π - π スタッキング相互作用と金属錯体形成が織りなす 分子機能のハーモニー

Harmony of π - π Stacking Interaction and Metal Complexation to Generate Molecular Functional Emergence

名古屋大学大学院理学研究科 山田泰之、田中健太郎*

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University

Yasuyuki Yamada and Kentaro Tanaka*

Received October 10, 2013; E-mail: kentaro@chem.nagoya-u.ac.jp

In this review, we focus on the integrated assemblies of metal complexes and their functional emergence generated by the synergy effects of π - π stacking interaction and metal complexation. Programmable construction of integrated molecular assemblies is the best measure for bringing out the emergent functions which can be evolved from the intermolecular communications of functional molecular components. Combination of π - π stacking interaction and metal complexation allows not only to reinforce the mutual interactions but also to generate the emergent intermolecular communications. This review introduces the recent studies including the synergy effects on electrical, magnetic, catalytic and molecular recognition functions in soft, crystalline and single molecular materials.

■ ■ 1. はじめに

分子組織化学は、組織化された分子間の相互作用によって、個々の分子からは得られない、新しい反応性、電子特性、磁性など創発的な機能を引き出すことを目的としている。このような分子組織を創製するためには、自在な次元的空间設計、精密な分子合成、および多数・多種の分子コンポーネントの自己組織化を通し、階層的にプログラムされた物質構築が重要な鍵となる。分子組織の構築において、生体分子組織の階層性は示唆に富んでいる。基本的なビルディングブロック分子(アミノ酸、ヌクレオシド、糖、脂質など)が配列化し、「数」、「組成」、「配列」、「方向」に分布を持たないファインな分子として、タンパク質、DNA、RNA、多糖などの生体高分子の一次構造が形づくられ、それらが厳密な「選択性」の上で、正確な「空間配置」をとりながら組織化し、適切な「タイミング」で高度な機能を発現している。これらの機能は、個々のビルディングブロック分子からは予想もできない創発的なものであり、分子組織構築の様々なヒントが散見できる。

多数・多種のコンポーネントから分子組織を構築するために、また外部刺激に応答する柔軟性を有する分子組織を構築するために、非共有結合性の弱い相互作用、すなわち水素結合や π - π スタッキング相互作用、金属配位結合などを利用することは、極めて有効である。本稿では特に、芳香族性の分子の π - π スタッキング相互作用によって構築される「場」と金属錯体とのハーモニーによって生み出される機能性分子組織の構築について概観したい。

本論に入る前に、芳香族性分子の π - π スタッキング相互作用について整理しておく。芳香族性分子は、(1)平面性もしくは直線性が高い、(2)非芳香族性分子に比べて小さなHOMO-LUMOギャップをもつ、(3)非芳香族性分子に比べて分極しやすい、などの特性を示す。3次元の π - π スタッキング構造をデザインするための重要なキーポイントが、特に(1)および(3)に見られる。大きな分極率を示す芳香族性分子では、分子内に誘起双極子が生じやすいため、誘起双極子間の相互作用(分散力)が、芳香族性分子間の π - π 相互作用に大きく寄与している。さらに、平面性の分子同士が面と面を向かい合わせて接することにより、分散力の効果が最大限に活かされることとなり、いわゆる face-to-face の会合様式が形成される。

同種の芳香族性分子間の会合では、分子内の電荷分布によって、分子同士が平行に少しずれた形でスタッキングした構造(Fig. 1b)や、サイドオン(ヘリンボーン)型の構造(Fig. 1c)が多くみられる。一方、異なる2種類の

連絡先著者名: 田中 健太郎

連絡先: 465-8602 名古屋市千種区不老町

名古屋大学大学院理学研究科

Tel: 052-789-2940 Fax: 052-789-2940

Corresponding Author: Kentaro Tanaka

Address: Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 465-8602, Japan

Keywords: metal complex, π - π stacking interaction, molecular assembly, programming, self-assembly, synergy effect, supramolecular chemistry

芳香環同士のスタッキングでは、分子の永久双極子間の配向力や電荷移動力の寄与が大きくなる。特に、ドナー性の芳香族分子とアクセプター性の芳香族分子は電荷移動相互作用により、両者が交互に積み重なった交互積層型のカラム構造 (Fig. 1a) を形成したり、分離積層型カラムが交互に配向する構造を形成する。

Fig. 1 Association structures of aromatic molecules.

また、 π - π スタッキング相互作用の強さは、芳香族性分子の電子密度や π システムの大きさ、分極率、分子をとりまく溶媒の極性などによってもコントロールすることが可能であり、比較的大きな会合力を生み出すことができるため、分子組織形成の大きなドライビングフォースとなる。一方、 π - π スタッキング相互作用には、水素結合や金属配位結合がもつような厳密な結合の方向性がないことから、ナノ構造体の精密構築に利用するためには、他の相互作用と適切に組み合わせることが有効である。

π - π スタッキング相互作用と水素結合の有効な組み合わせが、DNA 二重らせん構造の形成に見られる。DNA は、リン酸ジエステル結合で連結された分子鎖が、核酸塩基間の相補的な水素結合と核酸塩基対間の π - π スタッキング相互作用により会合して二重らせん構造を形成する。DNA は、遺伝情報の蓄積や伝達といった高度な機能を発現するが、生体にあらかじめ備わる機能に限らず、塩基配列をデザインすることで、様々な精密分子組織を自己組織的に組み立てられることが示されてきた¹⁾。そ

