

配位空間をテンプレートとした分子捕捉技術の開発

(東工大 化生研) ○吉沢道人

Development of Coordination Nanospaces for Molecular Recognition Tools

(Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech) ○Michito Yoshizawa

Abstract: The coordination bond is a useful chemical tool for the facile preparation of three-dimensional nanostructures. There have been numerous reports on coordination-driven capsules and cages with organic ligands consisting of small aromatic rings (e.g., benzene and naphthalene) and/or wire-like spacers (e.g., acetylene and amide). However, coordination nanostructures bearing ligands with large polyaromatic panels remained uncommon until around 2010. Thus, we envisioned that the successful development of coordination-based capsules and cages comprising polyaromatic frameworks would engender unique host abilities, toward not only synthetic molecules but also biomolecules, in a new class of the coordination nanospaces. Here we report on our recent investigation into the syntheses and host functions (e.g., molecular recognition ability) of coordination nanostructures with well-defined cavities surrounded by multiple polyaromatic panels.

Keywords: Coordination bond; Nanospace; Molecular recognition; Template

配位結合は、金属イオンと有機配位子から様々な形や大きさの三次元構造体を簡便に作製できる便利なツールである。とりわけ、数ナノメートルサイズのカプセル型やケージ型構造体の合成では、空間の周囲で複数の分子パーツを多点で連結する必要があるため、不可逆な共有結合や溶媒効果を受け易い水素結合や π - π 相互作用などと比較して、配位結合はより有効に機能する。

私達の研究グループでは、シンプルな M_2L_4 や M_2L_2 組成 (M: 金属イオン, L: 有機配位子) の三次元構造体に着目して、それらの骨格に比較的大きな「芳香環パネル」を組み込むことで、新しいタイプの配位空間となる『芳香環空間』を作製してきた^[1,2]。実際に、アントラセンパネルを組み込んだ M_2L_4 組成の芳香環カプセルやケージ、2つのカプセルを連結した芳香環ダブルカプセルなどの構築を達成した (図1)。同様の M_2L_4 組成で、他の芳香環パネル (アクリジニウムやジヒドロフェナジン、ナフタレンなど) を活用した芳香環カプセルも作製できる。さらに、適度な剛直性と柔軟性を併せ持つ、これらの芳香環空間をテンプレート (= 鋳型) として利用することで、大小様々な合成分子や生体分子を効率的にかつ選択的に捕捉できることを見出した。その鍵は、疎水効果や CH- π / π - π 相互作用、水素結合などが空間内で多点に働くことに起因する。これらの特異な分子捕捉能は、芳香環パネルを含まない既報の配位空間や配位結合以外からなる合成空間では達成できていない。本発表では、「配位空間」と「芳香環パネル」のハイブリッドに着目した私達の研究戦略と展開を紹介する^[3-11]。

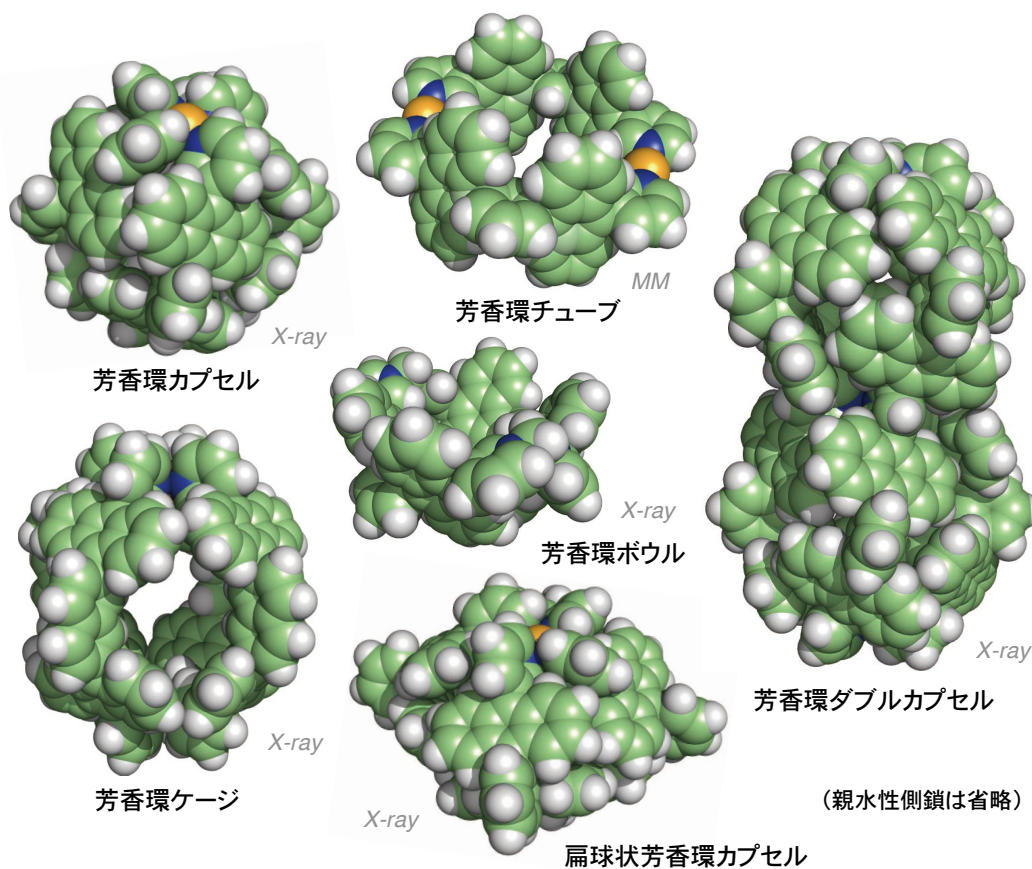


図1 芳香環空間を有する様々な三次元構造体

References: [1] N. Kishi, Z. Li, K. Yoza, M. Akita, M. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11438–11441. [2] M. Yoshizawa, L. Catti, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2392–2404. [3] M. Yamashina, T. Tsutsui, Y. Sei, M. Akita, M. Yoshizawa, *Sci. Adv.* **2019**, *5*, eaav3179. [4] K. Matsumoto, S. Kusaba, Y. Tanaka, Y. Sei, M. Akita, K. Aritani, M. Haga, M. Yoshizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8463–8467. [5] K. Niki, T. Tsutsui, M. Yamashina, M. Akita, M. Yoshizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10489–10492. [6] H. Dobashi, L. Catti, Y. Tanaka, M. Akita, M. Yoshizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 11881–11885. [7] N. Kishida, K. Matsumoto, Y. Tanaka, M. Akita, H. Sakurai, M. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9599–9603. [8] T. Tsutsui, L. Catti, K. Yoza, M. Yoshizawa, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 8145–8150. [9] R. Sumida, Y. Tanaka, K. Niki, Y. Sei, S. Toyota, M. Yoshizawa, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 9946–9951. [10] Y. Katagiri, Y. Tsuchida, Y. Matsuo, M. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 21492–21496. [11] M. Yuasa, R. Sumida, Y. Tanaka, M. Yoshizawa, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, in press.