

(様式第 5 号)

錯体超分子構造体の小角および広角 X 線散乱スペクトルによる構造解析

Structural analysis of supramolecular architectures consisting of metal complexes by X-ray small-angle and wide-angle scattering spectra

大谷亮・秋吉亮平・姉川由佳

Ryo Ohtani, Ryohei, Akiyoshi, Yuka Anegawa

熊本大学大学院

Kumamoto Univ.

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

本研究では、アルキル長鎖有する 2 種類の錯体超分子体とその類縁体に対し、小角・広角 X 線散乱測定を行った。コバルトおよび亜鉛錯体中心を有する化合物はカウンターアニオンの違いを反映して異なるデータが得られ、現在解析を進めている。また、マンガン錯体と DMPC リン脂質複合体は、DMPC 膜よりも膜厚が大きく、またアルキル長鎖の相転移温度が下がっていることが分かった。

(English)

We measured small- and wide-angle X-ray scatterings for two different metal complex supramolecular architectures incorporating alkyl chains to investigate their structures. Cobalt and zinc compounds showed scattering data reflecting different counter anions, but now we are analyzing in detail at this stage. In the case of membranes containing phospholipids DMPC and manganese complexes, it was demonstrated that they are thicker than pristine DMPC membrane, and their phase transition temperature is lower than that of DMPC.

2. 背景と目的

分子内に親水部位と疎水部位の両方を併せ持つ両親媒性分子は、自己集合能を有し、超分子構造体形成や疑似脂質膜などの観点からその動的挙動について活発に研究が進められている。中でも、金属錯体をコアとして含む両親媒性金属錯体は、金属イオンおよび金属錯体由来の特性・電子機能と柔軟な構造を有する新しい超分子材料開発につながると期待されており、その構造と機能の相関を得ることは、将来の次世代材料設計指針を得るために重要な課題である。一方で、単結晶構造を得られる一般的な金属錯体と異なり、柔軟性の高さにより秩序構造中の分子間距離や集積構造といった情報を得ることが難しいという課題がある。我々のグループでは、スピנקロスオーバーCo(II)錯体や、二次元ネットワークを構築することのできる Mn 錯体ユニット有する両親媒性金属錯体を合成し、特異な形態を有する超分子構造体、脂質二分子膜上での金属錯体ドメイン構造体形成に関する研究を進めてきた。これまでに、[Co(II)(terpyridine)]²⁺ 錯体をアミノ酸骨格有する脂質アニオンで修飾することで、スピנקロスオーバー現象を示す超分子構造体を合成した。TEM 観察から、非常に珍しい Double-layered honeycomb 型構造を形成していることが分かった。これは、複数の分子が束となって一次元ワイヤーを作り、更にネットワークを構築していると考えている。分子モデル図からアルキル鎖が分子間で配列することで約 6.8 nm 程度のワイヤーが形成していると考えている。また、両親媒

性 Mn 錯体分子を用いて、リン脂質から成る脂質二分子膜中で高温まで安定な錯体ドメインを構築することに成功した。蛍光顕微鏡観察から Mn 錯体の配位子によりドメインの作り分けができていることから、リン脂質との分子間相互作用、更にはアルキル鎖のパッキング構造が異なっていると考えている。そこで本申請研究では、超分子構造体の直径、アルキル鎖のパッキング構造について小角 X 線散乱測定、温度変化の広角 X 線散乱測定により明らかにすることを目的とした。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

本申請研究では、フィルム形状の $[\text{Co}_6(\text{bisterpyridine})_6](\text{C}_{12}\text{-Glu})_{12}$ 、 $[\text{Zn}_6(\text{bisterpyridine})_6](\text{C}_{12}\text{-Glu})_{12}$ 、 $\text{Co}_6(\text{bisterpyridine})_6(\text{BF}_4)_{12}$ 、 $[\text{Zn}_6(\text{bisterpyridine})_6](\text{BF}_4)_{12}$ と、分散水溶液として得られる DMPC+錯体脂質 MnL5A 複合膜と DMPC 膜について、キャピラリ封入し測定を行った。

4. 実験結果と考察

まず、コバルトおよび亜鉛錯体の室温での小角 X 線散乱測定を行った。カウンターアニオン種の違いを反映し、何らかの規則構造に由来する回折ピークが得られたが、詳細な帰属はまだ行えていない段階である。現在、Guinier plot を用いて解析することで、TEM 像から得られたモルフォロジー、サイズを踏まえた詳細な検討を行っているところである。

