

平成 22 年 5 月 19 日現在

研究種目：特定領域研究
 研究期間：2006～2009
 課題番号：18064005
 研究課題名（和文）金属錯体超分子の創製と分子認識・外部刺激応答機能
 研究課題名（英文）Construction and Molecular Recognition of Metallo-supramolecules and Their Responding Functions to External Stimulus
 研究代表者
 鍋島 達弥 (NABESHIMA TATSUYA)
 筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授
 研究者番号：80198374

研究成果の概要（和文）：高い協同的な制御機構を組み込んだメタロ超分子を合成し、元素どうしの直接および間接的な相互作用を制御することによって、分子や超分子の機能を改変できる相乗的な機能をもつ分子システムの構築を行った。特に、シッフ塩基やオキシム部位を複数もつ鎖状あるいは環状配位子、複数のピリジン環を有する多座配位子、ジピロメテンを基本骨核とする多座配位子に着目し、この特性を利用した多様な分子の合成に成功した。

研究成果の概要（英文）：Artificial molecules with synergistic functions have received much attention not only for allosteric molecules but also for sophisticated functionalized molecular devices. Metal-metal interaction, metal-typical element interaction and metal-ion interaction are known to considerably affect structure and properties and functions of metallo-supramolecules. In this study we design and synthesize responding metallo-supramolecules whose structures and functions can be regulated by such interactions. Selected target molecules are metallo-supramolecules based on pseudomacrocycles, multi-nuclear complexes bearing oxime and Schiff base moieties, complexes of multi-dentate dipyrin derivatives, etc.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	7,300,000	0	7,300,000
2007 年度	7,300,000	0	7,300,000
2008 年度	7,300,000	0	7,300,000
2009 年度	7,300,000	0	7,300,000
年度			
総計	29,200,000	0	29,200,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：超分子、ホスト・ゲスト、協同効果、アロステリック効果、金属錯体

1. 研究開始当初の背景

元素間の直接的な相互作用はもちろんのこと、間接的な相互作用によっても分子のもつ物性や機能が劇的に変化することはそれまでの断片的な研究からよく知られていた。しか

し、その相乗的な作用の基本原理や方法論の明確な指針を与える系統的な研究はあまり行われていなかったのが当時の現状であった。一般的な化学現象だけでなく、生体内における相乗的機能の解明、材料科学における相乗

的機能改変など、相乗的現象の波及効果が非常に大きいことは当時においても十分認識されており、この学際的分野の発展が強く求められていた。特に、金属錯体は金属イオンと配位子の多様な組み合わせが可能で、それに応じた構造も機能も多彩である。したがって有機-無機ハイブリッド超分子は、相乗効果を実現する系としては非常に適したものと考えられ、本研究を開始した頃は優れた研究が始めてきた時期であった。

2. 研究の目的

金属-金属間相互作用、金属-典型元素間相互作用、金属-イオン間相互作用やこれらが連動して機能が発現する分子系は、相乗的・協同的な機能を実現するのに極めて有用な手法であり、近年活発に研究が行われている。またこれらは外部刺激応答性を有する分子システムを構築する上でも重要であり、機能の増幅が可能な高機能性分子素子の開発にもつながるため非常に注目を集めている。このような観点から本研究では、高い協同的な制御機構を組み込んだメタロ超分子を合成し、元素どうしの直接的および間接的な相互作用を制御することによって、分子や超分子の機能を改変できるシステムの構築を目的とした。特に、シッフ塩基やオキシム部位を複数もつ鎖状あるいは環状配位子、複数のピリジン環を有する多座配位子、ジピロメテンを基本骨核とする多座配位子などを設計・合成することで目的の相乗的作用による特異な分子構造の構築や変換、および機能制御について検討した。以下にその成果の一部を挙げる。

3. 研究の方法

シッフ塩基やオキシム部位を複数もつ鎖状あるいは環状配位子、複数のピリジン環を有する多座配位子、ジピロメテンを基本骨核とする多座配位子は有機合成の一般的な手法を用いて合成した。得られた化合物は NMR、質量分析、元素分析などの有機化合物の一般的な構造解析法を利用して、その純度の決定および同定を行った。さらに、これらの配位子を各種金属イオンと反応させることで相当する錯体へと変換した。この錯体の構造決定は各種 NMR、電子吸収スペクトル、ESIMS および X 線結晶構造解析により行った。またゲスト認識能をはじめとする機能の評価は、主として NMR、Uv-vis と X 線結晶構造解析を用いて行い、必要に応じて第一原理計算などの理論的な手法によっても行った。個々の実験のより詳しい方法の一部は成果の項に記

