

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月24日現在

機関番号：12102
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23750055
 研究課題名（和文）メカニカルな機構に基づく戦略的なヘリシティー反転が可能ならせん型錯体の開発
 研究課題名（英文）Development of helical metal complexes for strategic helicity inversion based on mechanical motion
 研究代表者
 秋根 茂久（AKINE SHIGEHISA）
 筑波大学・数理物質系・准教授
 研究者番号：30323265

研究成果の概要（和文）：分子機械的なメカニズムによる戦略的なヘリシティー反転が可能な新規ならせん型錯体の開発を行った。二つのクラウンエーテル部位を導入した一らせん型錯体に対して、各種鎖長の直鎖アルカンジアンモニウム塩を相互作用させると二つのクラウンエーテル部位間の距離を変化させることができ、短いゲストのときに右巻き、長いゲストのときに左巻き、のように設計通りにらせん反転を起こすことに成功した。

研究成果の概要（英文）：A molecular system that allows strategic helicity inversion based on molecular machine mechanism was developed. A single-helical metal complex bearing two crown ether moieties was synthesized. Upon interaction with alkanediammonium salts with different chain lengths, the distance between the two crown ether moieties was altered. Associated with the structural change, inversion of the helical handedness of the metal complex took place (right-handed with shorter guests; left-handed with longer guests).

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：超分子化学・らせん構造・分子機械・金属錯体・分子認識

1. 研究開始当初の背景

らせん型分子は、ねじれた分子骨格に基づく特異な不斉環境を与えるユニットとして研究されてきた。らせん型錯体の不斉な環境や、それに基づく物性・機能は右巻き・左巻きというヘリシティーによって決定される。従ってヘリシティーを思い通りに逆転させられる系を構築すれば、高効率な不斉スイッチングを実現できることになる。最近では、反転可能な「動的な」らせん構造をもつ分子も多数報告されており、温度変化等の外部環境の変化やイオンの存在等の外部刺激によりらせんの右巻き・左巻きの間でヘリシティー

が逆転する系もわずかではあるが見いだされている。しかしながら、外部刺激応答部位の構造の変化をメカニカルにらせん部分に伝達させて、「戦略的に」ヘリシティーを反転させられるような機構はほとんど研究例がなく、その開発が待ち望まれていた。

2. 研究の目的

本研究では、可逆な配位結合をもつらせん型錯体のヘリシティーを意のままに反転させられる系の開発を目指すこととした。具体的には、らせん型錯体の遠隔に配置した外部刺激応答部位からメカニカルな機構により

構造変化を伝達させ、らせん型錯体部のヘリシティー反転を起こす機構の開発を目指した(図1)。

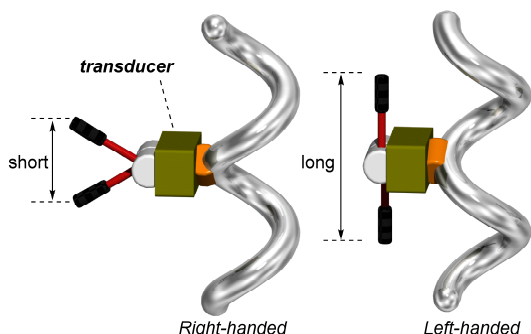


図1 メカニカルな機構によるらせん反転の概念図

3. 研究の方法

メカニカルな機構を活用した戦略的ならせん反転を実現するためには、外部刺激により容易に反転できる「動的な」らせん型プラットフォームが必要となる。申請者らはこれまで置換活性ならせん型三核・四核錯体のヘリシティー制御やそれを活かした機能について研究を行ってきた。これらの錯体は、外部環境の変化に応じてらせんの左右の平衡比が変化することから、ヘリシティーの反転は比較的容易に起こることが分かっている。そこで、基本骨格として、このらせん型四核錯体を用いることとした。また、キラルな trans-1,2-二置換 salen 部位をらせん型四核錯体の骨格に導入したとき、「ねじれ誘起部位」の N-C-C-N ねじれ角の符号がらせん型錯体のヘリシティーを左右することが分かってきた。分子認識に応答して N-C-C-N ねじれ角の符号を逆転させれば、メカニカルに連動してヘリシティーが変化するようなシステムとして、この trans-1,2-二置換エチレンジアミン部位にクラウンエーテル部を導入することとした。

