

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 19 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550078

研究課題名(和文) 可逆的に分解 再構築が可能な分子ケージの創出とその機能に関する研究

研究課題名(英文) Study for preparations of molecular cages which can be decomposed and re-constructed reversibly and their functions

研究代表者

砂月 幸成 (Sunatsuki, Yukinari)

岡山大学・自然生命科学研究支援センター・助教

研究者番号：80362987

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：イミダゾール基を含む Schiff 塩基配位子を用いて14核ニッケル(II)錯体を合成した。この錯体は立方体の頂点の位置に8個、面の中央に6個のニッケルイオンを含み、これらが脱プロトン化した配位子のイミダゾレート基で架橋されている、分子内部に空孔を有する分子である。この錯体は空孔内部に窒素原子を含むヘキサメチレンテトラミンを取り込むことができ、よく似た構造を持ち窒素原子を含まないアダマンタンを取り込むことはできなかった。この挙動の違いから14核錯体は弱い配位結合相互作用が可能な分子を取り込むことができることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The tetradecanuclear nickel(II) complex with Schiff base ligand containing an imidazole group was prepared. This complex is constructed by eight Ni(II) ions on the corners and six Ni(II) ions on the centers of the faces of the cube. Two kinds of Ni(II) ions are bridged by imidazolate group of the deprotonated ligand each other. This complex has a space inside the molecule. The nitrogen containing molecule, hexamethylenetetramine, can be encapsulated in the inner space of the complex. However, non-nitrogen containing molecule, adamantane, can not. The difference of these encapsulating behaviors revealed that this complex can encapsulate the molecule having the weak coordinating ability in its inner space.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：無機化学

キーワード：分子ケージ 分子包摂 キラル認識 可逆的分解 再構築

1. 研究開始当初の背景

近年、分子内部に空孔を持つ「分子ケージ」の化学は飛躍的な発展を遂げた。特に金属錯体ベースの分子ケージは合成の容易さから特に注目されている。これらのケージ分子は、内部空孔のサイズに応じた大きさの分子やイオンを内包することができる。ケージの内部空間内に閉じ込められた分子は、通常の溶液中または固体中で、溶媒分子や隣接分子に取り囲まれた環境とは全く異なる環境下に置かれることになる。そのため、通常の条件下では起きない、または起こりにくい反応が容易に起こったり、不安定な分子が安定に存在し得たり、通常の条件下におけるものとは異なる物性を示すなど、興味深い反応性や性質を示すことが次々に明らかにされてきている。分子ケージの構造は閉じているので、ケージ内への分子の出し入れには大きなエネルギーを要し、一般には厳しい条件を必要とする。金属錯体ベースの分子ケージではケージ分子を組み立てる(合成する)ときに取り込ませたい分子を共存させることで、ケージ内に分子を取り込むことは比較的容易に行うことができるが、いったんケージが組みあがってしまうとやはりケージ内の分子を取り出すことはやはり難しい。

