

3-8 錯体化学実験施設

錯体化学実験施設は1984年に専任教授と流動部門(錯体合成)より始まり、次第に拡大してきた。現在の研究活動としては、専任部門の錯体触媒研究部門では、生物に見られる高次の構造・機能を発想の原点として、あらゆる元素の特性を活かした新しい機能性分子(触媒、医薬品、多段階反応)の構築を目指した研究を行っている。錯体物性研究部門では、金属錯体による二酸化炭素の活性化とプロトン濃度勾配を駆動力とするエネルギー変換反応の開発を調べているほか、生体構造の形成にも見られる自己組織化のしくみを参考にして、複数個の金属イオンと架橋配位子を配位結合により一義的に集合させて(自己集合性分子システム)環状、連結環状、かご状等の高次の構造や機能を持った精密分子構造体を作ることの研究している。

流動部門の錯体合成研究部門では、異相界面における金属錯体膜の形成と配向の制御、ならびに亜硝酸還元酵素における銅イオンの機能解明が行われている。客員部門として配位結合研究部門があり、希土類元素化学と金属クラスターの化学を研究している。

これらの現在の研究体制に将来新たに専任部門などを加えてさらに完成した錯体研究の世界的拠点となるべく計画を進めている。

錯体合成研究部門

芳 賀 正 明 (教授)

A-1) 専門領域:錯体化学

A-2) 研究課題:

- プロトンにより誘起されるスイッチング機能を有する金属多核錯体の合成
- プロトン共役電子移動系を形成する表面錯体の化学
- 異相界面への金属錯体の配向、配列制御
- 異相界面における金属錯体膜の状態分析および評価法の開発
- 錯体の電気化学的挙動の解明とその酸化還元触媒への応用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- (2-ベンズイミダゾリル)ピリジンとビス(2-ピリジル)ピラジンを有する非対称架橋配位子をもつルテニウム二核錯体の酸化電位は、溶液のpH増加とともにベンズイミダゾリル基をもつRuサイトは負電位側にシフトし、ピラジン基をもつRuサイトの電位は変化しない。このことから、この二核錯体は分子内に参照電位を持つpHプローブとして働くことがわかる。
- ビス(2-ベンズイミダゾリル)ピリジンをもつRu錯体を金電極上に自己組織化(SAM)膜として固定化した。このSAM膜では、ベンズイミダゾリル基のプロトン化および脱プロトン化によりボルタモグラムの形が大きく変化する。酸化電位のpH依存性からプロトン共役電子移動系であることが明らかになった。SAM膜上に蛍光プローブとして脂溶性のフロオレセインを固定し、電位変化をさせたとこら蛍光のスイッチングが見られたことから、電位変化によるプロトン移動の視覚化が可能となった。
- 金属錯体の異相界面への配向制御は、錯体の物性をコントロールするときの基本的な課題である。そこで、一連の長鎖アルキル基をもつ四座配位子ビス(ベンズイミダゾリル)ジピリジルおよび三座配位子ビス(ベンズイミダゾリル)ピリジンを有す

るルテニウム錯体を新たに合成した。これらはいずれも水面上でラングミュアプロジェクト単分子膜として安定であり、種々の固体基板上に固定化することができる。特に、金属イオンに配位可能な第二配位子を有する両親媒性錯体では水面上で錯形成することが明らかになった。

- d) 水面上に展開した両親媒性ルテニウム錯体から放出される光電子しきいエネルギーが表面圧-面積曲線とはほぼ同じシグモイド型の変化を示し、液体膜から凝縮膜への遷移を紫外光電子分光法からも明らかにできることがわかった。このことは水面での凝集状態や電子状態をその場観察できることを示している。さらに、長鎖アルキル基をもつ三座配位子ビス(ベンズイミダゾリル)ジピリジンが配位したルテニウム錯体のLB膜ではドメイン形成をしていることを原子間力顕微鏡から明らかにした。さらに、高感度反射FTIRから固体上に写し取ったLB膜のアルキル基の配向についても考察した。
- e) 四座配位子ビス(ベンズイミダゾリル)ジピリジンをもつトランス型ルテニウム錯体はスチレンのスチレンオキシドへの酸化を触媒することがわかった。そこで、この錯体の電気化学測定を行い、Ru(IV)の酸化状態の存在を明らかにすることができた。また、新規ルテニウム二核および三核有機金属錯体の酸化還元挙動では酸化に伴う構造変化があることがわかった。

B-1) 学術論文

K. TANAKA, A. ICHIMURA, I. KINOSHITA, M. HAGA, W. MORI, M. KATO and S. YANO, "Comparison with Several Oxidation States of Ruthenium Binuclear Complexes; Ruthenium Analogue for Iron-Protein Active Site Model" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **286**, 127-132 (1996).

