

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21206

研究課題名（和文）分子長の伸縮によりゲストの保持・放出を制御できる動的カプセル分子の設計と合成

研究課題名（英文）Design and synthesis of dynamic capsular molecules that can control the guest release by extension/contraction of the molecular length

研究代表者

秋根 茂久（Akine, Shigehisa）

金沢大学・ナノ生命科学研究所・教授

研究者番号：30323265

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：カプセル状の分子は、内部空間への物質の取り込みや、外部から隔離された特異な空間での物性・反応などの観点から近年注目されている。しかし、これまでのほとんどのカプセル型分子では、物質の取り込みや放出の速度を自在にコントロールするのは困難であった。本研究では、お椀型構造を2つ連結したカプセル状分子の隙間の大きさを金属配位によって変化させる機構の開発を目指した。その結果、カリックス[4]アレーンのlower rimにアミド部位を導入したビスカリックス[4]アレーン型ホストにおいて、アルカリ金属イオンに応答した環状構造とカプセル構造の間の構造変換を実現でき、隙間のサイズのコントロールに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カプセル状の分子は、内部空間への物質の取り込みや、外部から隔離された特異な空間での物性・反応などの観点から近年注目されている。特に、このような閉じた構造は、必要になるまで物質を閉じ込めておくための「分子の容器」としての応用が注目されているが、「容器」として活用するためには、その物質が必要になるまでは内部に確実に閉じ込めておき、必要になった際に速やかに物質を放出できるような開閉機構の確立が求められていた。本研究で達成できたカプセルの隙間の大きさの制御の手法は、このような開閉可能な「分子の容器」の開発における重要な知見となる。

研究成果の概要（英文）：Capsule-shaped molecules have recently attracted much attention from the viewpoints of guest uptake into the inner space and physical properties and reactions in the inner space isolated from the bulk environment. However, it has been difficult to control the guest uptake/release rates in most capsule-shaped molecules. In this study, we aimed to develop a mechanism to change the aperture size of the capsule-shaped molecules that are obtained by linking two bowl-shaped subunits. We successfully achieved the structural transformation between the cyclic structure and the capsule structure in response to alkali metal ions in a biscalix[4]arene-type host with amide groups at the lower rim of the calix[4]arene to control the aperture size.

研究分野：超分子化学・錯体化学

キーワード：分子カプセル かご型分子 動的構造変換 包接化合物 応答性分子 分子認識 環状化合物 動的共有結合

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

カプセル状の分子は、内部空間への物質の取り込みや、外部から隔離された特異な空間での物性・機能などの観点から、近年とくに注目が集まってきている。これらは、化合物を取り込んで保存し、さらに取り込んだ化合物に対して化学反応を起こさせる場として興味もたれている。しかしながら、これまでのほとんどのカプセル型分子では、物質の取り込みや放出の速度は、カプセル構造がもともと有する隙間の大きさと、取り込まれるゲスト分子の大きさの相対的な関係のみによって決まっており、取り込み速度を能動的に変化させるのは容易ではなかった。

2. 研究の目的

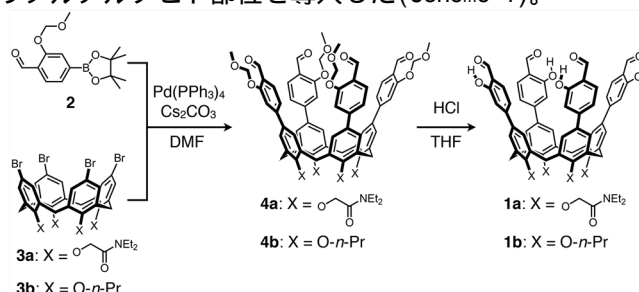
本研究では、お椀型分子を二つ連結したカプセル状分子について、その隙間の大きさを変化させる機構として金属配位を活用した方法を考案し、金属配位によるカゴの隙間の大きさの調節とゲストの取り込み速度の制御を試みることにした。

3. 研究の方法

お椀型分子としてカリックス[4]アレーンを用いることとする。これらの骨格にホルミル基を導入し、これを各種ジアミンと反応させてカプセル状構造を構築する。得られるカプセル状化合物について、ゲスト認識能および取り込み速度についての検討を行う。

4. 研究成果

カリックス[4]アレーンの lower rim に n -C₃H₇ 基および Et₂NCOCH₂ 基を導入し、その後、upper rim の計四か所にサリチルアルデヒド部位を導入した (Scheme 1)。

