

## 2022年度 若手・女性研究者奨励金 レポート

研究課題	<b>塩基対形成・開裂を利用した金属錯体の異方集積化と機能開拓</b>
キーワード	① 金属錯体、② 核酸塩基、③ 分子間相互作用

### 研究者の所属・氏名等

フリガナ 氏名	ナカヤ マナブ 仲谷 学
配付時の所属先・職位等 (令和4年4月1日現在)	城西大学 理学部 助教
現在の所属先・職位等 (令和5年7月1日現在)	城西大学 理学部 助教
プロフィール	2013年3月に熊本大学理学部理学科化学コース卒業(指導教員:速水真也 教授)。2018年3月に同大学院自然科学研究科化学専攻を修了。博士(理学)を取得。その間、日本学術振興会特別研究員DC1を併任(2015年4月-2018年3月)。2018年4月より東京大学大学院理学研究科化学専攻にて博士研究員を務める(塩谷光彦 研究室)。その間、日本学術振興会特別研究員PDを併任(2018年4月-2020年3月)。2020年4月より現職の城西大学理学部化学科助教として着任し、研究室を主宰。専門分野は錯体化学、超分子化学、生物無機化学など。

### 1. 研究の概要

本課題では、外部刺激による塩基対形成・開裂現象を利用した配位高分子の磁気特性の制御を行う。軸位に任意の核酸塩基(アデニン(A)、チミン(T))を導入した銅(II)錯体を主骨格とした配位高分子(錯体 1-X; X = A, T)を合成する。核酸塩基は対となる塩基と塩基対を形成するため、二種類の対となる核酸塩基を導入した錯体 1-X を混ぜ合わせ、塩基対形成を利用した集積化および外部刺激(熱や pH 変化、有機溶媒添加など)による塩基対開裂現象を利用し、集積状態に依存したスピン状態変換を試みる。

### 2. 研究の動機、目的

近年、ナノ領域の化学は急速に発展し、機能性ナノ材料の開発を目指した分子や原子スケールでの構造制御や機能発現などの研究が盛んに行われている。中でも金属錯体は、有機配位子と金属種の組み合わせにより電子やスピンの基づく多彩な機能性を有すことから、分子1つを素子と見なす分子素子の開発や、分子群の協動的な働きが示す双安定性を利用したスイッチング材料の開発などの観点からもナノ材料への応用が注目されている。一方で、金属錯体などの分子性化合物はその優れた設計性にもかかわらず、分子間相互作用の制御が難しいために精密に配列制御されたナノスケール化の報告例は少ない。孤立系金属錯体では、逆ミセル法や金属ナノ粒子上への担持などによるナノ粒子作成は報告されているが、長距離秩序を持って分子を配列することは難しい。架橋配位子を用いた配位高分子では、溶液界面での錯形成により直接ナノシートを得るボトムアップ手法での金属錯体ナノシートの報告もあるが、得られる化合物の種類や機能性に限りあるのが現状である(H. Nishihara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2017.)。金属錯体の物性・機能の研究は着実に発展しているが、分子デバイスへ展開するには錯体分子集積化における分子間相互作用の効果的な制御手法の確立が必須であり、新たな研究展開が待望されている。

一方、機能性材料の開発において、複数の材料を組み合わせる複合化は、各々の特性の協同的な作用により単一材料では成し得ない機能を創成できる。そのような材料の例として、脂質、DNA、ペプチドなどの生体機能性材料がある。特に DNA 材料は、アデニン(A)、グアニン(G)、シトシン(C)、チミン(T)の四種の核酸塩基配列をプログラムすることで自己組織化を制御可能であることから、DNA *origami* を始め多彩な構造体が合成されてきた (E. Stulz, *Chem. Eur. J.*, 2012.)。さらに、DNA の分子認識による自己集積を利用した金属イオン配列制御とそれに伴う物性制御の報告もされてきた。従来の天然 DNA に加え、有機配位子を導入した人工 DNA の報告により利用可能な金属種も増えてきている (M. Shionoya *et al.*, *Science*, 2003.)。しかし、人工 DNA 二重鎖による金属イオン配列や低分子吸着では、異方的かつ長距離秩序をもった金属および分子配列は難しいのが現状である。

申請者は、これまで金属錯体の集積構造制御と機能創出について系統的な研究を行っており、核酸塩基対形成が錯体分子の集積、結晶化に有用であることをすでに報告している (M. Nakaya *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2017.)。その知見を活かし、**核酸塩基を導入した機能性配位高分子を合成し、過熱や pH 変化などの外部刺激による核酸塩基対の形成・開裂を利用し、新規集積化法への応用、機能開拓を試みた (図 1)**。ここでは、金属 (硝酸銅:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) と核酸塩基を導入した配位子 (X-COOH; X = A, T)、および架橋ビピリジン配位子 (bpy) を用いた配位高分子の合成とその機能開拓を目指した (図 2)。

