

令和元年6月11日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14459

研究課題名(和文) 湾曲 共役面を持つ新規金属埋め込み型ナノチューブの構築

研究課題名(英文) Construction of New Curved Pi-Conjugated Nanotube Containing Metal Ions

研究代表者

酒田 陽子 (Sakata, Yoko)

金沢大学・物質化学系・准教授

研究者番号：70630630

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、自己集合を利用した芳香環および金属錯体の壁で囲まれた空孔を持つベルト状環状金属錯体(メタロナノベルト)の構築を行った。屈曲型配位子としてテトラアミノトリプチセンを用い、金属イオンとの自己集合によりメタロナノベルトの効率的な構築を試みた結果、ピラーアレーン誘導体をテンプレートとして利用することで、五核メタロナノベルトが定量的に形成できることを見出した。また、テンプレートを除きゲストフリーの五核メタロナノベルトを単離することにも成功し、メタロナノベルトは自己集合型錯体であるにも関わらず環サイズ変換に対して比較的安定な構造体であることも明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

自由回転ができない剛直な骨格を持つベルト状分子は、高度に規定された内部空間を持つことから、選択的なゲスト認識が可能なホスト分子となる有用な化合物群である。金属配位結合を駆動力とした自己集合は、一段階かつ高収率で目的の環状分子を得ることができる有用な方法であるものの、これまでに報告されている自己集合型金属錯体は単座配位子を用いた場合が多く、剛直なベルト状分子を構築した例は少なかった。本研究では、キレート型の二座配位子を用いた自己集合により、効率的なベルト状分子の構築を達成した。これらの成果は、金属イオンを含む新しいベルト状分子構築方法を提案できたという点で学術的にも大きな意義を持つと言える。

研究成果の概要(英文)：We constructed a new self-assembled belt-shaped metallomacrocyclic metllonanobelt, having a cavity surrounded by aromatic walls and metal complexes. It was found that the pentanuclear metallonanobelt was selectively formed by the complexation of metal ions and tetraaminotriptycene in the presence of pillararene derivative as a template. We also succeeded in the isolation of guest-free pentamer metallonanobelt by the removal of the template. Furthermore, the isolated metallonanobelt was found to be remarkably stable toward size-conversion.

研究分野：超分子化学、錯体化学

キーワード：マクロサイクル 自己集合 ベルト状分子 テンプレート

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

自由回転ができない剛直な骨格を持つベルト状分子は、高度に規定された内部空間を持つことから、選択的なゲスト認識が可能なホスト分子となるため有用な化合物群である。このようなベルト状分子は多孔性材料のビルディングブロックとしても有用であることから、近年盛んに合成研究が行われている。しかし、共有結合によりこのようなベルト状分子を合成する場合、環化反応の段階において高分子化反応と競合するため、低収率となる場合がある。一方、金属配位結合を駆動力とした自己集合は、一段階かつ高収率で目的の環状分子を得ることができる有用な方法であるものの、これまでに報告されている自己集合型金属錯体は単座配位子を用いた場合が多く、剛直なベルト状分子を構築した例は少なかった。そのため、自己集合によりベルト状分子を効率的に構築する手法を確立できれば、新しいホスト分子および多孔性材料の構築に貢献できると期待された。

### 2. 研究の目的

本研究では、金属配位結合を駆動力とした自己集合により、自由回転ができない剛直な骨格を持つベルト状分子を新たに構築することを目的とした。そのために、剛直な骨格を持つトリブチセシンにキレート配位部位を導入した、2,3,6,7-テトラアミノトリブチセシン L を配位子としてデザインし、これを平面四配位型の金属イオンと自己集合することにより、剛直かつ酸化還元応答性のベルト状分子「メタロナノベルト」の構築を目指した。

### 3. 研究の方法

まずは、種々の溶媒中で 2,3,6,7-テトラアミノトリブチセシン L と  $[Pd(CH_3CN)_4](OTf)_2$  を混合することにより、目的のベルト状分子が得られるかを  $^1H$  NMR スペクトル、ESI-TOF mass スペクトル、X 線結晶構造解析を用いて検討した。続いて、テンプレートを用いることにより、単一の環サイズのベルト状分子の選択的な構築を目指した。メタロナノベルトは電子不足な Pd(II)-フェニレンジアミン錯体部位で囲まれており、電子豊富なジアルコキシベンゼンユニットが連結された柱状分子であるピラーアレーン誘導体と相互作用すると期待されたため、ピラーアレーン誘導体をテンプレートとして用いることとした。その際、ピラーアレーンの環サイズや側鎖の違いによるテンプレート効果の違いの検討を行った。最後に、得られたメタロナノベルトの単離を行い、その構造安定性やゲスト認識能について調査した。