の中で、 π - π スタッキングシステムの機能化も行われてきた。例えば、DNA 上での分子認識の一つとして、平面性の芳香族化合物が核酸塩基対間に挿入される現象であるインターカレーションが挙げられるが、金属錯体をインターカレートした DNA の二重らせん内で、スタックした核酸塩基対を介した長距離かつ高速のホール移動が観測されている (Fig. 2)²⁾。DNA に見られるように、 π - π スタッキング相互作用と他の相互作用とを巧みに組み合わせることにより、新しい機能をもつ分子組織の創出が期待できる。

以下に、 π - π スタッキングシステムと金属錯体とのシナジー効果が発現した機能性分子組織についての最近の研究を、構造構築、機能創発の観点から紹介し、次いで当研究室で最近手がけている π - π スタッキングを起点とした精密金属錯体プログラミングについて述べる。

■ 2. π - π スタッキングシステムを有効利用したポリメリックな金属錯体組織化—ソフトマテリアルおよびクリスタルエンジニアリングへの展開—

先に示した DNA の例にも見られるように、 π - π スタッキングシステムは、金属錯体を組織化するための構造構築手段としてだけでなく、金属錯体の持つ多様性に富んだ電子物性を組織化し、相乗的に機能構築するための有効な「場」として働く。

2.1. ソフトマテリアルへの応用

先述のとおり、 π - π スタッキング相互作用は共有結合や配位結合に比べて自由度が高く、会合構造が外部からの刺激に影響を受けて変化しやすいという特徴をもつことから、液晶や低分子ゲルなどいわゆるソフトマテリアルの構築に広く利用されている。これまでに数多くの金属錯体型ソフトマテリアルが開発されてきたが、本稿ではまず、金属錯体型カラムナール液晶の例を取り上げる。

広い π 平面をもつディスク状化合物をメソゲンとした液晶では、メソゲン同士が π - π スタッキング相互作用により 1 次元のカラム状に集積し、カラムナール液晶相を形成する。これらのカラムナール液晶は、高い電荷移動度や光導電性など、特徴的な物性を示すものも知られており、金属錯体の組織的集積場としても大変魅力的である。

特に、広い π 平面をもつ機能性色素であるポルフィリンやフタロシアニン、またはその類縁体をメソゲンとした金属錯体型カラムナール液晶については、数多く報告例がある (Fig. 3a)³⁾。また、サレンを初めとするサリシラルデミン錯体 (Fig. 3b) でも、 π - π スタッキング相互作用が有効に利用されている⁴⁾。これらの金属錯体型カラムナール液晶では、中心金属を他の金属イオンに交換す

Fig. 2 (a) A metallointercalator-DNA conjugate used to study DNA-mediated long-distance hole transfer. (b) Charge transfer mechanism mediated by cation radical of guanines.

ることで、液晶の相転移温度や電気化学的性質をチューニングすることができる。また、これらの化合物の中には、液晶性半導体中で最高クラスの電子輸送特性をもつ化合物も報告されている⁵⁾。

Fig. 3 Liquid-crystalline metal complexes.

金属錯体型液晶の大きな特徴として、金属錯体のナノスコピックな分子構造の変化と、マクロスコピックな液晶相の変化が、双方向に変換可能である点が挙げられる。例えば、張らは白金ベンゼンカテコラートや白金ベンゼンジチオラート錯体からなるカラムナー液晶を用いて、配位子および中心金属の電気化学的な酸化還元反応によるメソゲンの電子構造の可逆的なスイッチングによる、液晶と等方性液体の間の相転移の誘発に成功した (Fig. 4)⁶⁾。このように、金属錯体の特性を活かした分子設計をすることで、今後、反応場や電荷移動場としての多様な金属錯体型液晶が生み出されていくものと期待できる。

Fig. 4 A redox-tunable liquid-crystalline platinum complex.

ナノチューブやナノワイヤー、超分子ゲルにおいても、金属錯体同士の π - π スタッキングによる分子レベルの会合構造の変化を利用して、メゾスコピックな分子組織構造をコントロールすることができる⁷⁾。Rybtchinski らは、

ペリレンビスイミドとターピリジンから構築した金属錯体型分子組織の構造が、用いる金属イオンに応じてナノチューブ、ベシクル、2分子膜構造などヘダイナミックに変化することを報告した (Fig. 5)⁸⁾。これらの分子組織内では、金属錯体ユニットは、互いに上下にスタッキングして会合しており、その構造は静電相互作用と金属—金属相互作用のバランスによって安定化している。他方から見れば、これらの組織内では、金属錯体間が相互作用を生み出すような空間配置で配列化されていると考えることもできる。今後、金属錯体間相互作用に基づく分子集合体の物性のチューニングに興味をもたれる。

Fig. 5 Metal ion-dependent nanostructures of self-assembled perylene diimide-metal complex conjugates.