このような、クラウンエーテル部を二つ組み込んだ一重らせん型の亜鉛(II)-ランタン(III)四核錯体の合成を行い、この四核錯体に対して各種鎖長のアルカンジアンモニウム塩を認識させて二つのクラウンエーテル間の距離を変化させ、鎖長に応じたヘリシティーのコントロールが可能かどうかを検討した(図2)。

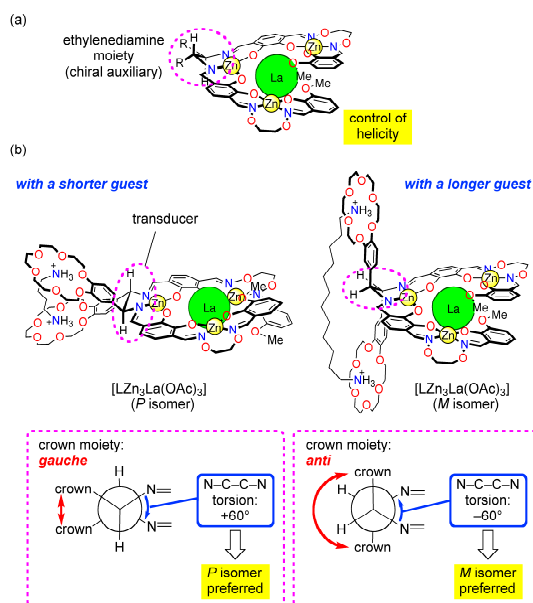


図2 分子設計と予想されるらせん反転機構

4. 研究成果

まず、配位子の合成を行った。外部刺激認識および不斉伝達部位となる trans-1,2-クラウンエーテル置換エチレンジアミン誘導体は、4-ホルミルベンゾ 18-クラウン-6 を出発物質として、立体特異的ジアザ Cope 転位を用いて合成した。このジアミンにオリゴキシム鎖を連結し配位子を得た。この配位子と酢酸亜鉛(II)、酢酸ランタン(III)を反応させることにより一重らせん型錯体を合成した。アルカンジアンモニウムを添加していない状態では、このらせん型錯体は右巻きが主として存在していることが各種スペクトルから明らかとなった。これは、エチレンジアミン部の配座が anti 配座より gauche 配座の方が安定であることに起因していると思われる。

次に、このらせん型錯体に各種鎖長のアルカンジアンモニウム塩を加えてヘリシティーの変化を検討した。鎖長の短いジアンモニウム塩(1,4-ブタンジアンモニウム塩)を加えたときは、右巻きの比率が増加した(図3)。この結果は、クラウンエーテル部が近い位置に固定され、gauche 配座がより安定化されたためと考えれば説明できる。一方、鎖長の長いアンモニウム塩(1,12-ドデカンジアンモニウム塩)を加えたときには CD スペクトルのシグナルに逆転が見られ、左巻きが安定化されたことが分かった(図4)。鎖長の長いジアンモニウム塩によって、意図通りに二つのクラウンエーテル間の距離が遠い位置に固定され、これによって逆のねじれを誘起できたためと考えられる。