### 3. 研究の結果

まずは、目的の銅(II)錯体型配位高分子の結晶化および単結晶 X 線構造回折による議論を行なった。結晶は  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  と X-COOH (X = A, T)、および bpy を用いた直管法で作成し、管中心部に微結晶を得た (図 3 a)。**1-A は bpy 架橋配位子で Cu イオンが一次元に配列、Cu-bpy 軸に垂直に A-COOH 配位子が配位していた。チミンを有する配位子 (T-COOH) を用いた同様の結晶化法で、結晶 1-T も得た。**面白いことに、全てのコンポーネントを同時に水に溶かし

析出した粉末を再度水に溶かして濃縮する再結晶法では、異なる結晶構造を有する結晶が得られた。それぞれ 1-A' および 1-T' として構造解析を行なった。その結果、**1-A' および 1-T' では、2つのビピリジン架橋配位子により相互嵌合した構造 (CID 型構造) を示し、一次元鎖が互いに核酸塩基対形成による水素結合で集積していることも分かった (図 3 b)**。本化合物群は、水熱合成や嫌気下条件などを必要とせず水中で簡便に合成でき、また条件次第で結晶多形を与えることを明らかにした。アデニンおよびチミンの違いだけでなく、同一核酸塩基を含む 1-A および 1-A' または 1-T および 1-T' について、紫外可視吸収スペクトルが異なることも明らかにしている。今後は、これら化合物の磁気特性について測定を行う予定である。また、1-A と 1-T といった対となる塩基を持つ化合物同士の複合化も行う。今後は複合化 (塩基対形成) および開裂を、外部刺激 (熱や pH 変化など) を利用して可逆的に制御できるかを検討していく。また、それに応じた磁気特性の変化も議論し、**外部刺激による核酸塩基対形成・開裂の動的変化を利用した外場応答性配位高分子材料の開発へと研究を展開していく**予定である。

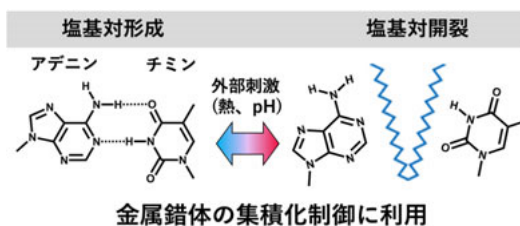


図 1 外部刺激による可逆的な核酸塩基対形成・開裂を利用した金属錯体の集積化制御

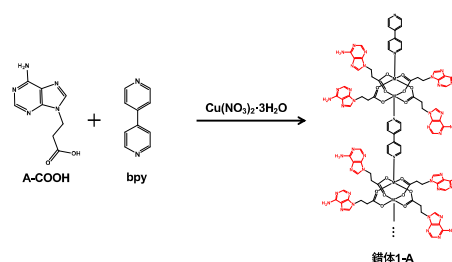


図 2 錯体 1-A の合成経路

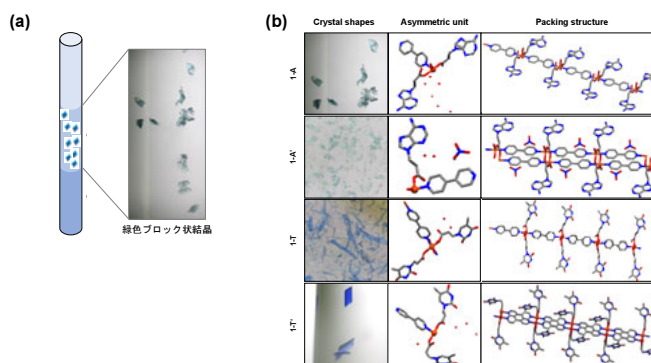


図 3 (a) 錯体 1-A の結晶作成。(b) 各種錯体の結晶写真、単一ユニットおよび分子集積状態

#### **4. 研究者としてのこれからの展望**

研究者にとって、一つの事象を熱心に継続的に研究していくことは言うまでもなく大切なことですが、「他分野にも関心を寄せ、広い視野で科学を理解しようとする」ことは、自身の研究を多角的に捉えて深掘りすることにつながると考えています。新しい現象や分野への興味を持ち続け、他研究者との積極的なコミュニケーションも取りつつ、自身を成長させていきたいと考えています。現在行っている基礎研究が更なる発展を遂げ、今後の錯体化学や材料科学の応用発展に繋がるよう、日々、研究を進めていきます。

#### **5. 支援者（寄付企業等や社会一般）等へのメッセージ**

この度は本研究課題に対して若手研究者奨励金を授与していただき、大変感謝しております。

本研究のような基礎研究は、すぐに応用などに結びつくものではなく、地道な継続が将来の社会的意義につながると考えております。研究成果が日常で役に立つ技術へと応用されることは一番の社会貢献であり、研究者が目指すところではありますが、化学者として基礎の大切さも忘れずに、「基礎研究のすごさ・大切さ」も企業の方や一般の方々に、学会発表や大学広報を通じてアピールしていきたいと思っています。自身の成果を正しくかつ魅力的に発信することで、「科学の面白さ」を伝えていくことも研究者の役目だと思っています。

今後も研究に精進し、様々な形で社会貢献をしていくとともに、大学教員という立場から教育を通じて後の世代に化学の楽しさを伝えていきたいと思っています。