様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　　元 年　　６ 月 １３ 日現在

機関番号：１２１０２
研究種目：研究活動スタート支援
研究期間：2017～2018
課題番号：１７Ｈ０６５４５

研究課題名（和文）可逆に剛直性が変化する金属錯体ナノワイヤ・ナノシートの開発

研究課題名（英文）Synthesis of flexibility-variable metal complex nanowires and nanosheets

研究代表者
松岡　亮太（Matsuoka, Ryota）

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：８０８０６５２１

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　2,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は，配位性の鎖を三重に束ねた分子を構成要素として用い，強堅かつ金属イオンの脱着による構造変化で可逆に剛直性が変化する多機能性ナノシートの開発を目指した．今回，ナノシートの単位ユニットである三重らせん単核錯体を合成し，その構造解析とジアミンとのシッフ塩基形成による超分子形成を検討した．得られた錯体は設計通りの三重らせん構造を有していた．また，シッフ塩基形成では反応させるジアミンの種類によって異なるケージ型超分子が選択的に得られることが明らかとなった．また，無限構造を形成しうる二叉・三叉の多核錯体ユニットを合成し，これがジアミンとのシッフ塩基形成によりポリマー構造を形成することが示唆された．

研究成果の学術的意義や社会的意義
本研究で開発した四級炭素ピボット型三重らせん金属錯体は，三重鎖の各末端やピボット上の第４の置換基を容易に修飾可能である。そのため，この分子は本研究で目指したナノワイヤ・ナノシートのみならず，様々な構造，機能を有する超分子集積体を構築するための汎用性の高いユニットになると考えられる。今後，錯体のらせん性などを生かした機能性超分子の開発が期待される。

研究成果の概要（英文）：This report describes studies towards the bottom-up synthesis of flexibility-variable functional nanosheets composed of macrobicyclic helical metal complex units. We synthesized triple-helical mononuclear metal complexes with a quaternary pivot carbon atom and three formyl groups as model compounds. A single crystal X-ray structural analysis revealed that one of the complexes has a distorted triple helical structure. Self-assembly of these model complexes via Schiff base formation with diamines led to a variety of supramolecular architectures such as a macrobicyclic cage and a giant tetrahedral cage. In addition, two-way and three-way multinuclear triple-helical complexes were synthesized as a monomer unit of polymeric nanomaterials including the nanosheet. A preliminary experiment indicated that the polymeric material was formed upon self-assembly of the two-way complex via Schiff base formation.

研究分野：超分子化学

キーワード：らせん　ナノワイヤ　ナノシート　金属錯体

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９、ＣＫ－１９（共通）

１．研究開始当初の背景

究極的な細さ・厚さが単原子・単分子レベルに達する物質ナノワイヤ・ナノシートは，その軽薄短小性を利点にエレクトロニクスや材料科学など様々な分野での応用が期待され，注目を集めている。現在主流のナノシートは，結晶性の層状化合物を由来とし，その物理的/化学的剥離によって得られる「トップダウン型」ナノシートである（例：グラファイトの剥離→グラフェン）。一方，近年のニーズの多様化に対応して，化学者は小さな構成要素（有機分子や金属イオン）からナノワイヤ・ナノシートをボトムアップ的に紡ぎあげる手法を開発してきた。この手法によって得られる「ボトムアップ型」ナノ材料は，構成要素の組み合わせによってその構造・物性を自在にコントロールできるため，「トップダウン型」材料では実現できない高度な機能の発現が期待されている。しかし，「ボトムアップ型」の本来の強みである構造の多様性・自在性を生かした研究は未だ少ない。この原因の一つに，従来の「ボトムアップ型」ナノ材料に共通した以下の問題点が挙げられる。(1) 骨格が剛直で分散性が低く，取り扱いが困難。(2) 骨格の連結点が一箇所であるため，結合の破断に対して脆弱。

