

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15578

研究課題名(和文) 多点配位捕捉と活性種集積を実現する反応場を提供する超分子錯体の開発

研究課題名(英文) Development of Supramolecular Complexes with Reaction Fields That Realize Assembly of Active Species and Multipoint Coordinative Capture

研究代表者

中村 貴志 (Nakamura, Takashi)

筑波大学・数理工学系・助教

研究者番号：90734103

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、配位サイトを秩序的に集積した内部空間をもつ超分子錯体として、以下の3つのキレート錯体ユニットの多量体の多核金属錯体を設計・合成し、構造の詳細や反応性について明らかにすることができた。(1) N2キレート配位部位bpyとN2O2キレート配位部位salenをもつ三角形配位子bpytrisalenのNi 3核錯体およびPd 6核錯体。(2) ヒドロキシ基とホルミル基を有するbpy誘導体とトリアミンのシッフ塩基形成によるケージ型錯体の合成検討。(3) N2Oキレート配位部位papの環状6量体hexapapのAg 6核錯体。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、配位サイトを秩序的に集積した内部空間をもつ超分子錯体を合成することができた。単に「金属を集積」するのではなく、「金属の配位サイトを集積」する設計により得られたこのような錯体は、本研究独自の成果である。本研究で得られた錯体は、多数の金属からの配位を利用して基質の配向を制御し、活性種同士を厳密な距離に規定して反応させることで、高難度な反応を実現する場になると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this research, multinuclear metal complexes which are the oligomers of chelate complex units have been designed and synthesized as supramolecular complexes possessing inner spaces in which coordination sites are assembled in an ordered manner. Their detailed structures and reactivities have been investigated and clarified. 1) A trinuclear Ni complex and a hexanuclear Pd complex of bpytrisalen, which is a triangular macrocyclic ligand with three bpy N2 chelation units and three salen N2O2 chelation units. 2) Synthetic study of cage-shaped complexes by the Schiff-base formation of triamine and bpy derivatives bearing hydroxyl and formyl groups. 3) A hexanuclear Ag complex of hexapap, which is a macrocyclic hexamer of pap N2O chelation unit.

研究分野：超分子化学

キーワード：超分子 錯体 配位結合 活性種 反応場 分子捕捉 大環状分子 銀

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属錯体は、その配位サイトに基質を結合して活性種を生成し、反応を促進する。選択的かつ高効率な反応の実現には、基質の配向および活性種の相対配置の厳密な制御が重要である。研究代表者は、複数金属と基質が関与する反応を制御するには、単に「金属を集積」するのではなく、「金属の配位サイトを集積」する設計が重要なのでは、と考えた。配位サイトを秩序的に集積した内部空間は、多数の金属からの配位を利用して基質の配向を制御し、活性種同士を厳密な距離に規定して反応させることで、高難度な反応を実現する場になると期待される。

2. 研究の目的

金属の配位サイトに囲まれた内部空間をもつ超分子錯体を新規に合成する。多数の金属からの配位により基質を捕捉することで、その相対配置を厳密に規定する。これにより、通常制御が難しく混合物を与えるような反応を位置選択的に進行させることを目指す。また、金属に配位した活性種を一定距離に近接固定できる新規3次元骨格を有する錯体を開発し、その特異な触媒能を開拓することを目指す。

3. 研究の方法

本研究では、配位サイトを秩序的に集積した内部空間をもつ超分子錯体として、以下の3つのキレート錯体ユニットの多量体の多核金属錯体を設計し、その合成検討および構造の詳細や反応性について検証した。

(1) N_2 キレート配位部位 bpy と N_2O_2 キレート配位部位 salen をもつ三角形配位子 bpytrisalen の Ni 3 核錯体および Pd 6 核錯体

(2) ヒドロキシ基とホルミル基を有する bpy 誘導体とトリアミンのシッフ塩基形成によるケージ型錯体の合成検討

(3) N_2O キレート配位部位 pap の環状6量体 hexapap の Ag 6 核錯体

4. 研究成果

(1) N_2 キレート配位部位 bpy と N_2O_2 キレート配位部位 salen をもつ三角形配位子 bpytrisalen の Ni 3 核錯体および Pd 6 核錯体

