Institute of SCIENCE TOKYO

Press Release

2026 年 5 月 19 日
東京科学大学

空間可変型の超分子サブナノチューブ

－作製後の構造と機能の簡便改変に成功－

【ポイント】

○超分子サブナノチューブを短工程で作製
○作製後の選択的修飾による筒型空間の改変
○色素分子の捕捉と空間依存の光物性を観測

【概要】

東京科学大学（Science Tokyo）物質理工学院 応用化学系の倭秀介大学院生（修士課程 2 年）と同 総合研究院 化学生命科学研究所の田中裕也助教、吉沢道人教授らは、作製後に空間形状を簡便に改変できる**超分子**（用語 1）チューブを開発し、その空間形状に依存した光物性の観測に成功しました。

金属イオンと**有機配位子**（用語 2）の相互作用によって作製できる超分子チューブやケージは、その内部空間の形状やサイズにより分子の捕捉や性質の調節を可能にします。金属イオンと有機配位子の混合により簡便に作製できることから、既に数百を超えるさまざまな超分子構造体が報告されています。しかし、その相互作用の弱さのため、それらのほぼ全てが、「作製後」に構造を改変できません。用途に合わせた内部空間の調整や変更が必要な場合、超分子構造体の再設計や再作製が必要でした。そこで本研究では、構造体を作製後に、構成している金属イオンまたは有機配位子を化学修飾することで、内部空間の形状と性質を改変できる新たな超分子チューブの開発を目指しました。

研究グループは、金属イオンとなる塩化白金と芳香環パネルを含む有機配位子を混合することで、**サブナノメートル**（用語 3）サイズの筒型空間を持つ超分子チューブを作製しました。このサブナノチューブは既報の超分子よりも強い相互作用でできているため、作製後に配位子部位への選択的な酸素付加反応により、定量的かつ可逆的に樽型チューブに変換できました。また、金属部位への効率的な**キラル**（用語 4）官能基の導入反応で、キラルチューブへの変換にも成功しました。作製した 3 種類の超分子チューブは水中で、蛍光性の色素分子を捕捉して、空間形状に依存した光物性が観測されました。以上のように前例のない、超分子の“作製後の構造改変”とその“空間機能の開発”を達成しました。

本研究成果は、米国化学会の国際学術誌「*Journal of the American Chemical Society*」に 4 月 8 日付で掲載されました。

●背景

金属イオンと有機配位子からなる超分子は、2016 年と 2025 年にノーベル化学賞の受賞対象となるなど、合成化学や機能化学の分野で注目を集めてきました。比較的弱い相互作用を複数箇所で活用することで、これまでに、さまざまな超分子が従来法より簡便に作製されています。その中でも、チューブ型やケージ型などの超分子は、その内部空間で分子の捕捉や性質の調節が可能なため、既に数百を超える報告がされています［参考文献 1-3］。しかし、相互作用が弱いために、それらのほぼ全てで、厳しい反応条件を必要とする「作製後」の構造改変ができませんでした［参考文献 4］。用途に合わせた内部空間の調整や変更が必要な場合、最初からの構造体の再設計や再作製が必要でした。この課題を解決するため、本研究では、従来の超分子よりも強い相互作用を利用して構造体を作製し、金属イオンまたは有機配位子を化学修飾することで、内部空間の形状と性質を改変できる新たな超分子チューブの開発を目指しました（図 1）。

