

機関番号：12102

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2008～2010

課題番号：20245029

研究課題名（和文）ラセン型擬大環状構造の生成による柔構造の制御を利用した集積機能型超分子の構築

研究課題名（英文）Construction of Function-accumulated Supramolecules by Controlling Flexible Structure on the Basis of Formation of Helical Pseudomacrocycles

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

研究成果の概要（和文）：

ラセン型の擬大環状化合物を始めとする有機-無機ハイブリッド超分子の生成による構造変換および分子間相互作用を協同的に利用して、分子構造を柔構造(自由度の高い構造)から剛構造(自由度の規制された構造)へと変換することで、集積機能型超分子の構築を行った。特に、含窒素複素環配位子やカテコール、イミン類などを主な金属認識部位として導入した分子を種々設計・合成して協同的・多元応答的な構造変換や機能変換を実現した。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of this study is to construct function-accumulated supramolecular systems by utilizing formation of an organic-inorganic hybrid helical supramolecule and/or various non-covalent interactions. The key strategy is transformation of flexible molecular structure to rigid. In particular, N-containing heterocycles, catechol and imine derivatives were employed as a binding unit to metal ions. We succeeded in synthesis of a variety of supramolecular systems having high cooperativity and/or multi-responding functions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	28,300,000	8,490,000	36,790,000
2009 年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2010 年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
年度			
年度			
総計	39,000,000	11,700,000	50,700,000

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、配位結合、環状構造、協同効果、分子認識

1. 研究開始当初の背景

生体内では、分子レベルの外的変化に対して分子構造の変化が適切に起こり、これが様々な機能変化を誘起することで物質輸送や代謝が調節されている。典型的な調節機構としてはアロステリーなどの協同的作用がよく知られている。こうした背景から協同的機能をもつ分子の構築は本研究開始時において大きな注目を集めていた。

当時の機能性分子は一分子一機能である

例がほとんどであった。しかし、より高度な機能性分子システムの構築にとっては、一つの刺激(インプット)あるいは複数の刺激に対して、異なる機能を発現(アウトプット)する、機能集積型の多元応答性分子が有用であり、これに対する関心が高まりつつあった。しかし国内外の研究例はまだ少なく、新しい設計概念や方法論の創出が強く求められていた。

2. 研究の目的

本研究ではラセン型の擬大環状化合物を始めとする有機-無機ハイブリッド超分子の生成による構造変換、あるいは水素結合や π - π 相互作用などの複数の分子間相互作用を協同的に利用して、ホスト分子の構造を柔構造(自由度の高い構造)から剛構造(自由度の規制された構造)へと変換することで、協同的な機能が必要に応じて発現する集積機能型超分子の構築を目的とした。ここで言う集積機能型超分子とは、刺激に対して多段階の構造的な応答を示したり、一分子でありながら複数の機能をもつ超分子を意味する。本研究ではこのような多元的で高い協同性を持つ分子など、新しい協同機構をもつ分子システムの構築を目指した。

3. 研究の方法

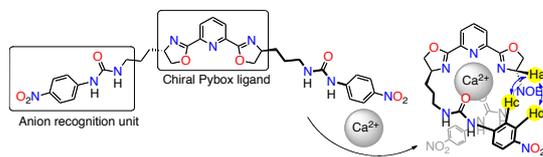
本研究では、鎖状ラセン、二重鎖ラセン、および三重鎖ラセンをもつ有機-無機ハイブリッド構造を構造モチーフとして採用し、含窒素複素環配位子やカテコールなどを主な金属認識部位として導入した分子を設計・合成した。これと各種金属イオンとの錯形成による柔構造の制御を利用して、多元応答的な構造変換や機能変換の実現を試みた。これらの分子システムにおいては金属錯体をもつ固有の機能を利用して一分子多機能化を図った。構造決定および機能評価はNMR、UV-vis、IR、X-線結晶構造解析などを主に用いて行った。

