

複雑にインターロックした自己集合体の形成機構を解明

1. 発表者：

平岡 秀一（東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻 教授）

小島 達央（東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻 助教）

立石 友紀（東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻 博士課程1年生）

2. 発表のポイント

- ◆これまで、自己集合という構成要素が自発的に集まる手法を利用して、複雑な幾何構造をもつ分子が合成されてきましたが、その形成機構はほとんど解明されていませんでした。
- ◆二つのかご状の分子が互いに貫入しあってできるインターロックした分子が、どのようにして自発的に組み上がっていくかを明らかにしました。
- ◆インターロック分子の形成機構が明らかになったことで、途中で生成する中間体を基にしたインターロック分子の高度な機能デザインが可能になります。

3. 発表概要：

東京大学大学院総合文化研究科の平岡秀一教授らは、二つのかご状の分子が互いに貫入し合うことで生成するインターロック分子の形成過程を解明しました。多くのインターロック分子は自己集合という、ビルディングブロックとなる分子を混合することでこれらが自発的に集まる現象を利用して作られてきましたが、これらの複雑な幾何構造をもつ分子の形成機構はほとんど解明されていませんでした。本研究グループが最近開発した手法を利用して、二つのかご状分子がインターロックした分子の自己集合過程を調べた結果、はじめに、かご状分子と不完全なかご状分子が生成し、不完全なかご状分子が完全なかご状分子の一箇所の檻（おり）へ貫入した後、系中に存在する他の分子の助けを借りて、かご状分子の結び目を一箇所ずつ切り、さらなる貫入を行い、最終的に四本の檻が互いに貫入した分子へ至ることを明らかにしました。今後、形成機構に基づいたインターロック分子の高度な機能デザインが可能になり、複雑なインターロック分子を使った機能性分子の開発が期待されます。

4. 発表内容：

通常、分子はそれぞれの原子が化学結合で結ばれて作られていますが、例えば二つの輪状の分子が互いに貫入することで一緒になった分子があり、これらは化学結合で連結していませんが、一つの分子として振る舞います。このような分子をインターロック分子と呼び、どこかの結合を切断しない限り切り離すことができません。このような幾何学的に奇異な分子は自然界にも見られ、DNAを合成する酵素（DNAポリメラーゼ）の中にはDNAの合成時にDNAの鎖がこの酵素に貫入するものがあります。また、人工的に作られるインターロック分子の中には機械的な機能を付与できるものもあり、2016年のノーベル化学賞の鍵となった分子にもインターロックした分子が巧みに利用されています。このように、幾何学的に不思議な分子にはさまざまな機能が隠れており、構造上の興味のみならず、材料としての可能性も秘められていることから、これまでにもいろいろなインターロック分子が開発されてきました。このような複雑な分子を合成する手法として自己集合という手法が良く用いられます。自己集合は、構造があらかじめデザインされたビルディングブロックをある条件で混ぜ合わせると、自発的に秩序化した構造へ至る現象で、通常の合成手法では不可能な物質を効率的に作ることができます。ここ

で、各ビルディングブロックがどのような順番で連結し、幾何学的に複雑なインターロック分子へ組み上がっていくのかという疑問が湧きますが、これまで、このような形成機構に関する謎はほとんど解明されていませんでした。

本研究グループは、二つのかご状分子が互いに貫入したインターロック分子の形成機構を明らかにしました。一つのかご状分子は二つの金属イオン($M = Pd^{2+}$)と四つの C 字型の分子(L)からなり、L はかごの檻に相当し、四つの L の末端が M で結ばれることで、かご状の構造(M_2L_4)を形成します (図 1a)。インターロックしたかご状分子は二つの M_2L_4 分子の L が四重にインターロックしています (図 1b)。自己集合では、さまざまな中間体が一過的に生成しますが、ほとんどの中間体を実験的に観測することができないために、メカニズムの研究がほとんど行われていませんでした。本研究グループでは、最近、この問題を解決し自己集合の過程を解明する手法 (QASAP: quantitative analysis of self-assembly process) を開発し、これを金属イオンと金属イオンに結合する分子 (配位子) から作られる自己集合体へ適用し、これまでにさまざまな自己集合体の形成機構を明らかにしてきました。QASAP では、中間体に比べて観測が容易な原料と生成物を全て定量することで得られる中間体に関する情報を基に自己集合の機構を明らかにします。

原料として MX_4 (X はあらかじめ M に結合している分子で脱離配位子と呼び、ここでは 3-クロロピリジン) と図 1c に示す化学式の L を 1:2 の比率で混合し、インターロックしたかご状分子の自己集合を QASAP で調べたところ、はじめにかご状分子(M_2L_4)と一箇所の檻が外れた不完全なかご状分子(M_2L_4X)が生成します (図 1d)。かご状分子(M_2L_4)と不完全なかご状分子(M_2L_4X)は相互に変換が可能です。つづいて、不完全なかご状分子(M_2L_4X)の檻の外れた部分が、完全なかご状分子に一箇所の檻に貫入し、M 上に結合していた X が檻と置き換わることで、一箇所がインターロックした分子(M_4L_8X) (図 1d の A) を形成します。その後、X の介在により、一過的に M と L の結合を切断した後に、L のさらなる貫入が起こり、二箇所がインターロックした分子 (図 1d の B) を形成します。同様の過程をもう一度行うことで、四重にインターロックしたかご状分子が完成します。実際には、かご状分子(M_2L_4)とインターロックしたかご状分子(M_4L_8)のみが実験的に観測され、 M_2L_4X や M_4L_8X は観測できませんが、QASAP により中間体の平均組成の時間変化を調べることで、これらの中間体が主に生成していることを突き止めました。また、インターロックしたかご状分子(M_4L_8)の四つの金属イオンの間には三つの陰イオンが挿入されており (図 1e)、これらの陰イオンがインターロックしたかご状分子を安定化しています。しかし、これらのイオンが中間体を強く安定化していることはなく、形成過程を決定づける因子ではないことも明らかになりました。