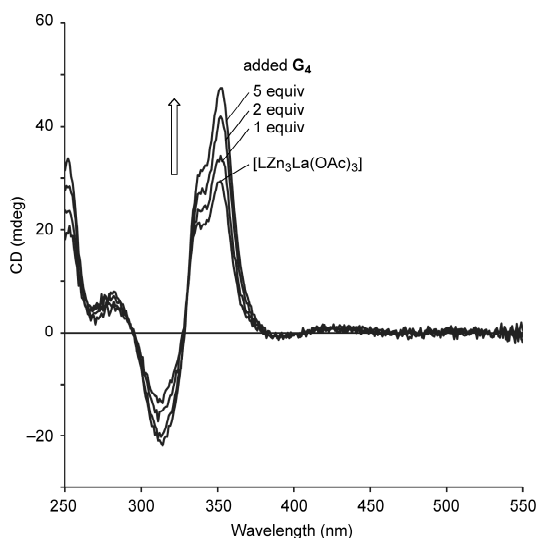


図3 らせん型錯体に1,4-ブタンジアンモニウム塩を加えたときのCDスペクトル変化。正のシグナルの増大から右巻き異性体の存在比の増加が示された。

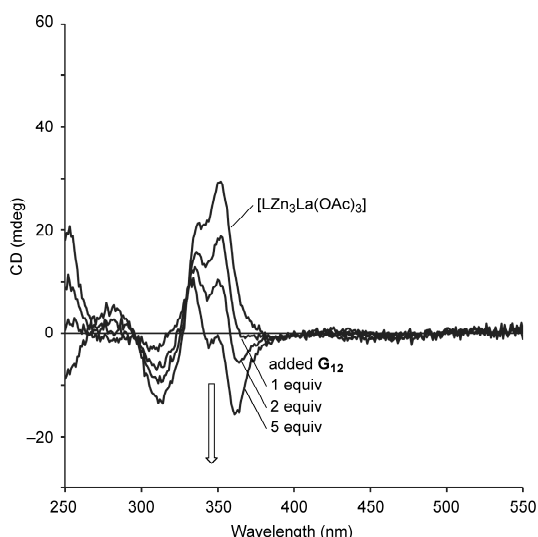


図4 らせん型錯体に1,12-ドデカンジアンモニウム塩を加えたときのCDスペクトル変化。シグナルが正から負に変化したことからヘリシティ反転が起こったことが確かめられた。

以上の結果から、加えるジアンモニウム塩の鎖長の違いによりらせん型錯体のヘリシティを逆転させることができることが示された。すなわち、この系を用いることでメカニカルな構造変換を使ってヘリシティ反転を戦略的に起こすことに初めて成功した。また、この系は直線方向の情報（長短の違い）をヘリシティ（左右）に変換できる初めてのシステムとなった。

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14件）

(1) “Ligand Modification of Cyclometalated Ruthenium Complexes in the Aerobic Oxidative Dehydrogenation of Imidazolines” Aiki, S.; Kijima, Y.; Kuwabara, J.; Taketoshi, A.; Koizumi, T.; Akine, S.; Kanbara, T. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 812–816 (DOI: 10.1021/cs300811w). 査読あり

(2) “Conformational control of electron-rich calix[6]arene skeleton by paraquat recognition” Akine, S.; Kusama, D.; Nabeshima, T. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 205–209 (DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.10.105). 査読あり

(3) “Oligometallic Template Strategy for Synthesis of a Macrocyclic Dimer-Type Octaoxime Ligand for Its Cooperative Complexation” Akine, S.; Tadokoro, T.; Nabeshima, T. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11478–11486 (DOI: 10.1021/ic3012525). 査読あり

(4) “Design and controlled emission properties of bioorganometallic compounds composed of uracils and organoplatinum(II) moieties” Moriuchi, T.; Sakamoto, Y.; Noguchi, S.; Fujiwara, T.; Akine, S.; Nabeshima, T.; Hirao, T. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8524–8531 (selected as the inside cover picture) (DOI: 10.1039/c2dt30533j). 査読あり

(5) “Hierarchical Helix of Helix in the Crystal: Formation of Variable-Pitch Helical π -Stacked Array of Single-Helical Dinuclear Metal Complexes” Akine, S.; Nagumo, H.; Nabeshima, T. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5506–5508 (DOI: 10.1021/ic3004273). 査読あり

