

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02693

研究課題名(和文)環状希土類錯体を拡張した柔軟な非閉鎖系空間の構築

研究課題名(英文)Development of circular lanthanide-based open cages

研究代表者

湯浅 順平 (Yuasa, Junpei)

東京理科大学・理学部第一部応用化学学科・准教授

研究者番号：00508054

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、環状希土類錯体を拡張した柔軟な非閉鎖系ナノ空間を創出することである。非閉鎖系空間はフルレンやカーボンナノチューブなどの電子系化合物の捕捉に適したナノメートルスケールの疎水性空間を構築する。希土類錯体はその特徴として、配位子と金属イオンとの結合はイオン結合性が支配的であり結合に柔軟性がある。そのためゲスト分子のサイズや大きさに応じて構造とサイズを変調できる柔軟なナノ空間の創出が可能である。本研究を展開する中で、架橋配位子のスペーサー長、すなわち希土類イオン間の距離に依存した新規キラリ認識機構など、当該領域における新たな科学的な知見が得られた(Chem. Sci. 2021)。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでの超分子化学における分子認識は、「鍵と鍵穴」の考えに基づくタンパクと基質の静的な相互作用モデルを基盤に研究が進められてきた。一方で、最近では「鍵と鍵穴」のモデルは静的な機構から動的な機構へとモデルの修正が迫られている。本研究で目指した環状希土類錯体を拡張した柔軟な非閉鎖系ナノ空間を創出は、人工的な超分子ホスト-ゲスト化学に静的な相互作用モデルから動的な相互作用モデルへの変換をはかるものであり、当該領域において大きなインパクトを与えるものであった。したがって本研究で得られた研究成果の学術的意義や社会的意義は非常に大きい。

研究成果の概要(英文)：The aim of this work is development of circular lanthanide-based open cages with high flexibility in response to guest uptake events. The resulting open cage systems are capable of recognizing a wide range of nanoscale molecular guests. The lanthanide complexes have a unique coordination property, that is, their coordination vector is highly flexible and therefore capable of changing the coordination angle depending on the changes in coordination environments. As a typical result of this work, this study revealed a long-range chirality recognition mechanism using the diketonate ligands with long spacer unit as a mediator of the chiral recognition (Chem. Sci. 2021).

研究分野：超分子化学

キーワード：超分子 光化学 希土類イオン ホスト-ゲスト相互作用 希土類錯体 キラリティー 分子認識

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

配位結合によって構築される特異な空間を利用した化学は現代化学を席卷しつつある。例えば、内部に包摂空間をもつ錯体はシッフインボトル法によってラジカル種などの不安定化学種をホスト錯体の内部空間に単離することができる。MOF(Metal Organic Frameworks)などの動的にゲスト分子を包摂することのできる開放系空間をもつ錯体は、その空間を利用した触媒反応や気体分子の貯蔵など様々な応用がなされている。また最近では、MOFの包摂空間を利用した油状化合物の結晶構造解析(クリスタルスポンジ法)が注目を集めている。これらと対照的に、多核環状錯体は上下に開放部をもつ非閉鎖系空間を有する。そのため不可逆的なゲスト捕捉による不安定化学種の単離等には向いていない一方、動的に一次元性のゲスト化合物を捕捉することに適している。上述の配位空間はいずれの場合も、結合に明確な方向性をもつパラジウムや白金などの遷移金属と剛直な架橋配位子との自己集合化によって構築されるものがほとんどである。このような配位結合の剛直性は錯体化学的に安定なフレームワーク構造を構築する上で有利な一方、ゲスト分子の「大きさ」や「形」に応答して内部の空間を変調させる柔軟性には乏しいことが考えられる。一方で、 π 電子系化合物などのゲスト分子には様々な「大きさ」と「形」があり、奇抜な新規構造が現在も次々に報告されている。多様なゲスト分子のライブラリーに対応するためには、今後ホスト化合物である錯体にも新たな構造多様性と柔軟性が求められる。これに対して申請者は最近、配位部位を2つもつ架橋配位子と補助配位子との相互作用を構造構築に巧みに取り入れることで、有限数の希土類イオン核から構成される4核環状ヘリケート構造を構築することに成功している(J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 3683)。申請者の先行研究から得られた知見は、希土類錯体の柔軟性や結合の可逆性を取り入れた新しいフレームワーク構造の構築につながる。

