

機関番号：12601  
 研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20750043  
 研究課題名(和文) 環状多核金属錯体による孤立した水クラスター「ナノ水滴」の構築と精密機能化  
 研究課題名(英文) Construction and Functionalization of Isolated Water Clusters “Nano-droplet” within Multinuclear Macrocyclic Complexes  
 研究代表者  
 田代 省平 (TASHIRO SHOHEI)  
 東京大学・大学院理学系研究科・助教  
 研究者番号：80420230

研究成果の概要(和文)：分子やイオンが集積化してクラスター構造を形成することにより、単一分子・イオンでは得られない特異な性質や機能が発現する。本研究では、水分子をはじめとする種々の分子・イオンの精密クラスター形成場を構築することを目指し、多種類の環状金属錯体を新たに設計・合成した。その結果、得られた環状錯体およびその会合体が、水分子や種々の有機分子・イオンの優れた集積場として機能することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Cluster compounds composed of organic molecules and ions exhibit specific properties and functions. In this work, we aimed at design of novel macrocyclic metal complexes as unique platforms for the construction of various cluster compounds such as water nano-clusters. As the result, it was found that the macrocyclic complexes and their aggregates functioned as excellent platforms for the various cluster formation.

#### 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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：水クラスター、金属錯体、分子認識、ナノ科学、自己集合

#### 1. 研究開始当初の背景

クラウンエーテルを始めとする環状ホスト分子は、種々のイオンや有機分子を効果的に認識する優れた分子モチーフであることから、これまで様々な環状ホスト化合物が設計・合成されてきた。また近年では、単一の分子・イオンを取り込むだけでなく、複数の分子・イオンを同時に包接することができる大環状化合物の設計が着目されている。このような大環状分子内のナノ空間に集積化した分子・イオンは、一義的なクラスター構造を形成することが可能であり、単一分子・イ

オンでは見られない新規な構造や性質を示すことが期待される。そのため、様々な分子・イオンを集積化し、自在にクラスター構造をデザインできる新しい大環状ホスト化合物の設計は、現在の錯体化学、超分子化学、ナノ科学等の広範な化学分野における重要な課題の一つである。中でも、最も単純な水分子の集積化による水クラスターの構築は、生体高分子表面に存在する水クラスターの構造と性質に重要な知見を与えるだけでなく、特異な物性を示すナノ空間の合理設計という点からも、重要な研究ターゲットとなる。

## 2. 研究の目的

本研究では、種々の分子・イオンからなるクラスター構造を自在にデザインできる、新たな大環状ホスト化合物群の開発を目的とした。具体的には、環内に種々の官能基を有する複数の大環状ホスト化合物を設計し、内孔官能基を基点として、種々の分子やイオンを環内に集積化して様々なクラスター構造を合成する。さらに、得られたクラスター構造の性質を明らかにすることにより、クラスター単独およびクラスター・大環状ホスト複合構造を機能化することを目指した。

## 3. 研究の方法

### (1) 分子設計

上記の目的に即した種々の大環状ホスト化合物を合成するため、CPK 分子模型や分子計算ソフトを用い、数種類の大環状分子を設計した。その際、環状分子内孔に配置される官能基の種類や数、また環状構造の大きさや柔軟性に着眼して設計を行った。

### (2) 大環状ホスト分子の合成

上述した分子設計に従い、数種類の大環状ホスト分子を有機合成した。環状分子の合成における最大の問題点は環化反応であるが、本研究では環化前駆体の化学構造を合理設計することで、効率的な分子間環化反応を経て環状化合物を合成することに成功した。

### (3) 大環状ホスト分子内への種々の分子・イオンの集積化とその機能化

合成した大環状ホスト分子と種々の金属イオン、アニオン、また有機分子を混合することにより、環状ホスト内における集積構造の形成を試みた。溶液状態での構造評価としては、核磁気共鳴 (NMR) 測定、紫外可視吸収スペクトル測定、質量分析測定などを用いた。また結晶状態については、単結晶 X 線構造解析によりその詳細な分子構造の評価を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 菱形大環状ホスト分子によるカチオン・アニオンの階層的集積化

2つのフェナントロリン部位を有する菱形大環状ホスト分子は、内向した配位性窒素原子によって環内に金属イオンを効率的かつ自在に集積化できることを見出した。例えば、大環状ホストと Zn(II)イオンを有機溶媒中で混合したところ、2つの Zn(II)イオンが環内に捕捉されることを  $^1\text{H}$  NMR 測定および単結晶 X 線構造解析から明らかにした (図 1a, b)。一方、Zn(II)イオンと Cu(I)イオンを同時に加えた場合は、大環状ホスト内に Zn(II)と Cu(I)がヘテロの組み合わせで捕捉された異種二核金属錯体が選択的に生成すること