載した。

4. 研究成果

(1) 大環状配位子によるクラスター錯体の高選択的合成

シッフ塩基部位を二つ持つ saloph 配位子は優れた配位能を持ち、その錯体は種々の機能を発現することが知られている。この部位を三カ所導入した大環状化合物 **L** を合成して各種の金属イオンとの錯形成を検討したところ、非常に協同的なクラスター生成を実現することができた。例えば **L** と $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ の反応により定量的に凸型の七核錯体を得ることができた。単一の構造をもつクラスターを定量的に合成するのは困難であるが、**L** が部分テンプレートとして機能したためにこれが実現したと考えられる。

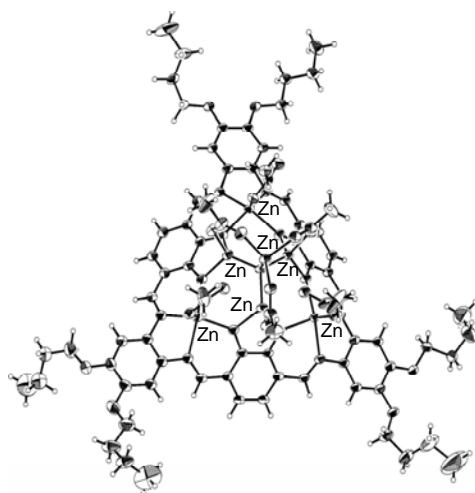


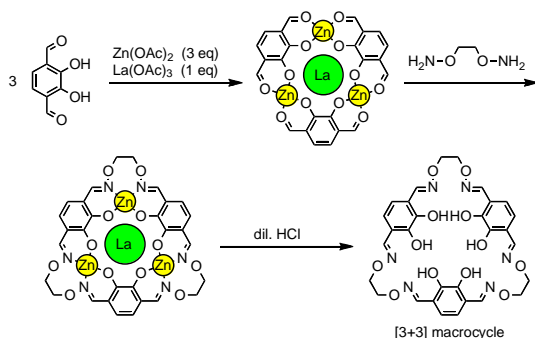
図 [LZn₇(μ₄-O)(OAc)₆] の結晶構造

さらに **L** はマンガンやコバルト、ニッケル、銅と特徴的な多核錯体を形成することを見いだすなど、金属に応じたクラスターの作り分けに成功した。またこの亜鉛 7 核錯体は、定量的に亜鉛を 3 つ、ランタンを一つ含むヘテロ 4 核錯体へと容易に変換できることがわかった。また七核錯体において、7 つの亜鉛を取り囲むように配位している酢酸アニオンは他のカルボン酸アニオンと交換できることを見いだすなど、これを利用した超分子メタロ系への可能性も示すことができた。

(2) 多核テンプレートによる大環状配位子の高収率合成

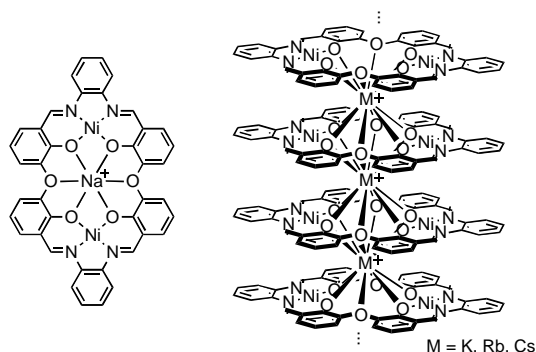
複数の金属を協同的に作用させる新規テンプレート合成を開発して、大環状トリス(salamo)配位子を高収率で得ることに成功した。ランタン(III)を 1 当量、亜鉛(II)を 3 当量共存させて環化反応を行い、続く脱メタル化により、ほぼ定量的に目的の [3+3] 環化体を得られた。この反応は金属イオンを添加

しないと、複数種の環状化合物およびポリマー状の生成物を与えた。X線結晶構造解析をはじめとする検討から、このテンプレート効果が発現するのは、原料のジアルデヒドが1当量のランタン(III)および3当量の亜鉛(II)とヘテロ四核錯体を形成し、そのままジアミンと反応して環状配位子となるからだと考えられる。



