

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：32661

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550164

研究課題名(和文) 銀食い分子の高機能化

研究課題名(英文) High functionalization of argentivorous molecules

研究代表者

幅田 揚一 (HABATA, Yoichi)

東邦大学・理学部・教授

研究者番号：40218524

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)：銀イオンと錯形成するとダイナミックに構造変化する「銀食い分子」の高機能化を目的として以下の化合物を合成し、それらの特性を検討した。1) 陽イオンをサイクレン部位に補足することにより側鎖部位で陰イオンを同時補足できる銀食い分子を見出した。2) 銀食い分子に水溶性官能基を導入し、水中でもダイナミックな構造変化を示す銀食い分子を合成した。3) 銀イオンとの錯体において特異的に固体蛍光を示す銀食い分子を見出した。4) メタノール、エタノール、2-プロパノールの中で、メタノールを選択的に保持することができる2環式銀食い分子を合成した。

研究成果の概要(英文)：To develop high-functionalized argentivorous molecules, three kind of molecules were prepared as follows; 1) an argentivorous molecule which can bind cations and anions simultaneously, 2) a water-soluble argentivorous molecule, 3) an argentivorous molecule which show photo luminescence property in the solid state, and 4) cyclen-based cryptands which can retention methanol selectively.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：銀食い分子 銀イオン サイクレン 陽イオン陰イオン同時補足 アルコール認識 クリプタンド 固体蛍光

1. 研究開始当初の背景

金属イオン- π やCH- π 、水素結合、双極子-双極子間相互作用などの弱い分子間力は化学、生物化学などにおける重要な役割を担っているため近年、注目を集めている。

食虫植物の一種であるハエトリソウは捕虫葉に虫がとまると瞬時に二枚の葉が閉じて虫を捕まえることができる。我々は芳香環側鎖を有する環状ポリアミン(サイクレン)が有機溶媒中で銀イオンと錯形成すると、ハエトリソウのように芳香環側鎖(捕虫葉)部位が金属イオン(虫)を包み込むような分子を見出した。これは、銀イオンのLUMOと芳香環の π 軌道の相互作用によるもので銀イオン特有の現象である。銀イオン以外の金属イオンと錯体を形成してもこのような挙動を示さないため、我々はこの分子を“銀食い分子”と名づけ、様々な機能を持つ超分子構築のビルディングブロックとしての応用を進めてきた。

2. 研究の目的

本研究ではこれまで得られた知見をもとに捕虫葉のさらなる高機能化を進めることによって新規機能性分子を開発することを目的とし、以下の検討を行った。

- (1) 陽イオンと陰イオンを同時補足する銀食い分子の開発。
- (2) 水溶性銀食い分子の開発
- (3) 蛍光性銀食い分子の開発
- (4) クリプタンド型銀食い分子による、アルコールの選択的保持

3. 研究の方法

- (1) サイクレン、あるいはジオキソサイクレンを出発物質として用いて、数段階の有機合成によってそれぞれ目的物質を合成した。
- (2) 各化合物の金属イオン錯体の構造を、(i) 単結晶が得られたものについては X 線結晶構造解析、(ii) 溶液中の構造は ^1H NMR, ^{13}C NMR, UV-vis, Cold-ESIMS を用いての滴定実験によって検討した。
- (3) 蛍光を発するものは蛍光スペクトルを用いて蛍光特性を検討した。また、量子収率も測定した。
- (4) DFT を用いて HOMO、LUMO 計算を行い、軌道間相互作用を明らかにした。

4. 研究成果

- (1) 陽イオンと陰イオンを同時補足する銀食い分子の開発。

4 枚の芳香環側鎖に尿素基を導入した化合物を合成し、この化合物と各種銀塩との錯体の構造を検討した。その結果、尿素基を 4 個導入した化合物では、銀イオンと錯体を形成したときに 4 枚の芳香環側鎖が銀イオンを包み込み、さらにアニオンを側鎖の尿素部位で補足することを見出した。アニオンとしてトリフルオロ酢酸イオンを用いるとこのアニオンは尿素基に囲まれる形で取り込まれた

が、硝酸イオンを用いると、側鎖の外側で尿素基と水素結合していた。また、塩化物イオンを用いると側鎖に取り込まれたものと側鎖外で水素結合したものの二種類があることを見出した。銀塩との錯体の構造を ^1H NMR と CSI-MS で検討したところ、どのアニオンも尿素基と相互作用していることがわかった。特に、フッ化銀を用いると最も尿素基のプロトンが低磁場シフトしたことから、フッ素イオンとの相互作用後極めて強いことが明らかになった。

(2) 水溶性銀食い分子の開発

芳香環側鎖にカルボキシル基を 4 個または 2 個導入した化合物を合成した。芳香環側鎖にカルボキシル基を 4 個導入した化合物に水中で銀イオンを添加すると、サイクレン部位に補足された銀イオンを 4 枚の芳香環側鎖が包み込むことを ^1H NMR 滴定実験によって確認した。さらに、この化合物に水中で様々な金属イオンを添加して UV-vis スペクトルを測定したところ、 Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} イオンを添加してもスペクトル変化が見られなかったが、 Ag^+ を添加したときだけ特異的に UV-vis スペクトルが変化した。一方、 Pb^{2+} と Zn^{2+} を添加すると少しだけスペクトルに変化が見られたが、これらの金属イオンはカルボキシル基との親和性が高いため、カルボキシル基がこれらの金属イオンに配位したことで微細なスペクトル変化を示したと考えた。