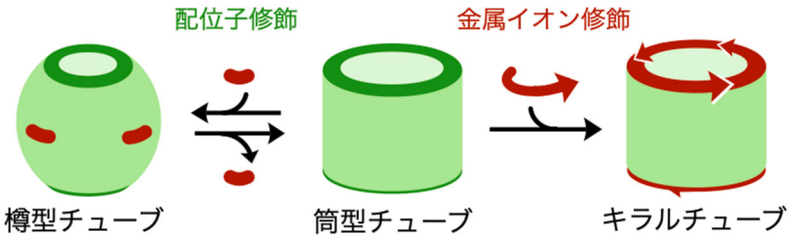

図 1　超分子チューブの作製後修飾：筒型チューブの配位子修飾による樽型チューブ（左）と金属イオン修飾によるキラルチューブ（右）の作製（修飾箇所を赤で示す）

●研究成果

超分子サブナノチューブの作製とその後の空間改変

新規な超分子サブナノチューブ **1** は、塩化白金（$PtCl_2$）と 1 つの芳香環パネルを有するビスピリジン配位子 **L** を高温条件で混合するだけで、高収率で作製できました（図 2a 上）。そのチューブ構造は、3 つの白金イオンと 3 つの有機配位子から構成されていることを核磁気共鳴装置（NMR）および質量分析装置（MS）で確認しました。その単結晶の X 線構造解析に成功し、超分子チューブ **1** は白金イオンと配位子のピリジル基が分子間相互作用で交互に連結し、直径 0.9 nm と長さ 0.8 nm の筒型サブナノ空間を有することが判明しました（図 2b）。チューブ **1** の白金-ピリジン間の強い相互作用を活かし、次にその作製後の 2 つの方法の化学修飾による空間改変を実現しました。

1 つ目の修飾では、チューブ **1** の有機配位子の芳香環パネルに対する酸素付加反応により、樽型サブナノ空間を持つチューブ **2** を作製しました（図 2a 左下）。樽型チューブ **2** は、チューブ **1** の溶液に酸素と光増感剤の存在下で可視光を照射することで得られました。その X 線構造解析から、3 つの酸素は全て樽型構造の外側に付加しており、開口径 0.5 nm、長さ 0.8 nm のサブナノ空間を有することが分かりました（図 2c）。その内部空間は、チューブ **1** と比較して約 40%縮小しました。この付加反応は可逆的で、樽型

チューブ **2** を加熱することでチューブ **1** に定量的かつ繰返し変換できました。2 つ目の修飾では、チューブ **1** の金属イオン部位にキラルなアルキニル基を導入することで、キラルサブナノ空間を持つチューブ **3** の作製にも成功しました（図 2a 右下）。チューブ **1** のクロロ基からアルキニル基への交換反応は銅触媒下で円滑に進行しました。6 つのキラルアルキニル基が筒型サブナノ空間を維持しながら、その開口部に選択的に導入されたことを NMR および MS 分析によって確認しました。