2. 研究の目的

本申請研究の目的は、環状希土類錯体を拡張した柔軟な非閉鎖系ナノ空間を創出することである。この非閉鎖系空間はフラーレンやカーボンナノチューブなどの π 電子系化合物の捕捉に適した0.72~1.41 nmの疎水性空間をもつ非閉鎖系ナノ空間の構築を目指す。さらに、希土類錯体はその錯体化学的な特徴として、配位子と金属イオンとの結合はイオン結合性が支配的であり結合に柔軟性がある。そのためゲスト分子のサイズや大きさに応じて構造とサイズを変調できる柔軟なナノ空間の創出が可能である。

3. 研究の方法

本研究で錯体合成に用いられた配位子は、当研究室の合成設備により合成、精製を行った。化合物の同定は主に¹H NMRおよび精密質量分析によって行った。これらの装置は所属研究機関の共通機器設備により行った。また、超分子構造の推定、同定にはNMRおよびX線結晶構造解析を用いた。これらの機器も所属研究機関の共通機器設備を利用した。

4. 研究成果

希土類錯体の柔軟性や結合の可逆性を取り入れた新しいフレームワーク構造の構築を目的にライブラリー的に多核超分子希土類錯体の合成を行った。その結果、主に希土類イオン核が4以上の環状ヘリケート構造のライブラリーの構築に成功した(論文執筆中)。さらに、本研究を進める課程において、関連する以下の研究成果を得た。

主な研究成果1: 二核希土類錯体をキラル認識のメディエーターとする分子認識

キラル分子の分子認識機構は、同一のキラリティー(R/R S/S)を好んで認識する自己相補型の分子認識の機構と異符号のキラリティー(R/S)を好んで認識する非自己相補型の分子認識機構の2つが知られている。このような鏡像性化合物の分子認識機構がもつバイナリー的な性質は、分子情報の観点から鏡像性化合物のキラリティーを0と1の信号に用いた次世代の情報通信技術としての応用が期待される。一方で、鏡像性化合物の異性体である鏡像異性体は分子サイズを含め、鏡像性以外の分子的性質が全く同じであるため、それらを認識するためには分子同士の直接のコンタクによる強い分子間相互作用が必要であると考えられてきた。本研究では1次元性の2核希土類錯体をキラル分子認識のメディエーター(図1)として利用することで、鏡像異性体同士の直接の分子接触を必要としない長距離のキラル分子認識機構について提案し、その分子認識の機構を明らかにした(Chem. Sci. 2022, 13, 5261-5267.)。

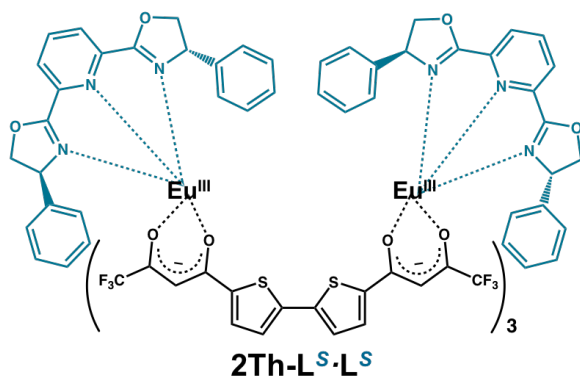


図1. メディエーター分子の構造

主な研究成果2: 溶液中の希土類錯体の構造同定法の確立

一般的に、超分子錯体の構造同定はX線結晶構造解析の成否に大きく依存する。X線結晶構造解析は錯体の絶対構造を原子レベルで決定することができるため、事実上最も信頼度の高い同定法であると認識されている。一方で、多くの遷移金属錯体と異なり、希土類錯体は一般的に速度論的に活性であることが知られており、X線結晶構造解析によって決定した構造が溶液中の構造と異なることがしばしば報告されている。さらに、X線結晶構造解析に次いで汎用的に錯体の構造同定に利用されるNMR分光法についても、希土類イオンの多くが常磁性であるため困難な場合が多い。本研究では、このような希土類錯体に特有な構造解析の困難さを解消する手法の確立を目的に研究を行った。具体的には、8種類の標準希土類錯体(図2)のX線結晶構造をもとに、錯体希土類イオンのf-f遷移の結晶場分裂のパターン、円二色性スペクトル、および時間依存のDFT計算(TD-DFT)を相補的に解析することで溶液中に存在する希土類錯体の構造を同定する手法を確立した(*J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 6867–6874)。