(3) 蛍光性銀食い分子の開発

蛍光を示す発色団の一つであるピレンを導入した化合物を合成した。この化合物に様々な金属イオンを添加して 1:1 錯体を合成し、それらの固体蛍光を測定したところ、銀錯体だけ特異的なエキシマー蛍光を示した。この配位子自身はエキシマー蛍光を示さないことから、ピレンどうしが互いに分子間で重なり合った構造をとっていることが X 線結晶構造解析からあきらかになった。一方、溶液中における蛍光スペクトルを測定したところ、特定の金属イオンに対する選択性はなかった。

(4) クリプタンド型銀食い分子による、アルコールの選択的保持

サイクレンをエチレンオキシド鎖によって架橋されたクリプタンド型の化合物(以下、クリプタンド)を系統的に合成し、それらの金属イオン錯体の構造、物性、機能について検討を行った。

クリプタンドはジオキソサイクレンの 1, 7 位を選択的に架橋したのち還元して合成した。得られたクリプタンドについて各種金属錯体を合成したところ、 Cu^{2+} 錯体の単結晶が得られた。メタノールを溶媒として用いて合成した Cu^{2+} 錯体の X 線構造から、メタノール 1 分子を錯体中に取り込んでいることが明

らかとなった。同様に、エタノールを溶媒として用いたら、エタノール1分子含む構造であることが分かったが、エタノール分子においてディスオーダーが激しかった。このクリプタンドの Cu^{2+} 錯体の Cold-ESI マスをメタノール中で測定したところ、分子内にメタノールを含むフラグメントイオンピークを与えた。同様の測定を、エタノールあるいは2-プロパノール中でおこなっても、エタノールや 2-プロパノールを含むフラグメントイオンピークを与えなかったことから、クリプタンド/ Cu^{2+} 錯体はメタノール、エタノール、2-プロパノールの中で、メタノールを保持する能力が高いことが示唆された。以上のことからクリプタンド/ Cu^{2+} 錯体はアルコールを見分ける能力があることを見出した。

一方、銀錯体は X 線結晶に適する単結晶を得ることができなかったため、溶液中における「銀食い分子」としての性質を $^1\text{H NMR}$ と UV スペクトル滴定実験によって検討した。その結果、架橋部位のエチレンオキシド鎖を適当な長さにしてやると、 Ag^+ - π 相互作用が増大することが明らかとなった。

以上、銀食い分子にさまざまな官能基を導入することにより、機能性を持たせた、高機能性銀食い分子を構築することができた。今後は、応用をにらんだ検討を行っていく。

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 17 件)

M. Ikeda, S. Kuwahara, S. S. Lee., Y. Habata, Effects of structures of HgX_2 complexes ($\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3$ and Cl) with chiral bidentate ligands on circular dichromism spectra, *Dalton Trans.*, 査読有, **42**, 3009-3014 (2013)

DOI: 10.1039/C2DT32712K

Y. Habata, A. Taniguchi, M. Ikeda, T. Hiraoka, N. Matsuyama, S. Otsuka, and S. Kuwahara, Argentivorous Molecules bearing Two Aromatic Side-Arms: Ag^+ - π and $\text{CH}-\pi$ Interactions in Solid-State and in Solution, *Inorg. Chem.*, 査読有, **52**, 2542-2549 (2013)

DOI: 10.1021/ic302511e

Y. Habata, Y. Okeda, M. Ikeda, S. Kuwahara, Water-Soluble Argentivorous Molecule: Ag^+ - π Interactions in Water, *Org. & Biomol. Chem.*, 査読有, **11**, 4265-4270 (2013)

DOI: 10.1039/C3OB40125A

S. Kuwahara, R. Chamura, S. Tsuchiya, M. Ikeda, Y. Habata, Chiral transcription and amplification by [2]pseudorotaxanes, *Chem. Commun.*, 査読有, **49**, 2186-2188 (2013) **Selected as a Cover Paper**

DOI: 10.1039/C2CC38758A

Y. Habata, Y. Oyama, M. Ikeda, and S. Kuwahara, Argentivorous Molecules with Two

Kinds of Aromatic Side-Arms: Intramolecular Competition between Side-Arms, *Dalton Trans.*, 査読有, **42**, 8212-8217 (2013) **Selected as a Cover Paper**

DOI: 10.1039/C3DT00034F

S-G. Lee, K-M. Park, Y. Habata, S. S. Lee, Endo- and Exocyclic Supramolecular Complexes of Mixed-Donor Macrocycles via [1:1] and [2:2] Cyclizations, *Inorg. Chem.*, 査読有, **52**, 8416-8436 (2013)