T. TANASE, Y. YAMADA, K. TANAKA, T. MIYAZU, M. KATO, K. LEE, Y. SUGIHARA, W. MORI, A. ICHIMURA, I. KINOSHITA, Y. YAMAMOTO, M. HAGA, Y. SASAKI and S. YANO, "Synthesis, Structures, and Spectroscopic, Magnetic, and Electrochemical Properties of (μ -Alkoxo)bis(μ -carboxylato)-diruthenium Complexes, $M[Ru_2(dhpta)(\mu-O_2CR)_2]$ ($M = Na$ and K , $dhptaH_2 = 1,3$ -Diamino-2-hydroxypropanetetraacetic Acid)," *Inorg. Chem.* **35**, 6230-6239 (1996).

A. HIRAI, H. MONJUSHIRO and H. WATARAI, "Laser-Photophoresis of a Single Droplet in o/w Emulsions," *Langmuir* **12**, 5570 (1996).

K. MASHIMA, N. KOMURA, T. YAMAGATA, K. TANI and M. HAGA, "Synthesis and Crystal Structure of A Cationic Trinuclear Ruthenium(II) Complex $[Ru_3(\mu^2-Cl)_3(\mu^3-Cl)_2\{1,2$ -bis(diphenylphosphino)benzene $\}_3]PF_6$," *Inorg. Chem.* **36**, 2908 (1997).

K. MIZUSIMA, M. NAKAURA, S-B. PARK, H. NISHIYAMA, H. MONJUSHIRO, K. HARADA and M. HAGA, "Ruthenium(II) Complexes with Tetradentate 6,6'-Bis(oxazolonyl or benzimidazolonyl)-2,2'-bipyridine Ligand: Synthesis, Electrochemical Properties, and Catalytic Reactivities," *Inorg. Chim. Acta* **261**, 175 (1997).

H. MONJUSHIRO, K. HARADA, M. NAKAURA, N. KATO, M. HAGA, M. RYAN and A. B. P. LEVER, "Preparation of Surfactant Ruthenium Complexes Containing (Benzimidazolonyl)pyridine Derivatives with Long Alkyl Chains," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **294**, 15-18 (1997).

A. INAGAKI, Y. TAKAYA, T. TAKAMORI, H. SUZUKI, M. TANAKA and M. HAGA, "Trinuclear Ruthenium Complex with a Face-Capping Benzene Ligand. Hapticity Change Induced by Two-Electron Redox Reaction," *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 625-626 (1997).

M. D. HOSSAIN, M. HAGA, H. MONJUSHIRO, B. GHOLAMKHAHASS, K. NOZAKI and T. OHNO, "Synthesis and Photoinduced Electron Transfer Processes in $Ru(II)(bpy)_2/Os(III)(bpy)_2$ -Based Triad Complexes Containing Functionalized Diimide Ligands," *Chem. Lett.* 573 (1997).

M. HIRATA, H. MONJUSHIRO, R. SAEKI, J. ONOE, H. NAKAMATSU, T. MUKOYAMA, H. ADACHI and K. TAKEUCHI, "Valence Electronic Structure of Uranyl Nitrate $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$," *J. Electron Spectrosc.* **83**, 59 (1997).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. NAKAURA, N. KATO, H. MONJUSHIRO, M. RYAN, A. B. P. LEVER and M. HAGA, "Preparation of Surfactant Ruthenium Complexes Containing (Benzimidazolyl)pyridine Derivatives with Long Alkyl Chains," *Proceeding of 1st Asian Symposium on Organized Molecular Films for Electronics and Photonics* 99 (1996).

M. HAGA, H. MONJUSHIRO, Y. KAWATA and N. KATO, "Molecular Assembly of Ru Complexes Towards Molecular Protonic Devices," *Proceeding of The 16th International Conference on Catalysis(Taniguchi Conference)* 65 (1997).

B-3) 総説、著書

文珠四郎秀昭,「大気下での光電子分析法」, *ぶんせき* 207 (1997).

B-4) 招待講演

芳賀正明,「スイッチング機能を有する金属錯体」, 有機エレクトロニクス材料研究会, 東京, 1997年1月.

芳賀正明,「分子配列および配向を制御したルテニウム多核錯体の分子構築とその電気化学」, 第47回錯体化学討論会, 盛岡, 1997年9月.

MASA-AKI HAGA, "Molecular Assembly of Ru Complexes Towards Molecular Protonic Devices," The 16th International Conference on Catalysis(Taniguchi Conference), Sanda, Hyogo, November 1997.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

錯体化学研究会運営委員 (1995.11-1997.10).

基礎錯体工学会運営委員 (1994.10-).

日本ポーラログラフ学会評議員 (1997.10-).

学術雑誌編集委員

日本化学会トピックス編集委員 (1990.4-1992.3).

学会の組織委員

第59回岡崎コンファレンス「Molecular Architecture and Function of Inorganic Self-Assembled Multilayers」組織委員

分子研研究会「ナノメートルスケールの錯体の構造と機能」組織委員

B-7) 他大学での講義

岐阜大学工学部,「無機化学特論」, 1996年10月 - 1997年3月.