２．研究の目的

上記にある研究背景に対し，研究代表者は主骨格にビシクロ型の配位性三重鎖ユニット構造を組み込むことで，従来の問題を解決できると考えた。三重鎖ユニットは金属イオン存在下では剛直ならせん構造を形成するが，金属イオンを取り除きらせんをほどくと骨格に柔軟性が生まれ，ナノ材料は高い分散性を獲得する。逆に金属イオンを添加すると三重鎖は再び撚り合い，ナノ材料は元の剛直性と機能性を取り戻す。またビシクロ型構造を３つの可逆なイミン結合により組み上げることで，鎖の一本が破断しても構造が壊れることなく，再び結合できる自己修復性を付与できる。以上を踏まえ本研究では，骨格に配位性三重鎖ユニット構造を有し，金属イオンの脱着により可逆に剛直性が変化する多機能性ナノワイヤ・ナノシートの合成を目的とした。

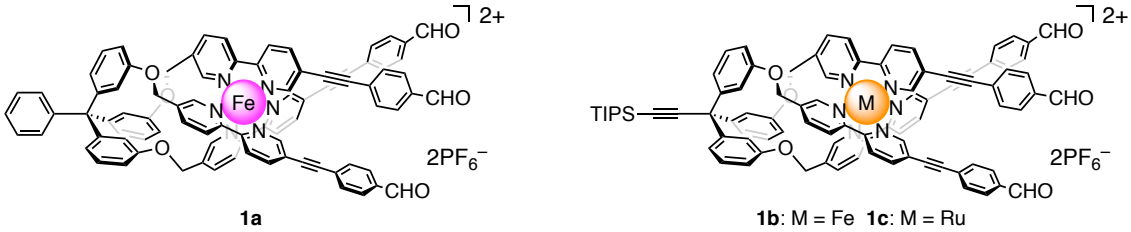
３．研究の方法

まず，ナノワイヤ・ナノシートの基本構造となるビシクロ型三重鎖ユニットが構築可能であるかどうかを確かめるため，四級炭素をピボットとするモデル金属錯体の合成を行う。このモデル錯体の構造，および自己集積能を各種 NMR, X 線構造解析，および質量分析により確かめる。次にこの知見を元に二叉・三叉のユニット分子を合成し，ナノワイヤおよびナノシートの合成を遂行する。

４．研究成果

1）四級炭素ピボット型三重らせん単核錯体の合成と超分子形成

ナノシートの部分構造である三重らせん金属錯体ユニットは，ユニット同士を一箇所で連結するための四級炭素をピボットに有する。この四級炭素ピボット型錯体がらせん構造を持ち，イミン結合によりビシクロ型構造体を形成するかどうかを確かめるため，三脚の各末端にホルミル基を持つモデル単核錯体 **1a**-**1c** を合成した（図 1）。これらの金属錯体は，各種 NMR および紫外可視吸収スペクトル，ESI マススペクトルによって同定した。



1a **1b**: M = Fe **1c**: M = Ru

図 1. モデル単核錯体 **1a**-**1c** の構造.

1a のアセトニトリル/クロロホルム混合溶液に対して，酢酸エチルを液液拡散させることで紫色の単結晶を得た。この単結晶を用いて X 線結晶構造解析を行ったところ，錯体が設計通り三重らせん構造を有し，ピボット部位の第四の結合が分子の外側を向いていることが明らかとなった（図 2）。すなわち，この第四の結合を起点とした二叉・三叉分子への構造拡張が可能であることが示された。また，この鉄錯体ではピボット部位のフェニル基との立体反発によって，三回対称のらせん構造が非対称に歪められていることが明らかとなった。

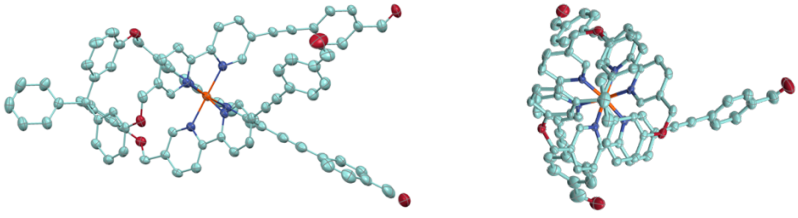


図 2. **1a** の結晶構造（Ellipsoidal model, 50% probability).

