

2023 年度年次報告書

原子・分子の自在配列と特性・機能

2022 年度採択研究代表者

田代 省平

東京大学 大学院理学系研究科

准教授

結晶内分子配列に基づくバイオリファイナリー

## 研究成果の概要

セルロースなどの非食性バイオマスを分解することで得られるフラン誘導体は、燃料や材料、医薬品などのさまざまな化成品に変換できることから、化石資源をバイオマスで置き換えるバイオリファインリーにおける重要な化合物群である。本研究は、超分子ナノ空間を用いてフラン誘導体を精密に分子認識することにより、これらを高効率・高選択的に分離・変換できる手法を開発するとともに、バイオマス由来化合物を構造解析することを目的とする。本年度は、フラン誘導体を精密認識するための超分子ナノ空間のサイズや形状を多様化することを目指して検討を進めたところ、環状金属錯体からなる多孔性結晶 Metal-macrocyclic framework (MMF) の一次元超分子ナノ空間が、ゲスト分子に応じて自在に変形することを明らかにした。例えば、MMF ナノ空間内の分子認識ポケットが鎖状ジエーテルを包接することにより、空間が縦方向に可逆的に膨張することを X 線回折測定より明らかにした。一方で、鎖状ではなく環状ジエーテルの場合では、ナノ空間が縦ではなく横方向に可逆的に膨張したことから、分子認識ポケットに包接されるゲスト分子の形状と性質に応じて、MMF のナノ空間が二方向に膨張・収縮することが示唆された。これらの現象は、空間内の分子認識ポケットがアロステリックサイト、そこに包接されるゲストがエフェクター分子として機能することで、構造変形を遠隔的に伝達するアロステリック酵素の動作機構を模倣していると考えられる。さらに、さまざまなゲスト分子について同様の検討を行ったところ、フラン誘導体であるフルフリルアルコールもエフェクターとして機能した。この結果は、MMF の超分子ナノ空間がフラン誘導体を動的かつ精密に分子認識していることを示しており、分離や触媒反応の設計に重要な指針を与えるものと考えられる。

### 【代表的な原著論文情報】

- 1) Ryunosuke Hayashi, Shohei Tashiro, Masahiro Asakura, Shinya Mitsui, and Mitsuhiko Shionoya, “Effector-dependent Structural Transformation of a Crystalline Framework with Allosteric Effects on Molecular Recognition”, *Nature Communications*, 14, 4490 (2023).