

機関番号：12102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750054

研究課題名（和文）円筒型多座配位子の自己集合による新規な金属錯体ナノチューブの構築

研究課題名（英文）Construction of novel metal-containing nanotubes via self-assembling of cylindrical multidentate ligands

研究代表者

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

研究成果の概要（和文）：

本研究では、直径の定まった環状多座配位子を合成し、これを金属と錯形成させることにより連結して金属錯体ナノチューブの合成を行うことを目的とした。ビルディングブロックとして円筒型および円盤状配位子を設計し、金属との錯形成によるチューブ構造の形成を目指した。

円筒型配位子として upper rim にピリジル基をもつカリックス[6]アレーン配位子を合成し、この配位子とパラジウム(II)との錯形成を行ったところ、チューブ構造をもつと考えられる配位ポリマーが生成した。また、大環状ヘキサオキシム配位子の錯形成による集積構造の形成についても検討した。配位子を亜鉛(II)と錯形成させたところ、特異な構造をもつ集積型六核錯体が生成し、その構造を X 線結晶構造解析により明らかにした。円盤状のビス(saloph)配位子から得られるメタロホストの錯形成による自己集合についても明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

This research project aims to develop novel metal-containing nanotubes by metal-assisted self-assembly of macrocyclic ligands with a defined diameter. As a building block, cylindrical and disc-shaped ligands were designed and the construction of tubular structures by metal-assisted self-assembly was investigated.

A calix[6]arene-based ligand bearing pyridyl groups at the upper rim was synthesized. The complexation of the ligand with palladium(II) afforded coordination polymer that presumably has a tubular structure. When a macrocyclic hexaoxime ligand was reacted with zinc(II) acetate, a dimeric hexanuclear complex with a unique structure was formed. The structure of the complex was determined by X-ray crystallography. Metal-assisted self-aggregation of a dinickel(II) metallohost obtained from a disc-shaped bis(saloph) ligand was also studied.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費      | 間接経費      | 合計        |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 2,200,000 | 660,000   | 2,860,000 |
| 2010年度 | 1,300,000 | 390,000   | 1,690,000 |
| 年度     |           |           |           |
| 年度     |           |           |           |
| 年度     |           |           |           |
| 総計     | 3,500,000 | 1,050,000 | 4,550,000 |

研究分野：超分子化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：チューブ構造・超分子化学・自己集合・分子認識

## 1. 研究開始当初の背景

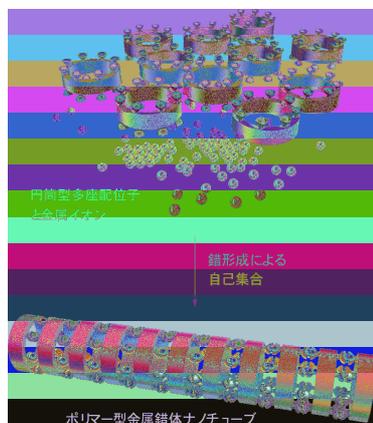
近年、カーボンナノチューブをはじめとする芳香族チューブ状分子の物性や機能が注目されている。これらのチューブの内部空間は多数の分子やイオンを取り込む場として機能するだけでなく、物質移動の場としても興味深い。しかしながら、特にカーボンナノチューブ類はアーク放電やレーザーアブレーションなどによって作成されるため、その長さや径を完全にそろえるのは容易ではない。また、官能基化についても多くの研究例が知られているが、狙った位置に望みのヘテロ原子や金属元素、金属配位部位を導入することは一般に困難であった。従って、カーボンナノチューブを切り出したような径の定まった円筒型分子をビルディングブロックとして、これを連結してチューブを構築する方法が求められていた。

## 2. 研究の目的

本研究では、チューブ状構造のビルディングブロックとなるような新規な円筒型有機配位子の開発を行う。また、その配位子を金属と錯形成させることにより連結し、チューブ構造の錯体の構築を目指すこととした。