を  $^1\text{H}$  NMR 測定および質量分析測定から見出した (図 1c)。同様の異種二核錯体は、Zn(II)と Ag(I)イオンの組み合わせでも生成したことから、今回合成した菱形大環状ホスト分子は金属イオンの優れた精密配列場として作用することが明らかとなった。

得られた Zn(II)二核錯体では、フェナントロリン部位に捕捉された Zn(II)イオンを基点として、さらにその内側に複数のアニオンを集積化できることが単結晶 X 線構造解析や  $^1\text{H}$  NMR 測定より明らかとなった (図 1a)。具体的には、四分子のトリフルオロ酢酸イオンや塩化物イオンを Zn(II)集積構造の内側に集積化できた。加えて、集積化した4つのトリフルオロ酢酸イオンを基点として、さらにその内側に Na(I)や Li(I)などのアルカリイオンを取り込む可能性が  $^1\text{H}$  NMR 測定と質量分析測定から示唆された。すなわち、菱形大環状ホストを鋳型としてその内側に、カチオン、アニオン、カチオンを階層的に集積化できることを見出した。従って、本研究で合成した菱形大環状ホスト分子は、集積構造を構成するアニオン、カチオン種を変更することにより、多種多様なクラスター構造を形成できる優れた足場構造となり得る。

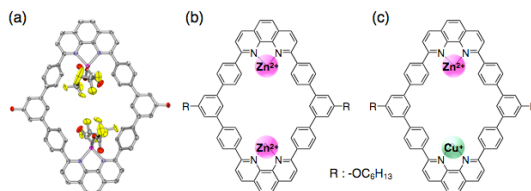


図 1. (a) 菱形大環状ホスト分子における Zn(II)二核錯体の結晶構造. (b), (c) Zn(II)ホモ二核錯体および Zn(II)Cu(I)ヘテロ二核錯体の化学構造式.

### (2) 三角形型三核大環状ホスト錯体の自己組織化による精密クラスター合成場の構築

3つのフェニレンジアミン骨格を有する三角形型大環状ホスト分子を新たに合成した。本環状分子は柔軟な環状骨格を有するため、フェニレンジアミン部位での金属イオンの捕捉に伴い、様々なコンフォメーションを形成することが期待できる。実際、Pd(II)イオンと錯体形成を行ったところ、四種の立体異性体からなる三核 Pd(II)大環状錯体が一挙に生成した。さらにこれら四種異性体が同時に結晶化することにより、約 1.5 nm 径のナノチャンネル構造を有する単結晶を形成することが単結晶 X 線構造解析より明らかとなった (図 2)。

得られた単結晶性ナノチャンネル構造では、四種立体異性体からなる複雑な壁面構造を有する。従って、生成したナノチャンネル内孔を様々な分子・イオンの精密集積場、すなわち種々のクラスター合成場として活用でき

ると考えられる。実際、合成後のナノチャンネル内には塩化物イオンや N-H 基が露出して配列しているため、それらを基点として水分子が規則的に配列化していることが明らかとなった (図 2)。今後、得られた水分子の規則配列を更なる基点とした高次水クラスターの合成や、水分子のみならず様々な分子・イオンの精密配列などへの幅広い展開が期待できる。

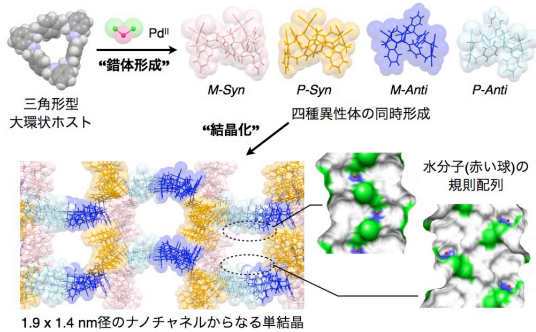


図 2. 三角形型三核大環状ホスト錯体の四種異性体の共結晶化による単結晶性ナノチャンネルの形成、およびチャンネル内孔における水分子の規則配列化。

### (3) テトラオキシム型環状ホスト分子による金属イオンの鎖状クラスター化

環化前駆体として新たにジオキシム化合物を合成し、金属イオン存在下で環化反応を行った。その結果、四分子のジオキシムが金属イオンの鑄型効果により一挙に環化し、新規なテトラオキシム型環状金属錯体を生成することが単結晶 X線構造解析などから明らかとなった (図 3a)。また、鑄型金属イオンに Fe(II)イオンを用いた場合では、得られた環状錯体から Fe(II)イオンを容易に除くことが可能であり、金属イオンを含まない新規環状ホスト分子を約 90%の高収率で合成できることを見出した。