2. 研究の目的

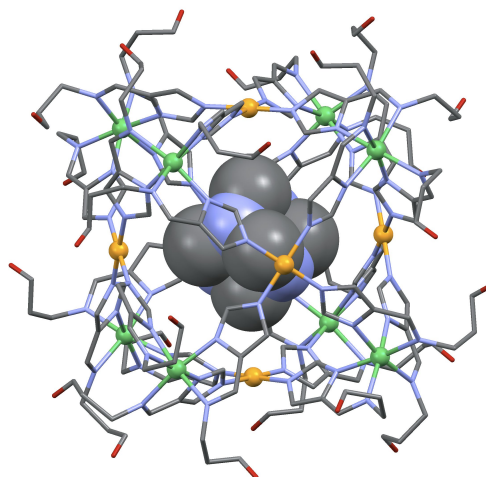
申請者はイミダゾール基を含むシッフ塩基配位子の金属錯体について研究を行ってきた。これらの錯体の大きな特徴は、イミダゾール基の NH プロトンが塩基の添加によって容易に脱プロトン化できるという点にある。そのことにより、配位結合や水素結合による錯体分子の自己組織化が引き起こされ、なおかつこの自己組織化は、pH 調節により可逆的に引き起こすことが可能である。申請者らは最近、イミダゾール基とアルコールを含む配位子を用いてクラスター型錯体の合成を試みたところ $[\{Ni(L^{OH})_3\}_8Ni_6](ClO_4)_4$ という組成を持つ立方体型のケージ錯体が得られた。この分子ケージは、立方体の頂点に配位子 $(L^{OH})^-$ 三つが二座で facial 型に配位した八面体型 $Ni(II)$ が位置し、それらが立方体の面心に位置する $Ni(II)$ にイミダゾレート窒素で平面四角形型に配位することで組み立てられている。この分子ケージには二つの大きな特徴がある。一つは前述のイミダゾール基を含む配位子を用いた錯体の特徴でもある、pH 調節により可逆的に分子ケージを分解再構築できる可能性があるという点である。もう一つの特徴は、この分子ケージはキラルであるという点である。以上の様な特徴を持つこの分子ケージを用いて、本研究では以下のような方針で研究を行った。1) この分子ケージが pH 調節により可逆的に分解再構築可能であることを明確にする。2) 分子ケージを用いた小分子のキラル認識。

3. 研究の方法

分子の取り込み挙動はターゲット分子を過剰に共存させた条件で分子ケージの合成を行う方法で検討した。得られた錯体は元素分析で同定し、X 線結晶解析、ESI-MS スペクトルでその構造を決定した。これらの性質は UV-vis ならびに CD スペクトルで調査した。

4. 研究成果

$Ni(II)$ 14 核錯体が、内部空間にヘキサメチレンテトラミン (hmt) を 1 分子取り込むことができるということを明らかにした(下図)。

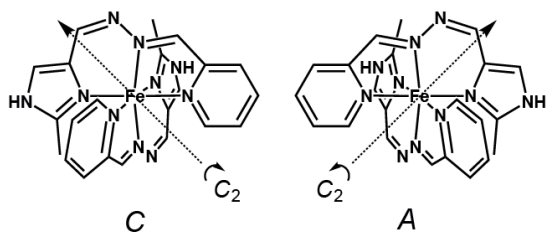


hmt とよく似た分子骨格と分子体積を持つアダマンタン (Ad) を hmt の代わりに用い、hmt を内包した分子ケージの合成法と同じ条件で、Ad を内包したケージの合成を試みたところ Ad はケージに内包されず、空のケージのみが得られた。この結果から、我々の分子ケージは配位結合的相互作用が可能な分子をより取り込みやすいということが推測された。ケージが分子を取り込む理由の一端を明らかにすることができた。思うように人が付けられず計画が遅れているが、この結果は現在投稿に向けて Ad が分子ケージに取り込まれないことの再確認と ESI-MS の測定に取り組んでいるところである。

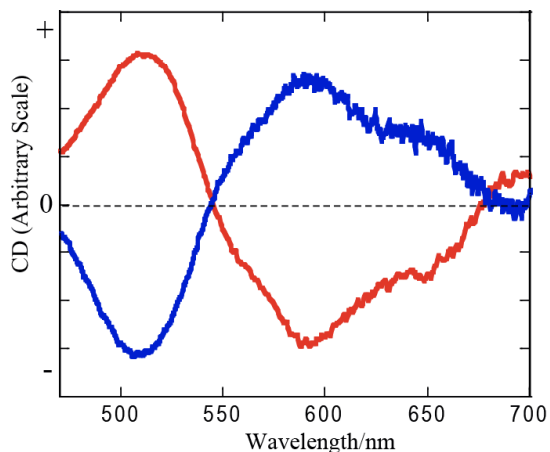
次に、金属イオンに配位可能な原子を含むキラルなゲスト分子としてアラニンと 3-pyrrolidinol を選択し、それらの分子ケージへの取り込み挙動を検討したところ、アラニンの場合にはケージの生成が妨げられ、3-pyrrolidinol は立体的にケージに取り込まれないことが明らかとなった。アラニンのケースから配位結合能が強いゲストはケージの形成を阻害し、3-pyrrolidinol のケースから配位結合相互作用が可能なだけでなくゲスト分子の体積や形状も内部空間への分子の取り込みに関して重要なファクターであることが推測された。現在、2,3-butandiol や 2-butanol などのより小さい分子を用いて、さらにキラル分子の取り込み挙動について検討を行っている。