## 3. 研究の方法

錯形成によりチューブ構造を構築するというコンセプト(下図)のもと、チューブ構造のビルディングブロックとなるような円筒型配位子を各種設計した。



それぞれの大環状配位子は、有機化学的手法により以下のように合成した。upper rim にピリジル基をもつカリックス[6]アレーン配位子 **1** は、大量合成の容易な *p*-tert-ブチルカリックス[6]アレーンから5段階の反応により合成した *p*-ヒドロキシカリックス[6]アレーンに4-ピリジルメチル基を導入することにより合成した。また、大環状ヘキサオキシム配位子 **2** は、2,3-ジヒドロキシベンゼン-1,4-ジカルバルデヒドと1,2-ビス(アミノオキシ)エタンを亜鉛(II)、ランタン(III)テンプレートのもと反応させることにより合成した。ディスク状構造を持つ大環状ビス(saloph)配位子 **3**

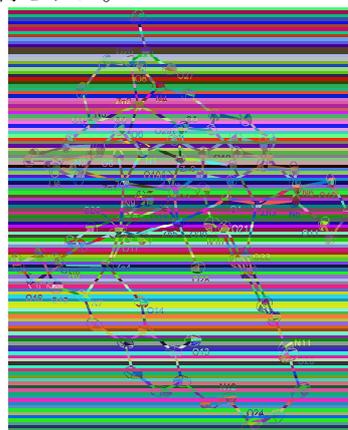
は、3,3'-オキシビス(2-ヒドロキシベンズアルデヒド)と *o*-フェニレンジアミンの反応により合成した。これらの配位子 **1-3** の錯形成によるチューブ構造の形成について各種スペクトルから検討した。



## 4. 研究成果

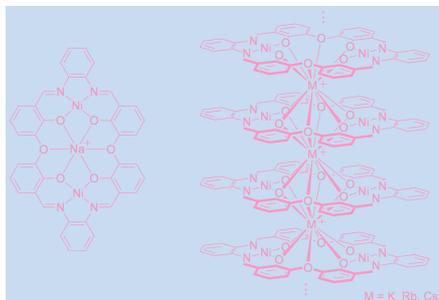
円筒型配位子として upper rim にピリジル基をもつカリックス[6]アレーン配位子 **1** を用い、この配位子とパラジウム(II)との錯形成を行った。その結果、錯形成と同時に沈澱が生成し、その化学量論は約 1:3 であると見積もられた。この結果から、この配位子 **1** の錯形成では配位ポリマーが生成したと考えられる。配位子 **1** の  $^1\text{H NMR}$  による配座解析から、この配位子 **1** は溶液中でほとんど 1,2,3-alternate 型の配座として存在していることが明らかとなっており、得られた沈澱は、この配座を保ったまま金属と錯形成して無限鎖を形成したチューブ構造を持つ物質だと考えられる。

大環状ヘキサオキシム配位子 **2** の錯形成による集積構造の形成についても検討した。大環状ヘキサオキシム配位子 **2** は、三つの  $\text{N}_2\text{O}_2$  型配位部位を持つため、3 当量の金属イオンとの錯形成による三核メタロホストの生成が予想され、メタロナノチューブの構成ユニットとして期待される。配位子 **2** を 3 当量の酢酸亜鉛(II)と反応させたところ、予想に反して  $\text{LZn}_3\text{-Zn}_2\text{-H}_2\text{Zn}$  ( $\text{H}_6\text{L} = \mathbf{2}$ ) の構造を持つ六核錯体が得られた。



円盤状のビス(saloph)配位子 **3** のニッケル(II)との錯形成では、二核メタロホストが収率よく得られた。このメタロホストは中央部に6個の酸素原子で囲まれた空孔を持つ。この錯形成による自己集合について  $^1\text{H NMR}$  スペ

クトルにより検討した。ナトリウムイオンとの錯形成では、単量体型の 1:1 のホストゲスト錯体が生成した。一方、よりイオン半径の大きなカリウム、ルビジウム、セシウムイオンとの錯形成では、2:1, 3:2 などの化学量論をもつ多量体の生成が各種スペクトルから確認された。



