

## マイクロサイズのシート構造とナノサイズのかご構造の自己集合過程 ：どの段階で運命づけられるのか？

### 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）

高橋 聡（東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻 助教）

小島 達央（東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻 講師）

武重レオナルド隼人（東京大学大学院理学系研究科化学専攻 博士課程1年生）

### 2. 発表のポイント：

- ◆テンプレート分子の有無により、同じ構成要素からマイクロメートル ( $\mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$ ) サイズのシート状の構造とナノメートル ( $\text{nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) サイズのかご状の構造をそれぞれ選択的に生成することに成功しました。
- ◆自己集合過程を調べることで、シート構造になるか、かご構造になるかを定める段階を明らかにし、かご構造の形成が速度論的テンプレート効果と呼ばれる現象により、その形成が促進されていることがわかりました。
- ◆テンプレート分子を用いるとシート構造からかご構造へ変換可能なため、この概念をもとに特異な分子に対して刺激応答性を示す材料の開発に繋がることが期待されます。

### 3. 発表概要：

分子自己集合は構成要素となる分子が相互作用し、自発的に秩序構造を形成する現象ですが、最終構造体へ至るまでに、どのような中間体を生成し、どのような経路を経て進むのかは、これまでほとんど明らかにされていませんでした。東京大学大学院総合文化研究科の平岡秀一教授らは、東京大学大学院理学系研究科の中村栄一教授のグループおよび京都大学の佐藤啓文教授と共同で、自己集合性錯体の形成において、テンプレートとなる分子の有無により、 $\mu\text{m}$  サイズのシート構造と  $\text{nm}$  サイズのかご構造という構造的に異なる二種類の生成物をそれぞれ選択的に与えることを見出しました。また、自己集合過程を調べることで、どの段階で二種類の構造の形成が決まるのかを明らかにすることにも成功しました。さらに、テンプレートによって形成が促進されるかご構造の形成過程では「速度論的テンプレート効果」と呼ばれる現象により、シート構造の生成を抑制されていることが明らかになりました。

### 4. 発表内容：

構成要素となる分子を混ぜ合わせると、これらが自発的に集合し、秩序構造を形成する現象である分子自己集合は、 $\text{nm}$  スケール以上の構造体を形成するための有効な手法として、生命システムや材料合成に利用されています。このように、分子自己集合は分子構造体を形成するための魅力的なツールであるにも関わらず、その形成過程に関する深い理解は進んでいません。自己集合過程が明らかになると、最終的に得られる熱力学的に安定な構造だけでなく、一過的に生成する中間体や速度論的に安定化された準安定種を利用した新たな物質開発が可能になります。以前、東京大学大学院総合文化研究科の平岡秀一教授らは自己集合過程を実験的に調べる手法である QASAP (Quantitative Analysis of Self-Assembly Process) を開発し、京都大学の佐藤啓文教授は QASAP で得られた実験結果をもとに理論的に自己集合過程の詳細を解析する

NASAP (Numerical Analysis of Self-Assembly Process) を開発し、両者は共同で、金属イオンとそれに結合する有機配位子との自己集合における形成過程を明らかにしてきました。

今回、本共同研究グループは、Pd(II)イオンと有機化合物を構成要素とする自己集合性錯体の形成において、テンプレートとして働くアニオン（陰イオン）の有無により、 $\mu\text{m}$  サイズのシート構造と  $\text{nm}$  サイズのかご構造という構造的に異なる二種類の生成物をそれぞれ選択的に与えることを見出しました。この研究で利用した有機化合物は二つのピリジン環をもつ配位子 **1** で (図 1)、以前に本共同研究グループは **1** と Pd(II)イオンの自己集合過程において 200 nm ほどのシート構造を一過的に形成してから、熱力学的に最安定な  $[\text{Pd}_2\mathbf{1}_4]^{4+}$  かご構造へ至ることを報告しています (*Dalton Transactions* **2018**, 47, 3258 [DOI: 10.1039/C8DT00112J]

<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2014/DT/C8DT00112J?page=search>)。  $[\text{Pd}_2\mathbf{1}_4]^{4+}$  かご構造の内部には一つのアニオンが取り込まれており、今回、アニオンが自己集合過程に及ぼす効果を調べた結果、かご構造の良いゲストではない  $\text{OTf}^-$  ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) や  $\text{BArF}^-$  (tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate) を利用すると、かご構造の収率が激減し、代わりに  $\mu\text{m}$  サイズのシート構造を形成することが、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) や原子間力顕微鏡 (AFM) 測定によって明らかになりました (図 2 a)。このようにして生成したシート構造は、加熱してもかご構造へ変換せず、速度論トラップとして安定に存在しますが、テンプレートとなるアニオンを加えると、速やかにかご構造へ変換しました。