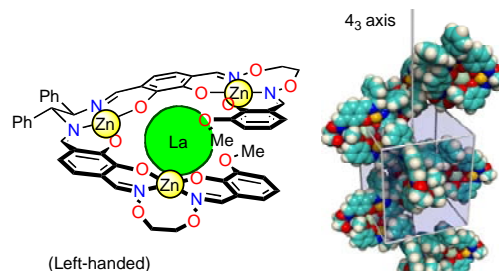
(3) ビス(N₂O₂)型環状配位子の錯形成によるイオン認識能の向上および自己集合

二つのN₂O₂キレート配位部位がジアリールエーテル結合により環状に連結した環状ホストを合成した。この配位子をニッケル(II)と錯形成させたところ、平面性の高い二核のメタロホストが得られた。このニッケル錯体への変換により、ナトリウムイオンの認識能が大幅に向上した。またイオン半径の大きなアルカリ金属イオンを包接すると、積層型の自己集合体を与えることも明らかとなった。



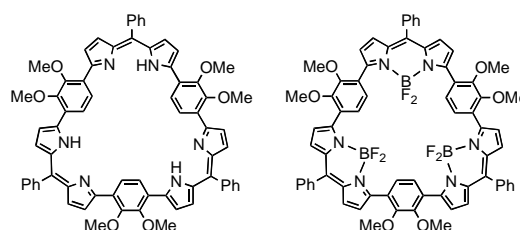
(4) らせん型錯体のキラリティー制御と結晶中での超らせん構造の形成

キラル誘起部位としてジフェニルエチレン基を導入したらせん型四核錯体を合成した。このらせん型錯体は溶液中で右巻き・左巻きの比率29:71の混合物となっていた。この混合物の溶液から得られた結晶には左巻きのみが含まれており、さらに、格子内では左巻きのらせん型錯体が左巻きのらせん型配列を作っており、超分子的な超らせん構造を形成していることが明らかとなった。



(5) ジピロメテン環状三量体およびそのBF₂錯体の合成と分子認識

ビスピロリルベンゼン誘導体を酸触媒で縮合させて得られたジピロメテン環状三量体の構造や性質について検討を行った。X線結晶構造解析によりこれらはほぼ三角形の平面構造をもつことが明らかとなった。また、この三量体の中央の空孔ではアルカリ金属イオンを認識することがわかった。この化合物をBF₂錯体に変換したところ、これまでに例のないBF₂···カチオン相互作用によってカチオンを認識できることを見いだした。



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 33 件)

- ① “Dinuclear complexes of N₂O₂ oxime chelate ligand with zinc(II)-lanthanide(III) as a selective sensitization system for Sm³⁺” Akine, S.; Utsuno, F.; Taniguchi, T.; Nabeshima, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* in press (2010)査読あり.
- ② “Modulation of multi-metal complexation behavior of tetraoxime ligand by covalent transformation of olefinic functionalities” Akine, S.; Kagiya, S.; Nabeshima, T. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2141-2152 査読あり.
- ③ “Metallo-supramolecular Systems for Synergistic Functions Based on Unique Arrangement of Ligation Sites” Nabeshima, T.; Akine, S.; Ikeda, C.; Yamamura, M. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 10-16 (Highlight Review) 査読あり.
- ④ “Highly efficient regulation of cation recognition and promotion of self-assembly by metalation of macrocyclic bis(N₂O₂)