#### 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 15 件)

1. “Nuclearity Control of Trisalloph Zinc Cluster Complex Dependent on Minute Structural Difference in Bridging Anions” Yamamura, M.; Miyazaki, H.; Iida, M.; Akine, S.; Nabeshima, T. *Inorg. Chem.* **2011**, in press 査読あり.
2. “Multi-step Oligometal Complexation of Macrocyclic Tris(N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Hexaoxime Ligand” Akine, S.; Sunaga, S.; Nabeshima, T. *Chem. Eur. J.* **2011**, in press 査読あり.
3. “Highly cooperative double metalation of a bis(N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ligand based on bipyridine-phenol framework driven by intramolecular  $\pi$ -stacking of square planar nickel(II) complex moieties” Akine, S.; Shimada, T.; Nagumo, H.; Nabeshima, T. *Dalton Trans.* **2011**, in press 査読あり.
4. “Wheel-Shaped Er<sup>III</sup>Zn<sup>II</sup><sub>3</sub> Single-Molecule Magnet: A Macrocyclic Approach to Designing Magnetic Anisotropy” Yamashita, A.; Watanabe, A.; Akine, S.; Nabeshima, T.; Nakano, M.; Yamamura, T.; Kajiwara, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 4016-4019 査読あり.
5. “Synthesis of acyclic tetrakis- and pentakis(N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 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 査読あり.
6. “Spontaneous enrichment of one-handed helix 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 査読あり.
7. “Dinuclear complexes of the N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxime chelate ligand with zinc(II)-lanthanide(III) as a selective sensitization system for Sm<sup>3+</sup>” Akine, S.; Utsuno, F.; Taniguchi, T.; Nabeshima, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3143-3152 査読あり.
8. “Synthesis of Ag<sup>+</sup>-selective dipalladium(II) metallohost based on *O*-alkyloxime bis(N<sub>2</sub>SO) ligands” Akine, S.; Akimoto, A.; Nabeshima, T. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2010**, *185*, 1000-1007 査読あり.
9. “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.
10. “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 査読あり.
11. “Highly efficient regulation of cation recognition and promotion of self-assembly by metalation of macrocyclic bis(N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ligand with nickel(II)” Akine, S.; Utsuno, F.; Nabeshima, T. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1029-1031 査読あり.
12. “Cyclic and acyclic oligo(N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ligands for cooperative multi-metal complexation” Akine, S.; Nabeshima, T. *Dalton Trans.* **2009**, 10395-10408 (Dalton Perspectives) 査読あり.
13. “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.
14. “Visible and Near-infrared Luminescence of Helical Zinc(II)-Lanthanide(III) Trinuclear Complexes Having Acyclic Bis(N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Oxime Ligand” Akine, S.; Utsuno, F.; Nabeshima, T. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2009**, *1*, 012009 査読あり.
15. “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.

[学会発表] (計 34 件)