かご構造は比較的柔軟ならせん構造をもち、さまざまなアニオンを取り込むことができますが、中でも  $\text{NO}_3^-$  が最も強く取り込まれることを見出しました。単結晶 X 線構造解析の結果、一分子の  $\text{NO}_3^-$  が  $[\text{Pd}_2\mathbf{1}_4]^{4+}$  かご構造の上下の Pd(II)イオンと静電的に相互作用し、さらに **1** のピリジン環の水素との間に形成される水素結合もアニオンとかご構造の複合体の形成に寄与していることが明らかになりました (図 2 b)。

つづいて、 $\text{NO}_3^-$  の存在下、自己集合を行うと、かご構造の形成が大幅に加速されました。そこで、かご構造の形成を QASAP および NASAP により解析した結果、鎖状の  $[\text{Pd}_2\mathbf{1}_2\text{X}_5]^{4+}$  (X は Pd(II)イオンに結合している脱離配位子で、**1** との交換により自己集合が進行する) において分子内における環状構造の形成反応 (分子内環化反応) が起こる段階がテンプレートアニオンによって加速されていることがわかりました (図 1)。また、NASAP によりかご構造の形成における三段階の分子内環化反応の速度定数を見積もったところ、第一段階目が最も速く、第三段階目の分子内環化が律速段階 (注 1) であることがわかりました。これらの結果から、シート構造とかご構造のどちらができるかは、 $[\text{Pd}_2\mathbf{1}_2\text{X}_5]^{4+}$  で分子内環化反応が起こるか、分子間反応によりオリゴマーを形成するかで決まることが明らかになりました (図 1)。良いテンプレート ( $\text{NO}_3^-$ ) の存在下では、分子内の環状構造の形成が優先しますが (オン経路)、ない場合は、**1** が柔軟な構造をもつため、 $[\text{Pd}_2\mathbf{1}_2\text{X}_5]^{4+}$  における二つの Pd(II)イオンの静電反発により両者が離れ、分子間反応によるオリゴマー (注 2) の形成が優先し (オフ経路)、シート構造の生成を促進します (図 1)。

テンプレートとなる分子が生成物をコントロールする現象はテンプレート効果と呼ばれますが、これには熱力学と速度論に基づく二種類の効果が存在します。今回の例では、平衡反応の場合、シート構造とかご構造の自由エネルギー差により生成物が決まり、テンプレートが最終生成物をどれだけ安定化するかが重要になり、これが熱力学的テンプレート効果です (図 3)。一方、速度論的テンプレート効果では、ある中間体から二種類の生成物へ至る反応の活性化エネルギーの大きさがどちらの生成物を優先するかを決めており、非可逆の反応で発現します (図 3)。Pd(II)イオンとピリジン環の結合は可逆なため、自己集合性錯体の形成は平衡反応となることがほとんどですが、NASAP の解析結果から、良いテンプレート ( $\text{NO}_3^-$ ) の存在下における

かご構造の形成では、一度形成された Pd(II)イオンとピリジン環の配位結合が切断する逆反応が無視できるほど遅く、擬似的に非可逆になっていることがわかりました。これは、テンプレートがかご構造の形成のための反応を選択的に加速し、間違った結合を修復する過程がほとんど必要ないことを示しています。

今回得られた $\mu\text{m}$  サイズのシート構造は熱的に安定ですが、テンプレートを加えると、大きさが約 1/1000 のかご構造へ分解するため、この概念をもとに、ある特異な分子に対して刺激応答性を示す材料の開発に繋がることが期待されます。

## 5. 発表雑誌：

雑誌名：*Communications Chemistry* (11月13日(水)掲載)

論文タイトル：Bifurcation of self-assembly pathways to sheet or cage controlled by kinetic template effect

著者：Leonardo Hayato Foianesi-Takeshige, Satoshi Takahashi, Tomoki Tateishi, Ryosuke Sekine, Atsushi Okazawa, Wenchao Zhu, Tatsuo Kojima, Koji Harano, Eiichi Nakamura, Hirofumi Sato, and Shuichi Hiraoka\*