合成した錯体が三重らせん構造をとることがわかったため，次にジアミンとのイミン結合形成によるビシクロ型構造体などのケージ超分子の合成検討を行なった（図 3）。三重らせん鉄錯体 **1a** と 1,3-プロパンジアミンを 2:3 のモル比で混合し，脱水条件下で加熱したところ，定量的にシッフ塩基形成が進行し，単一の生成物を与えた。ESI-TOF-MS 測定から，この生成物は **1a** 2 分子と 1,3-プロパンジアミン 3 分子が縮合したビシクロ型二量体であることが明らかとなった。また，1,3-プロパンジアミンの代わりに *trans*-1,4-シクロヘキサンジアミンを用いて同様の反応を行うと，先ほどと同様に対称性の高い単一化合物の生成が示唆された。ESI-MS 測定を行うと，この生成物は **1a** 4 分子と *trans*-1,4-シクロヘキサンジアミン 6 分子がシッフ塩基形成して形成する正四面体型四量体であることが明らかとなった。

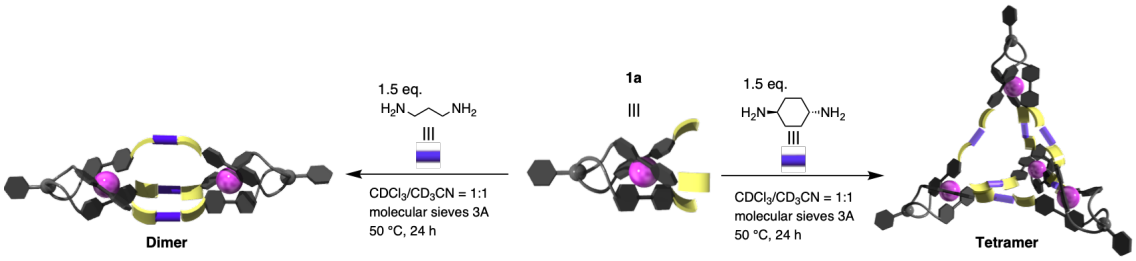


図 3. **1a** とジアミンのイミン結合形成を介した超分子集合体の形成

2）二叉・三叉三重らせん金属錯体ユニットの合成とポリマー化検討

ここまでの研究で，本研究で設計したユニット分子がナノシート構造を十分形成しうることがわかったため，実際に無限構造構築のための二叉・三叉錯体ユニット（図 4）の合成に取り掛かった。まず，一次元ワイヤを形成しうる二叉金属錯体 **2** は，**1b** の配位子の TIPS 基を除去し，末端アルキン同士のホモカップリング（二量化）を行なったのち，鉄(II)イオンと錯形成させることによって合成した。二次元ナノシートを形成しうる三叉金属錯体 **3** は，前述の末端アルキンと 1,3,5-トリブロモベンゼンとの薗頭カップリング反応による合成を試みたが，目的の三量体を収率よく得ることはできなかった。そのため，コアとなるベンゼン環から四級炭素ユニット，ビピリジン，ホルミル基を逐次的に導入することで，目的の三叉金属錯体を合成した。それぞれの分子は各種 NMR および ESI-MS によって同定を行なった。