4. 研究成果

含窒素複素環の配位能を利用した柔構造制御に基づく集積機能の発現

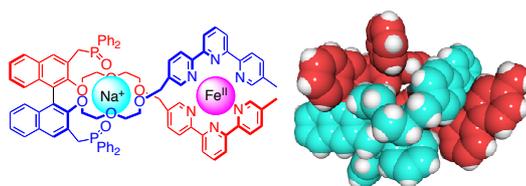
キラルPyboxは合成が容易であることから、ラセン型超分子の有用な構成要素となると期待される。そこで本研究では、側鎖にアニオン認識部位として

-ニトロフェニルウレア部位を二つ導入したPybox配位子1を合成したところ、高選択的にカルシウム錯体1 \cdot Ca²⁺を形成することを見いだした。この時、尿素部位の酸素原子はカルシウムに配位し



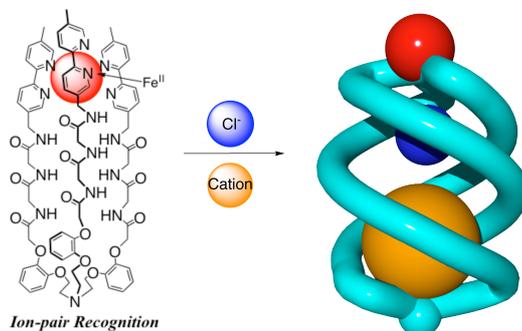
て、P型フォルダマーを形成した。この分子は1と比べ、塩化物イオンに対する捕捉力が500倍以上であり、適度な剛構造を持つフォルダマーへの変換により飛躍的なアニオン認識能を発現させることに成功した。

アキラルな典型金属カチオンを外部刺激としたラセンキラリティー制御を目指し、末端にテルピリジン部位を有するピナフチルポダンドを設計・合成した。このホストは末



端に遷移金属配位部位としてテルピリジン部位を有する。また光学活性部位のピナフチル骨核には2つのホスホリル基が導入されている。この分子はテルピリジン部位と鉄との錯形成により、剛構造を持つと同時に動的な錯化挙動も示す擬大環状化合物へと高収率で変換できることを見いだした。このときラセン型と非ラセン型の二つのジアステレオマーが生成するが、この比率を外部因子のアルカリ金属やアルカリ土類金属の添加で大きく変化させることができた。またこの錯体は結晶化によりラセン型のみとなることを見いだした。結晶を溶液にするとラセミ化が進行した。しかし、カルシウムイオンの共存下ではこのラセミ化を著しく抑えることができ、不斉情報を保持させることに成功した。

協同的認識が可能な系として注目を集めているイオン対認識のためのレセプターとして、各鎖に3つのアミド基を有するトリポダンドを各種合成し、鉄(II)イオンやルテニウム(II)イオンとの錯形成によって、アニオン認識部とカチオン認識部を併せもつC₃対称の擬クリプタンドを構築した。このホスト



Ion-pair Recognition

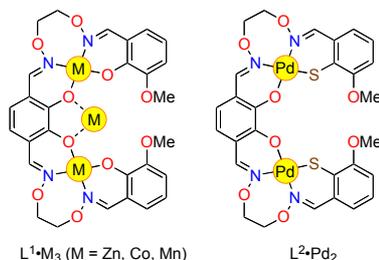
は、アニオンとカチオンをそれぞれ取り込むことができるが、カチオンとしてアルカリ金属イオンを共存させると、静電相互作用およびホスト構造の剛直性の増大などにより、塩化物イオンに対する会合定数が大幅に増大することがわかった。またアニオン選択性が向上することも各種分光学的手法により明らかになった。さらに、キラルな α -アミノ酸誘導体の認識や、これによる擬クリプタンドのラセン構造の反転現象など、ヘリシティの制御にも成功した。