DOI番号：10.1038/s42004-019-0232-2

## 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. 用語解説：

(注1) 律速段階：

着目している反応が多段階の場合、その反応の速度を決める段階で、各段階の中で最も反応が遅いものがそれに相当する。

(注2) オリゴマー：

いくつかの単量体が重合した比較的小さな重合体を指す。

8. 添付資料：

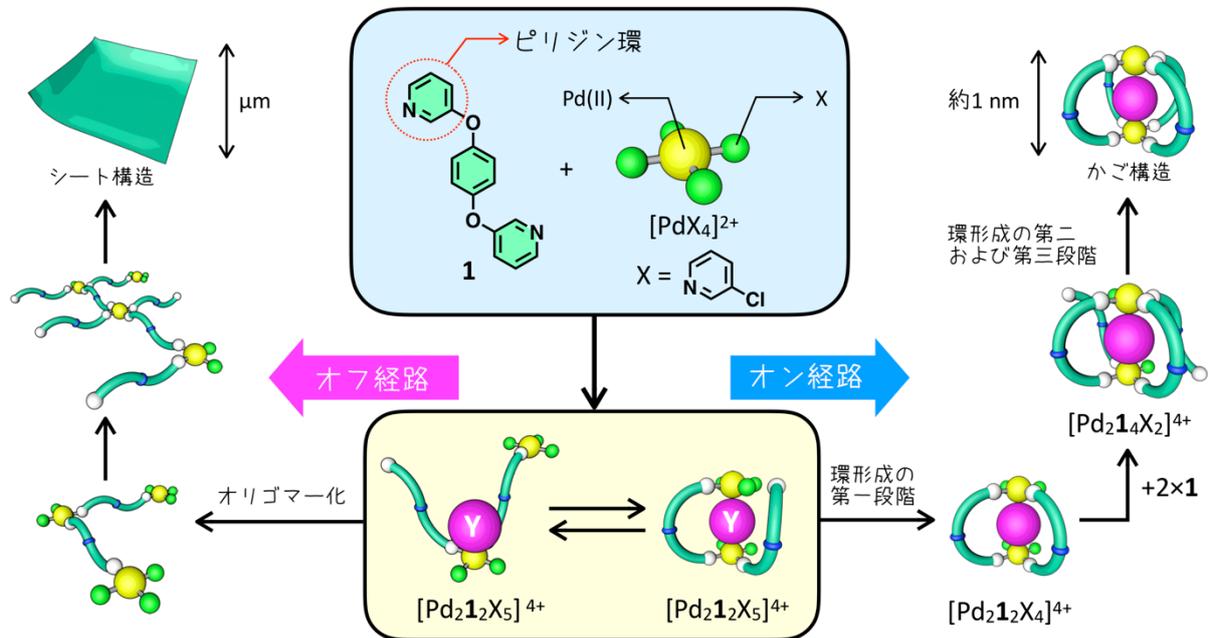


図 1. シート構造とかご構造を生成する分子自己集合の概略図。有機分子 **1** と Pd(II)イオン源 ( $[PdX_4]^{2+}$ ) を混合すると、アニオン (Y) の種類により、準安定なシート構造か熱力学的に安定なかご構造のどちらかの形成が優先する。両者の生成は、鎖状中間体である  $[Pd_21_2X_5]^{4+}$  において、分子内反応により  $[Pd_21_2X_4]^{4+}$  環状構造を形成するか（オン経路）、 $[Pd_21_2X_5]^{4+}$  が分子間反応を起こし、オリゴマーを形成するか（オフ経路）で決まる。

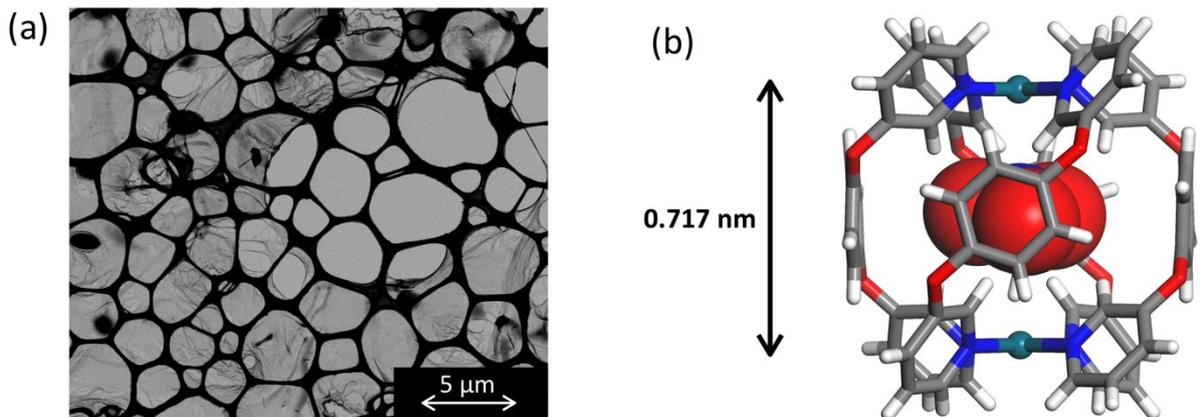


図 2. (a) シート構造の走査型透過電子顕微鏡 (STEM) 像。(b) かご形錯体の X 線構造。中央に存在する赤い部分がテンプレートの  $NO_3^-$  である。

