

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：24402

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750133

研究課題名(和文) 動的 8 配位型サイクレン 金属錯体を基盤とした環状ホスト分子の高次機能化

研究課題名(英文) High functionalization of macrocyclic host compounds based on dynamic octadentate cyclen-metal complexes

研究代表者

伊藤 宏 (Ito, Hiroshi)

大阪市立大学・大学院理学研究科・特任講師

研究者番号：90506734

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000 円、(間接経費) 1,050,000 円

研究成果の概要(和文)：2つの八配位型サイクレン 金属錯体を基盤とした大環状ホスト分子を構築し、その内部空間を利用した分子認識及び機能発現を行った。この二核錯体は、溶媒や側鎖・ゲスト分子により構造が動的に変化した。特に精緻にデザインされたナトリウム二核錯体を用いることにより、ナトリウム錯体を用いた初めてのキラリティー認識を達成した。キララなランタノイド二核錯体では、ゲストジアニオンの不斉認識が発光強度の差で検出され、裸眼での識別すら可能であった。また、部分構造を用いたサイクレン 金属錯体の新規構造制御法として、二種類の相互作用による構造制御法や有機化学反応を利用した可逆的構造変化を達成した。

研究成果の概要(英文)：A series of macrotricyclic host compounds based on two octadentate cyclen-metal complexes was synthesized and applied for the recognition of guest anions using the internal cavity. The dinuclear complexes dynamically changed their molecular structures depending on solvent, side chains, and guest molecules. Especially, molecular recognitions by sodium complex was firstly achieved by using a sophisticatedly designed disodium complex. Chirality recognition of guest anions by chiral di-lanthanoid complexes was detected by the difference of emission intensity of the lanthanoid cations, which can be distinguished by naked eyes in some cases. We also developed two novel methods for the control of molecular dynamics of octadentate cyclen-metal complexes: a bimodal control of molecular dynamics, and reversible molecular switching using organic reactions.

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：超分子化学 金属錯体 サイクレン 分子認識 構造有機化学 キラリティー ランタノイド ナトリウム

1. 研究開始当初の背景

現在、金属酵素の高い分子認識能や触媒作用を指向し、安定な人工環状ホストを基盤とした金属錯体の開発が盛んに行われているが、現在までに天然の金属酵素に匹敵する分子認識能や触媒作用を有する分子の開発には至っていない。その理由としてゲスト分子に対してホスト分子の適切な部位に任意の金属イオンを固定する方法が確立していない点が挙げられる。近年、三脚型分子を部分構造として持つ環状ホスト内に金属イオンを固定化し、金属イオンに直接配位する第一配位圏だけでなく、その周辺の第二配位圏を利用する試みがなされているが (Makita, Y. et al. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7220. Martinez, A. et al. *Chem.Eur. J.* **2010**, *16*, 520.など) 第二配位圏に高い選択性を有する分子認識部位が存在しないことや、金属カチオン上に自由な配位サイトが複数存在するため、その触媒能や選択性は必ずしも高くない。このような状況で、優れた分子認識能を有する新しい金属錯体の開発が必要とされていた。

2. 研究の目的

前述の様な優れた金属錯体の有力な候補として、八配位型サイクレン 金属錯体を基盤とした環状分子が挙げられる。八配位型サイクレンは、種々の金属カチオンと安定な錯体を形成する。この錯体には金属周りの配位様式により動的に変換する異性体が存在し、これらの構造に関する詳細な研究が行われてきた。近年、側鎖部位に様々な機能性官能基を導入することにより、サイクレン錯体の金属中心を利用した分子認識や触媒反応が活発に研究されている。従って、八配位型サイクレン 金属錯体を環状ホスト分子に適用することにより、種々の分子の包接が可能で動的側鎖部位と、任意の金属カチオンが固定された末端部位を有する新しい金属錯体が構築可能だと考えられる。さらに、この末端金属カチオンを触媒部位やゲストの固定部位として、また側鎖を分子認識部位として用いることにより、この環状ホスト分子を位置立体選択的な反応場やヘテロ会合の機能発現の場として利用し、金属酵素様の優れた分子認識・触媒反応性を有する環状金属錯体へと応用することが可能だと期待される。そこで、本研究では、八配位型サイクレン錯体 2 分子から構成される環状分子を構築し、この環状分子が上記のような既存の金属錯体にはない優れた物性を有することを明らかにすることを目的とした。また、これらの動的制御法を確立すると共に、分子認識能や分子認識による新規環状錯体の物性制御を行った。

3. 研究の方法

種々の結合部位を側鎖に導入した八配位型サイクレン錯体 2 分子から、内部末端に 2

つの固定された金属カチオンを有する環状ホストを合成する。結合部位として、合成の容易さ及び物性の異なる 3 種類 (共有結合・水素結合・配位結合) を平行して環状ホストの合成を行った。得られた環状ホストにゲスト分子を包摂させ、ホストの構造変化を明らかとすると同時に、ゲスト分子のホスト内での選択的固定を行った。その後、ゲスト分子 2 分子と環状ホストの相互作用について条件を検討した。また、このゲスト取り込みをスイッチングとした錯体の物性制御を行った。