得られたテトラオキシム型環状ホスト分子は、Na(I), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Ag(I)などの様々な金属イオンを包接した。特に Ag(I)イオンの場合では、一分子の環状ホスト内に 2 つの Ag(I)イオンを集積化し、Ag(I)-Ag(I)相互作用を誘起できることを単結晶 X線構造解析より見出した。また結晶構造では、得られた Ag(I)二核ユニットが対アニオンの架橋効果によってさらに集積化し、鎖状 Ag(I)集積構造を形成することが明らかとなった。さらに得られた鎖状クラスター構造では、対アニオンを変更することにより Ag(I)-Ag(I)間の距離を調節することが可能であった (図 3b)。Ag(I)-Ag(I)相互作用を伴う Ag(I)錯体は、一般的に発光性等の興味深い物性を示すことから、今回得られた鎖状クラスター構造における各種性質を明らかにするとともに、対アニオンによって Ag(I)

間相互作用を微調整することにより、種々の物性の精密制御が実現可能となる。

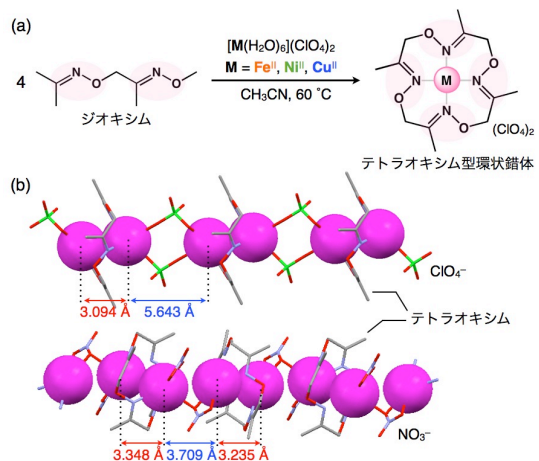


図 3. (a) テトラオキシム型環状金属錯体の一段階鑄型合成. (b) 環状テトラオキシムを用いた Ag(I)イオンの鎖状クラスター化と、対アニオンによる Ag(I)-Ag(I)間距離の精密制御。

### (4) 光学活性サイクレン Co(III)錯体型ホストによる非天然アミノ酸の不斉認識

光学活性なサイクレン型環状配位子と Co(III)イオンからなる環状錯体をホスト分子として用いたところ、種々の非天然アミノ酸を不斉認識できることを明らかにした。環状 Co(III)錯体と *rac*-フェニルグリシンを有機溶媒中で混合したところ、D 体が L 体よりも選択的に認識されることを <sup>1</sup>H NMR 測定等から見出した (20% *de*)。類似の嵩高い側鎖をもつ *rac-tert*-ロイシンの場合でも D 体が選択的に認識され、同様の選択性が得られた (20% *de*) (図 4)。生じた選択性は、Co(III)錯体-アミノ酸複合構造におけるサイクレン骨格とアミノ酸間での立体反発に由来することが単結晶 X線構造解析により明らかとなった (図 4)。今回得られた知見に基づき、Co(III)錯体の特性を活かすことにより、アミノ酸の不斉転換反応や汎用的光学分割法の開発などへの展開が期待できる。

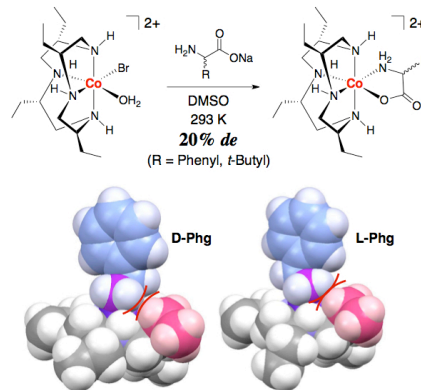


図 4. 光学活性なサイクレン Co(III)錯体によるアミノ酸の不斉認識と単結晶 X線構造。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件 すべて査読有)