### 4. 研究成果

アセトニトリル中、2,3,6,7-テトラアミノトリブチセシン L と  $[Pd(CH_3CN)_4](OTf)_2$  を 1:1 の比で混合したところ、三核、四核、五核のメタロナノベルトの混合物が得られたことが  $^1H$  NMR および ESI-TOF mass スペクトルにより明らかとなった。さらに、この溶液から四核メタロナノベルトの単結晶が得られ、結晶構造解析の結果、目的のベルト状分子が形成していることが確かめられた。メタノールおよび DMSO 中でも錯形成を試したが、いずれの場合も環状の分子は得られず、メタロナノベルト形成においてアセトニトリルが重要であることが明らかとなった。

このように、単純に L と  $[Pd(CH_3CN)_4](OTf)_2$  を混合しただけでは、環サイズの異なるメタロナノベルトの混合物が得られたため、テンプレートを用いた単一構造の選択的形成を目指した。テンプレートとしてトリエチレングリコール鎖を導入したピラー-[5]アレーン (T-P5) を用いて錯形成を行ったところ、T-P5 が一分子包接された四核および五核のメタロナノベルトが形成した。そのため、T-P5 は五角柱構造を持つにも関わらず、五核メタロナノベルトの良好なテンプレートとしては働かないことがわかった。一方、同じ側鎖を持つより大きな環サイズのピラー-[6]アレーン (T-P6) をテンプレートとして用いて同条件で錯形成を行うと、T-P6 が 1 分子包接された五核メタロナノベルトが選択的に形成することを見い出した。モノエチレングリコール鎖を側鎖に導入したピラー-[6]アレーン (M-P6) をテンプレートとして用いて錯形成を行っても、ゲストフリーの三核、四核、五核のメタロナノベルトの混合物が得られ、全くテンプレート効果を示さないことがわかった。このことから、ピラー-[6]アレーンの分子サイズが適合することに加え、TEO 鎖とアミノ基との水素結合が五核メタロナノベルトの選択的形成に重要であることが明らかとなった。

さらに、イオン性のメタロナノベルトと T-P6 との溶解性の差を利用することで、五核メタロナノベルトの単離に成功した。単離した五核メタロナノベルトの安定性について調べるため、重アセトニトリル中 30 °C で加熱し、 $^1H$  NMR スペクトルにより時間変化を追跡したところ、五核メタロナノベルトが熱力学的に安定な三、四、五核メタロナノベルトの平衡混合物に変化するのに約一ヶ月を要し、サイズ変換が非常に遅いことがわかった。また重メタノール中では 30 °C で一ヶ月加熱しても、五核メタロナノベルトの  $^1H$  NMR スペクトルは全く変化しなかった。よって、この条件では共有結合で連結された有機ベルト状分子と同等に安定な化合物としてメタロナノベルトを扱えることを見出した。これは、メタロナノベルトがキレート型の錯体で連結されているためと考えられる。

さらに、この単離したメタロナノベルトの T-P6、T-P5、M-P6 に対する認識能について調べたところ、M-P6 は全く認識せず、T-P5、T-P6 を強く認識することを見い出した。これにより、ゲストとして取り込まれる上でトリエチレングリコール鎖が重要であることがわかった。さらに、競合実験により T-P5 と T-P6 の認識能の差を調べたところ、五核メタロナノベルトは T-P6

を T-P5 に対して 20 倍強く認識することも明らかにした。このようなトリエチレングリコール鎖と Pd(II)-フェニレンジアミン錯体部位との多点水素結合を介した相互作用は過去に例がなく、新たなホスト-ゲスト相互作用の鍵となると期待される。

以上、本研究では、トリプチセン骨格にキレート部位を導入した屈曲型配位子 L を用いて金属配位結合を駆動力とした自己集合により剛直なベルト状分子「メタロナノベルト」を構築した。特に、トリエチレングリコール鎖と Pd(II)-フェニレンジアミン錯体部位との多点水素結合を利用したテンプレート効果により、五核のメタロナノベルトを選択的に得ることに成功した。得られたメタロナノベルトは溶液中で数日間〜一ヶ月安定であることも見出した。今後は、多孔性材料のビルディングブロックとして、また Pd(II)-フェニレンジアミン錯体部位の酸化還元応答性を利用することで、刺激応答性のベルト状分子としても応用できると期待される。