C) 研究活動の課題と展望

表面錯体化学の確立のために基礎的な界面における錯形成に力を入れて研究を進めてきた。本年の研究から基板と錯体あるいは配位子との相互作用の強さおよび配向が次の層の構築には重要であることが明らかになってきた。ここまでは、単

分子層レベルの分子配列および構築をおこなってきたので、今後は多層膜構築が次の課題である。また、界面での酸化に伴うプロトン移動を用いたプロトンポンプの構築に対する基礎的知見もそろってきた。次にはこれらを組織化してシステムとして組み上げ、さらに機能性発現を目指したいと考えている。いずれも多層構造の分子構築がキーとなる。

櫻井 武 (助教授)*)

A-1) 専門領域: 生物無機化学、生化学、錯体化学

A-2) 研究課題:

- a) 脱窒に関わる金属酵素の構造・活性相関と分子進化
- b) マルチ銅オキシダーゼの三核銅クラスターの磁氣的性質と酸素の4電子還元
- c) ブルー銅タンパク質、チトクロムの電子移動反応と分子認識
- d) プロモペルオキシダーゼのキャラクタリゼーションと酵素活性スイッチとしてのパナジウム

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 脱窒の過程においてブラックボックスであったNOをN₂Oへと変換する過程を触媒するNOリダクターゼを単離して、吸収、MCD、ESRスペクトルによってこの膜タンパク質を分光学的にキャラクタリゼした。NOリダクターゼが二つのサブユニットから成るコンプレックスであり、三種のヘムと非ヘム鉄を活性中心として有していることを明らかにした。次いで、ゲノミックローニングを行い、一次配列を決定し、三次元モデルを構築した。さらに、チトクロムオキシダーゼの先祖酵素という観点から、分子進化論的検討を加えた。
- b) アスコルビン酸オキシダーゼ及びラッカーゼの三核銅クラスターにおけるタイプ2銅の異常な磁氣的性質の詳細を明らかにするために、極低温から室温に至る広範な温度領域でESRおよびSQUID測定を行った。タイプ2銅の近傍に位置するタイプ3銅の反強磁性相互作用によってタイプ2銅の異常性を説明した。また、三核銅クラスターにおける酸素の還元中間体を検出し、そのキャラクタリゼーションを行いつつある。
- c) 疎水性相互作用や静電的相互作用する部位を備えた新規なRu錯体を合成し、アズリンとの電子移動反応をストップフローによって追跡した。アズリンの北側の疎水性の高い領域と錯体の局部との相互作用によってお互いの認識が行われ、電子移動が実現されることがわかった。
- d) ツルアラメのプロモペルオキシダーゼを単離し、パナジウム酵素であることを明らかにした。アポ酵素は全く異なる酵素活性であるフォスファターゼ活性を示すことから、生体系における金属イオンの新規な役割として、スイッチ機能があることがわかった。

B-1) 学術論文

T. SAKURAI, F. NOSE, T. FUJIKI and S. SUZUKI, "Reduction and Oxidation of Blue Copper Proteins, Azurin, Pseudoazurin, Ume cyanin, Stellacyanin, Plantacyanin, and Plastocyanin Approached by Cyclic and Potential Step Voltammetries," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **69**, 2855-2862 (1996).

K. TSUKAHARA, C. KIMURA and T. SAKURAI, "Intracomplex Quenching by Copper(II) Ion of Excited Singlet and Triplet States of Zinc Myoglobin Modified with Diethylenetriaminepentaacetic Acid," *Chem. Lett.* 601-602 (1997).

N. SAKURAI and T. SAKURAI, "Isolation and Characterization of Nitric Oxide from *Paracoccus halodenitrificans*," *Biochemistry* **36**, 13809-13815 (1997).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

A. SHIMIZU, T. SAKURAI, S. YAMAGUCHI and T. SAMEJIMA, "Mutation of Bilirubin Oxidase by Protein Engineering for Elucidating Electron Transfer Pathway," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 56 (1997).

T. SAKURAI, H. HUANG, H. MONJUSHIRO and S. TAKEDA, "SQUID and EPR of the Trinuclear Center in Laccase and Ascorbate Oxidase," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 57 (1997).

N. SAKURAI and T. SAKURAI, "Isolation and Characterization of Nitric Oxide(NO) Reductase from a Denitrifying Bacterium, *Paracoccus halodenitrificans*," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 105 (1997).

K. TSUKAHARA, M. MATSUI and T. SAKURAI, "Preparation and Characterization of Myoglobin Modified with Diethylenetriaminepentaacetatocobaltate(III)," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 409 (1997).

N. SAKURAI and T. SAKURAI, "Magnetic Property of Nitric Oxide Reductase from *Paracoccus halodenitrificans*," 2nd International Conference on Bioradicals and 5th International Workshop on ESR(EPR) Imaging and in vivo ESR Spectroscopy 18 (1997).

T. SAKURAI, H. HUANG, H. MONJUSHIRO and S. TAKEDA, "Magnetic Property of the Trinuclear Center in Multicopper Oxidases, Laccase and Ascorbate Oxidase," *Seventh Asian Chem. Cong.* 52 (1997).

B-3) 総説、著書

T. SAKURAI and S. SUZUKI, "Spectroscopy of Cucumber Ascorbate Oxidase and Fungal Laccase," in *MultiCopper Oxidases*, A. Messerschmidt, Ed., World Sci., 1997, pp. 225-250.