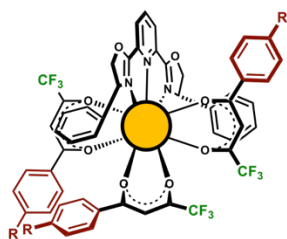


図2. 標準希土類錯体の構造

その他の研究成果

本研究で合成した配位子およびその分子デザインは希土類イオン以外の金属イオン(亜鉛イオンやパラジウムイオン)についても応用展開が可能であったため、それらを応用し以下の論文で示す研究成果を得た。

1. D, Ogata.; J, Yuasa. Dynamic Open Coordination Cage from Nonsymmetrical Imidazole–Pyridine Ditopic Ligands for Turn-On/Off Anion Binding. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 18424–18428.
2. D, Ogata.; J, Yuasa. Remarkable self-sorting selectivity in covalently linked homochiral and heterochiral pairs driven by Pd₂L₄ helicate formation. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 8679–8682.
3. S, Iseki.; K, Nonomura.; S, Kishida.; D, Ogata.; J, Yuasa. Zinc Ion-Stabilized Charge-Transfer Interactions Drive Self- or Complementary Molecular Recognition. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 15842–15851.
4. K, Hamashima.; J, Yuasa. Entropy Versus Enthalpy Controlled Temperature/Redox Dual-Triggered Cages for Selective Anion Encapsulation and Release. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *61*, e2021139.
5. Y, Owatari.; S, Iseki.; D, Ogata.; J, Yuasa. Catalytic electron drives host–guest recognition. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 5261–5267.
6. Y, Okayasu.; K, Wakabayashi.; J, Yuasa. Anion-Driven Circularly Polarized Luminescence Inversion of Unsymmetrical Europium(III) Complexes for Target Identifiable Sensing. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 15108–15115.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Natsumi Suko, Hideki Itamoto, Yoshinori Okayasu, Naoya Okura, and Junpei Yuasa*	4. 巻 12
2. 論文標題 Helix-mediated over 1 nm-range chirality recognition by ligand-to-ligand interactions of dinuclear helicates	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 8746-8754
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1SC01611C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Yoshinori Okayasu, and Junpei Yuasa*	4. 巻 12
2. 論文標題 Structure Determination of Europium Complexes in Solution using Crystal-field Splitting of the Narrow f-f Emission Lines	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 6867-6874
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.1c01885	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Yoshihiro Owatari, Shuta Iseki, Daiji Ogata and Junpei Yuasa	4. 巻 13
2. 論文標題 Catalytic electron drives host-guest recognition	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 5261-5267
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2sc01342h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Kiyosuke Hamashima and Junpei Yuasa	4. 巻 61
2. 論文標題 Entropy Versus Enthalpy Controlled Temperature/Redox Dual-Triggered Cages for Selective Anion Encapsulation and Release	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202113914
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ange.202113914	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shuta Iseki, Kohei Nonomura, Sakura Kishida, Daiji Ogata, and Junpei Yuasa	4. 巻 142
2. 論文標題 Zinc Ion-Stabilized Charge-Transfer Interactions Drive Self- or Complementary Molecular Recognition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 15842-15851
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c05940	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Daiji Ogata, Junpei Yuasa	4. 巻 56
2. 論文標題 Remarkable self-sorting selectivity in covalently linked homochiral and heterochiral pairs driven by Pd2L4 helicate formation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 8679-8682
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC03539D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ogata Daiji, Yuasa Junpei	4. 巻 58
2. 論文標題 Dynamic Open Coordination Cage from Nonsymmetrical Imidazole?Pyridine Ditopic Ligands for Turn On/Off Anion Binding	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 18424 ~ 18428
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201911097	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 湯浅 順平
2. 発表標題 Photochemistry of Chiral Lanthanide Assemblies
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 湯浅 順平
2. 発表標題 亜鉛イオンとの配位力を駆動力とするピレン誘導体の不斉配列と円偏光発光
3. 学会等名 2019 光化学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------