2.2. クリスタルエンジニアリングへの展開

金属錯体と π - π スタッキング相互作用により、分子性導体となる分子結晶である単一分子性金属など、機能的にすぐれた組織をデザインして構築できることは広く知られている⁹⁾。最近では、MOF や PCP の結晶構造のコンロールドに π - π スタッキング相互作用を積極的に利用した研究も多数、報告されており、多点結合の中心としての金属錯体の役割と π - π スタッキングによる分子隔壁としての役割が、強固な結晶骨格の形成に協働する分子組織の報告例も増加している。例えば、Hong らによって報告された *p*-ターフェニル-3,3',5,5'-テトラカルボン酸 (H_4ptptc) と Eu^{3+} からなる MOF/PCP では、ターフェニレンユニット間の π - π スタッキング構造が、結晶構造構築の中心的な役割を担っているのに加え、 Eu^{III} 錯体中心を溶媒から隔離することで、光増感剤として機能している (Fig. 6a)^{9a)}。また、MOF/PCP は、分子配向場として優れているため、細孔内で重合・生成したポリビニルカルバゾールが、細孔の軸方向にカルバゾールのスタッキングアレイを形成して、非常に効率のよい光電子移動が起

こることも、北川らによって報告されている (Fig. 6b)¹⁰⁾。

Fig. 6 (a) Crystal structure of $\text{Eu}(\text{Hptptc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Reprinted with permission from *Inorg. Chem.*, **52**, 7658 (2013). Copyright ©2013 American Chemical Society), (b) Highly photoconducting π -stacked polymer generated in coordination nanochannels. (Reprinted with permission from *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 8360 (2012). Copyright ©2012 American Chemical Society)

2.3. ディスクリートな金属錯体材料の構築

上記の通り、芳香族性分子によって結晶中に形成されるナノ空間は、分子組織場、反応場として優れているが、溶液中の単一なディスクリートな分子の中に形成されたナノ空間を用いた研究も、大きく広がりを持って展開されている。藤田らは、ディスクリートなかご形分子内にサイズ制御された空間を形成し、その中で π スタックさせながら組織化した複数の平面性金属錯体の間に、配列構造に基づく電子的相互作用を生み出すことができることを報告している¹¹⁾。明確なサイズをもつ芳香環でかご形分子の壁を形成することで、内部にできる空間を厳密に設計することが可能である。例えば、Fig. 7aの分子内に2枚の $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{acac})_2]$ 錯体を集積化したシステムでは、分子ケージ内部の空間において $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{acac})_2]$ 錯体の空間配置が厳密に規定されるため、 Cu^{II} 錯体の $d_{x^2-y^2}$ 軌道間に強磁性的なカップリングが観測された^{11a)}。

また、金属イオンと π システムとの興味深い複合系として、フタロシアニンやポルフィリン、サレンなどの平面性金属配位子がランタノイドイオンなどのイオン半径の大きい金属イオンを挟み込んだ構造をもつデッカー

Fig. 7 (a) Regulated assembly of planar metal complexes within a molecular cage. (Reprinted with permission from *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10800 (2005). Copyright ©2005 American Chemical Society) (b) Formation of a quadruple-decker phthalocyanine. (Reprinted with permission from *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14698 (2012). Copyright ©2012 American Chemical Society)

型分子が挙げられる。平面性分子2分子が1つの金属イオンをサンドイッチしたダブルデッカー分子や2つの金属イオンと3つの平面性分子が交互に積層したトリプルデッカー分子はよく知られているが、近年では、クアドルプルデッカー以上のマルチデッカー分子が構築されるようになってきた¹²⁾。これらの分子は π スタック組織を金属イオンが連結した構造としてとらえることができる。福田らによって合成されたクアドルプルデッカー型フタロシアニン錯体は、2つのダブルデッカー型 Y^{III} フタロシアニン錯体をさらに Cd^{2+} で架橋した構造であり、その酸化体内部におけるフタロシアニン分子軌道間の強い相互作用のために、 π - π^* 遷移に基づく吸収が低エネルギー領域($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$)に観測された (Fig. 7b)^{12a,b)}。マルチデッカー型フタロシアニン錯体には、安定かつ可逆的に多段階の酸化還元が可能な化合物が多く見られ、磁性や導電性の観点からも大きな注目を集めている。

これらのディスクリートな分子組織では、分子ユニットの空間配置を精密にコントロールしながら組織化できることから、金属錯体間の相互作用を思い通りにデザインできる可能性がある。今後、多種類のコンポーネント

を自在に組織化できるようになれば、さらなる多様な金属錯体の化学が展開できるものと期待できる。

■ 3. 金属錯体— π システム複合系を利用した光機能材料

3.1. 発光材料

平面四配位型 d^8 Pt^{II} 錯体は Pt^{II} 錯体同士が近接して d_{z^2} 軌道同士に相互作用が生じた場合、 ^3MMLCT に由来する特異な吸収・発光を示すことが知られている。これらの吸収・発光特性は、分子組織内部における分子の会合様式の違いによって変化するため、組織内部における金属錯体ユニット間の空間配置を巧みにコントロールすることで、分子の吸収・発光特性をチューニングでき、それらをもとにした光機能性の超分子ゲル、液晶、ナノチューブ、発光性結晶などを構築できる¹³⁾。Yam らは、Fig. 8 に示した分子系を用い、極性の異なる様々な溶媒を用いることで、 $[Pt^{II}(\text{terpy})]$ 錯体間の π - π スタッキングの強さと Pt - Pt 相互作用の強さをチューニングし、分子組織の発光特性スイッチングを示した¹⁴⁾。 π - π スタッキングを利用して自己組織的に分子が折りたたみ構造をとるフォルダマーは、順番に連結する π 系ビルディングブロックの分子構造を緻密にデザインすることで、分子鎖が折りたたむ周期、距離、角度を任意に形作ることができるため¹⁵⁾、分子内での金属錯体間相互作用を生み出す場として極めて興味深い。また、分子鎖間の会合などを組み合わせ、階層的な分子組織に展開できる可能性があり、各種材料としての応用にも期待が持たれる。

Fig. 8 Hierarchical self-assembly of helical metal complexes through Pt - Pt interaction.