B-7) 他大学での講義

金沢大学薬学部, 「錯体化学」, 1997年8月5日 - 8日.

C) 研究活動の課題と展望

酸素呼吸より古い呼吸方法である脱窒に関わる酵素群は、それらのメカニズムを解明することの意義があるばかりではなく、酸素呼吸系へと分子進化を遂げるプロトタイプとなったという点や地球上において窒素酸化物が生成される主要なプロセスであるという点において、基礎から環境問題にまで至る広範な問題を内包している。したがって、基礎研究ばかりでなく、応用的な視点も望まれるであろう。生物による酸素の4電子還元は三核銅クラスターとヘム銅中心によって行われているが、後者の研究者層は極めて厚いにも関わらず、酸素化反応中心としての機能も有している銅クラスターの研究は著しく手薄であり、反応機構に関するブレークスルーを行うことが望まれる段階にある。ブルー銅タンパク質やチトクロムのような比較的分子量の小さいタンパク質の関わる電子移動反応およびその関連研究は、新規参入が相次ぎ、走はや、例を増やしているだけという状況にある。出来ることをテーマとするのではなく、生体高分子の特徴である高選択性のような機能と関連した展開を行うなど、出来ることを開拓する必要がある。

* 1996年4月1日着任

錯体触媒研究部門

塩谷光彦(教授)

A-1) 専門領域:生体分子科学

A-2) 研究課題:

- a) 特定のDNA塩基配列を標的とする人工金属錯体の分子設計
- b) DNAのde novo設計:金属整列能や不斉触媒能をもつ人工DNAのデザインと合成
- c) DNAを鋳型とする金属イオン誘起型分子集合体の構築
- d) DNA結合能およびスイッチング機能をもつペプチド金属錯体の合成
- e) DNAポリメラーゼ様リガーゼ機能をもつ二核金属錯体の合成
- f) 金属医薬品の合成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) DNAのチミン塩基に選択的に結合する亜鉛錯体が、RNAポリメラーゼII転写系のプロモーター領域にあるATクラスター部位の二本鎖構造を不安定化することを、融解実験やNMRの実験により明らかにした。また、アミドペンダントをもつ大環状テルビウム錯体がグアニンを多く含むDNAに結合して、グアニン塩基からテルビウムへのエネルギー移動に基づく蛍光を発することを見出した。本錯体は、四重鎖構造をもつテロメアDNAとも有効な相互作用を示したので、現在、制ガン剤の開発と関連してテロメラーゼ活性について検討中である。
- b) 金属整列能や不斉触媒能をもつ人工DNAのデザインと合成:核酸塩基の代わりに金属配位子を有し、金属錯生成により二本鎖構造或いはその他の高次構造を形成する人工DNAを合成している。最近、金属配位能をもつフェニレンジアミンを核酸塩基として導入することに成功した。これをDNA自動合成機に導入してオリゴマーを合成し、分子電線、不斉触媒、金属イオンを活性点とするDNA構造スイッチング、転写調節などに展開する予定である。
- c) 生体内の遺伝情報を司るDNAは、お互いに相補的な塩基配列を持つ二本の直鎖状高分子が水素結合、 π -スタッキング、疎水性相互作用により二重らせん構造を形成している。本研究では、DNAの主鎖を形成するリン酸ジエステル結合の代わりに金属錯形成あるいは芳香環同士のスタッキングによりモノマー核酸がテンプレートDNA上に自発的に集合し、二本鎖構造を形成する人工核酸の創製を目指している。これまでに核酸モノマーの合成が終了しており、現在、一本鎖鋳型DNAに対して核酸モノマーが相補的に配列するかどうかについて、種々の分光学的手法により検討している。
- d) 金属配位能をもつアミノ酸をペプチドの適当な位置に導入することにより、機能性金属錯体を担持した直線型および環状型ペプチドオリゴマーを合成し、その構造をNMRや質量分析などにより同定した。現在、金属イオンやゲスト分子によるスイッチング機能を調べている。
- e) DNAポリメラーゼの二核金属活性中心のモデルとして、新しい二核金属錯体のデザインと合成を行っている。これまで、二核金属錯体を用いた加水分解モデルは多く報告されているが、DNAリン酸ジエステル結合を形成させるリガーゼ機能をもつ二核金属錯体は全く報告されていない。加水分解酵素とポリメラーゼの構造および反応機構の類似性から人工系でも具現化が可能と考える。
- f) システインとターピリジンを配位子とする白金錯体の誘導体が強力な抗テロメラーゼ活性を有することを見出した。テロメラーゼは染色体末端のテロメアDNAの複製や維持(老化現象)と密接な関係があるため、テロメアDNA結合剤や抗テロメラー

ゼ化合物は理想的な制ガン剤となると期待されている。現在、白金錯体とテロメアDNAモデルとの相互作用およびその機構について検討している。

B-1) 学術論文

X. H. BU, D. L. AN, Y. T. CHEN, M. SHIONOYA and E. KIMURA, "Synthesis, Crystal Structure and Properties of the Copper(II) Complex of New Dioxocyclam Appended with Two 8-Methylquinoline as Additional Donor Pendants," *Inorg. Chim. Acta* **249**, 125-130 (1996).