また、分子の取り込みを NMR で確認する目的で、反磁性の分子ケージを合成を計画し、その原料錯体として三脚型六座配位子

1,1,1-tris[2-(((imidazol-4-yl)methylidene)amino)methyl]ethane の単核 Co(III)錯体を合成した。現在この錯体と Cp*Rh フラグメントを組み合わせた 8 核ケージや Ni(II)および Pd(II)と組み合わせた 14 核ケージ錯体の合成に取り組んでいる。pH 調節によるケージ錯体の可逆的な分解 - 再構築挙動は Ni(II)14 核ケージでは分解挙動しか観測されなかったが、置換不活性の Co(III)錯体を用いた系でさらなる検討を行う予定である。また、イミダゾール基を含む関連の配位子を用いた鉄錯体で興味深い現象を確認した。イミダゾール基を含む非対称の三座配位子 HL の鉄錯体 $[\text{Fe}(\text{HL})_2]^{2+}$ は以下に示すような光学異性体を持つ。



$[\text{Fe}(\text{HL})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造解析を行ったところ、非対称単位に C 体と A 体が 1:1 で含まれ、これらが結晶中でらせん状に配置されることで空間群 $P2_12_1$ に結晶化していた。これは化合物としてはラセミ体であるが、結晶はキラルである kryptoracemate と呼ばれる珍しい現象である。この錯体は溶液ではラセミ体であるので CD スペクトルを示さないが、固体状態では単結晶 1 粒を用いて CD スペクトルが観測することができた (下図)。



この結果は現在アメリカ化学会の Crystal Growth & Design 誌に投稿中である (報告書作成時点で審査中)。

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 件)

[学会発表](計 6件)

横井梓、砂月幸成、鈴木孝義、冬弘明、児島正明

イミダゾール基を有する配位子による新規かご型錯体の合成と性質

日本化学会第 91 春季年会、平成 23 年 3 月 26-29 日、横浜

横井梓、砂月幸成、鈴木孝義、冬弘明、児島正明

イミダゾラト架橋による 14 核かご型錯体の合成と性質

第 61 回錯体化学討論会、平成 23 年 9 月 17-19 日、岡山

Y. Sunatsuki, A. Yokoi, T. Suzuki, A. Fuyuhira, and M. Kojima

Chiral Tetradecanuclear Nickel(II) Cage Complex with Imidazole Containing Ligand

40th International Conference on Coordination Chemistry, Valencia, Spain, September 9-13, 2012.

Y. Sunatsuki, A. Yokoi, M. Matsushima, T. Suzuki, M. Kojima, and A. Fuyuhira 1

Tetradecanuclear cage complexes with imidazole containing ligands having an ability to encapsulate small molecules

XVIIIth International Winter School on Coordination Chemistry, Karpacz, Poland, December 3-7, 2012.

松島美咲、和田公輝、鈴木孝義、砂月幸成 4-ホルミルイミダゾールから誘導される三脚型六座シッフ塩基配位子を含む単核錯体の対イオン効果による特異な結晶化挙動

第 63 回錯体化学討論会、平成 25 年 11 月 2-4 日、沖縄

Y. Sunatsuki, A. Yokoi, M. Matsushima, T. Suzuki, A. Fuyuhira, M. Kojima

Tetradecanuclear Nickel(II) Cage Complex with Imidazole Containing Ligand Having an Encapsulating Ability for Small Molecule

International Kick-Off Symposium for ISMCBC, December 2, 2013, Kumamoto

[図書](計 件)

[産業財産権]
出願状況(計 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

砂月幸成 (SUNATSUKI, Yukinari)

岡山大学・自然生命科学研究支援センター・助教

研究者番号：80362987

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：