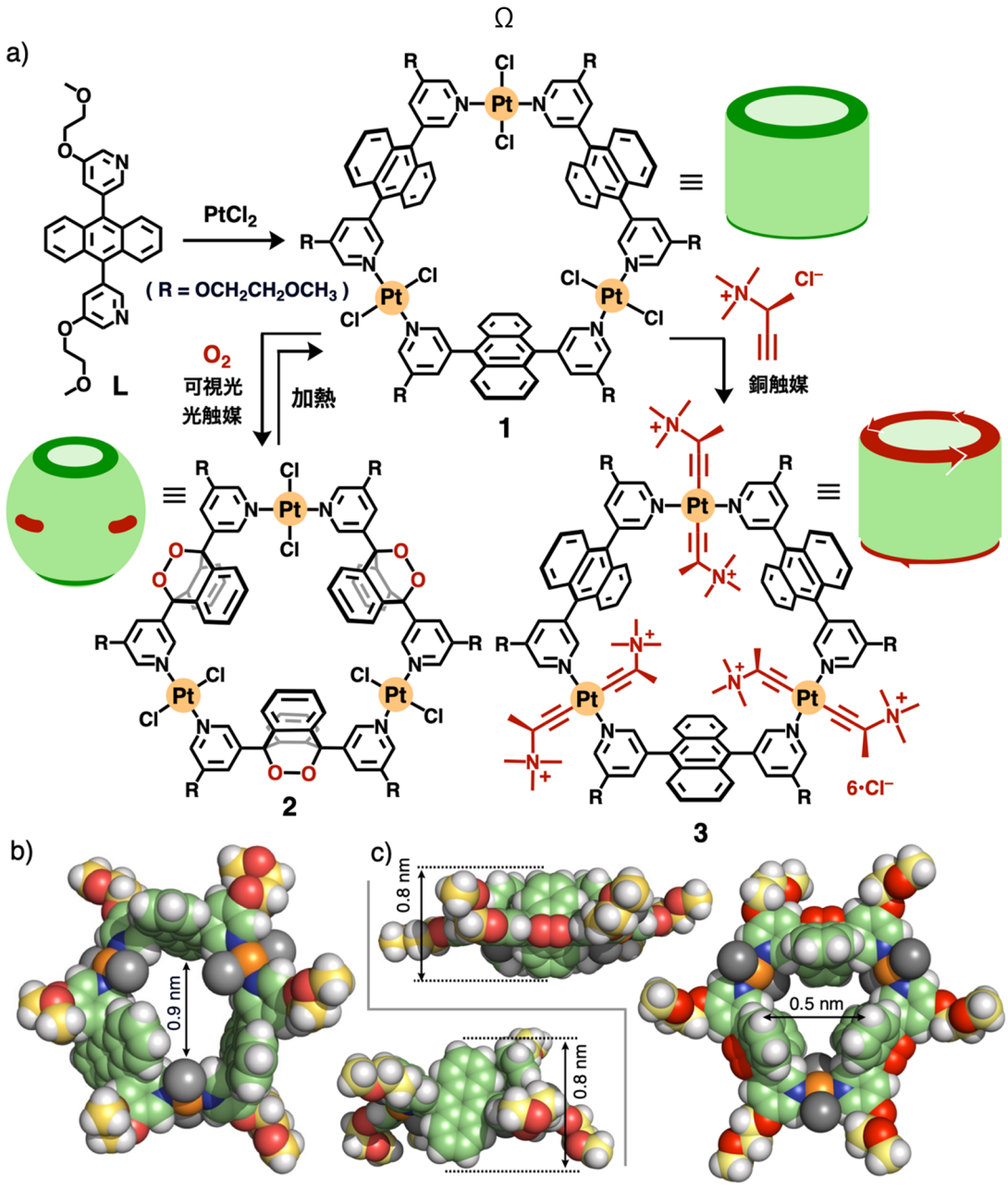

図 2　a）超分子サブナノチューブ **1** の作製とその有機配位子と金属部位への修飾による樽型チューブ **2** およびキラルチューブ **3** の作製。b）チューブ **1** および c）チューブ **2** の結晶構造（正面と横向き）

作製後修飾した超分子サブナノチューブの空間光物性

上記で作製した 3 つの超分子チューブは、水中で蛍光性の色素分子を捕捉して、空間形状に依存した光物性が観測されました。筒型チューブ **1** または樽型チューブ **2** と蛍光性色素分子のクマリン **Cm1** を固体状態で混合後、水中・室温で攪拌することで、それぞれ 1 分子の **Cm1** を捕捉した構造体 **1•Cm1** または **2•Cm1** がほぼ定量的に得られました（図 3a)。それぞれの水溶液の紫外可視吸収（UV-visible）分析では、単独では水に溶けない **Cm1** に由来する吸収帯が 320~470 nm に出現したことから、**Cm1** の水中での捕捉を確認しました。蛍光分析では、500 nm に **Cm1** に由来した緑色の発光が観測されました（図 3a 写真)。それぞれの発光効率を比較すると、**2•Cm1** が **1•Cm1** より 4 倍高いことが判明しました。この顕著な発光増強は、**Cm1** がより小さな樽型サブナノ空間に捕捉されたことで（図 3b)、消光を誘起する分子運動がより抑制されたためと考えられます。