- ligand with nickel(II)" Akine, S.; Utsuno, F.; Nabeshima, T. *Chem. Commun.* **2010**, 46 1029-1031 査読あり.
- ⑤ "Cyclic and acyclic oligo(N₂O₂) ligands for cooperative multi-metal complexation" Akine, S.; Nabeshima, T. *Dalton Trans.* **2009**, 10395-10408 (Dalton Perspectives) 査読あり.
- ⑥ "Selective binding of benzenediol derivatives by simultaneous non-covalent interactions in bis-Pt(II) aza-aromatic host-guest system" Trokowski, R.; Akine, S.; Nabeshima, T. *Dalton Trans.* **2009**, 10359-10366 査読あり.
- ⑦ "Multiple Folding Structures Mediated by Metal Coordination of Acyclic Multidentate Ligand" Akine, S.; Morita, Y.; Utsuno, F.; Nabeshima, T. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 10670-10678 査読あり.
- ⑧ "Aluminum Complex of N₂O₂-type Dipyrrin: the First Hetero-Multinuclear Complexes of Metallo-Dipyrrin with High Fluorescence Quantum Yields" Ikeda, C.; Ueda, S.; Nabeshima, T. *Chem. Commun.* **2009**, 2544-2546 査読あり.
- ⑨ "Convenient and Highly Efficient Synthesis of Boron-Dipyrrins Bearing an Arylboronate Center" Ikeda, C.; Maruyama, T.; Nabeshima, T. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 3349-3351 査読あり.
- ⑩ "Visible and Near-infrared Luminescence of Helical Zinc(II)-Lanthanide(III) Trinuclear Complexes Having Acyclic Bis(N₂O₂) Oxime Ligand" Akine, S.; Utsuno, F.; Nabeshima, T. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2009**, 1, 012009 査読あり.
- ⑪ "Functional Supramolecular Systems with Highly Cooperative and Responding Properties" Nabeshima, T.; Akine, S. *Chem. Rec.* **2008**, 8, 240-251 査読あり.
- ⑫ "Spontaneous Formation of a Chiral Supramolecular Superhelix in the Crystalline State Using a Single-Stranded Tetranuclear Metallohelicite" Akine, S.; Matsumoto, T.; Nabeshima, T. *Chem. Commun.* **2008**, 4604-4606 査読あり.
- ⑬ "Synthesis and Guest Recognition Ability of 2,3-Dimethoxy-1,4-Phenylene Containing Porphyrinoids" Ikeda, C.; Sakamoto, N.; Nabeshima, T. *Org. Lett.*, **2008**, 10, 4601-4604 査読あり.
- ⑭ "Acyclic Bis(N₂O₂ chelate) Ligand for Trinuclear d-Block Homo- and Heterometal Complexes" Akine, S.; Taniguchi, T.; Nabeshima, T. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3255-3264 査読あり.
- ⑮ "A Novel Cis-Trans Isomerism Found in a Sulfur-Bridged Pd^{II}Au^I₂ Tetranuclear Complex with [Pd(amine)₂(thiolato)₂]-Type Building Units" Taguchi, M.; Sameshima, Y.; Igashira-Kamiyama, A.; Akine, S.; Nabeshima, T.; Konno, T. *Chem. Lett.* **2008**, 37, 244-245 査読あり.
- ⑯ "Synthesis, Characterization and Molecular Recognition of a Bis-Platinum Terpyridine Dimer" Trokowski, R.; Akine, S.; Nabeshima, T. *Chem. Commun.* **2008**, 889-890 査読あり.
- ⑰ "Self-assembled Cyclic Boron-Dipyrrin Oligomers" Ikeda, C.; Nabeshima, T. *Chem. Commun.* **2008**, 721-723 査読あり.
- ⑱ "Synthesis, Stability, and Complexation Behavior of Isolable Salen-Type N₂S₂ and N₂SO Ligands Based on Thiol and Oxime Functionalities" Akine, S.; Akimoto, A.; Shiga, T.; Oshio, H.; Nabeshima, T. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 875-885 査読あり.
- ⑲ "Oligometallic Template Strategy for Ring-Closing Olefin Metathesis: Highly Cis- and Trans-Selective Synthesis of a 32-Membered Macrocyclic Tetraoxime" Akine, S.; Kagiya, S.; Nabeshima, T. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 9525-9527 査読あり.
- ⑳ "Core/Shell Oligometallic Template Synthesis of Macrocyclic Hexaoxime" Akine, S.; Sunaga, S.; Taniguchi, T.; Miyazaki, H.; Nabeshima, T. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2959-2961 査読あり.
- ㉑ "Multi-metal Complexation and Partially Templated Synthesis of Metal Clusters by Using Triangular Trisaloph Ligands" Nabeshima, T.; Miyazaki, H.; Iwasaki, A.; Akine, S.; Saiki, T.; Ikeda, C. *Tetrahedron* **2007**, 63, 3328-3333 査読あり.
- ㉒ "Helical Metallohost-Guest Complexes via Site-Selective Transmetalation of Homotrimeric Complexes" Akine, S.; Taniguchi, T.; Nabeshima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15765-15774 査読あり.
- ㉓ "Chiral Single-stranded Metallohelix: Metal-mediated Folding of Linear Oligooxime Ligand" Akine, S.; Taniguchi, T.; Nabeshima, T. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 8419-8422 査読あり.
- ㉔ "Guest-dependent Inversion Rate of a Tetranuclear Single Metallohelicite" Akine, S.; Taniguchi, T.; Matsumoto, T.; Nabeshima, T. *Chem. Commun.* **2006**, 4961-4963 査読あり.
- ㉕ "Efficient Formation of Homo and Hetero Metal Clusters by Triangular Trisaloph Ligand as a Partial Template" Nabeshima, T.; Miyazaki, H.; Iwasaki, A.; Akine, S.; Saiki, T.; Ikeda, C.; Sato, S. *Chem. Lett.* **2006**, 35, 1070-1071 査読あり.
- ㉖ "Isolation and Molecular Structure of the