3.2. 金属錯体— π システム複合系を介した光電子移動

植物の光合成では、光捕集アンテナ複合体内部で、クロロフィルが特異な会合構造を形成しており、これらが、高速かつ高効率なエネルギー移動や電荷分離に寄与していることが明らかとなっている。近年、分子組織内でク

ロモフォアを精密に空間配置することで、クロモフォア間の相互作用をチューニングし、天然のクロロフィル集合体にかわる人工光捕集アンテナや光誘起電荷分離系を設計・合成しようという試みが活発に行われている。

小夫家らは、 Zn^{2+} イオンとイミダゾール間の配位結合を利用して、天然のクロロフィルに見られるスペシャルペアを模倣したポルフィリン二量体からなる大環状組織 (Fig. 9a) を精密に構築した。 C_{60} -ポルフィリン型三脚分子との超分子組織を構築すると、その内部で効率のよい光電荷分離が起った¹⁶⁾。

Wasielewski らによって報告された Zn^{II} ポルフィリン-PDI (ペリレンジイミン) 複合体は、 π - π スタッキング型 1 次元会合体を形成し、その内部で高速のエネルギー移動がおこした (Fig. 9b)。ここで、電子吸引的なイミド基を 4 つもつ Zn^{II} フタロシアニンが酸化されにくいと、 Zn^{II} フタロシアニンから PDI への光電子移動はエネルギー的に不利となるが、PDI を選択的に励起すると、PDI から Zn^{II} フタロシアニンへの高速のエネルギー移動が起きた ($\tau = 1.3$ ps)。また、続いて起こる Zn^{II} フタロシアニン間の励起子ホッピングは $\tau = 160$ fs であると見積もられた。Wasielewski らは類似の Zn^{II} ポルフィリン化合物を用いて電荷分離組織の構築も行っており、これらの系では、金属イオンは主にポルフィリンもしくはフタロシアニン中心の酸化還元電位の調節に用いられている¹⁷⁾。

天然の光合成システムの例からも分かるとおり、光機能性分子組織のプログラム構築には、クロモフォア同士の空間配置のコントロールが非常に重要である。特に、光誘起電荷分離では、共有結合や配位結合を駆使して分子を配置することにより、長時間の電荷分離が達成されている¹⁸⁾。今後、 π - π スタッキングシステムと、共有結合や配位結合システムとの融合により、電荷分離後の反

Fig. 9 (a) A macrocyclic nanoassembly of porphyrin dimers. (Reprinted with permission from *Chem. Eur. J.*, **15**, 2317 (2009). Copyright ©2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim) (b) Structure of a Zn^{2+} -phthalocyanine-PDI conjugate and its assembled structure. (Reprinted with permission from *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 10810 (2004). Copyright ©2004 American Chemical Society)

応まで制御した高度な分子組織の構築が望まれる。

■ 4. 金属錯体— π システム複合系を利用したスピン材料

ここでは、 π - π スタッキング相互作用を利用して構築する、金属錯体のもつ多彩なスピン状態の組織化について例をいくつか挙げる。

単分子磁石や単一次元鎖磁石の構築において、その構築原理に π - π スタッキング相互作用を積極的に利用することには、今まで、あまり大きな関心は払われてこなかったようである。これには、(1) π - π スタッキング相互作用を介した磁気的相互作用は配位結合を介した磁気的相互作用と比べて弱いこと、(2) π - π スタッキングの方向性制御が難しいため金属錯体の空間配置を精密に制御することが困難であること、などが主な理由となっていたと考えられる。しかし、最近では π - π スタッキング相互作用を積極的に分子設計に導入する試みがなされてきている¹⁹⁾。例えば Gao らは、電気的に中性の $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpfc})]$ 錯体 (tpfc=5,10,15,20- トリス (ペンタフルオロフェニル) コロール) 同士の π - π スタッキング相互作用を利用した単一次元鎖磁石を報告している (Fig. 10a)。この錯体中では、錯体間が Mn-O 相互作用および π - π スタッキング相互作用により会合して一次元鎖を形成しており、その 1 次元鎖間のスピンが分子鎖間のスタッキングを介して相互作用することで、単一次元鎖磁石として機能した^{19a)}。

また、結晶のスピン状態制御に π スタッキングシステムを利用した例もある。例えば山下らは、 $[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$ 錯体 (pdt = 2,3-ピラジンジチオラート) の温度による構造変化を利用して、平面性の $[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$ 錯体の π - π スタッキング構造を乱すことにより、 $\text{Na}[\text{Ni}(\text{pdt})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶の常磁性—反磁性相転移が可能であることを示した (Fig. 10b)²⁰⁾。

π - π スタッキング組織を利用したディスクリートな分子組織内で、金属錯体の空間配置を精密に制御することで、金属錯体間のスピン—スピン相互作用をコントロールすることが可能である。Stoddart らは、ロタキサン結合を利用して 2 つの Cu^{II} ポルフィリンをスタッキングして組織化させることで、 Cu^{2+} イオン中心間に効果的なスピン—スピン相互作用を持たせることができることを示している (Fig. 10c)²¹⁾。また、田中・塩谷らは、金属錯体型人工核酸塩基対を利用して、人工 DNA 二重鎖内に Cu^{II} 錯体を数と距離と配向角において精密に組織化することで、集積数に応じた強磁性的なスピナレイを構築できることを示した (Fig. 10d)²²⁾。このように、 π - π スタッキング組織を活用して、金属錯体間の距離や空間配置を精密にコントロールすることができれば、多様性に富むス

ピン材料が設計に基づいて創出できると考えられる。

Fig. 10 (a) A single chain magnet based on Mn^{3+} -tpfc complex. (Reprinted with permission from *Chem. Eur. J.*, **18**, 915 (2012). Copyright ©2012 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim) (b) Dithiolate complex displaying paramagnetic-diamagnetic phase transition. (Reprinted with permission from *Inorg. Chem.*, **50**, 6405 (2011). Copyright ©2013 American Chemical Society). (c) Dimer formation of a Cu^{2+} -porphyrina via quasi-rotaxane formation. (Reprinted with permission from *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8119 (1997). Copyright ©1997 American Chemical Society) (d) Discrete spin arrays in the artificial metallo-DNA.