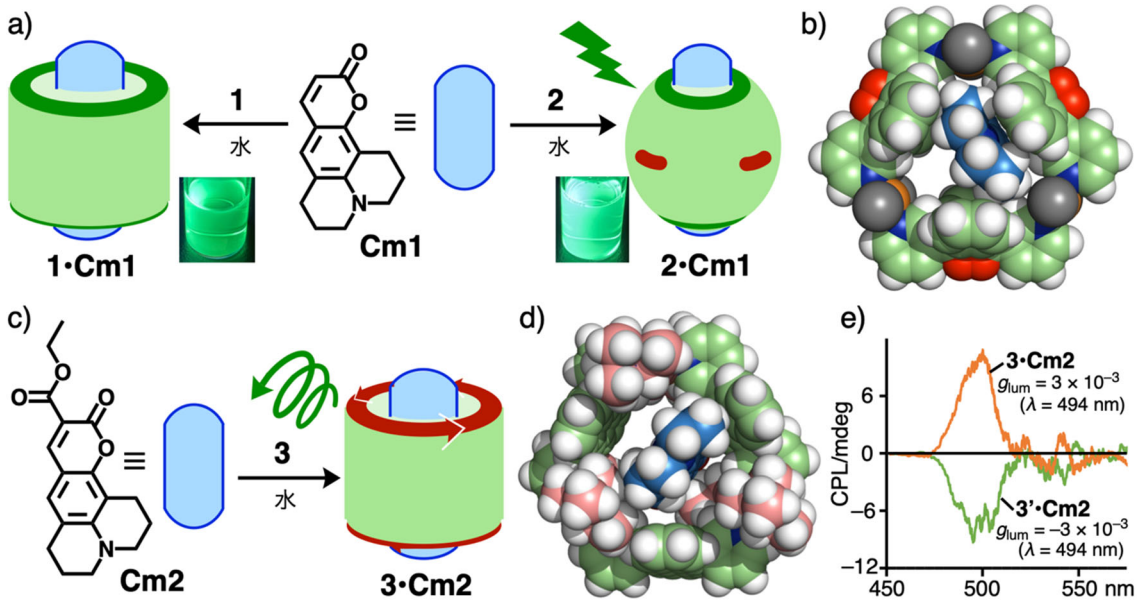

図 3　a）サブナノチューブ **1** と **2** を用いたクマリン色素 **Cm1** の捕捉と b）**2•Cm1** の計算構造（R＝H)。 c）チューブ **3** を用いた **Cm2** の捕捉と d）**3•Cm2** の計算構造（R＝H)。 e）**3•Cm2** と **3'•Cm2** の CPL スペクトル

また同様の条件で、キラルチューブ **3** は、**Cm1** に置換基を導入したクマリン色素 **Cm2** を水中で定量的に捕捉しました（図 3c)。**3•Cm2** の計算構造から、1 分子の嵩高い **Cm2** は、筒型サブナノ空間内で 6 つのキラルアルキニル基に効率良く囲まれていることが判明しました（図 3d)。その水溶液の**円二色性（CD）分析**（用語 5）では、本来キラル性を示さない **Cm2** に由来する明確なバンドが 400~500 nm に観測され、チューブ骨格から **Cm2** への効率的な**キラル転写**（用語 6）を確認しました。**円偏光発光（CPL）分析**（用語 7）においても、**Cm2** に由来する正側のバンドが 470~520 nm に出現し、その強度（$|g_{lum}| = 3 \times 10^{-3}$）は、既報の超分子を利用したキラル転写の例と比較しても高い

値でした。また、鏡像の関係にあるキラルアルキニル基で修飾したチューブ **3'**のクマリン捕捉体 **3'•Cm2** では、負側のバンドが得られました（図 3e)。すなわち、キラルな性質を持たない汎用的な蛍光性色素分子に対して、シンプルな捕捉操作のみで、キラル物性を効率的に誘起させることに成功しました。