一方で、マンガン錯体脂質 MnL5A に関しては、DMPC+MnL5A (12.5%) に対する室温での小角 X 線散乱測定から 1.006 nm^{-1} に脂質二重膜のスタッキングに由来する特徴的なピークが得られた。DMPC のみからなる脂質膜では、 1.012 nm^{-1} にピークが観測されたことから、錯体脂質を複合化することで約 0.4 \AA 膜厚が大きくなっていることが分かった。また、 $16 \text{ }^\circ\text{C} \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$ の温度領域で広角 X 線散乱の温度変化測定を行ったところ、低温領域では 4.186 \AA^{-1} にアルキル鎖のパッキングに由来するピークが観測され、 $22 \sim 24 \text{ }^\circ\text{C}$ での相転移に伴ってピーク強度は小さくなり、またブロードニング化することが分かった。DMPC の結果と比較すると、アルキル鎖のパッキング構造はほぼ同様であったのに対し、相転移温度が $2 \text{ }^\circ\text{C}$ 程度低下していることが分かった。また、類縁体 MnL5 を用いると、小角 X 線散乱測定においてピークを示さず、脂質二重膜を形成していないことが示唆された。

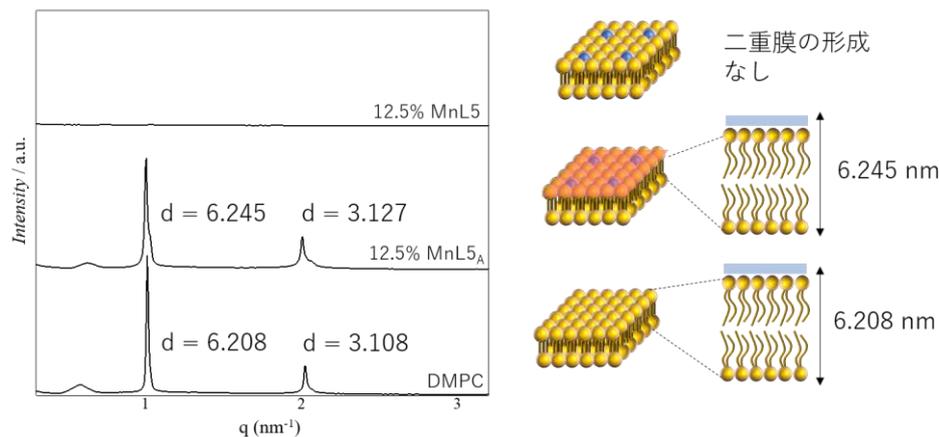


図 1. DMPC+MnL5A (12.5%) 複合膜の小角 X 線散乱測定結果 (左) および解析によるモデル図。

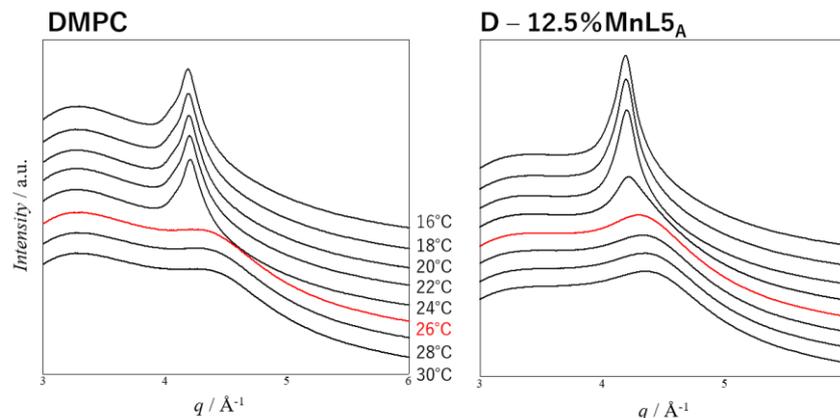


図 2. DMPC (左) および DMPC+MnL5A (12.5%) 複合膜 (右) の広角 X 線散乱の温度変化測定結果

5. 今後の課題

本測定によって得られたデータを基にMDシミュレーションなど行うことで、モデル構造との比較により、詳細な構造と分子間相互作用について明らかにしていく。

6. 参考文献

なし

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

なし

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

錯体超分子、錯体脂質、アルキル長鎖

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2018年度実施課題は2020年度末が期限となります)。長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期: 2020年12月)