(6) “Novel Ion Recognition Systems Based on Cyclic and Acyclic Oligo(salen)-type Ligands” Akine, S. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.* **2012**, *72*, 25–54 (selected as HGCS Japan Award of Excellence 2010) (DOI: 10.1007/s10847-011-0026-3). 査読あり

(7) “Remarkably Selective Recognition of Iodobenzene Derivatives by a Macrocyclic Bis-Pt^{II} Metallohost” Trokowski, R.; Akine, S.; Nabeshima, T. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14420–14428 (DOI: 10.1002/chem.201101650). 査読あり

(8) “A Molecular Leverage for Helicity Control and Helix Inversion” Akine, S.; Hotate, S.; Nabeshima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13868-13871 (DOI: 10.1021/ja205570z). 査読あり

(9) “Highly Cooperative Double Metalation of a Bis(N₂O₂) Ligand Based on Bipyridine-Phenol Framework Driven by Intramolecular π -Stacking of Square Planar Nickel(II) Complex Moieties” Akine, S.; Shimada, T.; Nagumo, H.; Nabeshima, T. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8507-8509 (selected as the cover picture) (DOI: 10.1039/c1dt10124b). 査読あり

(10) “Nuclearity Control of a Trisaloph Zinc Cluster Complex Dependent on Minute Structural Differences in the Bridging Anions” Yamamura, M.; Miyazaki, H.; Iida, M.; Akine, S.; Nabeshima, T. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5315-5317 (DOI: 10.1021/ic2002833). 査読あり

(11) “Multistep Oligometal Complexation of the Macrocyclic Tris(N₂O₂) Hexaoxime Ligand” Akine, S.; Sunaga, S.; Nabeshima, T. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6853-6861 (DOI: 10.1002/chem.201100122). 査読あり

(12) “Wheel-Shaped Er^{III}Zn^{II}₃ Single-Molecule Magnet: A Macrocyclic Approach to Designing Magnetic Anisotropy” Yamashita, A.; Watanabe, A.; Akine, S.; Nabeshima, T.; Nakano, M.; Yamamura, T.; Kajiwarra, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 4016-4019 (DOI: 10.1002/anie.201008180). 査読あり

(13) “Synthesis of Acyclic Tetrakis- and Pentakis(N₂O₂) Ligands for Single-helical Heterometallic Complexes with a Greater Number of Winding Turns” Akine, S.; Matsumoto, T.; Sairenji, S.; Nabeshima, T. *Supramol. Chem.* **2011**, *23*, 106-112 (DOI: 10.1080/10610278.2010.514906). 査読あり

(14) “Spontaneous Enrichment of One-handed Helices by Dissolution of Quasiracemic Crystals of a Tetranuclear Single Helical Complex” Akine, S.; Hotate, S.; Matsumoto, T.; Nabeshima, T. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2925-2927 (DOI: 10.1039/c0cc04998k). 査読あり

[学会発表] (計 33 件)

(1) 西連地志穂・秋根茂久・鍋島達弥「化学変換を活用したらせん型ヘキサオキシム多核錯体の動的ヘリシティー制御」日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学, 草津, 2013.3.24.

(2) 宮下真人・秋根茂久・鍋島達弥「らせん構造をもつクリプタンD型 Trisaloph メタロホストの合成とゲスト認識」日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学, 草津, 2013.3.24.

(3) 秋根茂久「らせん型多核錯体の合成・機能と動的ヘリシティー制御」第 13 回リング・チューブ超分子研究会, 東京工業大学, 横浜, 2013.2.23 (招待講演).

(4) Shiho Sairenji, Shigehisa Akine, Tatsuya Nabeshima “Multi-step Helicity Inversion of Helical Metallofoldamers by Metal Exchange” *3rd International Symposium on Creation of Functional Materials*, University of Tsukuba, Tsukuba, 2012.12.10.

(5) Masato Miyashita, Shigehisa Akine, Tatsuya Nabeshima “Synthesis of Cage-like Trisaloph Metallohost and Guest Recognition” *3rd International Symposium on Creation of Functional Materials*, University of Tsukuba, Tsukuba, 2012.12.10.