集積イミン類縁体の配位能を利用した動的・協同的構造変換および機能発現

つぎに、柔構造をもつラセン型錯体の構築を目的として、直鎖状オリゴ(salamo)配位子

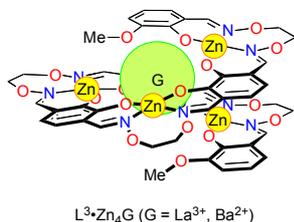
(H₂salen = 1,2-ビス(サリチリデンアミノオキシ)エタン)誘導体の錯形成を検討した。

コバルト(II)三核錯体 L¹Co₃ は S 字型の構造となったが、マンガン(II)錯体 L¹Mn₃、亜鉛(II)錯体 L¹Zn₃ は約 1 周巻きの C 字型ラセン構造であることが明らかとなった。また、Zn-Cu および Mn-Zn の組み合わせの場合、二種の異なる d-ブロック遷移金属をサイト選択的に導入できることも明らかとなった。



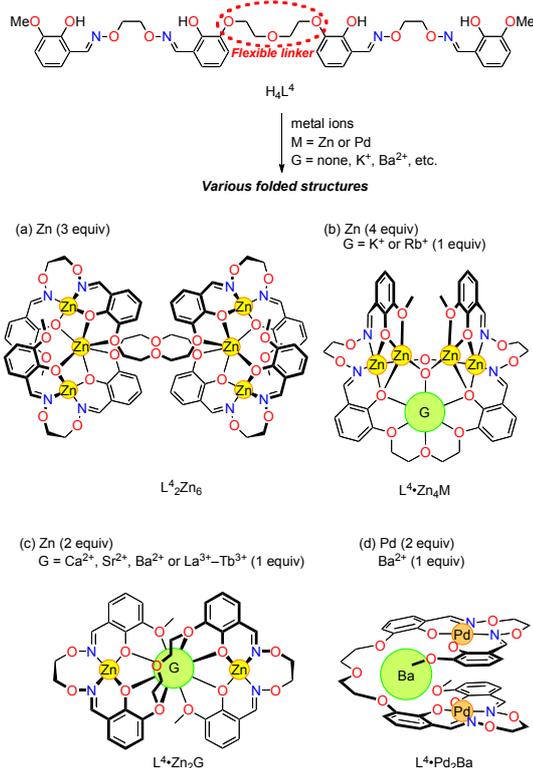
ビス(salamo)配位子の酸素原子の一部を硫黄原子に置き換えた配位子 H₄L²からは、二核パラジウム(II)メタロホスト L²Pd₂ が得られた。このメタロホストは、銀(I)イオンを選択的に認識することがわかった。

より巻き数の多いラセン構造の構築を目指して、4 個の salamo 部位を連結した直鎖状テトラキス(salamo)配位子 H₈L³ の合成も行った。この配位子 H₈L³ の錯形成では、亜鉛(II)-ランタン(III)あるいは亜鉛(II)-バリウムの組み合わせのときにディスクリートなラセン構造が生成した。

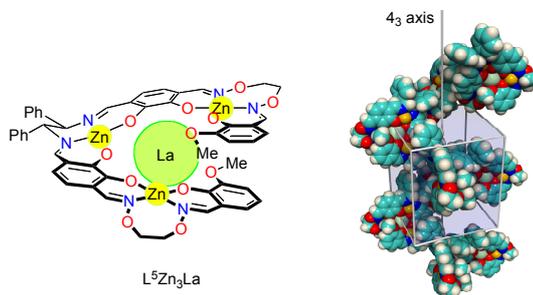


二つの salamo 部位を柔軟なジエチレングリコール鎖で連結した直鎖状配位子 H₄L⁴からは、種々の柔軟な折りたたみ構造を持つ錯体の生成が予想され、その集積特性や変換機能が期待される。亜鉛(II)との錯形成では、二量体型のメソヘリカル型の六核錯体を得られたが、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属を共存させると、Ω字型や S 字ラセン型など、種々の構造に変化することが結晶構造解析から明らかとなった。またパラジウム(II)-バリウムの組み合わせでは、一重ラセン構造の錯体を得られた。配位子と各種金属間の錯形成の強さに違いがあれば、これらの錯体の間での変換が行える。例えば、メソヘリカル型の L⁴Zn₆ に Ba²⁺ を加えると S 字構造の LZn₂Ba に変換され、Pd²⁺ を加えると一重ラセン構造の L⁴Pd₂Ba となることが明らかとなった。この柔軟なラセン型錯体に特徴的な動的構造変換は、この骨核が機能スイッチン