- ① “Chiral Recognition of  $\alpha$ -Amino Acids by an Optically Active (2*S*,5*S*,8*S*,11*S*)-2,5,8,11-tetraethyl Cyclen Cobalt(III) Complex”  
田代省平・小倉靖世・坪山セイ・坪山 薫・塩谷光彦 *Inorg. Chem.*, 50, 4–6 (2011).
- ② “One-Pot, Template Syntheses of a New Class of Metallomacrocycles with a Tetraoxime Cyclic Skeleton”  
田代省平・蓑田 愛・山田美穂子・塩谷光彦 *Inorg. Chem.*, 48, 10093 – 10101 (2009).
- ③ “Ni(II)-Mediated Self-Assembly of Artificial  $\beta$ -Dipeptides Forming a Macrocyclic Tetranuclear Complex with Interior Spaces for In-Line Molecular Arrangement”  
三宅亮介・田代省平・城 始勇・田中健太郎・塩谷光彦 *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 5646 – 5647 (2008).

[学会発表] (計 19 件)

- ① “三核マクロサイクル金属錯体からなる単結晶ナノチャネルホストの特異的ゲスト包接”  
○窪田 亮・田代省平・塩谷光彦  
第 90 日本化学会春季年会  
2010 年 3 月 26-29 日 近畿大学(大阪)
- ② “大環状配位子の内孔における金属イオンの多核精密集積”  
○栗谷真澄・田代省平・塩谷光彦  
第 59 回錯体化学討論会  
2009 年 9 月 25-27 日 長崎大学 (長崎)
- ③ “テトラオキシム型マクロサイクルによる多様な環状金属錯体の構築”  
○山田美穂子・田代省平・塩谷光彦  
第 59 回錯体化学討論会  
2009 年 9 月 25-27 日 長崎大学 (長崎)
- ④ “大環状三核 Pd(II)錯体の自己集合と構造制御”  
○窪田 亮・川越美規・田代省平・塩谷光彦  
第 59 回錯体化学討論会  
2009 年 9 月 25-27 日 長崎大学 (長崎)
- ⑤ “Construction of a Novel Helical Multinuclear Metallo-Amphiphile”  
○R. Kubota・S. Tashiro・M. Shionoya  
ICBIC 14  
2009 年 7 月 25-30 日 名古屋国際会議場 (愛知)
- ⑥ “高反応性ブタジイン骨格を有する新規マクロサイクル配位子の錯体形成と重合反応”  
○三浦裕佑・田代省平・塩谷光彦  
第 89 日本化学会春季年会  
2009 年 3 月 27-30 日 日本大学(千葉)
- ⑦ “テトラオキシム型マクロサイクル金

属錯体の高効率鑄型合成”

- 田代省平・山田美穂子・塩谷光彦  
第 89 日本化学会春季年会  
2009 年 3 月 27-30 日 日本大学(千葉)
- ⑧ “新規な環状オキシム金属錯体の一段階テンプレート合成”  
○田代省平・蓑田 愛・山田美穂子・塩谷光彦  
第 58 回錯体化学討論会  
2008 年 9 月 20-22 日 金沢大学(石川)
- ⑨ “金属配位型人工  $\beta$ -ジペプチドを用いた機能性細孔を有する環状四核ニッケル錯体の合成”  
三宅亮介・○田代省平・城 始勇・田中健太郎・塩谷光彦  
第 18 回金属の関与する生体関連反応シンポジウム  
2008 年 6 月 5-6 日 名古屋市立大学 (愛知)
- ⑩ “金属イオンを鑄型とした環状テトラオキシム型金属錯体の一段階合成”  
○田代省平・蓑田 愛・塩谷光彦  
第 3 回ホストゲスト化学シンポジウム  
2008 年 5 月 31-1 日 上智大学 (東京)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 2 件)  
名称: 環状多座配位子、環状多核金属錯体及びその会合体、並びにそれらの製造方法  
発明者: 塩谷光彦・田代省平・窪田 亮  
権利者: 東京大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2009-042699  
出願年月日: 平成 21 年 2 月 25 日  
国内外の別: 国内
- 名称: オキシム型環状金属錯体  
発明者: 塩谷光彦・田代省平・蓑田 愛  
権利者: 東京大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2008-207190  
出願年月日: 平成 20 年 8 月 11 日  
国内外の別: 国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田代 省平 (TASHIRO SHOHEI)  
東京大学・大学院理学系研究科・助教  
研究者番号: 80420230