(6) Shigehisa Akine, Tatsuya Nabeshima “Helicity Control of Helical Metal Complexes by Molecular Leverage Mechanism” *The Twelfth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-12)*, Rihga Royal Hotel Kyoto, Kyoto, 2012.11.15.

(7) Shigehisa Akine, “Controlling helical handedness of dynamic single-helical metal complexes” *Japan-India Bilateral Seminar on Supramolecular Nanomaterials for Energy Innovation*, Alpha Anabuki Hall, Takamatsu, 2012.10.15 (invited).

(8) 西連地志穂・秋根茂久・鍋島達弥「らせん型ヘキサオキシム金属錯体を利用したヘリシティー制御・反転システム」錯体化学会第 62 回討論会, 富山大学, 富山, 2012.9.22.

(9) 秋根茂久 “Strategic Helicity Control of Single-Helical Metal Complexes” 錯体化学会第 62 回討論会 ミニシンポジウム “Supramolecular Systems for Materials Science by Coordination Chemistry”, 富山大学, 富山, 2012.9.21.

- (10) 宮下真人・秋根茂久・鍋島達弥「かご型 trisaloph メタロホストの合成とゲスト認識」第 23 回基礎有機化学討論会，京都テルサ，京都，2012.9.20.
- (11) Shigehisa Akine, Sayaka Hotate, Tatsuya Nabeshima “Strategic Helicity Control of Helical Metal Complexes by Molecular Leverage” *The 40th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC40)*, Valencia Conference Centre, Valencia, Spain, 2012.9.10.
- (12) 秋根茂久・保立さやか・鍋島達弥「ジアンモニウム認識を駆動力とするらせん型錯体のヘリシティー制御」第 9 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム，北海道大学，札幌，2012.5.27.
- (13) 小沼孝大・秋根茂久・鍋島達弥「ヘキサ-*peri*-ヘキサベンゾコロネン骨格をもつ大環状ホスト分子による芳香族化合物の認識」第 9 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム，北海道大学，札幌，2012.5.27.
- (14) Shigehisa Akine, “Dynamic and Strategic Control of Helical Handedness of Helical Metal Complexes” *The 3rd Tsukuba International Mini-symposium on Hybridization between Main Group Element Chemistry and π -Electron Chemistry*, University of Tsukuba, Tsukuba, 2012.5.19 (invited).
- (15) 小沼孝大・秋根茂久・鍋島達弥「ヘキサ-*peri*-ヘキサベンゾコロネン骨格をもつ新規な大環状化合物の合成とそのゲスト認識」日本化学会第 92 春季年会，慶応義塾大学，横浜，2012 年 3 月 28 日.
- (16) 日野志織・前田萌絵・山下愛花・片岡悠美子・梶原孝志・秋根茂久・鍋島達弥・中野元裕・山村朝雄「直線状 YbZn_2 ，ホイール状 YbZn_3 多核錯体における磁気異方性と遅い磁化緩和」日本化学会第 92 春季年会，慶応義塾大学，横浜，2012 年 3 月 28 日.
- (17) 高槻百合・秋根茂久・鍋島達弥「金属イオン結合部位を導入したペンタセンキノンの合成と性質」日本化学会第 92 春季年会，慶応義塾大学，横浜，2012 年 3 月 26 日.
- (18) 宮下真人・秋根茂久・鍋島達弥「3 つの saloph 部位を持つ新規なクリプタンド型配位子の合成」日本化学会第 92 春季年会，慶応義塾大学，横浜，2012 年 3 月 26 日.
- (19) 西連地志穂・秋根茂久・鍋島達弥「らせん型メタロフォルダマーの金属交換によるヘリシティー反転」日本化学会第 92 春季年会，慶応義塾大学，横浜，2012 年 3 月 25 日.
- (20) 草間大輔・秋根茂久・鍋島達弥「ペンチプチセン誘導体の自己集合による新規な環状化合物の合成」日本化学会第 92 春季年会，慶応義塾大学，横浜，2012 年 3 月 25 日.
- (21) Shigehisa Akine “Strategic and Dynamic Helicity Control of Single-Helical Metal Complexes” 2nd International Symposium on Creation of Functional Materials — Coordination Chemistry at the Front —, University of Tsukuba, Tsukuba, February 9, 2012 (Invited).
- (22) Daisuke Kusama, Shigehisa Akine, Tatsuya Nabeshima “Conformational Conversion of Calix[6]arenes Having Electron-donating Groups by Recognition of a Bipyridinium Salt” 2nd International Symposium on Creation of Functional Materials — Coordination Chemistry at the Front —, University of Tsukuba, Tsukuba, February 9, 2012.
- (23) Daisuke Kusama, Shigehisa Akine, Tatsuya Nabeshima “Induced-fit Recognition of Electron-poor Organic Guest by Calix[6]arenes Having Electron-donating Groups” 1st International Symposium on Creation of Functional Materials — Hybridization between Main Group Element Chemistry and π -Electron Chemistry —, University of Tsukuba, Tsukuba, December 17, 2011.
- (24) 秋根茂久「動的特性を持つらせん型錯体の合成・機能とヘリシティー制御」錯体化学若手の会関東支部 2011 年度後期勉強会，東京大学，東京，2011 年 11 月 26 日(招待講演).
- (25) 山村正樹・飯田昌也・秋根茂久・鍋島達弥「大環状サレン型配位子上における金属多核錯体の形成と架橋アニオン交換による精密構造制御」第 22 回基礎有機化学討論会，つくば国際会議場，つくば，2011 年 9 月 23 日.
- (26) 草間大輔・秋根茂久・鍋島達弥「ペンチプチセン骨格を有する新規な環状化合物の設計と合成」第 22 回基礎有機化学討論会，つくば国際会議場，つくば，2011 年 9 月 22 日.
- (27) 山下愛花・渡辺明子・片岡悠美子・梶原孝志・秋根茂久・鍋島達弥・中野元裕・山村朝雄「ホイール状 LnZn_3 四核錯体における単分子磁石特性発現の希土類金属依存性」錯体化学会第 61 回討論会，岡山理科大学，岡