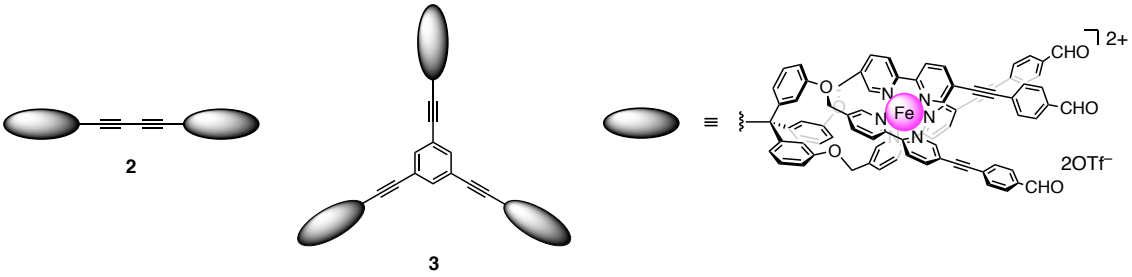


図 4. 二叉・三叉錯体 **2**, **3** の構造.

得られた二叉金属錯体を用い，ジアミンとのシッフ塩基形成によるポリマー合成検討を行なった。錯体と 1,3-プロパンジアミンの 2:3 混合溶液を 50 ℃で 24 時間静置したところ，赤色の懸濁液が得られた。この懸濁液を HOPG 基板上にキャストし，AFM 測定を行なった結果，ポリマーに由来すると思われるネットワーク構造が観測された。

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 6 件）

[1] T. Hojo, R. Matsuoka, and T. Nabeshima, “A Conformationally Flexible Macrocyclic Dipyrrin Tetramer and Its Unsymmetrically Twisted Luminescent Zinc(II) Complex”, *Inorg. Chem.* **58**, 995–998 (2019) , DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b02736, 査読有.

[2] M. Saikawa, T. Noda, R. Matsuoka, T. Nakamura, and T. Nabeshima, “Heterodinuclear Group 13 Element Complexes of N_4O_6-Type Dipyrrin with an Unsymmetrical Twisted Structure”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 766–769 (2019) , DOI: 10.1002/ejic.201801062, 査読有.

[3] T. Hojo, T. Nakamura, R. Matsuoka, and T. Nabeshima, “Uniquely folded shapes, photophysical properties, and recognition abilities of macrocyclic BODIPY oligomers”, *Heteroat. Chem.* **29**, e21470 (2018) , DOI: 10.1016/j.tetlet.2018.10.003, 査読有.

[4] Y. Gobo, R. Matsuoka, Y. Chiba, T. Nakamura, and T. Nabeshima, “Synthesis and Chiroptical Properties of Phenanthrene-Fused N_2O-Type BODIPYs”, *Tetrahedron Lett.* **59**, 4149–4152 (2018), DOI: 10.5059/yukigoseikyokaishi.76.360, 査読有.

[5] R. Matsuoka and T. Nabeshima, “Functional Supramolecular Architectures of

Dipyrrin Complexes", *Front. Chem.* **6**, 349 (2018), DOI: 10.3389/fchem.2018.00349, 査読有.
[6] R. Matsuoka, "Synthetic Approaches to Macrocyclic Molecular Knots", *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **76**, 360–361 (2018), DOI: 10.5059/yukigoseikyokaishi.76.360, 査読有.

