

「ナノ界面技術の基盤構築」
平成 19 年度採択研究代表者

藤田 誠

東京大学大学院工学系研究科・教授

自己組織化有限ナノ界面の化学

1. 研究実施の概要

本研究は、研究代表者の独自技術で構築されるナノメートルスケール M_nL_{2n} 球状錯体の殻構造を母核に、その表面および内面で「有限系の界面化学」を展開し、新機能の創出や界面現象の解明を達成することを目標とする。

界面は通常、明瞭な境界を持たない発散構造を有することから、分析手法に乏しく、現象の解明や機能の創出のための手掛かりがつかみにくい。このような 2 次元に発散した界面を球面に沿って形成させれば、3 次元に閉じた有限界面が得られる。この発想に基づき、巨大球状中空分子の表面および内面を用い、界面化学を巨大分子の溶液化学(あるいは結晶化学)へと変換する。本研究では、安定で一義構造の有限界面において、従来の界面化学のさまざまな限界を打ち破るブレイクスルーを達成する。

これまでに以下の 4 項目に沿って研究を進めており、順調に研究成果を出している。

1. 有限界面を提供する巨大中空錯体の精密自己組織化構築
2. 自己組織化有限ナノ表面の化学
3. 自己組織化有限ナノ内面の化学
4. 自己組織化ナノ空間の化学

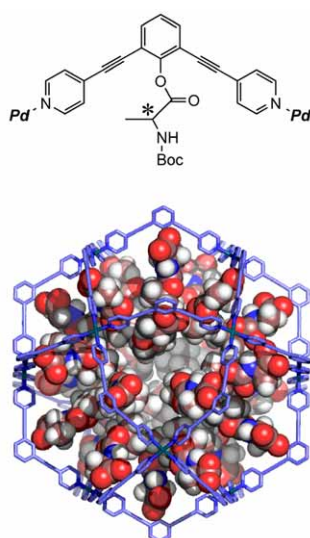
2. 研究実施内容

(文中にある参照番号は 4. (1)に対応する)

1. 自己組織化有限ナノ内面の化学

中空錯体の内面にペプチド界面を形成することでキラル空間を構築

アミノ酸残基を高密度かつ精密に集積した空間を構築することができれば、酵素の反応場のように高い選択性を有する不斉空間としての利用が期待できる。そこで、球状錯体の内面修飾の手法

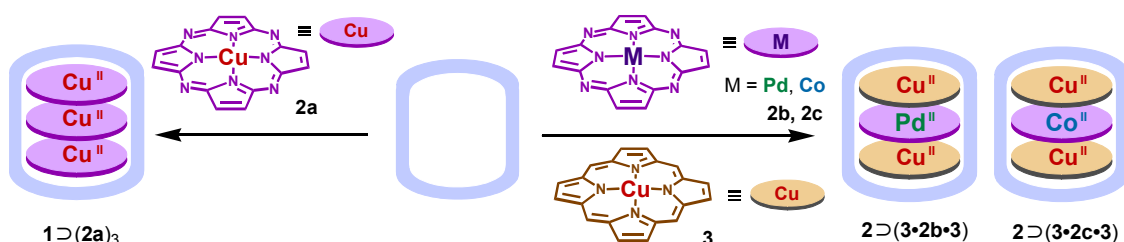


M₁₂L₂₄ with L,D-Ala

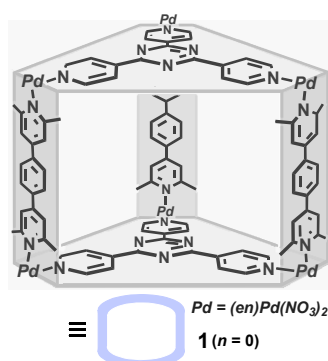
を利用して、球状錯体内へアミノ酸残基を集積し、錯体内面にペプチド界面を構築した(3)。すなわち、各種アミノ酸及びペプチド鎖を導入した配位子と、Pd(II)イオンとの錯形成反応により、内部にペプチドが集積した球状錯体の合成に成功した。この合成法を用いて、4.5 nm 径の球状錯体の内部に最大で 96 残基のアミノ酸残基を、アミノ酸残基の数と配列を精密に制御して集積することができた。特にアラニンを導入した球状錯体については、放射光を用いた単結晶 X 線構造解析を行うことに成功し、確かに球状錯体の内面に 24 個のアラニンが配列している様子が確認できた。また、キラルなアミノ酸を集積したことにより、本来不斉を持たない球状錯体の骨格部位に不斉を誘起することに成功した。