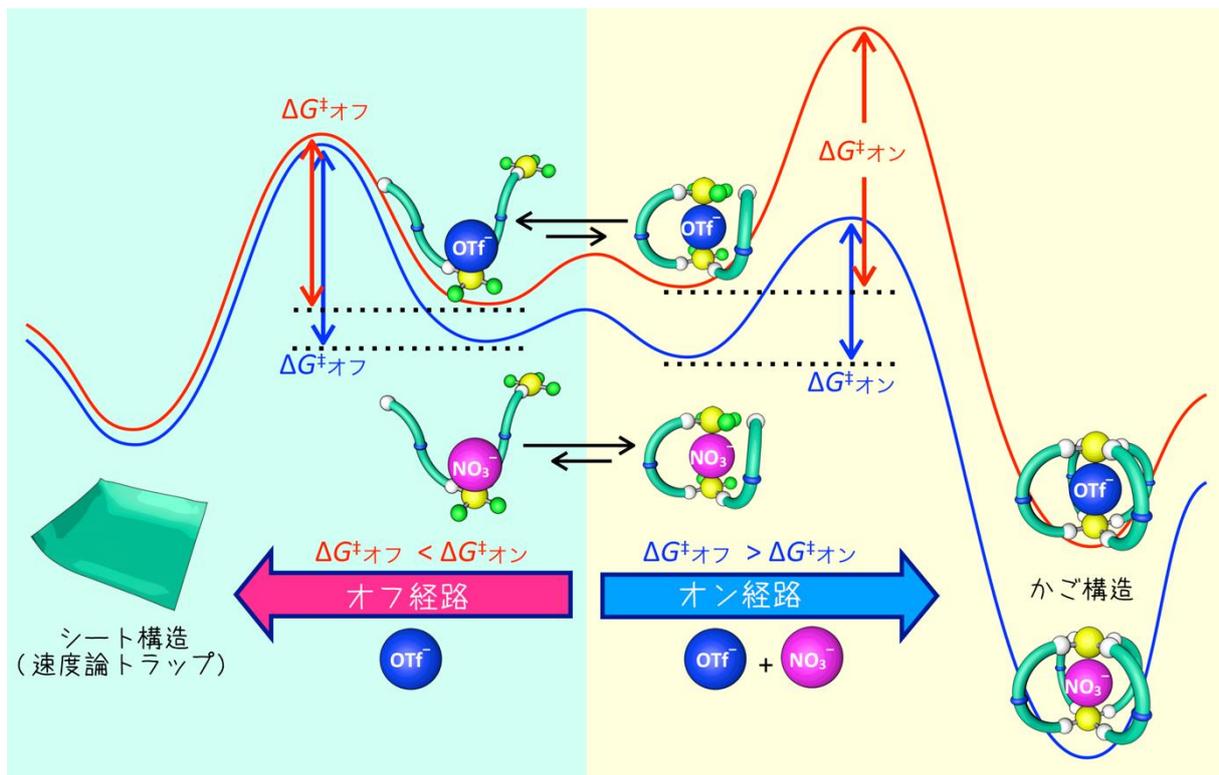


図 3. シート構造とかご構造の形成におけるテンプレート効果。良いテンプレート ( $\text{NO}_3^-$ ) が存在しない場合 (その場合、 $\text{Y} = \text{OTf}^-$ )、赤で示すエネルギー表面を辿り自己集合が進行する。 $\Delta G^{\ddagger}_{\text{オフ}} < \Delta G^{\ddagger}_{\text{オン}}$ のため、オフ経路 (シート構造の形成) が優先し、シート構造が主生成物となる。一方、 $\text{NO}_3^-$ の存在下では、青で示すエネルギー表面に沿って自己集合が進行し、 $\Delta G^{\ddagger}_{\text{オフ}} > \Delta G^{\ddagger}_{\text{オン}}$ のため、オン経路 (かご構造の形成) が優先し、かご構造が主生成物となる。本自己集合では、速度論的テンプレート効果が発現したため、エネルギー障壁の高さによって生成物が決まったが、自己集合が熱力学的テンプレート効果によって支配される場合、シート構造か、かご構造のどちらが生成するかは、両者のエネルギー差によって決まる。