〔学会発表〕（計 40 件）
[1] 両角拓磨・松岡亮太・鍋島達弥 「C-ピボット型三重らせん金属錯体を用いた超分子ケージの合成」日本化学会第 99 回春季年会（2019）、甲南大学岡本キャンパス、神戸、兵庫、2019 年 3 月 16-19 日（口頭）
[2] 住吉昭信・千葉湧介・松岡亮太・鍋島達弥 「N_2O_4 型ジピリンインジウム錯体の合成と光学特性」日本化学会第 99 回春季年会（2019）、甲南大学岡本キャンパス、神戸、兵庫、2019 年 3 月 16-19 日（口頭）
[3] 北條智大・松岡亮太・中村貴志・鍋島達弥 「大環状ジピリン多量体およびその BODIPY 誘導体の分子認識能」日本化学会第 99 回春季年会（2019）、甲南大学岡本キャンパス、神戸、兵庫、2019 年 3 月 16-19 日（口頭）
[4] 檜森宗・松岡亮太・鍋島達弥 「C_{3v} 型 BODIPY 大環状三量体による擬ロタキサン形成の速度論的向き選択性」日本化学会第 99 回春季年会（2019）、甲南大学岡本キャンパス、神戸、兵庫、2019 年 3 月 16-19 日（口頭）
[5] 住吉昭信・松岡亮太・鍋島達弥 「N_2O_4 型ジピリン 13 族元素錯体の合成と光学特性」第 45 回有機典型元素化学討論会、朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター国際会議室、新潟、新潟、2018 年 12 月 13-15 日（ポスター）
[6] 松岡亮太・北條智大・鍋島達弥 「特異な 8 の字構造を有する大環状オリゴジピリン亜鉛錯体の合成と発光特性」第 45 回有機典型元素化学討論会、朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター国際会議室、新潟、新潟、2018 年 12 月 13-15 日（口頭）
[7] 両角拓磨・松岡亮太・鍋島達弥 「テトラポッド型らせん金属錯体を用いた超分子集積体の合成と性質」第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018、タワーホール船堀、江戸川、東京、2018 年 10 月 23-25 日（ポスター）
[8] 檜森宗・松岡亮太・鍋島達弥 「ボウル型構造を有する BODIPY 環状三量体による擬ロタキサン形成の速度論的向き選択性」第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018、タワーホール船堀、江戸川、東京、2018 年 10 月 23-25 日（ポスター）
[9] 北條智大・松岡亮太・鍋島達弥 「環状ジピリン四量体を用いたユニークな亜鉛錯体の合成と性質」第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018、タワーホール船堀、江戸川、東京、2018 年 10 月 23-25 日（ポスター）
[10] 武藤圭汰・松岡亮太・鍋島達弥 「シッフ塩基形成を利用した動的集積によるケージ超分子の構築」第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018、タワーホール船堀、江戸川、東京、2018 年 10 月 23-25 日（ポスター）
[11] 住吉昭信・松岡亮太・鍋島達弥 「機能性 N_2O_4 型ジピリン典型元素錯体の合成」第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018、タワーホール船堀、江戸川、東京、2018 年 10 月 23-25 日（ポスター）
[12] Akinobu Sumiyoshi, Ryota Matsuoka, Tatsuya Nabeshima "Synthesis of Functional Main-Group-Element Complexes of N2O4-Type Dipyrrins" *Tsukuba Global Science Week* (*TGSW) 2018*, *Session No.7-1*, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Ibaraki, September 20-22, 2018 (Poster)
[13] Takuma Morozumi, Ryota Matsuoka, Tatsuya Nabeshima "Supramolecular Self-Assembly of Helical Metal Complexes with a Tetrapodal Scaffold" *Tsukuba Global Science Week* (*TGSW) 2018*, *Session No.7-1*, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Ibaraki, September 20-22, 2018 (Poster)
[14] Sou Himori, Ryota Matsuoka, Tatsuya Nabeshima "Kinetic Control of Pseudorotaxane Formation by Bowl-Shaped Cyclic BODIPY Trimer" *Tsukuba Global Science Week* (*TGSW) 2018*, *Session No.7-1*, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Ibaraki, September 20-22, 2018 (Poster)
[15] Tomohiro Hojo, Ryota Matsuoka, Tatsuya Nabeshima "Synthesis and Properties of a Tetranuclear Zinc Complex of a Macrocyclic Dipyrrin Tetramer" *Tsukuba Global Science Week* (*TGSW) 2018*, *Session No.7-1*, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Ibaraki, September 20-22, 2018 (Poster)
[16] Keita Muto, Ryota Matsuoka, Tatsuya Nabeshima "Construction of Supramolecular Tetrahedral Cages via Dynamic Assembly Utilizing Triple Helical Complexes" *Tsukuba Global Science Week* (*TGSW) 2018*, *Session No.7-1*, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Ibaraki, September 20-22, 2018 (Poster)
[17] 松岡亮太・北條智大・野田卓夢・鍋島達弥 「大環状ジピリン多量体およびその BODIPY 誘導体の構造多様性と分子認識」第 29 回基礎有機化学討論会、東京工業大学大岡山キャンパス、目黒、東京、2018 年 9 月 6-8 日（ポスター）
[18] 北條智大・松岡亮太・鍋島達弥 「環状ジピリン四量体を配位子とした亜鉛錯体の合成と