X. H. BU, D. L. AN, Z. A. ZHU, Y. T. CHEN, M. SHIONOYA and E. KIMURA, "Crystal Structure and Properties of the Nickel(II) Complex of a New Dioxo[13]aneN₄ bearing Quinoline Pendants. Striking Differences with Its Copper Analogue," *Polyhedron* **16**, 179-185 (1997).

X. H. BU, D. L. AN, Y. T. CHEN, M. SHIONOYA and E. KIMURA, "Crystal Structure and Properties of the Copper(II) Complex of a New Dioxocyclam Appended with 8-Methylquinoline as Donor Pendant (Dioxocyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane-2,4-dione)," *J. Inclusion Phenom.* **27**, 245-258 (1997).

E. KIMURA, M. SASADA, M. SHIONOYA, T. KOIKE, H. KUROSAKI and M. SHIRO, "Structure and O₂-Uptake Properties of a Novel Nickel(II) Complex of Pyridyl-Pendant Dioxocyclam (1-(2-Pyridyl)methyl-5,7-Dioxo-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane)," *J. Bioinorg. Chem.* **2**, 74-82 (1997).

E. KIMURA, T. IKEDA and M. SHIONOYA, "Macrocyclic Metal Complexes for Selective Recognition of Nucleic Acid Bases and Manipulation of Gene Expression," *Pure & Appl. Chem.* **69**, 2187-2195 (1997).

E. KIMURA, T. IKEDA, S. AOKI and M. SHIONOYA, "Macrocyclic Zinc(II) Complexes for Selective Recognition of Nucleobases in Single- and Double-Stranded Polynucleotides," *J. Bioinorg. Chem.* in press.

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. SHIONOYA, A. OJIDA, M. SHIOTSUKA, M. TASAKA and K. TANAKA, "Metal Complexes Targeting AT-Cluster Domains of Double-Stranded DNA," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 346 (1997).

M. SHIONOYA, "Supramolecular Control of DNA by Metal Complexes," *Proceedings of the 8th CBM International Symposium* **8**, 15-18 (1997).

B-3) 総説、著書

E. KIMURA, T. KOIKE and M. SHIONOYA, "Advances in Zinc Enzyme Models by Small, Mononuclear Zinc(II) Complexes" in *Structure and Bonding: Metal Sites in Proteins and Models, Phosphatase, Lewis Acid and Vanadium*, P. J. Sadler, Ed., Springer; Berlin, **89**, 1-28 (1997).

B-4) 招待講演

塩谷光彦, 「大環状ポリアミン亜鉛(II)錯体の抗HIV活性」, 金属の関与する生体関連反応シンポジウム, 広島, 1996年5月.

塩谷光彦, 「金属錯体による核酸の認識および変換」, 機能性ホスト・ゲスト化学研究会第2回サマーセミナー, 筑波, 1996年7月.

M. SHIONOYA, "Zinc Complexes as Targeting Agents for Nucleic Acids," Nankai University Colloquium, Tianjin (China), September 1996.

塩谷光彦, 「核酸分子構造を認識・変換する機能性金属錯体」, 日本化学会第71秋季年会, 福岡, 1996年10月.

M. SHIONOYA, "Structural and Functional Control of DNA by Metal Complexes," Seventh Asian Chemical Congress, Hiroshima, May 1997.

塩谷光彦, 「DNAと金属錯体が関与する超分子形成と機能」, 日本薬学会北海道支部講演会, 札幌, 1997年6月.

塩谷光彦, 「金属錯体が誘起するDNAの構造変換と機能発現」, 第12回生体成分の分析化学シンポジウム, 広島, 1997年8月.

M. SHIONOYA, "Supramolecular Control of DNA by Metal Complexes," The 8th CBM International Symposium on Biofunctional Molecules, Pohang (Korea), November 1997.

塩谷光彦, 「超生物的分子デザイン」, 科学技術交流財団定例会, 岡崎, 1997年11月.

M. SHIONOYA, "Structural and Functional Control of DNA by Metal Complexes," Asian Academy Seminar — Supramolecular Organization in Chemistry, Material Science, and Biology, Bangalore (India), December 1997.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会生体機能関連化学部会若手の会中国四国支部幹事 (1993-1995).

日本化学会生体機能関連化学部会幹事 (1995-).

錯体化学研究会運営委員 (1997-).

日本化学会生命化学研究会理事 (1998-).

学術雑誌編集委員

日本薬学会ファルマシアトピックス専門委員 (1993-95).

学会の組織委員

日本化学会生体機能関連化学講習会実行委員長 (1996).

The 8th Pre-ICBIC Okazaki Symposium 組織委員 (1997).

Asian Academy Seminar 組織委員会事務局 (1997).

第1回日本化学会生命化学研究会シンポジウム実行委員長 (1998).

