

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18064005

研究課題名（和文） 金属錯体超分子の創製と分子認識・外部刺激応答機能

研究課題名（英文） Construction and molecular recognition of metallo-supramolecules and their responding functions to external stimulus

研究代表者

鍋島 達弥 (NABESHIMA TATSUYA)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授

研究者番号：80198374

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、分子認識、配位結合、応答性分子、協同効果、ホスト-ゲスト

1. 研究計画の概要

元素間の相乗的相互作用、特に金属-金属相互作用、金属-ヘテロ原子相互作用、金属-イオン相互作用を利用した応答性メタロ超分子の構築を行う。本課題では特に、元素どうしの直接的な相互作用（電子移動やエネルギー移動など、直接的な作用に起因するもの）、間接的な相互作用（メディエーターを介した電子移動やエネルギー移動など、金属周りの構造変化が結合を介して伝わり他の金属の機能に影響するもの）、およびそれらの組み合わせをいかに分子設計に組み込むかが、相乗的で効果的な応答性の実現にとって極めて重要であると考え研究を進めていく。これらに関する基礎的知見を得て、それを基盤とする新機軸の応答性金属錯体超分子の創製を目的とする。さらにこれによって高機能なナノ材料の開発にも有用となる金属元素相乗効果に関する新手法と新概念の確立を図る。

2. 研究の進捗状況

(1) salenのイミン部位をオキシムに置き換えた配位子salamoはC=N結合の組み替えに対して安定であり、多核錯体を形成しやすいことをすでに我々の研究グループでは見いだしている。そこでsalamo配位子のフェノール酸素を硫黄に置き換えた配位子 $H_2L^1-H_2L^4$ を合成し、その協同的な錯形成について検討したところ、特にNi(II)の場合は、協同的な錯形成によってキューバン型四核コアを持つクラスターが生成した。またこの四核コア内では強磁性的な相互作用が支配的であることがわかった。さらに酢酸銅(II)との錯形成では、配位子 $H_2L^1-H_2L^4$ 全てにおいてN-O結合の開裂

が起き、二核錯体が得られた。この錯体について磁化率の温度依存性を解析したところ、二つの銅イオン間には強い反強磁性的相互作用が働いていることがわかった。

(2) シッフ塩基とオキシム部位を複数もつ多様な大環状配位子や非環状多座配位子に光学活性な部位を導入することで、協同的な錯形成によるヘテロ多核錯体のラセン構造の構築とラセンの向きの高効率な制御に成功した。

(3) 多様な配位能をもつジピリンのピロール α 位に2-ヒドロキシフェニル基を2つ導入し、 N_2O_2 型の配位部位を有するジピリンを合成し、そのホウ素、アルミニウム錯体の合成とキレート配位能について検討した。特にこのジピリンのアルミニウム錯体の構造はNMRやX線結晶解析により明らかにすることができた。また各種の分光学的検討から、これらの錯体の発光特性は、異なる金属との相乗的な錯形成によりコントロール可能であり、応答性発光素子や超分子集積ユニットとして利用可能であることがわかった。

3. 現在までの達成度

② おおむね順調に進展している。

金属間の相互作用や配位結合の形成によって生じる協同的な構造変換によって機能が変化する新規な分子システムの構築にいくつか成功しており、当初掲げた研究目的の実現が順調に進んでいるため。

4. 今後の研究の推進方策

これまで得られた成果を基盤とし、さらに高度な機能制御が元素間の相乗的作用によって実現できる系を以下の方針を中心に検討する

ことで、新規な材料の開発にもつながる新概念・新手法の創出を行う。

(1)窒素-炭素二重結合が集積した配位子によるメタロクラスターの合成をさらに推進し、複数の金属イオンの相互作用から派生する新規な磁気的性質の実現や、複数の金属イオンがルイス酸や認識部位として協同的に作用する機能複合型の新規触媒の開発を検討する。

(2)複数の N_2O_2 型の配位部位をもつ鎖状配位子によって、ラセン型の超分子構造の構築とその構造制御をさらに推進することで、ラセン構造に誘起される認識能の発現やラセン構造に内包された金属アレイによる特異な相乗的機能の実現を目指す。

(3)ジピロメテン骨核を複数もつ環状および鎖状分子に段階的に金属イオンを作用させることで得られる多核錯体の機能化をさらに発展させ、複数の外的刺激によって認識能および発光特性が変化する多元応答性の相乗機能をもつ分子システムを構築する。

(4)ゲスト認識部位をもつイリジウム錯体を用い、その発光強度および発光波長をゲストの添加によって精密に制御できる分子システムを合成し、相乗的ゲスト認識によって幅広い波長領域にわたる波長制御が可能なシステムを構築する。

5. 代表的な研究成果

(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 25 件)

- ① Nabeshima, T.; Akine, S. "Functional Supramolecular Systems with Highly Cooperative and Responding Properties" *Chem. Rec.*, *8*, 240-251, 2008, 査読有
- ② Ikeda, C.; Sakamoto, N.; Nabeshima, T. "Synthesis and Guest Recognition Ability of 2,3-Dimethoxy-1,4-Phenylene Containing Porphyrinoids" *Org. Lett.*, *10*, 4601-4604, 2008, 査読有
- ③ Akine, S.; Sunaga, S.; Taniguchi, T.; Miyazaki, H.; Nabeshima, T. "Core/Shell Oligometallic Template Synthesis of Macrocyclic Hexaoxime" *Inorg. Chem.*, *46*, 2959-2961, 2007, 査読有
- ④ Akine, S.; Taniguchi, T.; Nabeshima, T. "Helical Metallohost-Guest Complexes via Site-Selective Transmetalation of Homotrinary Complexes" *J. Am. Chem. Soc.*, *128*, 15765-15774, 2006, 査読有
- ⑤ Sato, S.; Matsunaga, K.; Horn, E.; Furukawa, N.; Nabeshima, T. "Isolation and Molecular Structure of the Organo-persulfuranes [12-S-6(C6)]" *J.*

Am. Chem. Soc., *128*, 6778-6779, 2006, 査読有

[学会発表] (計 213 件)

① 鍋島達弥、「分子機能変換のための協同性・応答性超分子システムの構築」、日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 27 日、船橋市

[図書] (計 1 件)

① 鍋島達弥、三共出版、「分子認識と超分子」、2007 年、p. 2-18

[その他]

ホームページ

<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/nabesima/>