性質」第 29 回基礎有機化学討論会、東京工業大学大岡山キャンパス、目黒、東京、2018 年 9 月 6-8 日（ポスター）
[19] 武藤圭汰・松岡亮太・鍋島達弥 「三重らせん金属錯体を用いた動的集積による超分子の構築」第 29 回基礎有機化学討論会、東京工業大学大岡山キャンパス、目黒、東京、2018 年 9 月 6-8 日（ポスター）
[20] 住吉昭信・松岡亮太・鍋島達弥 「N_2O_4型ジピリン典型元素錯体の合成と機能化」第 29 回基礎有機化学討論会、東京工業大学大岡山キャンパス、目黒、東京、2018 年 9 月 6-8 日（ポスター）
[21] 両角拓磨・松岡亮太・鍋島達弥 「テトラポッド型らせん金属錯体を用いた超分子集積体の合成」第 29 回基礎有機化学討論会、東京工業大学大岡山キャンパス、目黒、東京、2018 年 9 月 6-8 日（ポスター）
[22] 両角拓磨・松岡亮太・鍋島達弥 「テトラポッド型らせん金属錯体を用いたケージ超分子の合成」第 16 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム（SHGSC2018）、東京理科大学野田キャンパス、野田、千葉、2018 年 6 月 2-3 日（ポスター）
[23] 北條智大・松岡亮太・鍋島達弥 「環状ジピリンを配位子とした亜鉛錯体の合成と性質」日本化学会 第 98 春季年会（2018）、日本大学船橋キャンパス、船橋、千葉、2018 年 3 月 20-23 日 （口頭）
[24] 武藤圭汰・松岡亮太・鍋島達弥 「三重らせん金属錯体を用いた正四面体型ケージ超分子の構築」 日本化学会 第 98 春季年会（2018）、日本大学船橋キャンパス、船橋、千葉、2018 年 3 月 20-23 日 （口頭）
[25] 両角拓磨・松岡亮太・鍋島達弥 「テトラポッド型アンカーを有する三重らせん金属錯体の超分子集積」 日本化学会 第 98 春季年会（2018）、日本大学船橋キャンパス、船橋、千葉、2018 年 3 月 20-23 日 （ポスター）
[26] Takuma Morozumi, Ryota Matsuoka, Tatsuya Nabeshima, “Supramolecular Self-assembly Composed of Tetraphenylmethane-appended Helical Metal Complexes” *2018 Joint Symposium on Energy Materials Science and Technology (Workshop of Pre-Strategic Initiatives)*, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibakaki, March 8-9, 2018 (Poster)
[27] 武藤圭汰・松岡亮太・鍋島達弥 「三重らせん錯体の自己集積による巨大正四面体型ケージ超分子の合成と性質」 第 44 回有機典型元素化学討論会、東京工業大学大岡山キャンパス、目黒、東京、2017 年 12 月 7-9 日 （ポスター）
[28] 北條智大・松岡亮太・中村貴志・鍋島達弥 「特異な構造を有する大環状 BODIPY 多量体の合成と性質」第 74 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム（新潟シンポジウム）、新潟大学五十嵐キャンパス、新潟、新潟、2017 年 11 月 18-19 日 （口頭）
[29] 牛坊勇貴・松岡亮太・中村貴志・鍋島達弥 「N_2O 型非対称ジピリンの合成と性質」第 47 回複素環化学討論会、高知県立県民文化ホール、高知、高知、2017 年 10 月 26-28 日 （ポスター）
[30] 牛坊勇貴・松岡亮太・中村貴志・鍋島達弥 「非対称な平面性 BODIPY の合成と光学特性」 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017、タワーホール船堀、江戸川、東京、2017 年 10 月 17-19 日 （ポスター）
[31] 野田卓夢・齊川誠・松岡亮太・中村貴志・鍋島達弥 「８の字型不斉構造をもつ環状ジピリン錯体の合成と性質」 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017、タワーホール船堀、江戸川、東京、2017 年 10 月 17-19 日 （ポスター）