研究代表者らは、辺に N_2 配位部位である 2,2'-ビピリジル (bpy) を導入し、頂点部位に N_2O_2 配位部位であるサレン (salen) を有する三角形大環状配位子 bpytrisalen と、その Zn 6 核錯体および Zn-Ag 異種 6 核錯体をこれまでに合成している。¹⁾ 特に、後者の Zn-Ag 異種 6 核錯体は、Ag がサレンと反応しないことを利用した選択的な錯形成により合成された。しかし、このような金属以外の組み合わせでは配位子に対して同時に二種類の金属を反応させても単一の異種多核錯体を得ることは困難である。そこで、配位サイトを秩序的に集積した内部空間をもつ異種多核錯体としてより多様な錯体を段階的に合成するために、サレン部位にのみ金属が配位した 3 核錯体の合成を目指した。また、3 核錯体はビピリジン部位がフリーであるため、ビピリジンの窒素原子を用いた独自の水素結合の形成も期待される。

三角形配位子 bpytrisalen と種々の金属との錯形成検討の結果、 $Ni(OAc)_2$ との錯形成により、Ni が選択的にサレンに結合した 3 核錯体の合成・単離に成功した。X 線結晶構造解析の結果、得られた多核錯体は、Ni との錯形成によりサレン部位の平面性が増した剛直な三角形構造をもち、その bpy 部位は金属配位に適した配座で内孔に配置されることが明らかとなった。また興味深いことに、Ni 3 核錯体の結晶中において、大環状分子の内孔の上下に平面五角形の水分子のクラスターが形成していることが明らかとなった。孤立した平面五角形の水クラスタの構造が見られることは極めて稀である。この水クラスタの形成は、平面性の高い大環状金属錯体のパッキングと、大環状分子内孔のビピリジンと複数の水分子との間の水素結合が大きく関係していると考えられる。

また、bpytrisalen と Pd との錯形成により、サレン部位とビピリジン部位の両方に Pd が結合した 6 核錯体の生成が、 1H NMR、質量分析、および予備的な X 線結晶構造解析の結果より明らかとなった。 1H NMR では、もともと等価だった各水素がそれぞれ 3 つもしくは 6 つの別々のシグナルとして観測され、対称性の低い単一の錯体の生成が示唆された。また、亜硝酸イオンを含む $Pd(OAc)_2$ を原料として合成した多核錯体についての予備的な X 線結晶構造解析の結果、内孔の 3 つの bpy に配位した 3 つの Pd に 4 つの亜硝酸イオンと 1 つの酢酸イオンが配位した特異な構造をもつことが示唆された。ビピリジン部位には平面 4 配位の Pd が配位しており、Pd 上の bpy で塞がれていない配位子交換可能なサイトが内孔に集積された構造をもつことから、この特性を活かした反応場としての機能開拓が期待される。

(2) ヒドロキシ基とホルミル基を有する bpy 誘導体とトリアミンのシッフ塩基形成によるケージ型錯体の合成検討

前述の bpytrisalen 配位子は、5,5'-ジホルミル-6,6'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメシチル-