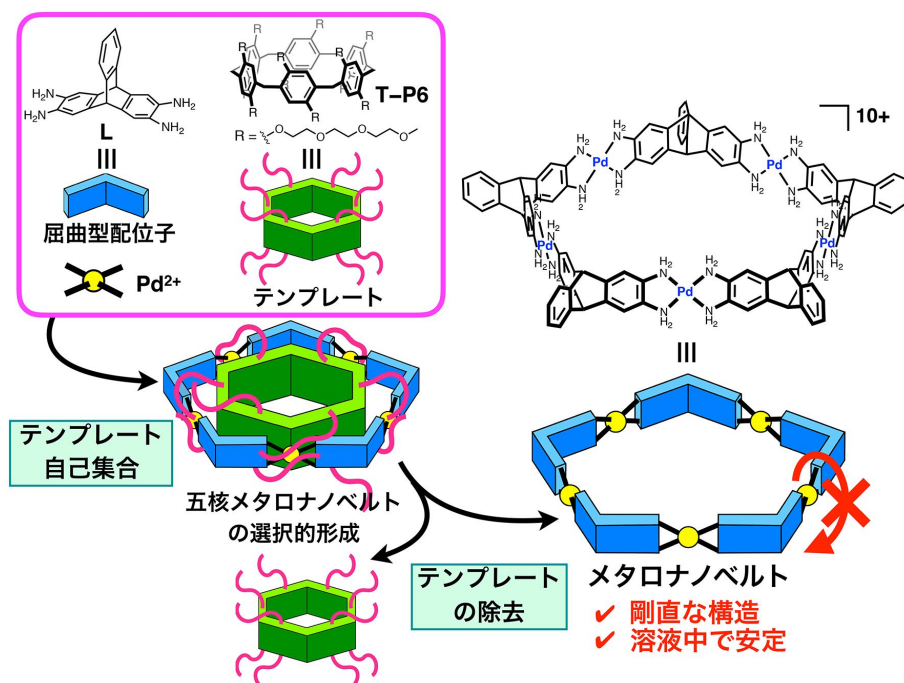


図 1. 本研究課題で達成したメタロナノベルトの構築。

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 2 件)

- Yoko Sakata, Ryoichi Yamamoto, Daiki Saito, Yuko Tamura, Keisuke Maruyama, Tomoki Ogoshi, and Shigehisa Akine, "Metallonanobelt: A Kinetically Stable Shape-Persistent Molecular Belt Prepared by Reversible Self-Assembly Processes" *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 15500-15506. (highlighted as a Supplementary Journal Cover). 査読有 DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b02804
- Yoko Sakata, Shunsuke Chiba, and Shigehisa Akine, "Ligand Exchange Strategy for Tuning of Helicity Inversion Speeds of Dynamic Helical Tri(saloph) Metallocryptands" *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 2962-2966. (highlighted as a cover picture). 査読有 DOI: 10.1002/chem.201805799

### 〔学会発表〕(計 11 件)

- 酒田陽子・山本亮一・斎藤大暉・秋根茂久、「テンプレート自己集合により選択的に形成する五核パラジウム(II)メタロナノベルト」第 16 回 ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム、2018 年
- 古川喜章・酒田陽子・秋根茂久、「キノキサリン骨格を金属配位部位として導入した新規メタロナノベルトの構築」第 16 回 ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム、2018 年
- 知場舜介・酒田陽子・秋根茂久、「軸配位子交換によるらせん型コバルト(III)メタロクリプタンドのヘリシティ反転とそのロック効果」錯体化学会 第 68 回討論会、2018 年
- Yoko Sakata, Ryoichi Yamamoto, Daiki Saito, Shigehisa Akine, "Shape-Persistent Pentanuclear Metallonanobelt Constructed by Template-Directed" 錯体化学会 第 68 回討論会、2018 年
- Yoko Sakata, Ryoichi Yamamoto, Daiki Saito, Shigehisa Akine, "Metallonanobelt: A Sufficiently Inert Shape-Persistent Molecular Belt Prepared by Reversible Self-Assembly Processes", 43rd International Conference on Coordination Chemistry, 2018
- Shunsuke Chiba, Yoko Sakata, Shigehisa Akine, "Nonlinear Time Response and Lock Effect in

Racemization of Helical Cobalt(III) Metallocryptands Induced by Amine Ligand Exchange”, 43rd International Conference on Coordination Chemistry, 2018

酒田陽子・知場舜介・秋根茂久、「三重らせん型錯体のヘリシティー変化における非線形時間応答とロック効果」第29回基礎有機化学討論会、2018年

酒田陽子・秋根茂久、「自由回転可能な部位を持たない剛直なメタロナノベルトの合成」第67回高分子討論会、2018年

酒田陽子、「合成系から見た分子集合体の機能創製 - 超分子材料」日本化学会 第99春季年会、2019年

山本亮一・酒田陽子・秋根茂久、「トリプチセン型配位子のテンプレート自己集合により形成される五核メタロナノベルトの分子認識挙動」日本化学会 第99春季年会、2019年

Yoko Sakata, “Synthesis of a kinetically-stable shape-persistent belt-shaped complex, metallonanobelt, by reversible self-assembly processes”, Shaping Self-Assembled Mesoscale (Bio)Materials with Microengineering, 2019

〔図書〕(計1件)

酒田陽子、秋根茂久、(株)技術情報協会、次世代のポリマー・高分子開発、新しい用途展開と将来展望, 2019, 138-149.

〔その他〕

ホームページ等

<http://chem.s.kanazawa-u.ac.jp/coord/index.html>

6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：秋根 茂久

ローマ字氏名：( AKINE Shigehisa )

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。