Organo-persulfuranes [12-S-6(C6)]” Sato, S.; Matsunaga, K.; Horn, E.; Furukawa, N.; Nabeshima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6778-6779 査読あり.

- ⑳ “Octanuclear Zinc(II) and Cobalt(II) Clusters Produced by Cooperative Tetrameric Assembling of Oxime Chelate Ligands” Akine, S.; Dong, W.; Nabeshima, T. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4677-4684 査読あり.
- ㉑ “Heterometallic Zn₂La and ZnLu Complexes Formed by Site-selective Transmetalation of a Dimeric Homotrinnuclear Zinc(II) Complex” Akine, S.; Taniguchi, T.; Nabeshima, T. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 604-605 査読あり.
- ㉒ “Tricyclic Pseudocryptand Formed by Reaction of Fe^{II} with Tripodand Bearing Triazacrown Ether” Nabeshima, T.; Tanaka, Y.; Saiki, T.; Akine, S.; Ikeda, C.; Sato, S. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 3541-3544 査読あり.

[学会発表] (計 276 件)

- ① T. Nabeshima “Metallo-supramolecular Systems Bearing Synergistic Functions”, The 3rd International Symposium on Synergy of Elements, Sapporo, August 29, 2009 (Invited)
- ② 鍋島達弥 「分子機能変換のための協同性・応答性超分子システムの構築」日本化学会第 89 春季年会, 船橋, 2009 年 3 月 27-30 日 (受賞講演)
- ③ 鍋島達弥 「協同的・応答的機能のための超分子システムの設計と合成」第 34 回有機典型元素化学討論会, 吹田, 2007 年 12 月 13-15 日 (特別講演).
- ④ T. Nabeshima, “Cooperative Control of Ion Recognition by Using Metal Ions as an Effector” The 2nd BK21 International Symposium on Molecular Materials and Nanochemistry, Jinju, S. Korea, November 2-3, 2007 (Invited).

[図書] (計 3 件)

- ① 秋根茂久・鍋島達弥、「メタロ超分子と協同効果」、超分子サイエンス&テクノロジー -基礎からイノベーションまで- (第 1 章 第 3 節 13) 監修 国武豊喜、NTS 2009, pp 202-210.
- ② 鍋島達弥、「超分子金属錯体」、(第 1 章 第 2 節)藤田誠、塩谷光彦編著、三共出版 2009、pp13-39.
- ③ “Metal-Incorporated Hosts for Cooperative and Responsive Recognition to External Stimulus”, Nabeshima, T.; Akine, S. In *Redox Systems Under Nano-Space Control*; Hirao, T., Ed.; Springer: Berlin, 2006, Chapter 10, pp 167-178.

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/nabesima/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鍋島 達弥 (NABESHIMA TATSUYA)
筑波大学・大学院数理物質科学研究科
・教授

研究者番号：80198374

(2) 研究分担者

佐藤 総一 (SATO SOICHI)
筑波大学・大学院数理物質科学研究科
・助教授

研究者番号：90280908

(H18)

秋根 茂久 (AKINE SHIGEHISA)
筑波大学・大学院数理物質科学研究科
・准教授

研究者番号：30323265

(H20-21：連携研究者)

池田 忠作 (IKEDA CHUSAKU)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科
・准研究員

研究者番号：30378541

(H18-19)

(3) 連携研究者

山村 正樹 (YAMAMURA MASAKI)
筑波大学・大学院数理物質科学研究科
・助教

研究者番号：40524426

(H21)