B-7) 他大学での講義

東京大学薬学部, 「創薬科学II」, 1997年5月9日.

北海道大学薬学部, 「核酸と金属錯体の相互作用」, 1997年6月2日.

C) 研究活動の課題と展望

近年 機能性分子設計の基盤は、原子や原子間結合から、分子や分子間相互作用に移行しつつある。これは、原子・分子・分子集合体からマクロな材料に至る構造の階層性が、機能の階層性と密接に対応していることが広く認識されるようになった結果である。新しい機能性分子を設計する場合、分子機能発現の場となる骨格構造を、単独分子或いは分子集合体としていかに設計するかということが重要となる。DNAやタンパク質は、高度に制御された折り畳み構造により高い機能を発現

している。これらの一次構造 立体構造 分子機能を結ぶ法則性をベースとして、分子レベルで生体分子を再構築する（ディノーボ（de novo）設計）ことにより、既存の生体分子機能を超えた、あるいは全く新しい機能を示す分子や分子集合体を創製できることが期待される。原子・分子間を結びつけたり電子やエネルギーを受け渡す機能をもつ金属イオンを組み合わせることによって、自由度の大きい生体分子のディノーボ設計を行い、新しい分子構築の世界を切り拓きたいと考えている。

錯体物性研究部門

田 中 晃 二 (教授)

A-1) 専門領域: 錯体化学

A-2) 研究課題:

- a) 二酸化炭素由来の金属 - CO結合開裂抑制によるCO₂の多電子還元反応
- b) 配位子の酸化還元反応を利用した金属サイトの反応性制御
- c) プロトン濃度勾配を駆動力とする酸化還元反応

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 金属アシル錯体を經由する二酸化炭素の多電子還元反応の開発
- b) 電解質としての4級アルキルアンモニウム塩をアルキル化剤とする1段階の二酸化炭素還元反応での選択的ケトン合成法の確立
- c) CO, CO₂, CO₃²⁻間の可逆的交換反応の確立による非プロトン性溶媒中での炭素 - 炭素結合生成を伴う二酸化炭素還元反応への展開
- c) アコ金属錯体のプロトン解離平衡と共役した金属錯体の酸化還元反応による新規反応活性種の創成

B-1) 学術論文

T. DANIEL, H. NAGAO, H. NAKAJIMA, K. TANAKA and A. NAKAMURA, "Seven-Coordinated 2,2':6'2"-Terpyridine-molybdenum(ii) Complexes: Synthesis, Structure and Reactivity of [Mo(CO)(C₇H₈)(4-,4',4"-R3terpy)X]X' (R= H or tBu)," *J. Organometallic Chem.* **509**, 225 (1996).

K. TOYOHARA, H. NAGAO, T. ADACHI, T. YOSHIDA and K. TANAKA, "Crystal Structure of [Ru(bpy)₂(CO)(η¹-C(O)OH)]⁺ (bpy =2,2'-bipyridine) as a Key Intermediate in CO₂/CO Conversion," *Chem. Lett.* **27** (1996).

H. NAKAJIMA, H. NAGAO and K. TANAKA, "Control of the Co-ordination Mode of 1,5-Naphthylidene Ligated to Ruthenium(II) Bipyridine Complexes," *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1405 (1996).

T. OOKUBO, H. SUGIMOTO, T. NAGAYAMA, H. MASUDA, T. SATO, K. TANAKA, Y. MAEDA, H. OKAWA, Y. HAYASHI, A. UEHARA and M. SUZUKI, "cis-μ-1,2-Peroxo Diiron Complex: Structure and Reversible Oxygenation," *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 701 (1996).

K. TANAKA, Y. KUSHI, K. TSUGE, Kiyotuna, K. TOYOHARA, T. NISHIOKA and K. ISOBE, "Catalytic Generation of Oxalate through Activation of Two CO₂ Molecules on [(IrCp*)₂(Ir-η⁴-Cp*CH₂CN)(μ³-S)₂]," *Inorg. Chem.* **37**, 120 (1998).

H. NAKAJIMA, T. TSUGE and K. TANAKA, "Oxide Transfer Reaction from Carbonate to Metal-CO Complex, Affording Metal-η¹-CO₂ Complex and Carbon Dioxide," *Chem. Lett.* 485 (1997).

M. ALI, H. SATO, T. MIZUKAWA, K. TSUGE, M. HAGA and K. TANAKA, "Selective formation of HCOO⁻ and C₂O₄²⁻ in Electrochemical Reduction of CO₂ Catalyzed by Mono- and Dinuclear Ruthenium Complexes," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* in press.

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. TANAKA, "Activation of CO₂ Directed toward Highly Reduced Products and C2 Compounds," *Proceedings of EUCCR-V* 5, 38-39 (1997).

H. HAYASHI, S. FUJINAMI, M. SUZUKI, K. TANAKA and A. UEHARA, "Dioxygen-Reactivity of a Copper(I) Complex with Tris(6-methyl-2-pyridylmethyl)amin," *J. Inorg. Biochem.* 67, 66 (1997).