■ 5. 金属錯体— π システム複合系を利用した導電性材料

π 平面性配位子のつくるスタッキング型積層構造では、軌道間の重なりが大きいいため、HOMO-LUMO のギャップが十分に小さければ高い導電性を示すことが期待できる。近年、金属に匹敵する導電性を示す分子性材料が数多く報告された。小林らによって合成された単一分子性金属は、拡張 TTF 配位子 2 分子が金属イオンで架橋された構造をもつ²³⁾。

広い π 平面をもつフタロシアニン錯体からなる一次元カラム状組織は、ホールまたは電子ドーピングにより高い導電性を示すことが知られている。特にカリウムを用いた電子ドーピングにおいては、フタロシアニン中心の金属イオンによって、カラム状組織の導電性が有意に変化することから、 π 電子を介したスタッキング会合体の導電性に、中心金属の軌道の寄与が認められた²⁴⁾。また、江らの報告したチャンネル構造をもつフタロシアニン積層型 2 次元高分子は、光電導性を示すが、その電導度はフタロシアニン錯体を形成する金属イオンの違いによりコントロールできる (Fig. 11a)²⁵⁾。

Fig. 11 (a) Metallo-phthalocyanine 2D covalent organic frameworks. (b) Metal ion-induced conduction switching of the artificial metallo-DNA. (Reprinted with permission from *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 8886 (2011). Copyright ©2011 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

高い導電性の実現という観点だけからみれば、金属の d 軌道は、 π - π スタッキング組織において必ずしも効果的には働いていないように見える。しかし、金属錯体の特性を利用した導電性やスピン特性のスイッチングなど多重機能性材料という観点でみれば、 π システムと金属錯体の融合は非常に興味深い分子組織となり得る。

一方、近年のナノ電極作成技術や STM の発展にともなって、単一分子の電気伝導度を評価する研究が活発に行われるようになってきた。例えば、塩谷・Guo らは、金属錯体型人工核酸塩基対を導入した DNA 二重鎖の単一分子導電性を測定し、その電気伝導度が金属イオンの有無によりスイッチング可能であることを明らかにしている (Fig. 11b)²⁶⁾。金属錯体型塩基対が形成されて π スタッキングアレイが形成されているとき、金属錯体型塩基対が形成されずに π スタッキン

グアレイが途切れているときの間で、明確に電導度の差が現れた。

単一分子の導電性は、1 つの分子を用いて電子回路を構築する「単一分子デバイス」の開発という観点からも興味深い。中でも金属錯体の性質と π スタッキング分子の性質を併せもつ金属錯体- π スタッキング複合組織は、今後さらに研究の進展が期待される研究対象であると言える。

■ 6. 金属錯体- π システム複合系を利用した超分子触媒

π - π スタッキング構造により構築できる化学空間は、分子の化学変換のための反応場として利用することができることから、触媒化学の観点からも魅力的である。例えば、Feringa らは、DNA 二重鎖のスタッキング構造に平面性の金属錯体触媒をインターカレートさせた分子組織を用い、DNA 二重鎖内のキラルな空間を有効に利用して、高効率・高選択的なキラル触媒反応を行った (Fig. 12a)²⁷⁾。

Mirkin らは、触媒として機能する平面性金属錯体 2 分子を Rh 錯体 2 分子で連結した超分子を構築し、ON/OFF 可能な超分子触媒システムを構築した (Fig. 12b)²⁸⁾。Rh 錯体中心の一酸化炭素との錯形成による構造変化を利用して、平面性金属触媒間距離をスイッチングすることで、反応制御を行った。

今後、スタッキングシステムからなる化学空間内に、いくつかの金属錯体をプログラム通りに組織化することができれば、分子認識—化学変換が可能な人工酵素やタ

Fig. 12 (a) An enantioselective metallo-catalyst formed in a DNA duplex. (Reprinted with permission from *Nature Chem.*, **2**, 991 (2010). Copyright ©2010 Macmillan Publishers Limited.) (b) A supramolecular catalytic signal amplifier. (Reprinted with permission from *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 10149 (2007). Copyright ©2007 American Chemical Society) (c) Adaptable recognition of guest molecules in a [3]rotaxane receptor. (Reprinted with permission from *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 5609 (2009). Copyright ©2009 American Chemical Society) (Reprinted with permission from *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 4592 (2008). Copyright ©2008 American Chemical Society)

ンデム型分子変換システムなど、多機能な超分子触媒が創製できるかもしれない。特に、酵素様の触媒反応系を構築するためには、アロステリックな分子認識システムも重要であり、Sauvageにより報告された、金属フタロシアニンの配位結合性と2重ロタキサンの柔軟性を組み合わせた分子認識場は有用なアイデアである (Fig. 12c)²⁹⁾。

このように、スタッキングシステムと金属錯体の複合化により、多種多様な機能性分子をデザインして構築できるようになってきており、 π - π スタッキングシステムが錯体化学者にとっても魅力的な「場」であることがわかる。さらに、 π システム内の金属錯体の空間配置を精密かつ自在にコントロールできるようになれば、金属錯体- π システムのシナジー効果を最大限に利用した機能創発が可能になるのではないだろうか。