2. 自己組織化ナノ空間の化学

ホモ・ヘテロ金属錯体の3重集積



金属錯体のホモ・ヘテロ 3 重集積の構築を行った。

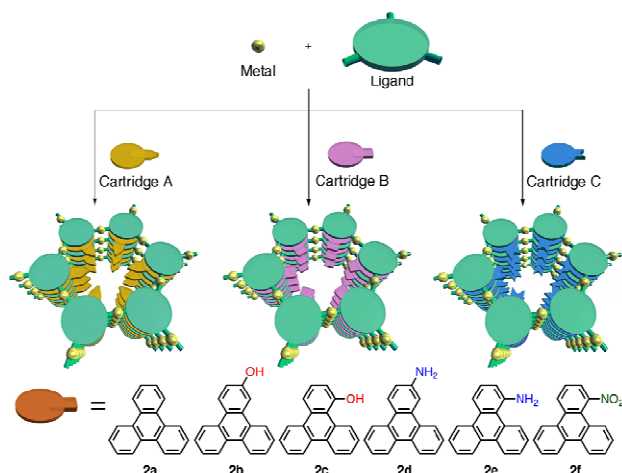


かご状錯体 1 の構成成分とアザポルフィン銅(II)錯体 2a を水中加熱攪拌することで 1 ≡ (2a)₃ を定量的に得ることに成功した(Cu(II)-Cu(II)-Cu(II))。その 3 重集積体に起因するスピン間相互作用を ESR スペクトル測定により明らかにした。すなわち、四重項及び半磁場領域に $\Delta m_s = 2$ 、さらに 1/3 磁場領域には $\Delta m_s = 3$ の禁制遷移のシグナルを観測した。 $\Delta m_s = 3$ シグナルの観測は金属を用いた系では初めての例である (6)。

さらに、電子ドナー性の強いポルフィン錯体 3 と相対的に電子アクセプター性のアザポルフィン錯体 2 を組み合わせることで異種金属錯体の配列選択的な集積を達成した。その結果、かご状錯体 2 内に、Cu(II)-Pd(II)-Cu(II)および Cu(II)-Co(II)-Cu(II)を特異的に積み上げることに成功し異種金属間相互作用を ESR 測定により観測した。

カートリッジ合成によるナノ空間の細孔修飾

配位空間内部の性質を制御するために、設計性の高い細孔内面修飾法を確立した。一般的に、



錯形成は置換基の変化に敏感で、ネットワーク錯体の構成成分である有機配位子に一官能基を導入した場合でも、目的とする結晶構造を得るのが困難である。本研究では、トリアジン配位子と π - π 相互作用により積層しているトリフェニレン分子(カートリッジ分子)への官能基導入を試みた。その結果、ネットワーク錯体の基本構造を変化させることなく、細孔内を酸性・塩基性で修飾することに成功した。さらに、水酸基を導入したネットワーク錯体を用いて、アルコール分子の選択的認識にも成功した(5)。

3. 研究実施体制

(1) 藤田誠グループ(東京大学)

① 研究分担グループ長: 藤田 誠 (東京大学大学院、教授)

② 研究項目

・自己組織化有限ナノ界面の化学

(2) 加藤晃一グループ(名古屋市立大学)

① 研究分担グループ長: 加藤 晃一 (名古屋市立大学、教授)

② 研究項目

・自己組織化ナノ内面の化学: タンパク質包接

(3) 加藤立久グループ(城西大学)

① 研究分担グループ長: 加藤 立久 (城西大学、教授)

② 研究項目

・自己組織化ナノ表面の化学: ナノ超分子磁石

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

- (1) Direct Observation of Crystalline-State Guest Exchange in Coordination Networks, M. Kawano, and M. Fujita, *Coordination Chem. Reviews*, **251**, 2592-2605 (2007)
- (2) Thermo-to-Photo Switching of the Chromic Behavior of Salicylideneanilines via Inclusion in a Porous Coordination Network, T. Haneda, M. Kawano, T. Kojima, and M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 6643-6645 (2007)
- (3) Endohedral Peptide Lining of a Self-Assembled Molecular Sphere To Generate Chirality-Confined Hollows, K. Suzuki, M. Kawano, S. Sato, and M. Fujita *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 10652-10653 (2007)
- (4) Ru(II)-Cornered Coordination Cage that Senses Guest Inclusion by Color Change, K. Yamashita, M. Kawano, and M. Fujita, *Chem. Commun.*, 4102-4103 (2007)
- (5) The Modular Synthesis of Functional Porous Coordination Networks, M. Kawano, T. Kawamichi, T. Haneda, T. Kojima, and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 15418-15419 (2007)
- (6) Three-Metal-Center Spin Interactions through the Intercalation of Metal Azaporphines and Porphines into an Organic Pillared Coordination Box, K. Ono, M. Yoshizawa, T. Kato, and M. Fujita, *Chem. Commun.*, *in press*, DOI: 10.1039/b801701h
- (7) Nanorods of Endohedral Metallofullerene Derivative, T. Tsuchiya, R. Kumashiro, K. Tanigaki, Y. Matsunaga, M. O. Ishitsuka, T. Wakahara, Y. Maeda, Y. Takano, M. Aoyagi, T. Akasaka, M. T. H. Liu, T. Kato, K. Suenaga, J. S. Jeong, S. Iijima, F. Kimura, T. Kimura, and S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 450-451 (2008)

(2) 特許出願

平成 19 年度 国内特許出願件数:1 件(CREST 研究期間累積件数:1 件)