●社会的インパクトと今後の展開

以上のように本研究では、機能性の超分子の開発を目指して、金属イオンと有機配位子からなる新たな超分子サブナノチューブを簡便かつ高効率に作製しました。また、その作製後に 2 つの方法の化学修飾を行い、内部空間の形状と性質の改変を実現しました。本手法の特徴は、これまで困難であった作製後の超分子の改変に対して、最初から再設計や再作製することなく、その構造や機能を簡便な修飾で変えられる点にあります。これにより、作製時間・工程の短縮や作製費用・原料の削減が可能となります。今後、本手法を活用することで、チューブ構造に加えて、ケージやカプセル構造、多孔性材料（MOF）など、より広範かつ前例のない超分子の構造設計と機能開発への展開が期待できます。

●付記

本研究の実施にあたり、北里大学の長谷川真士教授と田内大喜助教に円偏光発光分析の支援を受けました。また、科学研究費助成事業（課題番号：JP22H00348、JP23K17913（吉沢道人）、課題番号 JP25K01783（田中裕也））の支援を受けて行われました。

【参考文献】

[1] C. T. McTernan, J. A. Davies, J. R. Nitschke, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 10393–10437.

[2] C. J. T. Cox, J. Hale, P. Molinska, J. E. M. Lewis, *Chem. Soc. Rev.* **2024**, *53*, 10380–10408.

[3] M. Yoshizawa, L. Catti, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2392–2404.

[4] 例外：K. Tagai, Y. Tanaka, M. Yamada, M. Yoshizawa. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202510929.

【用語説明】

（1）**超分子**：複数の有機分子や金属イオンと有機配位子が弱い相互作用により形成する集合体。

（2）**有機配位子**：金属イオンと結合を形成する有機分子。組み合わせによって、その結合は可逆的で、加熱条件などで切断できる。

（3）**サブナノメートル**：1 ナノメートル（10 億分の 1 メートル）よりも小さい、原子に近いサイズ。

（4）**キラル**：右手と左手のように、形は似ていても重ね合わせることができない性質。
（5）**円二色性（CD）分析**：光のねじれ方（右巻き、左巻き）の違いに対する吸収の差を調べる分析。キラル性を持つ分子でその差が大きくなる。
（6）**キラル転写**：キラルな分子から非キラルな分子へキラル性を伝達する現象。
（7）**円偏光発光（CPL）分析**：光のねじれ方の違いに対する発光の差を調べる分析。

【論文情報】

掲載誌：*Journal of the American Chemical Society（ACS）*
論文タイトル：Cavity Constriction and Chiralization of Polyaromatic Subnanotubes via Post-Assembly Ligand/Metal Modification
著者：Shusuke Yamato, Koki Tagai, Yuya Tanaka,* Daiki Tauchi, Masashi Hasegawa, Michito Yoshizawa*
（倭 秀介, 互井孔貴, 田中裕也,* 田内大喜, 長谷川真士, 吉沢道人*）
DOI：10.1021/jacs.6c02007

【研究者プロフィール】

田中 裕也（タナカ ユウヤ） Yuya Tanaka
東京科学大学 総合研究院 化学生命科学研究所　助教
研究分野：錯体化学、分子エレクトロニクス、超分子化学

吉沢 道人（ヨシザワ ミチト） Michito Yoshizawa
東京科学大学 総合研究院 化学生命科学研究所　教授
研究分野：超分子化学、空間機能化学

【お問い合わせ先】

（研究に関すること）
東京科学大学 総合研究院 化学生命科学研究所　教授
吉沢 道人
Email：yoshizawa.m.ac@m.titech.ac.jp
TEL：045-924-5284　FAX：045-924-5230

（報道取材申し込み先）
東京科学大学 総務企画部 広報課
取材申し込みページ：https://www.isct.ac.jp/ja/001/media
Email：media@adm.isct.ac.jp
TEL：03-5734-2975　FAX：03-5734-3661