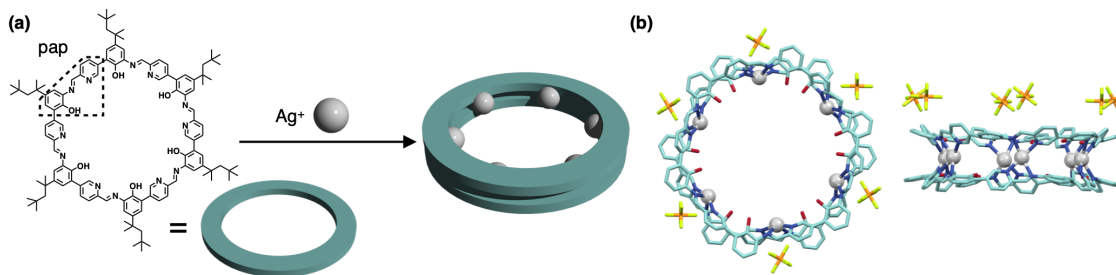
2, 2'-ビピリジンとジアミンが3分子ずつ縮合することで生成する。ここで、このビピリジン (bpy) 誘導体とトリアミンとを反応させることにより、ビピリジン部位を辺に有し、三脚型 N_3O_3 ユニットの頂点に有するケージ型分子が得られると期待される。上述のビピリジン誘導体およびその白金(II)錯体と、1, 3, 5-トリアミノメチル-2, 4, 6-トリエチルベンゼンを始めとするトリアミンとの反応によるケージ型分子の合成を検討した。その結果、ビピリジン誘導体3分子とトリアミン2分子とが反応したケージ型分子の生成が質量分析測定の結果から示唆された。今後、さらなる合成条件および分子構造の検討を行い、金属の配位サイトに3次的に囲まれた内部空間をもつ超分子錯体の合成を目指す。

(3) N_2O キレート配位部位 pap の環状6量体 hexapap の Ag 6 核錯体

研究代表者らは、6つの N_2O 型三座キレート配位部位 pap が連結された環状6量体である hexapap の合成と、その Zn 6 核錯体および Pd 6 核錯体について報告している。^{2), 3)} Zn 6 核錯体はジカルボン酸を結合して波状に積層した二量体を形成し²⁾、また Pd 6 核錯体はピリジン誘導体と反応して C_2 対称にねじれた構造の大環状錯体を与えるなど³⁾、hexapap 錯体は内孔において配位結合で分子を捕捉して特異な超分子錯体を形成する。ここで、Ag(I) はソフトな金属イオンであり、かつ配位構造が柔軟である。従って hexapap の Ag 錯体は、pap が N_2O の3座でキレート配位した三方両錐形5配位の金属中心を持つ Zn 錯体や、同じく pap が3座でキレート配位した平面四角形4配位の金属中心を持つ Pd 錯体とは、異なる配位構造をもつことが期待される。

本研究では新たな大環状配位子として、*tert*-オクチル側鎖を持つ hexapap 配位子を合成した(図 a)。*tert*-オクチル側鎖を持つ hexapap の溶解性は、研究代表者らが以前報告した *tert*-ブチル側鎖を持つ hexapap の溶解性²⁾ よりも高く、クロロホルムやジクロロメタンなどの有機溶媒に溶解することがわかった。Hexapap との錯形成に必要な Ag の当量について考察するため、滴定実験を行い、¹H NMR で生成物を測定した。AgPF₆ を hexapap に対して1当量ずつ加えると、3当量まで加えたところで hexapap 配位子のシグナルが消失し、Ag 錯体のシグナルのみが観測され、hexapap と AgPF₆ が 1:3 の比で反応した単一の錯体の形成が支持された。芳香族領域の部分では、pap 骨格由来の6種類の ¹H のシグナルがシャープに観測され、対称性が高い化学種の生成が示唆された。また、*tert*-オクチル側鎖のジアステレオトピックなメチル基およびメチレン水素はそれぞれ錯形成後に ¹H NMR で非等価に観測され、これらが異なる環境にあることがわかった。得られた Ag 錯体は、先行研究の Zn 錯体や Pd 錯体と異なり可視領域に強い吸収を持たないことから、pap のフェノキシ酸素は Ag に配位しておらず、pap 部位が N_2 の2座キレート配位子として Ag に配位した錯体が形成したことが示唆された。また、hexapap の Ag 錯体の DOSY NMR で測定した拡散係数から求めた流体力学半径は hexapap 配位子のそれよりも 1.9 倍大きかった。以上の結果から、溶液中において、1つの Ag に上下2つの hexapap の pap 部位が N_2 の2座キレート配位子として配位し、6つの Ag イオンが2つの hexapap にサンドイッチされた構造の二量体が形成したことが支持された。