DOI: 10.1021/ic400247q

S. Wakabayashi, M. Uchida, R. Tanaka, Y. Habata, M. Shimizu, Synthesis of Azulene Derivatives That Have an Azathiacrown Ether Moiety and Their Selective Color Reaction Towards Silver Ions, *Asian J. Org. Chem.*, 査読有, **2**, 786-792 (2013)

DOI: 10.1002/ajoc.201300131

Y. Habata, M. Ikeda, A. K. Sah, K. Noto, and S. Kuwahara, Selective Retention of Methanol over Ethanol by Cyclen-Based Cryptand/ $\text{Cu}(\text{II})$ Complex, *Inorg. Chem.*, 査読有, **52**, 11697-11699 (2013)

DOI: 10.1021/ic4021417

S. Kuwahara, M. Nakamura, A. Yamaguchi, M. Ikeda, and Y. Habata, Combination of a New Chiroptical Probe and Theoretical Calculations for Chirality Detection of Primary Amines, *Org. Lett.*, 査読有, **15**, 5738-5741 (2013)

DOI: 10.1021/ol402767a

M. Ikeda, A. Matsu-ura, S. Kuwahara, S. S. Lee, and Y. Habata, Hg^{2+} -sensing based on a simple chiral ligand, *Org. Lett.*, 査読有, **14**, 1564-1567 (2012)

DOI: 10.1021/ol3002943

M. Ikeda, S. Kuwahara, S. S. Lee, and Y. Habata, Anion-controlled CD spectral changes in Hg^{2+} complexes with a chiral bidentate ligand, *Inorg. Chem.*, 査読有, **51**, 7022-7024 (2012)

DOI: 10.1021/ic301140z

S. Park, S. Lee, J. H. Jung, M. Ikeda, Y. Habata, and S. S. Lee, Macrocycles incorporating isomeric arms: synthesis and crystal structures of ligands and their mono-, di- and polynuclear supramolecular complexes, *CrystEngComm*, 査読有, **14**, 6515-6523 (2012)

DOI: 10.1039/C2CE25708D

Y. Habata, M. Ikeda, S. Yamada, H. Takahashi, S. Ueno, T. Suzuki, and S. Kuwahara, Argentivorous molecules: Evidence for Ag^+ - π interaction in solution, *Org. Lett.*, 査読有, **14**, 4576-4579 (2012)

DOI: 10.1021/ol3019538

H. S. Jung, J. H. Han, Y. Habata, C. Kang, and J. S. Kim, An Iminocumalin- $\text{Cu}(\text{II})$ ensemble-based chemodosimeter toward thiols, *Chem. Commun.*, 査読有, **47**, 5142-5144 (2011) **Selected as a Cover Paper**

DOI: 10.1039/C1CC10672D

S. Shinoda, T. Noguchi, M. Ikeda, Y. Habata,

and H. Tsukube, Luminescent Double-Decker Type guanine Octets with Trivalent Lanthanoid Cations: In situ Self-Assembling and Stability Evaluation in Homogeneous Organic Media, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 査読有, **71**, 523–527 (2011)

DOI: 10.1007/s10847-011-9937-2

H. Kawarada; Y. Yoshikawa; Y. Yasui; S. Kuwahara; Y. Habata; R. Saito, Synthesis and in vitro insulin-mimetic activities of zinc(II) complexes of ethyl 2,5-dihydro-4-hydroxy-5-oxo-1*H*-pyrrole-3-carboxylates, *Metallomics*, 査読有, **3**, 675–679 (2011)

Selected as a Cover Paper

DOI: 10.1039/C1MT00009H

D. Jung; R. Chamura; Y. Habata; S. S. Lee, Extra Large Macrocyclic: 40-Membered Macrocyclic via 2:2 Cyclization and Its Dimercury(II) Complex, *Inorg. Chem.*, 査読有, **50**, 8392–8396 (2011)

DOI: 10.1021/ic2009607

〔学会発表〕(計 70 件)

Y. Habata, Y. Tsuruoka, M. Ikeda, S. Kuwahara, Nano Trefoil: Reversible Structural Changes by Argentivorous Molecule/Ag⁺ Complex, ACCC4, 2013 年 11 月 6 日, Jeju, Korea

Y. Habata, Y. Nihei, M. Ikeda, S. Kuwahara, Allosteric Behavior of Silver(I) Complex with Cyclen-Based Cylindrical Cryptand, ISMSC-8, 2013 年 7 月 8 日, Arlington, VA, USA

Y. Habata, M. Ikeda, S. Kuwahara, Nano Trefoil: Reversible Structural Changes by Argentivorous Molecule/Ag⁺ Complex; Interactions in Solution, ICPOC 21, 2012 年 9 月 11 日, Durham, UK

M. Ikeda, S. Kuwahara, Y. Habata, Mercury Ion Sensor by Simple Pyridine Ligands, ISMSC-6, 2012 年 1 月 31 日, Otago, NZ

〔その他〕

ホームページ等

http://www.sci.toho-u.ac.jp/chem/lab/ststructorgch_lab/habata.html

<http://www.lab2.toho-u.ac.jp/sci/chem/ochem1/002300staff.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

幅田 揚一 (HABATA, Yoichi)

東邦大学・理学部・教授

研究者番号 : 40218524