[32] 北條智大・松岡亮太・中村貴志・鍋島達弥 「大きな空孔を有する大環状ジピリン錯体の合成と機能」 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017、タワーホール船堀、江戸川、東京、2017 年 10 月 17-19 日 （ポスター）
[33] 武藤圭汰・松岡亮太・中村貴志・鍋島達弥 「シッフ塩基形成による巨正四体型ケージ分子の合成」 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017、タワーホール船堀、江戸川、東京、2017 年 10 月 17-19 日 （ポスター）
[34] Takumu Noda, Makoto Saikawa, Ryota Matsuoka, Takashi Nakamura, Tatsuya Nabeshima “Synthesis and Properties of Heteronuclear Dipyrrin Complexes with a Figure-of-8 Structure” *TGSW2017*, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Ibaraki, September 25-27, 2017 (Poster)
[35] Tomohiro Hojo, Takashi Nakamura, Ryota Matsuoka, Tatsuya Nabeshima “Synthesis and Functions of Expanded Macrocyclic Dipyrrin Complexes” *TGSW2017*, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Ibaraki, September 25-27, 2017 (Poster)
[36] Keita Muto, Ryota Matsuoka, Tatsuya Nabeshima “Synthesis of Tetrahedral Cage Molecules Utilizing Self-assembly of Triple Helicates” *TGSW2017*, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Ibaraki, September 25-27, 2017 (Poster)
[37] 野田卓夢・齊川誠・中村貴志・松岡亮太・鍋島達弥 「ねじれた不斉構造を持つ環状ジピリン錯体の合成と性質」 第 28 回基礎有機化学討論会、九州大学伊都キャンパス、福岡、福岡、2017 年 9 月 7-9 日 （ポスター）
[38] 武藤圭汰・松岡亮太・中村貴志・鍋島達弥 「シッフ塩基形成による自己集積を利用した正四面体型ケージ分子の合成と機能」第 28 回基礎有機化学討論会、九州大学伊都キャンパス、

福岡、福岡、2017 年 9 月 7-9 日　（ポスター）
[39]　北條智大・中村貴志・松岡亮太・鍋島達弥 「大きな空孔を有する大環状ジピリン誘導体の合成と機能」 第 15 回ホストーゲスト・超分子化学シンポジウム（SHGSC2017）、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、草津、滋賀、2017 年 6 月 3-4 日（ポスター）
[40]　武藤圭汰・中村貴志・松岡亮太・鍋島達弥 「三重らせん錯体の自己集積による巨大正四面体型ホモキラル超分子の合成」 第 15 回ホストーゲスト・超分子化学シンポジウム（SHGSC2017）、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、草津、滋賀、2017 年 6 月 3-4 日（ポスター）

〔その他〕
ホームページ等
http://www.chem.tsukuba.ac.jp/nabesima/index.html

６．研究組織
(1)研究代表者
松岡　亮太（MATSUOKA, Ryota）
筑波大学　数理物質系　助教
研究者番号：80806521