インターロックした分子の機能はその動的な挙動に由来しており、複雑にインターロックした分子の形成機構が明らかになることで、準安定な中間体を基にした合理的な機能デザインが可能になり、より高度な機能を付与した物質の開発が期待されます。

5. 発表雑誌：

雑誌名：*Communications Chemistry*

論文タイトル：*Self-assembly process of a quadruply interlocked palladium cage*

著者：Tomoki Tateishi, Yuichi Yasutake, Tatsuo Kojima, Satoshi Takahashi, and Shuichi Hiraoka*

DOI 番号：10.1038/s42004-019-0123-6

アブストラクト URL：<https://www.nature.com/articles/s42004-019-0123-6>

6. 問い合わせ先：

東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻
教授 平岡 秀一(ひらおか しゅういち)

7. 添付資料：

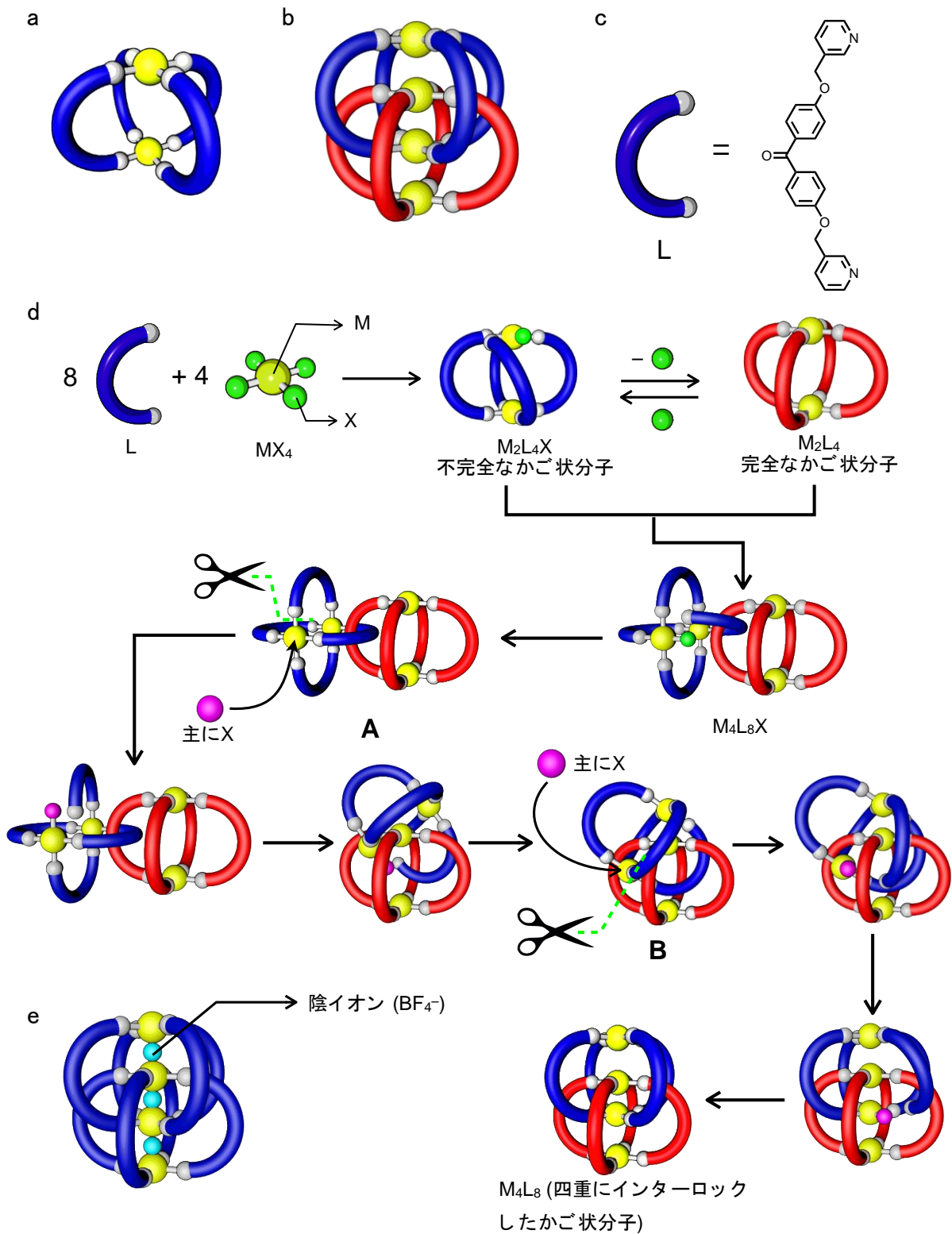


図 1. (a) かご状分子の模式図。(b) 二つのかご状分子が四重にインターロックした分子の模式図。(c) 本研究で用いた檻を形成する分子(L)の化学構造式。(d) 四重にインターロックしたかご状分子の形成のメカニズム。異なる色で示された L は実際には同じ分子だが、構造を見やすくするために、二つのかご状分子を色分けしている。M は金属イオンで Pd^{2+} 、出発物質である

MX_4 中の X は脱離配位子で 3-クロロピリジンである. X が L と交換することで、自己集合が進行する。(e) 最終的に生成するインターロックしたかご状分子(M_4L_8)には、三つの陰イオン(BF_4^-)が金属イオン($\text{M} = \text{Pd}^{2+}$)の間に挟まっている。