山, 2011年9月18日.

(28) 秋根茂久・保立さやか・鍋島達弥「分子でこ機構を活用した亜鉛(II)-ランタン(III)四核らせん型錯体のヘリシティー制御」錯体化学会第61回討論会, 岡山理科大学, 岡山, 2011年9月18日.

(29) 秋根茂久・保立さやか・鍋島達弥「キラルカルボン酸の配位による一重らせん型三核錯体の動的ヘリシティー制御」第5回バイオ関連化学シンポジウム, つくば国際会議場, つくば, 2011年9月12日.

(30) 小沼孝大・秋根茂久・鍋島達弥「ヘキサ-*peri*-ヘキサベンゾコロネン骨格をもつ新規な大環状配位子の設計と合成」日本化学会第5回関東支部大会, 東京農工大学, 小金井, 2011年8月30日.

(31) 草間大輔・秋根茂久・鍋島達弥「電子供与基を有するカリックス[6]アレーンのゲスト認識による配座の制御」日本化学会第5回関東支部大会, 東京農工大学, 小金井, 2011年8月30日.

(32) Shigehisa Akine, Tatsuya Nabeshima, "Helicity control and dynamic helix inversion of single-helical zinc(II)-containing oligonuclear complexes" ISMSC 2011 - International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, University of Sussex, Brighton, UK, 2011.7.3-7.

(33) 山村正樹・飯田昌也・秋根茂久・鍋島達弥「 π 共役大環状配位子上に集積させた金属クラスター錯体の動的構造制御」第7回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 広島大学, 広島, 2011年5月29日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

秋根 茂久 (AKINE SHIGEHISA)
筑波大学・数理物質系・准教授
研究者番号: 30323265