1. 朴 順今・秋根茂久・鍋島達弥「クリプトアンド型トリス(saloph)配位子を持つ三核メタロホストの合成とゲスト認識」日本化学会第 91 春季年会, 横浜, 2011 年 3 月 29 日.
2. 長谷川裕希・山村正樹・秋根茂久・鍋島達弥「テルピリジン白金(II)錯体からなる新規クレフトホストの合成と分子認識能」日本化学会第 91 春季年会, 横浜, 2011 年 3 月 28 日.
3. 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]アレーンの有機ゲスト認識による配座変換」日本化学会第 91 春季年会, 横浜, 2011 年 3 月 28 日.
4. 南雲広樹・秋根茂久・鍋島達弥「ビアリール基を有するらせん型パラジウム二核錯体の合成とその積層構造の形成」日本化学会第 91 春季年会, 横浜, 2011 年 3 月 26 日.
5. 山下愛花・渡辺明子・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<sub>3</sub> 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」日本化学会第 91 春季年会, 横浜, 2011 年 3 月 26 日 (ポスター).
6. 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配位子の合成と錯形成」日本化学会第 91 春季年会, 横浜, 2011 年 3 月 26 日.
7. 秋根茂久「協同的錯形成によるらせん構造の構築と動的機能の創出」理研シンポジウム「第 11 回 分析・解析技術と化学の最先端」, 和光, 2010 年 12 月 2 日 (招待講演).
8. 秋根茂久・保立さやか・鍋島達弥「一重らせん型亜鉛(II)-ランタニド(III)錯体のらせん反転と動的ヘリシテーター制御」第 60 回錯体化学討論会, 大阪, 2010 年 9 月 29 日.
9. 長谷川裕希・山村正樹・秋根茂久・鍋島達弥「新規 Pt<sup>II</sup>クレフトホストの合成と芳香族ゲスト認識能」第 20 回基礎有機化学討論会, 名古屋, 2010 年 9 月 9 日.
10. 朴 順今・秋根茂久・鍋島達弥「トリフェニルアミン骨格を持つトリポダンドおよびクリプトアンド配位子の合成と錯形成」日本化学会第 4 回関東支部大会, つくば, 2010 年 8 月 30 日.
11. 飯田昌也・宮崎隼人・山村正樹・秋根茂久・鍋島達弥「Trisaloph 配位子を用いた新規亜鉛六核錯体の合成と動的挙動」日本化学会第 4 回関東支部大会, つくば, 2010 年 8 月 30 日.
12. 古川裕理・木暮翠・秋根茂久・鍋島達弥「複数のアミド基を有する鉄(II)擬クリプトアンドの協同的イオン対認識」第 20 回基礎有機化学討論会, 桐生, 2009 年 9 月 28 日.
13. 山下愛花・渡辺明子・梶原孝志・秋根茂久・鍋島達弥・中野元裕・山村朝雄「ErZn<sub>3</sub> ホイール状四核錯体の合成、構造と遅い磁気緩和」日本化学会第 90 春季年会, 東大阪, 2010 年 3 月 27 日.
14. 南雲広樹・秋根茂久・鍋島達弥「新規なオリゴ(ビピリジン-フェノール)配位子の協同的な二核錯体の生成」日本化学会第 90 春季年会, 東大阪, 2010 年 3 月 26 日.
15. 南雲広樹・嶋田敏彦・秋根茂久・鍋島達弥「ビピリジン-フェノールから成る多座配位子の合成とその協同的錯形成挙動」第 59 回錯体化学討論会, 長崎, 2009 年 9 月 26 日.
16. 秋根茂久・宇津野文彦・朴 順今・鍋島達弥「大環状ニッケル二核メタロホストの合成とイオン認識能」第 59 回錯体化学討論会, 長崎, 2009 年 9 月 25 日.
17. 南雲広樹・秋根茂久・鍋島達弥「オリゴ(ビピリジン-フェノール)配位子を用いたらせん型錯体の合成」日本化学会 第 3 回関東支部大会, 東京, 2009 年 9 月 5 日.
18. 秋根茂久・宇津野文彦・鍋島達弥「大環状ビス salen 型配位子を用いた二核メタロホストの合成とイオン認識」第 5 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 宇都宮, 2009 年 5 月 30 日.
19. Hiroki Nagumo, Shigehisa Akine, Tatsuya Nabeshima, "Synthesis and formation of helically twisted stacking structure of helical dinuclear complexes" The Third International Symposium on Interdisciplinary Materials Science (ISIMS-2011), Tsukuba, Japan, 2011.3.9.
20. Yuki Hasegawa, Masaki Yamamura, Shigehisa Akine, Tatsuya Nabeshima, "Molecular Recognition of a Novel Clef Host Bearing Terpyridine Platinum(II) Complexes" The Third International Symposium on Interdisciplinary Materials Science (ISIMS-2011), Tsukuba, Japan, 2011.3.9.
21. Daisuke Kusama, Shigehisa Akine, Tatsuya Nabeshima, "Conformational Conversion of Calix[6]arenes Having Electron-donating Groups by Recognition of Electron Deficient Organic Guest" The Third International Symposium on Interdisciplinary Materials Science