K. TSUGE, M. KURIHARA, S. DANIELE and K. TANAKA, "Electronic Structure of Ruthenium-Dioxolene-Terpyridine Complexes," *Inorg. Biochem.* 67, 440 (1997).

B-3) 総説、著書

K. TANAKA and K. TSUGE, "Activation of CO₂ on Metal Complexes Directed Toward Multi-electron Reduction and Carbon-Carbon Bond Formation," *Trends in Chem.* 4, 145 (1996).

K. TANAKA and K. Tsuge, "Catalysts of Reduction of CO₂" in *Photochemical Energy Conversion*, M. Kaneko, Ed., IPC, 1997, p. 225.

K. TANAKA, "Reduction of CO₂ Directed toward Carbon-Carbon Bond Formation," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* in press.

B-4) 招待講演

K. TANAKA, "Activation of CO₂ Directed toward Highly Reduced Products and C2 Compounds," 5th China-Japan Bilateral Symposium on Effective Utilization of Carbon Resources (EUCCR-V), Chengdu (China), September 1997.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

地球環境関連研究動向の調査化学委員会委員 (1990-1993).

錯体化学研究会事務局長 (1990-).

学会の組織委員

第30回錯体化学国際会議事務局長 (1990-1994).

第8回生物無機化学国際会議組織委員 (1995-1997).

文部省、学術振興会等の役員等

学術審議会専門委員(科学研究費分科会)(1992-1994).

文部省重点領域研究「生物無機化学」班長 (1992-1994).

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (1996-).

次世代研究探索研究会・物質科学系委員会委員 (1997-).

B-7) 他大学での講義

北陸先端大学,「二酸化炭素の化学」, 1997年6月.

C) 研究活動の課題と展望

二酸化炭素は配位的不飽和な低原子価金属錯体と速やかに反応して付加体を形成する。特に、金属 - $^{-1}$ - CO₂錯体では C - O結合の一つは酸素へのプロトン付加あるいはCO₂へのO²⁻移動反応(還元的不均化反応)により容易に切断されて金属 - CO錯体に変換される。したがって、金属錯体によるCO₂の多電子還元反応では、CO発生を伴わずに金属 - CO結合の還元的活性化を行い、カルボニル炭素の反応性を高めることが必要である。このような反応系では金属 - CO錯体の熱反応とは異なり、核試薬がカルボニル炭素と反応することからCO₂を原料とする新たな反応系の開発が期待される。また、アコ金属錯体からのプロトン解離平衡と配位子の酸化還元反応を共役させると溶液のプロトン濃度により金属錯体の電子状態の制御が可能となり、プロトン濃度勾配を利用した金属錯体の活性化ならびにエネルギー変換素子の開発を行う。

藤 田 誠 (助教授)

A-1) 専門領域: 錯体化学、有機化学

A-2) 研究課題

- a) 遷移金属を活用した自己集合性分子システムの設計と創製
- b) 配位結合性高分子の構築と機能発現

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) Pd(II)核を四隅に配置した自己集合性正方形錯体(Molecular Square)の構造をX線結晶構造解析で決定するとともに、配位子の構造によっては、正方形錯体が大環状三核錯体と平衡にあることを明らかにした。また、Pd(II)核を含む自己集合性カテナン錯体について、単環構造からカテナンへの構造変化は、トランスメタル化をくり返す機構で進行することを明らかにした。さらにカテナン生成の駆動力を明らかにし、環状錯体が約3.5 の内部空孔を持てば、自発的かつ定量的にカテナンが生成することを明らかにした。一方、三座配位子の配位部位をPd(II)核上で90度の角度で分子集合させると、 M_6L_4 の組成で三次元的に閉じたナノ構造体が自己集合することを見い出した。その際、配位子の構造により、球状に近いアダマンタン型構造をとるもの、配位子がPd(II)二核を非等価に架橋した大環状構造をとるものが見い出された。さらには、三次元かご型錯体は、その空孔内で極めて特異的なゲスト認識をすることが明らかとなった。
- b) Cd(II)イオンを柔軟な構造の配位子で架橋すると二次元網目構造の無限骨格が生成し、網目内に種々のゲストを取り込むことを見い出した。網目の大きさはゲストサイズに応じて自在に広がるため、オーダーメイドな包接錯体の合成ができる。ゲストの種類によっては三次元的なダイヤモンド構造のホスト骨格が得られた。

B-4) 招待講演

藤田誠、「自己集合性分子システム」、第13回機能性ホスト・ゲスト化学研究会、慶應義塾大学理工学部矢上キャンパス、1997年3月。

藤田誠、「自己組織化による超分子構造の構築」、第46回高分子学会 年次大会、東京工業大学大岡山キャンパス、1997年5月。

藤田誠、「配位結合性高分子」、高分子エレクトロニクス研究会「分子集合系ホトニクスエレクトロニクス機能の最近の話題」、上智大学、1997年6月。

藤田誠、「自己集積するポリマー」、高分子可能性講座、東京理科大学、1997年6月。

藤田誠、「自己組織性精密分子システム」、第45回高分子夏季大学、裏磐梯猫魔ホテル、1997年7月。

藤田誠、「超分子自己集合 - ナノ構造をつくる・ナノ空間をつくる」、第19回有機化学コロキウム、蔵王ハイツ、1997年7月。

藤田誠、「超分子自己集合 - ナノ構造をつくる・ナノ空間をつくる」、生体機能関連化学若手の会サマースクールプログラム、分子科学研究所、1997年7月。

藤田誠、「自己集合性ナノ超分子錯体の創製と機能発現」、文部省科学研究費補助金重点領域研究「新高分子ナノ組織体」第三回公開シンポジウム、千里ライフサイエンスセンター、1997年8月。