グのための有用なプラットフォームになりうることを示している。

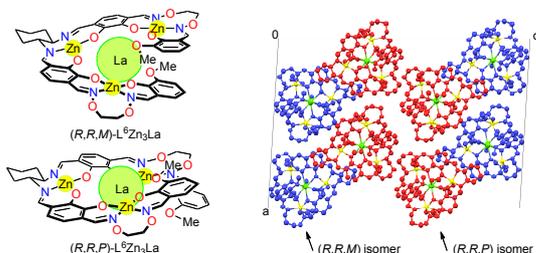


トリス(salamo)-Zn₃La 錯体の一部にキラルsalen部位を導入し、そのヘリシティ制御を試みた。*R,R*-1,2-ジフェニルエチレンジアミンを導入した錯体 L⁵Zn₃La では、溶液中での M/P 比は、73:27 であったが、結晶化させることにより M 異性体 (左巻き) を単離することができた。この錯体は、結晶中で左巻きのラセン配列 (空間群 P₄₃) を形成しており、これは結晶中に階層的な「ラセンのラセン」が形成されていることを意味している。このような高次ラセン構造が鎖状分子のフォールディングと自己集積によって形成された例はこれが初めてである。

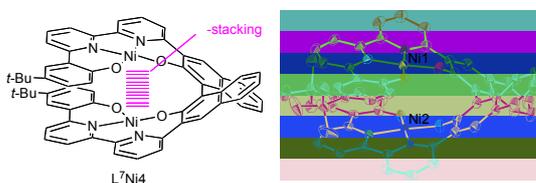


キラル部位として、*R,R*-シクロヘキサンジアミン部位を導入した錯体 L⁶Zn₃La では、溶液中でのジアステレオ比の偏りは 87:13 と大きいにもかかわらず、得られた結晶は右巻きと左巻きの異性体の両方を 1:1 の比で含む擬ラセミ結晶となった。しかしながら、この結

晶を溶解させると、もとのジアステレオ比 87:13 に戻る。ラセンのヘリシティのみに注目すると、この現象は、左右の等量混合物から自発的に片側のラセンに変化していく現象と見なすことができる。このように擬ラセミ結晶を作る二つの異性体の溶液での平衡比が著しく一方に偏っている例はきわめて珍しく、動的なキラル機能変換のための分子骨格として興味深い。



ビピリジン-フェノールから成る N₂O₂ 四座配位部位を二つ連結した配位子 H₄L⁷ をニッケル(II)と錯形成させたところ、二核錯体 L⁷Ni₂ が得られた。X 線結晶構造解析から、二つの平面型ニッケル(II)錯体部位間には π-π スタッキング相互作用が働いていることが分かった。また二核錯体の生成過程を解析したところ、二段階の錯形成は協同的に進行する、すなわち一つ目のニッケル(II)の導入により二つ目のニッケル(II)との錯形成が促進されていることが明らかとなった。



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 31 件)

1. “Nuclearity Control of Trisalloph Zinc Cluster Complex Dependent on Minute Structural Difference in Bridging Anions” Yamamura, M.; Miyazaki, H.; Iida, M.; Akine, S.; Nabeshima, T. *Inorg. Chem.* **2011**, in press 査読あり.
2. “Multi-step Oligometal Complexation of Macrocyclic Tris(N₂O₂) Hexaoxime Ligand” Akine, S.; Sunaga, S.; Nabeshima, T. *Chem. Eur. J.* **2011**, in press 査読あり.
3. “Highly cooperative double metalation of a bis(N₂O₂) ligand based on bipyridine-phenol framework driven by intramolecular π-stacking of square planar nickel(II) complex moieties” Akine, S.; Shimada, T.; Nagumo, H.; Nabeshima, T.