- (ISIMS-2011), Tsukuba, Japan, 2011.3.9.
22. Aika Yamashita, Akiko Watanabe, Takashi Kajiwara, Shigehisa Akine, Tatsuya Nabeshima, Motohiro Nakano, Tomoo Yamamura, "Magnetic anisotropy designed SMM including Er(III) ion" The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12.19.
  23. Shigehisa Akine, Tatsuya Nabeshima, "Helix inversion and helicity control of single-helical zinc(II)-lanthanum(III) oligonuclear complexes", The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12.15.
  24. Aika Yamashita, Akiko Watanabe, Takashi Kajiwara, Shigehisa Akine, Tatsuya Nabeshima, Motohiro Nakano, Tomoo Yamamura, "Magnetic Anisotropy Designed SMM Including Er(III) Ion" 60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry in OSAKA, Osaka, Japan, 2010.9.28.
  25. Shigehisa Akine, Sayaka Hotate, Tatsuya Nabeshima, "Helicity Control of Single-Helical Tri- and Tetranuclear Complexes Derived from Acyclic Oligooxime Ligands" Joint Symposium of Post 5th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry and The 6th Symposium on Host-Guest Chemistry, Osaka, Japan, 2010.6.11.
  26. Shigehisa Akine, Tatsuya Nabeshima, "Synthesis and Dynamic Helicity Control of Single-helical Tri- and Tetranuclear Complexes Derived from a Series of Acyclic Oligooxime Ligands" 5th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, Nara, Japan, 2010.6.7.
  27. Daisuke Kusama, Shigehisa Akine, Tatsuya Nabeshima, "Induced-fit Recognition of Electron-poor Organic Guest by Conformationally Flexible Calix[6]arene Having Electron-donating Groups" 5th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, Nara, Japan, 2010.6.9.
  28. Shunjin Piao, Fumihiko Utsuno, Shigehisa Akine, Tatsuya Nabeshima, "Synthesis and Cation Recognition of Macrocyclic Salen-type Complex" Symposium on Creation of Functional Materials, Tsukuba, Japan, 2009.12.3.
  29. Sayaka Hotate, Shigehisa Akine, Tatsuya Nabeshima, "Spontaneous Enrichment of One-handed Helix by Dissolution of Pseudoracemic Crystal of a Helical Metal Complex" Symposium on Creation of Functional Materials, Tsukuba, Japan, 2009.12.3.
  30. Hiroki Nagumo, Shigehisa Akine, Tatsuya Nabeshima, "Synthesis of Helical Metal Complex Using Oligo(bipyridine-phenol) Ligands" Symposium on Creation of Functional Materials, Tsukuba, Japan, 2009.12.3.
  31. Shigehisa Akine "Helical Oligooxime Metal Complexes for Ion Recognition" The 4th International Symposium on Atomic Technology (ISAT-4), Kobe, Japan, 2009.11.19, (Invited).
  32. Hiroki Nagumo, Shigehisa Akine, Tatsuya Nabeshima "Synthesis and Complexation of Oligo(bipyridine-phenol) Ligand" Tsukuba-Hsinchu Bilateral Symposium on Advanced Materials Science and Technology (TSAMS2009), Tsukuba, Japan, 2009.10.11.
  33. Sayaka Hotate, Shigehisa Akine, Tatsuya Nabeshima "Spontaneous Enrichment of One-handed Helix by Dissolution of Pseudoracemic Crystals of a Tetranuclear Helical Complex" Tsukuba-Hsinchu Bilateral Symposium on Advanced Materials Science and Technology (TSAMS2009), Tsukuba, Japan, 2009.10.11.
  34. Piao Shunjin, Shigehisa Akine, Tatsuya Nabeshima, "Synthesis and Cation Recognition of Macrocyclic Metallohost Bearing Two Nickel(II) Complex Moieties" Tsukuba-Hsinchu Bilateral Symposium on Advanced Materials Science and Technology (TSAMS2009), Tsukuba, Japan, 2009.10.11.
- [図書] (計 1 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.
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
- 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