7. ポルフィリン-フタロシアニンスタッキング分子のプログラム構築

以上で示してきたとおり、新しい機能の創出につながる分子間コミュニケーションの形成には、精密な空間配置を制御しながら多種・多数の分子を思い通りに組織化することが必要である。このような分子間相互作用により生み出される新機能を目指し、我々が現在取り組んでいる、ポルフィリンやフタロシアニンを含む機能性分子組織構築について述べる。

先述の通り、ポルフィリンやフタロシアニンは広い π 平面を持ち、自発的にスタッキングして、一次元のポリマー状組織を形成し、導電性や液晶性など、分子単独では見られない特異な物性を発現する。また、様々な金属イオンと錯体を形成し、触媒能や光増感能など多様な反応性、物性を示すため、多くの研究の対象となってきた。我々は、多数の物性の異なる金属ポルフィリンや金属フタロシアニンを、数や空間配置を精密にコントロールしながらスタッキングさせてプログラム組織化できれば、金属錯体と π システムの融合により、導電性・磁性・多重触媒能などの様々な化学機能をもつ分子集合体をデザインして構築できるのではないかと考え、ポルフィリン-フタロシアニン一次元スタッキングアレイの構築を行っている

Fig. 13 A programmable stacked assembly of metallo-porphyrins and metallo-phthalocyanines.

(Fig. 13)。その手段として、(1) ペプチドの逐次合成反応を利用した共有結合的ポルフィリン型スタッキングアレイ構築、(2) 柔軟なロタキサン結合を利用した超分子的スタッキングアレイ構築を行ってきた。以下、(1)、(2)について順に説明する。

ペプチドの逐次合成法は、DNA の化学合成法同様、ビルディングブロックとなるアミノ酸を逐次的に縮合していくため、ディスクリートな一次元分子鎖内に望み通りの機能性ユニットを効率よくプログラム配列する合成法として有用である。我々は、Fig. 14 に示すように、1 分子内に2つの人工アミノ酸ユニットをもつポルフィリンを、一度に2つのアミド結合を形成させながら逐次的に連結していくことで、ポルフィリンのスタッキングアレイを合成した³⁰⁾。2つの人工ペプチド鎖をポルフィリンのスタッキングアレイが架橋した構造をもつラダー型

Fig. 14 Repetitive stepwise formation of a multinuclear porphyrin array in a peptide duplex.

の構造をもつため、ペプチド2重鎖の中央にポルフィリン環が整列し、ポルフィリン同士の相対的空間配置が明確である。事実、NMR測定や吸収スペクトル測定から、H会合型のスタッキングアレイが構築されたことが明らかとなった。また、ポルフィリン環同士は互いに強く電子的にカップリングしていることが、電気化学測定により明らかになった。この合成法は、様々な金属ポルフィリンを配列化することに用いることができ、実際に Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Zn^{2+} といった金属イオンがプログラム通りに配列化可能であることを示した。このように、ペプチドの逐次合成反応を利用することで、異種の金属ポルフィリンをデザインした配列で精密な空間配置にアレイすることができるため、様々な金属ポルフィリン間相互作用を利用した機能構築の創製に着手している。

次にロタキサンを用いた超分子スタッキングアレイについて述べる。環状分子を軸状分子が貫通したメカニカルな結合構造をもつロタキサンは、共有結合により構築される構造体に比べて分子の自由度が高いため、新しい素子への応用が期待される分子群である。我々は、ロタキサン形成反応を利用して、ポルフィリンやフタロシアニンを一次元にスタッキングさせながらプログラム通りに配列化できれば、熱、pH、酸化還元などの外部刺激に応答して可逆的に分子機能のスイッチングが可能なスタッキング型分子ワイヤーを精密に構築できると考えた。

ジアルキルアンモニウムとクラウンエーテルとの間のロタキサン形成反応を利用して、4本のジアルキルアンモニウム側鎖をもつポルフィリン上に4つのクラウンエーテルユニットをもつフタロシアニンを集積化させることで、4重ロタキサン型ポルフィリン-フタロシアニンヘテロ二量体が収率よく合成できることを見出した (Fig 15)³¹⁾。この4重ロタキサン型スタッキングアレイ内には、異なる2種類の金属イオンの組織化も可能である³²⁾。

Fig 15 A dinuclear Cu^{2+} complex of the porphyrin/phthalocyanine four-fold rotaxane.

このようにして構築できる4重ロタキサン型ポルフィリン-フタロシアニンスタッキング分子は、側鎖に4つのアンモニウムカチオンをもつため、4つのスルホンアニオンをもつポルフィリンと、スタッキング相互作用と静電的相互作用を介して、1:1会合体を形成することがわかった。単結晶構造解析からも、3種類の異なる大きな π システムが積層している構造が明らかとなった (Fig. 16)³³⁾。

Fig. 16 A triply-stacked array of Cu^{2+} -porphyrins and a Cu^{2+} -phthalocyanine formed via stepwise formation of a four-fold rotaxane and an ionic complex.