Dalton Trans. **2011**, in press 査読あり.

4. “Ca²⁺-induced Folding of a Chiral Dipeptide Receptor Based on a Pybox Ligand and Enhancement of Anion Recognition” Yamamura, M.; Miyake, J.; Imamura, Y.; Nabeshima, T. *Chem. Commun.* **2011**, 47, in press 査読あり.
5. “Structural Interconversion and Regulation of Optical Properties of Stable Hypercoordinate Dipyrin - Silicon Complexes” Sakamoto, N.; Ikeda, C.; Yamamura, M.; Nabeshima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4726-4729 査読あり.
6. “Wheel-Shaped Er^{III}Zn^{II}₃ Single-Molecule Magnet: A Macrocyclic Approach to Designing Magnetic Anisotropy” Yamashita, A.; Watanabe, A.; Akine, S.; Nabeshima, T.; Nakano, M.; Yamamura, T.; Kajiwara, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 4016-4019 査読あり.
7. “Synthesis of acyclic tetrakis- and pentakis(N₂O₂) ligands for single-helical heterometallic complexes with a greater number of winding turns” Akine, S.; Matsumoto, T.; Sairenji, S.; Nabeshima, T. *Supramol. Chem.* **2011**, 23, 106-112 査読あり.
8. “Spontaneous enrichment of one-handed helix by dissolution of quasiracemic crystals of a tetranuclear single helical complex” Akine, S.; Hotate, S.; Matsumoto, T.; Nabeshima, T. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2925-2927 査読あり.
9. “Construction of Cooperative and Responsive Supramolecular Systems for Molecular Functional Modulation” Nabeshima, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, 83, 969-991 査読あり.
10. “Cation recognition and pseudorotaxane formation of tris-dipyrin BF₂ macrocycles” Sakamoto, N.; Ikeda, C.; Nabeshima, T. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 6732-6734 査読あり.
11. “Self-Assembled Nanostructures of Tailored Multi-Metal Complexes and Morphology Control by Counter-Anion Exchange” Yamamura, M.; Sasaki, M.; Kyotani, M.; Orita, H.; Nabeshima, T. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 10638-10643 査読あり.
12. “Dinuclear complexes of the N₂O₂ oxime chelate ligand with zinc(II)-lanthanide(III) as a selective sensitization system for Sm³⁺” Akine, S.; Utsuno, F.; Taniguchi, T.; Nabeshima, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3143-3152 査読あり.