藤田誠、「自己集合による三次元ナノ超分子錯体の構築」、分子研研究会「ナノメートルスケールの錯体の構造と機能」、分子科学研究所岡崎コンファレンスセンター、1997年8月。

藤田誠,「分子の環をつなぐ - インターロック・ゲーム」,「錯体化学若手の会夏の学校」,「生物無機化学研究会夏期セミナー」, 奥浜名湖 浜名湖レークサイドプラザ, 1997年8月.

藤田誠,「配位結合性有機ゼオライト」,第28回中部化学関係学会支部連合秋季大会,静岡大学,1997年10月.

藤田誠,「配位結合性有機ゼオライトの構築」,平成9年度科学研究費基盤研究(C)全体会議「活性金属の化学マニピュレーション」,北海道大学百年記念会館,1997年10月.

藤田誠,「超分子自己集合」,1997年度徳島地区化学講演会,徳島大学,1997年10月.

藤田誠,「超分子自己集合 - ナノ構造をつくる・ナノ空間をつくる」,第9回名古屋コンファレンス「自己組織化の化学 - 物質から生命まで - 」,愛知厚生年金会館,1997年11月.

藤田誠,「分子の環をつなぐ」,有機化学研究会(白鷺セミナー)第9回講演会,大阪府立大学学術交流会館多目的ホール,1997年12月.

藤田誠,「遷移金属を活用した分子集合系の構築」,第2回公開シンポジウム:文部省科学研究費・基盤研究(B)金属錯体液晶の合成とその機能性」,岡崎コンファレンスセンター,1997年12月.

M. FUJITA, “Creation of Chemically Localized Environments through Molecular Self-Assembly,” The Nagoya COE Conference on Molecular Design of Reaction Centers, Nagoya, January 1997.

M. FUJITA, “Self-Assembled Macrocycles, Catenanes, and Cages Containing Transition Metals in Their Backbones,” 80th Canadian Society for Chemistry Conference and Exhibition, Windsor (Canada), June 1997.

M. FUJITA, “Supramolecular Self-Assembly of Catenanes and Cages through Coordination,” International Symposium on “Recent Progress in Coordination Chemistry” (Pre-Symposium of the XXII International Symposium on Macrocyclic Chemistry, Seoul), August 1997.

M. FUJITA, “Coordination Networks Directed Toward Organic Zeolites,” The 59th Okazaki Conference, Okazaki, August 1997.

M. FUJITA, “Self-Assembling Molecular Systems through Coordination,” 7th International Symposium of Fine Chemistry and Functional Polymers, Baoding (China), August 1997.

M. FUJITA, “Supramolecular Self-assembly through Coordination,” International Yokohama Conference on Organic Synthesis (12th Nozaki Conference), Yokohama, November 1997.

M. FUJITA, “Self-Assembled Coordination Materials With Specific Network Topologies: Molecular Grids, Nets, Ladders, and Bricks,” Crystal Engineering at the 5th Chemical Congress of North America, Cancun (Mexico), November 1997.

M. FUJITA, “Metal-Mediated Self-Assembly of Three-Dimensional Synthetic Receptors,” Asian Academy Seminar on Supramolecular Organization in Chemistry, Material Science, and Biology, Bangalore (India), December 1997.

B-6) 学会および社会的活動

学会誌編集委員

Crystal Engineering (Elsevier)編集委員.

C) 研究活動の課題と展望

ナノスケール($1-10^2$ nm)やメソスケール(10^2-10^6 nm)からミクロスケール($> 10^6$ nm)にいたるまでの構造を精密制御し 特異な機能や物性をもった物質群を創製することは、次世代物質科学における重要な課題の一つである。既存の合成化学的手

法では、このような構造の精密制御は困難で、ブレイクスルー的な物質構築原理の創出が必要である。一方、自然界では小分子に始まる構造的階層（たとえばアミノ酸、タンパク、集合体、細胞、組織・・・）によりこの領域が制覇され、究極的な機能を持つ生体構造がつくられている。我々が生体分子にも匹敵する機能を持った分子を構築するためには、自然界に学び、このような階層的な物質構築を巧みに人工的な系に組み込むことが重要であると考えられる。このような点に着目し、分子構造を基盤としたナノ構造、メゾ構造、マイクロ構造に焦点をあて、これらの階層的構造体を構築する新概念や新手法、さらには従来の小分子には見られない、ナノ・メゾ・マイクロ構造体ならではの機能を中心に研究を展開したい。