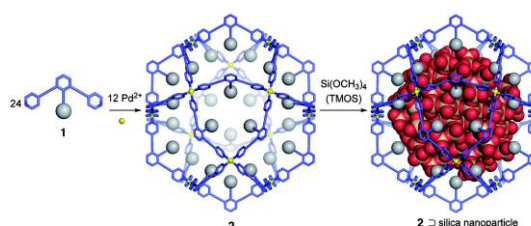
表面における機能発現の一例として、無機基板を認識するペプチドアプタマーを表面修飾し、溶液中で調製した錯体を基板に固定化する、すなわち固相担持することを検討した。酸化チタン結合性を示す RKLPGA の配列の 6 残基ペプチドアプタマーを表面修飾した M₁₂L₂₄ 球状錯体を設計した。液中 AFM により、球状錯体が酸化処理した単結晶性チタン基板に対して密集して結合する様子が観察できた。さらに、アモルファス酸化チタンを用いた QCM による結合測定から、球状錯体が基板と不可逆的に結合することを明らかにした。ペプチドアプタマーが整然と並ぶ粒子表面を利用すれば、複数のペプチド鎖の共同的效果によって球状錯体を強固に無機固体表面に担持できることを見いだした (*Chem. Sci.* 2010, 1, 68)。



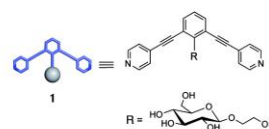
III 巨大中空錯体の内面修飾によるナノ相・ナノ空間構築

内部のナノ空間を反応場とする分子性無機ナノ粒子の合成

折れ曲がった配位子の内側に官能基を配置すれば、球状錯体の内面を化学修飾できる。今回、錯体内のナノ空間を反応場として使い、精緻な錯体の分子構造を転写して、粒径・分子量が精密に制御されたシリカナノ粒子の合成を検討した。24 個のグルコースを配置した球状錯体の親水性内面は、疎水的な溶媒と相分離されることで、シリカゲルのゾル-ゲル重合反応のテンプレートとなることを見いだした。この反応は、錯体の内部でのみ進行し、



3



加えたシリカ前駆体であるテトラメトキシシラン(TMOS)が定量的にシリカナノ粒子に変換された。錯体内部で反応が進行することで分子性のナノ粒子が得られ、質量分析によってその質量分布を求めたところ、多分散度 (PDI) が 1.01 以下の極めて小さく、TEM による観察像とも一致する粒径・分子量であったことから、ほぼ単分散性のナノ粒子を合成できたことがわかった。また、球状錯体の大きさと TMOS の量を変えることにより、生成するシリカナノ粒子の粒径を自在に制御可能であることを見出した。シリカは古典的ながら様々な機能を持つ最も重要な材料の一つであり、精密合成が検討されてきているが、粒径が揃った 5 nm 以下の粒子を合成できたのは本研究が初めてである。

6. 研究・交流の成果

6-1 研究の成果

本研究を遂行するにあたり、相手国とは親密に研究討議を交わすことで、研究目的の重要性を確認し、的確に研究を展開することができてきた。さらに、より直接的には、相手国のポスドクの短期滞在研究や、研究者の訪問を通じてお互いの理解を深め、実践的に効率よく研究を進めることができた。

特に、配位角度を微調整した配位子を使った、経験予測に基づく錯体合成の研究においては、相手国と共同作業で実験をすすめ、共著の原著論文の発表に至った (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 3161)

6-2 人的交流の成果

相手国からは、本研究交流課題に携わった Jens Bunsen 博士が来日し、藤田研究室で短期滞在して研究課題を遂行した。合成研究を行うだけでなく、NMR 分光器や質量分析計の実機測定を行うことで、合成化合物の特殊な分析法を相手国グループの若手研究者が十分に習得することができ、研究交流における人材育成が行われた。また、同氏の講演会を開催し、研究内容に関する十分な議論を多角的に行うことができ、研究課題の重要性や今後の発展性を確認できた。

日本からは、藤田研究室の講師の佐藤博士が相手国に短期滞在し、国際学会での発表・大学内での講演・相手国側グループのメンバーとのディスカッションを行った。特に、相手国側グループおよび構造決定に関わる分析室のメンバーと直接、意見交換をすることで、研究課題の方針の確認や、研究を遂行する上での問題点を明確に認識して問題解決に至る道筋をつけることができ、研究交流における若手の人材育成が行われた。

研究代表者である、藤田博士、Rissanen 博士が双方に訪問し合い、若手研究者や研究に携わる学生とディスカッションを行った。それぞれのグループ内だけにとどまらず、互いに国内講演旅行を計画し、相手国の他の研究機関も含めた多くの研究者と交流することができた。

7. 主な論文発表・特許等 (5件以内)

相手国側との共著論文については、その旨を備考欄にご記載ください。

論文 or 特許	<ul style="list-style-type: none"> ・論文の場合： 著者名、タイトル、掲載誌名、巻、号、ページ、発行年 ・特許の場合： 知的財産権の種類、発明等の名称、出願国、出願日、出願番号、出願人、発明者等 	備考
論文	<p>“Self-Assembly of M₂₄L₄₈ Polyhedra Based on Empirical Prediction” J. Bunzen, J. Iwasa, P. Bonakdarzadeh, E. Numata, K. Rissanen, S. Sato, and M. Fujita, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2012, <i>51</i>, 3161–3163.</p>	
論文	<p>“An M₁₈L₂₄ stellated cuboctahedron through post-stellation of an M₁₂L₂₄ core” Q.-F. Sun, S. Sato, and M. Fujita, <i>Nature Chem.</i> 2012, <i>4</i>, 330–333.</p>	
論文	<p>"Self-Assembled M₂₄L₄₈ Polyhedra and Their Sharp Structural Switch upon Subtle Ligand Variation" Q.-F. Sun, J. Iwasa, D. Ogawa, Y. Ishido, S. Sato, T. Ozeki, Y. Sei, K. Yamaguchi, and M. Fujita, <i>Science</i> 2010, <i>328</i>, 1144-1147.</p>	
論文	<p>"Template synthesis of precisely monodisperse silica nanoparticles within self-assembled organometallic spheres" K. Suzuki, S. Sato, and M. Fujita, <i>Nature Chem.</i> 2010, <i>2</i>, 25-29.</p>	
特許	<p>国際出願番号 PCT/JP2010/054008 国際公開番号 WO/2010/104113 A1 優先権データ 特願2009-058194 発明者 藤田誠 佐藤宗太 鈴木康介 発明の名称 「多面体状遷移金属錯体、超微粒子内包遷移金属錯体およびその製造方法」 出願人 独立行政法人科学技術振興機構 国際出願日 2010年3月10日 国際公開日 2010年9月16日</p>	