13. "Remarkable Mg²⁺-selective Emission of an Azacrown Receptor Based on Ir(III) Complex" Brandel, J.; Sairenji, M.; Ichikawa, K.; Nabeshima, T. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3958-3960 査読あり.
 14. "Synthesis of Ag⁺-selective dipalladium(II) metallohost based on O-alkyloxime bis(N₂SO) ligands" Akine, S.; Akimoto, A.; Nabeshima, T. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2010**, 185, 1000-1007 査読あり.
 15. "Modulation of multi-metal complexation behavior of tetraoxime ligand by covalent transformation of olefinic functionalities" Akine, S.; Kagiya, S.; Nabeshima, T. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 2141-2152 査読あり.
 16. "Metallo-supramolecular Systems for Synergistic Functions Based on Unique Arrangement of Ligation Sites" Nabeshima, T.; Akine, S.; Ikeda, C.; Yamamura, M. *Chem. Lett.* **2010**, 39, 10-16 査読あり.
 17. "Highly efficient regulation of cation recognition and promotion of self-assembly by metalation of macrocyclic bis(N₂O₂) ligand with nickel(II)" Akine, S.; Utsuno, F.; Nabeshima, T. *Chem. Commun.* **2010**, 46 1029-1031 査読あり.
 18. "Cyclic and acyclic oligo(N₂O₂) ligands for cooperative multi-metal complexation" Akine, S.; Nabeshima, T. *Dalton Trans.* **2009**, 10395-10408 (Dalton Perspectives) 査読あり.
 19. "Selective binding of benzenediol derivatives by simultaneous non-covalent interactions in bis-Pt(II) aza-aromatic host-guest system" Trokowski, R.; Akine, S.; Nabeshima, T. *Dalton Trans.* **2009**, 10359-10366 査読あり.
 20. "Multiple Folding Structures Mediated by Metal Coordination of Acyclic Multidentate Ligand" Akine, S.; Morita, Y.; Utsuno, F.; Nabeshima, T. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 10670-10678 査読あり.
 21. "Aluminum Complex of N₂O₂-type Dipyrrin: the First Hetero-Multinuclear Complexes of Metallo-Dipyrrin with High Fluorescence Quantum Yields" Ikeda, C.; Ueda, S.; Nabeshima, T. *Chem. Commun.* **2009**, 2544-2546 査読あり.
 22. "Convenient and Highly Efficient Synthesis of Boron-Dipyrrins Bearing an Arylboronate Center" Ikeda, C.; Maruyama, T.; Nabeshima, T. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 3349-3351 査読あり.
 23. "Visible and Near-infrared Luminescence of Helical Zinc(II)-Lanthanide(III) Trinuclear Complexes Having Acyclic Bis(N₂O₂) Oxime Ligand" Akine, S.; Utsuno, F.; Nabeshima, T. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2009**, 1, 012009 査読あり.
 24. "Functional Supramolecular Systems with Highly Cooperative and Responding Properties" Nabeshima, T.; Akine, S. *Chem. Rec.* **2008**, 8, 240-251 査読あり.
 25. "Spontaneous Formation of a Chiral Supramolecular Superhelix in the Crystalline State Using a Single-Stranded Tetranuclear Metallohelicite" Akine, S.; Matsumoto, T.; Nabeshima, T. *Chem. Commun.* **2008**, 4604-4606 査読あり.
 26. "Synthesis and Guest Recognition Ability of 2,3-Dimethoxy-1,4-Phenylene Containing Porphyrinoids" Ikeda, C.; Sakamoto, N.; Nabeshima, T. *Org. Lett.* **2008**, 10, 4601-4604 査読あり.
 27. "Acyclic Bis(N₂O₂ chelate) Ligand for Trinuclear d-Block Homo- and Heterometal Complexes" Akine, S.; Taniguchi, T.; Nabeshima, T. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3255-3264 査読あり.
 28. "A Novel Cis-Trans Isomerism Found in a Sulfur-Bridged Pd^{II}₂Au^I₂ Tetranuclear Complex with [Pd(amine)₂(thiolato)₂]-Type Building Units" Taguchi, M.; Sameshima, Y.; Igashira-Kamiyama, A.; Akine, S.; Nabeshima, T.; Konno, T. *Chem. Lett.* **2008**, 37, 244-245 査読あり.
 29. "Synthesis, Characterization and Molecular Recognition of a Bis-Platinum Terpyridine Dimer" Trokowski, R.; Akine, S.; Nabeshima, T. *Chem. Commun.* **2008**, 889-890 査読あり.
 30. "Self-assembled Cyclic Boron-Dipyrrin Oligomers" Ikeda, C.; Nabeshima, T. *Chem. Commun.* **2008**, 721-723 査読あり.
 31. "Synthesis, Stability, and Complexation Behavior of Isolable Salen-Type N₂S₂ and N₂SO Ligands Based on Thiol and Oxime Functionalities" Akine, S.; Akimoto, A.; Shiga, T.; Oshio, H.; Nabeshima, T. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 875-885 査読あり.
- [学会発表] (計 214 件)
【招待講演】
1. 鍋島達弥「機能因子の空間配列制御による構造・機能変換」日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学, 横浜, 2011 年 3 月 26 日.
 2. Tatsuya Nabeshima "Cooperative complexation and functions of Schiff base macrocycles and related ligands" The International Chemical Congress of Pacific

- Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, U.S.A., 2010.12.17.
3. Tatsuya Nabeshima “Design and synthesis of metallo-supramolecular systems with cooperative and responsive functions” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, U.S.A., 2010.12.16.
 4. 鍋島達弥「相乗的・協同的作用による分子機能の変換と制御」有機化学研究会(白鷺セミナー)第59回講演会, 大阪府立大学, 大阪, 2010年10月12日.
 5. 鍋島達弥「ラセン型メタロ超分子の合成と機能」第59回高分子討論会, 北海道大学, 札幌, 2010年9月17日.
 6. 鍋島達弥「機能性メタロ超分子の設計・合成と協同効果の発現」有機合成化学協会中国四国支部パネル討論会、広島大学、東広島, 2010年5月15日.
 7. Tatsuya Nabeshima, “Metallo-supramolecules for Selective Guest Recognition” The 3rd Hsinchu – Tsukuba Joint Workshop on Nano and Bio-related Materials and Technologies, Hsinchu, Taiwan, 2010.4.3.
 8. 鍋島達弥「原子・分子の特異的空間配列を利用した機能性超分子の構築」第3回連携ミニ研究会, XAFSと機能性物質, 筑波大学, つくば, 2009年12月21日.
 9. Tatsuya Nabeshima “Novel Molecular Recognition Modes via Unique 3D Arrangement of Non-classical Hydrogen Bonds”, *The 2nd Tsukuba-Hsinchu Bilateral Symposium on Advanced Materials Science and Technology (TSAMS2009)*, Epochal, Tsukuba, 2009.10.11.
 10. Tatsuya Nabeshima “Metallo-supramolecular Systems Bearing Synergistic Functions”, *The 3rd International Symposium on Synergy of Elements* (第3回元素相乗系国際シンポジウム) Hokkaido University, Sapporo, 2009.8.29.
 11. 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, 日本大学, 船橋, 2009年3月27日(受賞講演).
 12. 鍋島達弥「協同性的機能を目指した分子システムの設計と合成」筑波大学ジョイントシンポジウム プレ戦略イニシアティブ「機能分子創成研究拠点」文部科学省「産学連携による実践型人材育成事業」大学と企業とで育てる創薬化学高度人材, エポカル, つくば, 2009年3月16日.
 13. 鍋島達弥「メタロ超分子の協同的機能発現と制御」ナノサイエンス研究センター第1回シンポジウム, 同志社大学, 京田辺, 2009.3.7.
 14. Tatsuya Nabeshima, “Metallo-supramolecules for Cooperative and Responding Functions” 2009 TIMS-NTHU Joint Symposium: Nano and Bio-related Material and Technology, 新竹, 台湾, 2009.1.20.
 15. 鍋島達弥「高い協同性をもつ知的超分子の創出に向けて」有機合成化学協会九州山口支部平成20年度第2回有機合成講演会, 山口大学, 宇部, 2008.11.20.
 16. 鍋島達弥「応答的分子変換による超分子の動的機能の制御」第4回分子情報ダイナミクス研究会, 大阪大学, 吹田, 2008.9.9.
 17. 鍋島達弥「配位構造の形成および構造制御による応答性機能の発現」分子研究会, 分子科学研究所, 岡崎, 2008.7.19.
- 〔図書〕(計1件)
- 1 秋根茂久・鍋島達弥、「メタロ超分子と協同効果」、超分子サイエンス&テクノロジー -基礎からイノベーションまで- (第1章 第3節 13) 監修 国武豊喜、NTS 2009, pp 202-210.
- 〔その他〕
ホームページ等
<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/nabesima/>
6. 研究組織
- (1) 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
 - (2)
連携研究者
秋根 茂久 (AKINE SHIGEHISA)
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授
研究者番号：30323265
池田 忠作 (IKEDA CHUSAKU)
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准研究員
研究者番号：30378541
(H20, H21 度)