種々の結晶化条件検討の結果、hexapap の AgPF₆ 錯体のテトラクロロエタン/1-プロパノールの混合溶媒の溶液に対して酢酸 *n*-プロピルの蒸気をゆっくりと拡散させることで、X 線回折測定に必要な結晶を得ることができた。解析の結果、hexapap 配位子が2個と Ag イオンが6個からなるサンドイッチ型の二量体の形成が確かめられた(図 b)。Pap のピリジレイミン部位の窒素原子は Ag に対して上下から N_2 の2座キレートとして配位しており、上下の pap のピリジレイミン部位が逆方向となって、Ag に対してトランスの形で配位していた。また、フェノキシ酸素が Ag と配位結合していないことが確認できた。大環状錯体の対角の Ag 同士の距離は 16.5 Å であり、大きな内孔を有していることがわかった。Ag は大環状錯体の内孔の壁面に配列していることが示され、かつ Ag は pap の計4つの窒素原子がつくる平面よりも環の内孔に飛び出しており、環の内孔において分子を配位結合により捕捉できる可能性が示された。今後、この hexapap の Ag 錯体は配位サイトを秩序的に集積した内部空間をもつ新たな超分子錯体として、大環状錯体内孔での Ag との多点配位結合を活かした分子認識や触媒反応の研究への展開が期待される。⁴⁾