4. 研究成果

(1) 8 配位型サイクレン金属錯体を基盤とした大環状ホスト分子の合成

サイクレン 2 分子を窒素部位でリンカーにより架橋することにより大環状ホスト分子の合成を行った。リンカー部位として共有結合型と金属配位型の二種類の結合方式を検討した。金属配位型では、ピリジン等の配位性官能基をサイクレン側鎖に導入し、種々の金属カチオンとの配位結合による 1 段階の合成を目指したが、目的の大環状体は得られず、金属を主鎖に有する高分子金属錯体を与えた。一方、共有結合型としてアミド結合・ボロン酸エステル結合・ジアセチレン結合・クリック反応によるトリアゾール環形成による大環状体の合成を試みた。これらの中で、アミド結合を用いることで大環状ホスト分子の形成が明確に示唆された。特にサイクレンの対面 2 ヶ所にリンカー部位を導入した大環状分子 (下図) について、その合成法を確立した。この環状分子は、2 つのリンカー部位や 4 つの側鎖部位に種々の官能基を導入することにより、後述 (3) のような構造制御や (4) に述べる様々な機能を付与することが可能であった。

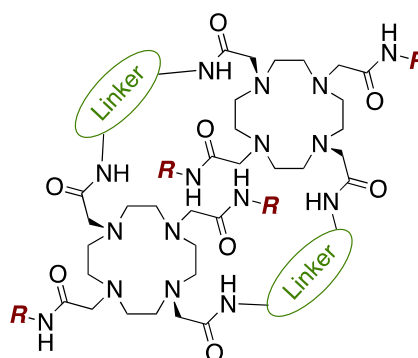


図 アミド結合型大環状分子の構造式

(2) 8 配位型サイクレン金属錯体の新規構造制御法の確立

大環状ホスト分子へ適用する次の 2 つに新規構造制御法の開発を、大環状ホストの部分構造を用いて行った。この部分構造はプロープとしてピリジン環とそれに線形に相関するトリアゾール-クマリン部位を有し、2 つの異なる波長領域でその構造変化を評価

した。

2種類の相互作用による構造制御法の開発

8配位型サイクレン金属錯体の構造制御法は、これまでに外部キラリティーの中心金属への配位による方法のみであった。そこで新しい構造制御法として非配位性のアニオンを用いたイオン対形成によるキラリティー制御を開発した。中心にカルシウムイオンを有するサイクレン錯体は、これまでの配位性キラリティーだけでなく、外部キラリティーとして非配位性の $-TRISPHAT$ とのイオン対形成を利用する事によっても錯体へキラリティーを転写できる事が明らかとなった。この方法を利用することにより、大環状ホスト分子の構造を、カプセル内でのアニオン配位だけでなく、カプセル外からイオン対形成によっても制御可能であることを明らかにした。

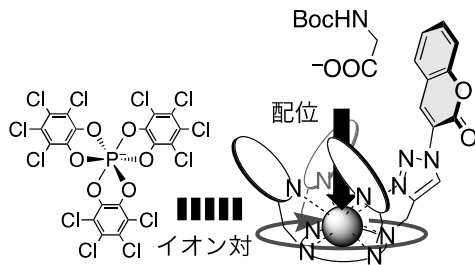


図 2種類の相互作用(配位結合とイオン対相互作用)によるキラリティー誘起

連続キラリティースイッチング法の開発

外部キラリティーの中心金属への配位による構造制御をさらに発展させ、連続的な構造制御を行った。具体的には TMS-ジアゾメタンが種々の条件下でカルボン酸と反応して対応する非配位性のエステルを与えることを利用し、サイクレン金属錯体に対してキラルなカルボキシレートと TMS-ジアゾメタンを交互に加えることにより、キラルプロペラ構造を誘起 消去 再誘起を繰り返す事に成功した。

