



超分子金属錯体の精密設計に基づく配列・空間・動的機能の創出

Creative Science for Array, Space, and Motion based on the Precise Design of Supramolecular Metal Complexes

塩谷光彦氏は、配列情報に基づく分子や金属イオンの自己集合現象、自己集合体が形成するナノ空間や動的機能に着目し、様々なタイプの超分子金属錯体の合成と機能化を実現し、超分子化学、錯体化学、生物無機化学の分野を国際的に先導する顕著な業績を挙げた。以下に同氏の主な業績を紹介する。

1. 一原子から生体高分子までを鋳型とする金属配列法

化学種の自在配列法の確立は、機能性分子・材料を創成するための基本的な課題である。塩谷氏は、金属イオンの自在配列には、金属イオンの種類、数、配列様式を決定する鋳型配位子が必要であると考え、一原子、合成分子、生体高分子を鋳型とする金属配列法を開発してきた。例えば、塩谷氏が世界に先駆けて開発した金属錯体型人工DNAによる金属配列法は、配位子型核酸塩基の新設計により、第一・第二遷移金属イオンから第三遷移金属のランタノイドイオンにまで拡張され、配列できる金属イオンの組合せは飛躍的に増えた。また、金属錯体型人工DNAの導電性測定や、金属イオンが誘起するDNA鎖交換反応に展開された。さらに、天然酵素により人工塩基対を含むより長い人工DNAの合成が可能になったため、金属錯体型塩基対を利用した触媒活性を有するDNA触媒(DNAzyme)やLogic Gateシステムの開発にも成功し、本研究領域を世界的に先導している。

また塩谷氏は、ディスク型多座配位子、かご型超分子、マルチポルフィリン錯体などの合成分子を鋳型とする金属配列や、炭素中心の金クラスターの合成を報告し、金属配列のための新しい手法を国際的に広く発信した。これらの金属配列モチーフの構築原理は、金属イオンの種類、数、配列様式、配位子特性、および化学環境に特異な電子構造や反応性を生み出す可能性を秘めており、大きな意義がある。

2. ナノスケールの空間構築と空間特異的な分子挙動の解明

生体分子システムでは、特定の分子が孤立空間に包接され、その配置や配向が高度に制御されることにより、究極の分子機能が発現される。塩谷氏は、生体系の超分子空間制御の原理を範として、高効率かつ高選択的な分子認識や空間特異的な反応、および新しい物性や機能を発現する超分子空間を自在設計し精密制御することを目的として研究を進めてきた。具体的には、超分子空間の概念を広げ、種々のサイズ、形、対称性を有する超分子空間の設計と合成、内孔や細孔表面の分子配列制御、分子配列過程のその場観察法の開発、超分子空間に特異な反応の開発、キララな超分子空間の構築などに広く展開した。

塩谷氏は、分子認識能と反応場を兼ね備えた多孔性超分子結晶(Metal-Macrocycle Framework)を構築し、超分子空間の分子配列と動的化学を発展させた。環状Pd三核錯体の4種の構造・立体異性体から成るMMFは、単位構造あたり10種類(5種類の鏡像体対)の異

なる分子認識部位が配列されたナノチャンネルを有する。チャンネル内には、種々の有機分子、金属錯体、触媒、生体分子が取り込まれ、芳香族間相互作用や水素結合などにより内部表面の特定位置に結合する。これらの包接体の多くは単結晶X線構造解析が可能のため、複数の異なる分子の配列構造決定や、分子吸着過程のその場観察に世界に先駆けて成功した。この観察法は、反応過程のその場観察や反応生成物の同定にも極めて有用である。また、このナノチャンネル空間は、基質サイズ特異的な酸触媒反応、光触媒オレフィン移動反応、金ナノ粒子合成にも用いることができる。このように、MMFは分子配列の精密設計やその場観察を可能とし、空間特異的な反応場を与える超分子空間を有している。これらの業績は、ナノ空間の化学に新機軸を打ち出すものである。

塩谷氏はさらに、分子包接や構造・物性変換が可能なナノサイズの金属錯体型分子コンテナの設計・合成や機能開発に多大な貢献をもたらした。代表例として、3つの単座配位子を有するディスク配位子と金属イオンの自己集合によるカプセル型錯体の合成とかご型構造との可逆的構造変換、金属- π 相互作用に基づく環状ホスト錯体の分子包接、亜鉛ポルフィリン型配位子と金属イオンから成る低対称性のかご型錯体の分子包接と構造変換などが挙げられる。

3. 動的機能を有する超分子金属錯体

金属錯体を構築する配位結合の特性(配位構造の多様性、配位子交換、金属中心の反応性など)は、有機分子とは全く異なった分子の動的挙動を可能にする。塩谷氏は、分子機械の回転子として広く使用されている歯車状分子のトリプチセンをギアの基本骨格として、2個、4個、6個のギアが連結したマルチギア分子を設計し、それらの合成とギア部分の連動運動の解析に成功した。例えば、トリプチセンの橋頭位にリン原子を導入した2個の回転子が配位した白金錯体において、光と熱による白金イオン上の幾何異性化により、2個の回転子が噛み合った構造と噛み合っていない構造が可逆的に切り替わることを発見した。この結果は、金属錯体固有の性質を利用した分子運動の新しい構造モチーフと動作原理を提供し、分子機械の発展に寄与するものとして国内外に高く評価されている。

以上のように、塩谷氏の独創的な着想に基づく超分子金属錯体に関する顕著な業績は、化学の基礎を成す配列・空間・動的機能を指向する物質創成研究に新しい視座を与え、関連する研究分野の大きな発展を促すものである。よって、同氏の業績は日本化学会賞に値するものと認められた。