図(a) *tert*-オクチル側鎖を持つ hexapap 配位子とその Ag 6 核錯体 (b) Ag 6 核錯体の X 線構造

(参考文献) 1) T. Nakamura, Y. Kawashima, E. Nishibori, Tatsuya Nabeshima. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 7863. 2) T. Nakamura, Y. Kaneko, E. Nishibori, T. Nabeshima. *Nature Commun.* **2017**, *8*, 129. 3) A. Nagai, T. Nakamura, T. Nabeshima. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 2421. 4) T. Nakamura, R. Y. Feng, T. Nabeshima, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 308.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 CHIBA, Yusuke; NAKAMURA, Takashi; MATSUOKA, Ryota; NABESHIMA, Tatsuya	4. 巻 31
2. 論文標題 Synthesis and Functions of Oligomeric and Multidentate Dipyrrin Derivatives and their Complexes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Synlett	6. 最初と最後の頁 1663-1680
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/s-0040-1707155	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 NAKAMURA, Takashi; YONEMURA, Sota; AKATSUKA, Shunya; NABESHIMA, Tatsuya	4. 巻 60
2. 論文標題 Synthesis of Single Isomeric Complexes with Dissymmetric Structures Using Macrocyclic Homooligomers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 3080-3086
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202011348	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 NAKAMURA, Takashi; FENG, Rui Yun; NABESHIMA, Tatsuya	4. 巻 2021
2. 論文標題 A Sandwich-Shaped Hexanuclear Silver Complex with a Giant Cavity Constructed from a Macrocyclic with Inward Chelating Units	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 308-313
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202000882	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 MORITA, Hiroki; AKINE, Shigehisa; NAKAMURA, Takashi; NABESHIMA, Tatsuya	4. 巻 57
2. 論文標題 Exclusive formation of a meridional complex of a tripodand and perfect suppression of guest recognition	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 2124-2127
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC00146A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 NAKAMURA, Takashi; TSUKUDA, Shinnosuke; NABESHIMA, Tatsuya	4. 巻 141
2. 論文標題 Double-Circularly Connected Saloph-Belt Macrocycles Generated from a Bis-Armed Bifunctional Monomer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 6462-6467
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b00171	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 NAKAMURA, Takashi; KAWASHIMA, Yuto; NISHIBORI, Eiji; NABESHIMA, Tatsuya	4. 巻 58
2. 論文標題 Bpytrisalen/Bpytrisaloph: A Triangular Platform That Spatially Arranges Different Multiple Labile Coordination Sites	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 7863-7872
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b00549	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 YONEMURA, Sota; NAKAMURA, Takashi; NABESHIMA, Tatsuya	4. 巻 49
2. 論文標題 Threading/Folding Recognition Modes of Phosphodiester by a p-Nitrophenylamide Cyclodextrin Derivative	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 493-496
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200085	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 中村貴志	4. 巻 72
2. 論文標題 ユニークな形状をもつ環状多量体の合成と分子捕捉 - 分子の非対称化に着目した超分子化学	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 化学と工業	6. 最初と最後の頁 1053-1054
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 中村貴志
2. 発表標題 金属錯体ユニットを精密配置したマクロサイクルによる超分子構造体の構築と分子捕捉
3. 学会等名 分子科学研究所・錯体化学会 オンライン研究会「錯体化学に基づく分子の構造変換設計と機能制御」（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中村貴志・赤塚竣哉・米村颯太・鍋島達弥
2. 発表標題 6, 7, 8つのピピリジル基をもつシクロデキストリン配位子を用いた単一の異性体錯体の形成と分子認識
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中村貴志・赤塚竣哉・米村颯太・鍋島達弥
2. 発表標題 多数の配位部位を導入した大環状配位子を用いた単一の異性体錯体の形成
3. 学会等名 第47回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 矢野周平・中村貴志・鍋島達弥
2. 発表標題 ピピリジンとサレンを3つずつ有する三角形大環状分子の配位能と錯体の構造
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 NAKAMURA, Takashi; FENG, Rui Yun; NABESHIMA, Tatsuya
2. 発表標題 A Sandwich-Shaped Hexanuclear Silver Complex Constructed from a Macrocyclic with Six Inward Chelating Units
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 桑原正宗・中村貴志・鍋島達弥
2. 発表標題 多数のカルボキシ基をもつシクロデキストリン誘導体によるカチオン認識と超分子形成
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 NAKAMURA, Takashi
2. 発表標題 Development of Artificial Receptors Based on Assembly of Metal Complex Units and Desymmetrization of Molecular Components
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村貴志・佃真之介・鍋島達弥
2. 発表標題 双腕型両官能性単量体を用いたサロフェルト大環状分子の合成とフラレンの選択的包接
3. 学会等名 第17回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米村颯太・中村貴志・鍋島達弥
2. 発表標題 ピビリジル基を導入した シクロデキストリン誘導体の金属錯形成による単一異性体の合成と多量体錯体の形成
3. 学会等名 第17回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米村颯太・中村貴志・鍋島達弥
2. 発表標題 アミド基を介して多数のピビリジルを導入した シクロデキストリン誘導体の金属錯形成による単一なキラル構造の構築
3. 学会等名 第10回サブウェイセミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村貴志・米村颯太・鍋島達弥
2. 発表標題 アミド基を5位にもつシクロデキストリン誘導体の合成・構造と多点水素結合によるアニオン認識
3. 学会等名 第36回シクロデキストリンシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米村颯太・中村貴志・鍋島達弥
2. 発表標題 7つのピビリジルを持つシクロデキストリン誘導体の段階的錯形成によるキラルな巨大構造の構築
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村貴志・川島侑人・鍋島達弥
2. 発表標題 ピビリジル部位を内孔にもつ大環状配位子の合成とその多核金属錯体および超分子錯体の精密構築
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米村颯太・中村貴志・鍋島達弥
2. 発表標題 多数のピビリジルを持つシクロデキストリン誘導体の金属錯形成によるキラル構造の構築と機能化
3. 学会等名 CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 赤塚竣哉・中村貴志・鍋島達弥
2. 発表標題 6つまたは8つのピビリジル基をもつシクロデキストリン金属錯体の構造
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 矢野周平・中村貴志・鍋島達弥
2. 発表標題 ピビリジンとサレンで構成される剛直な大環状配位子を用いた多核金属錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 米村颯太・中村貴志・鍋島達弥
2. 発表標題 7つのピビリジルアミド基をもつシクロデキストリン錯体の非対称化された構造を利用したアニオンのキラル認識
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

筑波大学 数理物質系 化学域 超分子化学グループ
<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/nakamura/>

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------