ロタキサン型スタッキングアレイの柔軟な構造に基づく物性チューニングについての一例を紹介する。4重ロタキサン構造は、2級アンモニウム塩とクラウンエーテル環酸素原子の非共有電子対との相互作用で安定化しているため、アンモニウム塩を中和することにより、ポルフィリンとフタロシアニンの相互作用を変換することができる (Fig. 17)。 Cu^{II} 二核錯体における Cu^{II} 錯体間のスピンスピン相互作用は、塩基の添加で大きく変化した。プロトン化したロタキサンでは、 Cu^{II} 錯体間にはスピンスピン相互作用が見られず、それぞれ独立した $S = 1/2$ のスピ特性を示した。これに対し、酸性プロトンの中和により、 Cu^{II} 錯体間の磁的相互作用に大きな変化が見られ、 $S = 0$ の基底状態となる反強磁性的な相互作用を示した。これらのスピ間相互作用は酸塩基の添加に伴い可逆的に応答し、ロタキサン構造の柔軟性を反映した、プロトンによるポルフィリン-フタロシアニン間の電子的コミュニケーション制御を行うことができ

Fig. 17 Switchable spin-spin interaction in the dinuclear Cu^{2+} complex of the four-fold rotaxane.

たとえることができる³¹⁾。

このように我々は、ペプチド形成反応、およびロタキサン形成反応を利用して、金属ポルフィリンおよび金属フタロシアニンの空間配置を精密にコントロールして一次元にプログラム配列化する合成法を開発してきた。今後、これらの分子を利用して、単一分子デバイスとして働く分子ワイヤーや超分子触媒など、様々な分子組織の機能プログラミングに挑戦していきたい。

■ ■ おわりに

本稿では、金属錯体- π スタッキングシステムの最近の研究動向および、当研究室で行っているポルフィリン-フタロシアニンスタッキングシステムの開発についてご紹介した。 π - π スタッキング相互作用は、フレキシブルかつ様々なチューニングが可能であるというソフトな性格を持ち、巧妙なコントロールにより、金属錯体の空間配置を精密に制御するための手段ともなり得る。新規なアイデアが、金属錯体と π システムとの融合の化学にさらなる刺激をもたらし、この分野が発展することを期待したい。

■ ■ 文献

- 1) N. C. Seeman, *Annu. Rev. Biochem.*, **79**, 65 (2010).
- 2) a) J. K. Barton, E. D. Olmon, P. A. Sontz, *Coord. Chem. Rev.*, **255**, 619 (2011). b) B. Giese, *Acc. Chem. Res.*, **33**, 631 (2000).
- 3) a) M.-H. Qui, G.-F. Liu, *J. Mater. Chem.*, **13**, 2479 (2003). b) N. Kobayashi, R. Higashi, K. Ishii, K. Hatusaka, K. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 1263 (1999).
- 4) N. Hoshino, *Coord. Chem. Rev.*, **174**, 77 (1998).
- 5) T. Sakurai, K. Shi, H. Sato, K. Tashiro, A. Osuka, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, S. Sasaki, H. Matsunaga, K. Osaka, M. Takata, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 13812 (2008).
- 6) a) H.-C. Chang, K. Komasa, K. Kishida, T. Shiozaki, T. Ohmori, T. Matsumoto, A. Kobayashi, M. Kato, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.*, **50**, 4279 (2011). b) H.-C. Chang, T. Shiozaki, A. Kamata, K. Kishida, T. Ohmori, D. Kiriya, T. Yamauchi, H. Furukawa, S. Kitagawa, *J. Mater. Chem.*, **17**, 4136 (2007).
- 7) a) Y. Yamamoto, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **13**, 033001 (2012). b) T. Sugimoto, T. Suzuki, S. Shinkai, K. Sada, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 270 (2007). c) M. J. M. Muñoz, G. Fernández, *Chem. Sci.*, **3**, 1395 (2012). d) W. Zhang, W. Jin, T. Fukushima, N. Ishii, T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 4747 (2009). e) C. A. Strassert, C.-H. Chien, M. D. G. Lopez, D. Kourkoulos, D. Hertel, K. Meerholz, L. De Cola, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 946 (2011). f) S. Kawano, S. Tamaru, N. Fujita, S. Shinkai, *Chem. Eur. J.*, **10**, 343 (2004). g) F. Camerel, R. Ziessel, B. Donnio, C. Bourgogne, D. Guillon, M. Schmutz, C. Iacovita, J.-P. Bucher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 2659 (2007).
- 8) G. Golubkov, H. Weissman, E. Shirman, S. G. Wolf, I. Pinkas, B. Rybtchinski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 926 (2009).
- 9) a) Y.-L. Gai, F.-L. Jiang, L. Chen, Y. Bu, K.-Z. Su, S. A. Al-Thabaiti, M.-C. Hong, *Inorg. Chem.*, **52**, 7658 (2013). b) K. C. Stylianou, J. Rabone, S. Y. Chong, R. Heck, J. Armstrong, P. V. Wiper, K. E. Jelf, S. Zlatogorsky, J. Basca, A. G. Mchennan, C. P. Ireland, Y. Z. Khimyak, K. M. Thomas, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 20466 (2012). c) M. Wriedt, A. A. Yakovenko, G. J. Halder, A. V. Prosvirin, K. R. Dunbar, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 4040 (2013).
- 10) T. Uemura, N. Uchida, A. Asano, A. Saeki, S. Seki, M. Tsujimoto, S. Isoda, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 8360 (2012).
- 11) a) M. Yoshizawa, K. Ono, K. Kumazawa, T. Kato, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10800 (2005). b) K. Ono, M. Yoshizawa, T. Kato, K. Watanabe, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 1803 (2007). c) K. Ono, M. Yoshizawa, T. Kato, M. Fujita, *Chem. Commun.*, 2328 (2008). d) T. Osuga, T. Murase, K. Ono, Y. Yamauchi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15553 (2010). e) T. Osuga, T. Murase, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 12199 (2012).
- 12) a) T. Fukuda, T. Biyajima, N. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6278 (2010). b) T. Fukuda, K. Hata, N. Ishikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14698 (2012). c) X. Yang, R. A. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7686 (2005). d) H. Wang, W. Cao, T. Liu, C. Duan, J. Jiang, *Chem. Eur. J.*, **19**, 2266 (2013).
- 13) a) M. Kato, A. Omura, A. Toshikawa, S. Kishi, Y. Sugimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 3183 (2002). b) V. W.-W. Yam, K. M.-C. Wong, N. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6506 (2002). c) V. N. Kozhevnikov, B. Donnio, D. W. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 6286 (2008). d) W. Liu, M. C. W. Chan, N. Zhu, C.-M. Che, C. Li, Z. Hui, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7639 (2004). e) A. J. Goshe, I. M. Steele, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 444 (2003).
- 14) S. Y.-L. Leung, V. W.-W. Yam, *Chem. Sci.*, DOI: 10.1039/c3sc51534f.
- 15) S. Hecht, I. Hac, *Foldamers*, Wiley-VCH, Weinheim (2007).
- 16) Y. Kuramochi, A. S. D. Sandanayaka, A. Satake, Y. Araki, K. Ogawa, O. Ito, Y. Kobuke, *Chem. Eur. J.*, **15**, 2317 (2009).
- 17) a) M. R. Wasjielewski, *Acc. Chem. Res.*, **42**, 1920 (2009). b) X. Li, E. Sinks, B. Rybtchinski, M. R. Wasjielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 10810 (2004).
- 18) a) S. Fukuzumi, T. Honda, K. Ohkubo, T. Kojima, *Dalton Trans.*, 3880 (2009). b) S. Fukuzumi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 2283 (2008).
- 19) a) M. Ding, B. Wang, Z. Wang, J. Zhang, O. Fuhr, D. Fenske, S. Gao, *Chem. Eur. J.*, **18**, 915 (2012). b) V. Tangoulis, M. Lalia-Kantouri, M. Gdaniec, C. Papadopoulos, V. Miletic, A. Czapiak, *Inorg. Chem.*, **52**, 6559 (2013).
- 20) S. Takaishi, N. Ishihara, K. Kudo, K. Katoh, B. K. Breedlove, H. Miyasaka, M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, **50**, 6405 (2011).
- 21) M. C. Feiters, M. C. T. Fyfe, M.-V. Martínez-Díaz, S. Menzer, R. J. M. Nolte, J. F. Stoddart, P. J. M. van Kan, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8119 (1997).
- 22) a) K. Tanaka, M. Shionoya, *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 2732 (2007). b) K. Tanaka, A. Tengeiji, T. Kato, N. Toyama, M. Shionoya, *Science*, **299**, 1212 (2003).
- 23) H. Tanaka, Y. Okano, H. Kobayashi, W. Suzuki, A. Kobayashi, *Science*, **291**, 285 (2001).
- 24) M. F. Craciun, S. Rogge, A. F. Morpurgo, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12210 (2005).
- 25) X. Ding, X. Feng, A. Saeki, S. Seki, A. Nagai, D. Jiang, *Chem. Commun.*, 48, 8952 (2012).
- 26) S. Liu, G. H. Clever, Y. Takezawa, M. Kaneko, K. Tanaka, X. Guo, M. Shionoya, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 8886 (2011).
- 27) A. J. Boersma, D. Coquière, D. Geerdink, F. Rosati, B. L. Feringa,