この手法は金属錯体の新しい構造制御法であり、大環状ホスト分子の構造制御だけでなく、種々の金属錯体を用いた超分子の構造制御に適用が可能だと期待される。

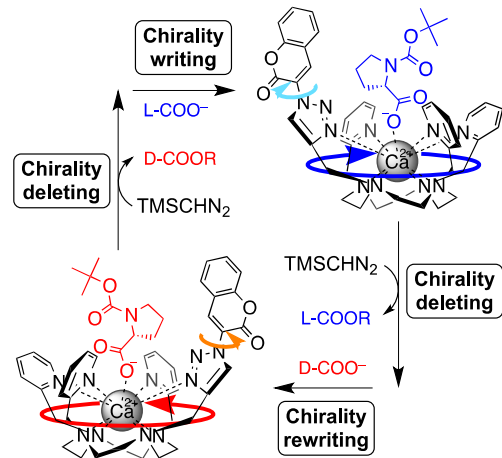


図 TMS-ジアゾメタンを用いた可逆的キラリティースイッチングのメカニズム

(3) 大環状8配位型サイクレン二核錯体の構造解析

(1)で合成した大環状ホスト分子と金属カチオンから種々の二核錯体を合成した。ナトリウム錯体では、金属への配位数がリンカーや側鎖部位により2~8と大きく異なり、金属錯体の構造がリンカーや側鎖部位の構造により大きく影響を受けることが明らかになった。また、キラル側鎖を有する大環状ホストとランタノイド金属から生成した錯体は極めて固い結晶構造を有し、ランタノイド金属カチオンの違いによりその結晶構造様式に変化が見られなかった。この特徴を利用することにより、異なった2種のランタノイド金属を取込んだ大環状ホストの結晶が得られ、その結晶では2つの金属の間の色相を有する発光が観測された。

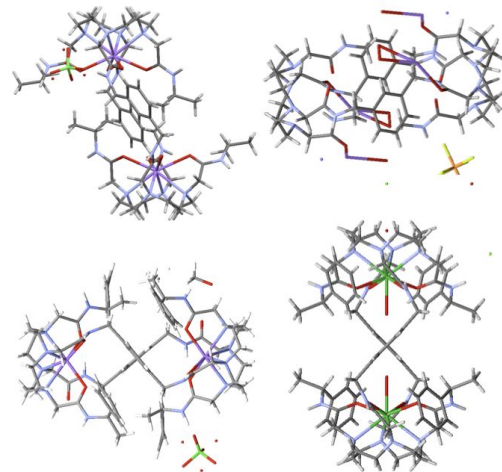


図 種々の大環状ホスト金属錯体の結晶構造

(4) 二核錯体による構造識別

大環状ホスト分子の二核錯体を用いて種々のアニオンの認識を行った。その結果、この大環状二核錯体はジアニオンに対して極めて高い立体選択性を示した。種々の分光

法や分子軌道計算による解析により、ゲストジアニオンは環状ホスト分子内に取込まれて、末端に固定された2つの金属カチオンに配位していることが示唆され、そのため、ジアニオンの分子長に対して高い選択性を有していると考えられる。また、ニヶ所で相互作用することからアニオンに対して強く相互作用すると考えられ、これまでに構造制御に関する報告のないナトリウム錯体でもキラルアニオンによるホスト分子へのキラリティー誘起が可能であった。この応用として、例えば今後ナトリウムをカウンターカチオンとして持つアニオンを利用した有機合成反応に展開することにより新規不斉反応の開発などが期待される。また、ランタノイド二核錯体では、金属配位によりランタノイド発光の制御が可能であった。その応用としてキラルランタノイド二核錯体は、ジアニオンのエナンチオマーに対する相互作用が大きく異なり、その発光性の違いにより裸眼での識別が可能であった。

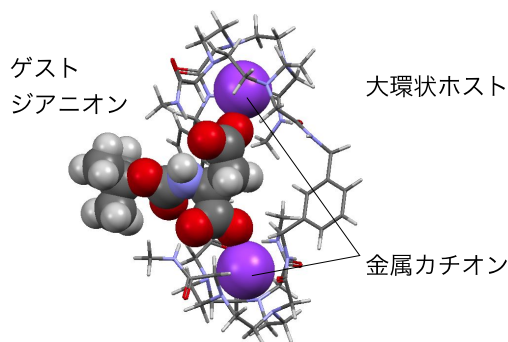


図 大環状ホストによるキラルジアニオン包接の模式図

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2件)

Ito, H.; Tsukube, H.; Shinoda, S. "Chirality Transfer in Propeller-Shaped Cyclen-Calcium(II) Complexes: Metal-Coordinating and Ion-Pairing Anion Procedures" *Chem.-Eur. J.* 査読あり、**2013**, *19*, 3330-3339.

Ito, H.; Tsukube, H.; Shinoda, S. "A chirality rewriting cycle mediated by a dynamic cyclen-calcium complex" *Chem. Commun.* 査読あり、**2012**, *48*, 10954-10956.

[学会発表](計3件)

伊藤宏, 篠田哲史, "八配位型サイクレンの二量化による三環式大環状金属錯体の合成とアニオン識別", 第12回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2014年6月1日, 東京工

業大学

Hiroshi Ito, Satoshi Shinoda, "Development of macrocyclic host molecules based on dynamic octadentate cyclen-metal complexes", 日本化学会第94春期年会, 2014年3月28日, 名古屋大学

伊藤宏, 遠藤諒人, 篠田哲史, "アミノキノリン型サイクレンとカルボン酸との多点相互作用による構造識別" 第24回基礎有機化学討論会, 2013年9月5日, 学習院大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.sci.osaka-cu.ac.jp/chem/func/FC/Top.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

伊藤 宏 (ITO, Hiroshi)

大阪市立大学・大学院理学研究科・特任講師
研究者番号：90506734