- G. Roelfes, *Nature Chem.*, **2**, 991 (2010).
- 28) a) M. J. Wiester, P. A. Ulmann, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 114 (2011). b) N. C. Gianneschi, P. A. Bertin, S. T. Nguyen, C. A. Mirkin, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10508 (2003). c) H. J. Yoon, J. Heo, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 14182 (2007).
- 29) a) J.-P. Collin, J. Frey, V. Heitz, J.-P. Sauvage, C. Tock, L. Allouche, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 5609 (2009). b) J. Frey, C. Tock, J.-P. Collin, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 4592 (2008).
- 30) "Sequential and spatial organization of metal complexes into a peptide duplex", Y. Yamada, T. Kubota, K. Tanaka, 「投稿中」.
- 31) Y. Yamada, M. Okamoto, K. Furukawa, T. Kato, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 709 (2012).
- 32) Y. Yamada, N. Mihara, K. Tanaka, *Dalton Trans.*, **42**, 15873 (2013).
- 33) Y. Yamada, N. Mihara, S. Shibano, K. Sugimoto, K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 11505 (2013).

Profile

山田 泰之

名古屋大学物質科学国際研究センター助教 博士（理学）

[経歴] 1998年東京大学理学部化学科卒業、2003年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了、同年パデュー大学化学科博士研究員、2004年東京理科大学薬学部助手、2007年名古屋大学理学研究科助教、2008年より現職。

[専門] 錯体化学、超分子化学、分子組織化学。

Profile

田中 健太郎

名古屋大学大学院理学研究科教授 博士（工学）

[経歴] 1990年東京工業大学工学部卒業、1995年東京工業大学大学院生命理工学研究科博士課程修了、同年カリフォルニア大学アーバイン校博士研究員、分子科学研究所助手、1999年東京大学大学院理学系研究科助手、2002年同助教授、2002年～2006年科学技術振興機構さきがけプログラム研究員兼任、2007年より現職。

[専門] 錯体化学、超分子化学、分子組織化学。