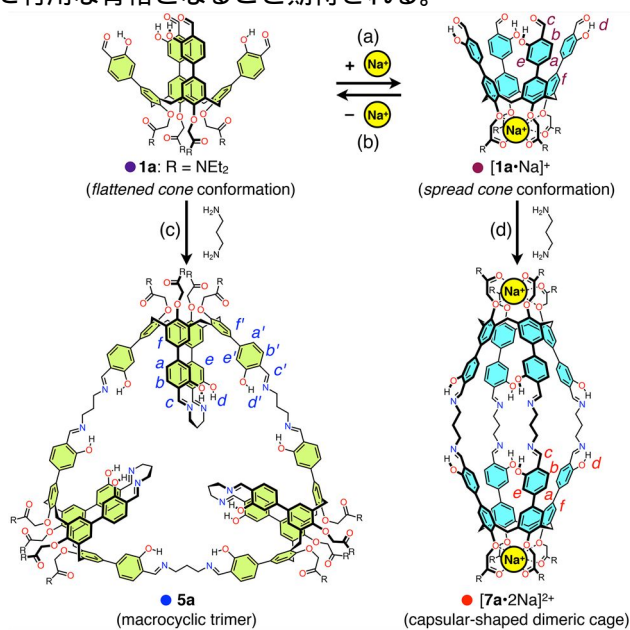


Scheme 1. 前駆体の合成

この化合物をエチレンジアミン、プロパンジアミン、フェニレンジアミンなど各種ジアミンと反応させて、二つのお椀型分子が四重に連結されたカプセル構造の構築を試みた。しかしながら、いずれの反応においてもお椀型分子とジアミンが 2:4 の分子数比で反応したカプセル状分子は得られなかった。このうち、プロパンジアミンとの反応では、お椀型分子とジアミンが 3:6 の分子数比で反応した環状三量体が生成したことが各種スペクトルから明らかとなった (Scheme 2c)。これは、出発物となるカリックス[4]アレーンが、「つぶれた」cone 型配座を取っているためであると推測された。

この実験結果を踏まえ、出発物のカリックス[4]アレーンの配座を「つぶれた」cone 型から「開いた」cone 型に変化させることができれば、効果的に四重に連結したカプセル状構造が得られると考えた。具体的には、カリックス[4]アレーンの構造を均等に開かせる方法として、アルカリ金属イオンとの錯形成について検討することとした。すなわち、lower rim に Et₂NCOCH₂ 基のようなカルボニル基を有する誘導体は、lower rim に含まれる 8 個の酸素ドナー原子に囲まれた認識場で Na⁺ や K⁺ を強く認識することが知られており、その際に upper rim の配座も連動して変化する (Scheme 2a, b)。このアイディアに基づき、ナトリウムイオン共存下でジアミンとの反応を行ったところ、お椀型分子とジアミンが 2:4 の分子数比で反応した目的のカプセル状構造が高収率で生成した (Scheme 2d)。このように、金属イオンを使って構成要素であるお椀型分子の

構造を変化させることで、カプセル状構造と環状三量体構造の切り替えに初めて成功した。現状でこのカプセル内部へのゲスト認識能の詳細は明らかにすることはできていないが、このような構造の切り替えを行うことで、かご状構造の開口部の大きさが大きく変化するので、ゲストの出入りの速度の制御に有用な骨格となること期待される。



Scheme 2. 金属イオンによるカリックス[4]アレーン誘導体の配座制御とカプセル状構造の形成

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Chaudhry Mohammad T., Patrick Brian O., Akine Shigehisa, MacLachlan Mark J.	4. 巻 20
2. 論文標題 Noncooperative guest binding by metal-free [2 + 2] Schiff-base macrocycles	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Org. Biomol. Chem.	6. 最初と最後の頁 8259 ~ 8268
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D20B01511K	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 該当する
1. 著者名 Akine Shigehisa, Nomura Keisuke, Takahashi Mizuho, Sakata Yoko, Mori Taizo, Nakanishi Waka, Ariga Katsuhiko	4. 巻 52
2. 論文標題 Synthesis of amphiphilic chiral salen complexes and their conformational manipulation at the air-water interface	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 260 ~ 268
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2DT03201E	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 Sakata Yoko, Nakamura Ryosuke, Hibi Toshihiro, Akine Shigehisa	4. 巻 62
2. 論文標題 Speed Tuning of the Formation/Dissociation of a Metallorotaxane	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202217048
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202217048	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 Akine Shigehisa, Miyake Hiroyuki	4. 巻 468
2. 論文標題 Stimuli-responsive chirality inversion of metallohelices and related dynamic metal complexes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Coordination Chemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 214582 ~ 214582
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ccr.2022.214582	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 Sakata Yoko, Okada Masahiro, Akine Shigehisa	4. 巻 27
2. 論文標題 Guest Recognition Control Accompanied by Stepwise Gate Closing and Opening of a Macrocyclic Metallohost	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 2284 ~ 2288
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202004487	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 Ikbal Sk Asif, Sakata Yoko, Akine Shigehisa	4. 巻 50
2. 論文標題 A chiral spirobifluorene-based bis(salen) zinc(II) receptor towards highly enantioselective binding of chiral carboxylates	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 4119 ~ 4123
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT00218J	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 Akine Shigehisa, Miyashita Masato, Nabeshima Tatsuya	4. 巻 60
2. 論文標題 Enhancement of Alkali Metal Ion Recognition by Metalation of a Tris(saloph) Cryptand Having Benzene Rings at the Bridgeheads	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 12961 ~ 12971
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c01376	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 Sakata Yoko, Tsuyuki Ryo, Sugimoto Shingo, Akine Shigehisa	4. 巻 57
2. 論文標題 Metal-dependent selective formation of calix[4]arene assemblies based on dynamic covalent chemistry	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 13510 ~ 13513
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC05553D	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 Sakata Yoko, Chiba Shunsuke, Akine Shigehisa	4. 巻 119
2. 論文標題 Transient chirality inversion during racemization of a helical cobalt(III) complex	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Proceedings of the National Academy of Sciences	6. 最初と最後の頁 e2113237119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1073/pnas.2113237119	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 Chaudhry Mohammad T., Akine Shigehisa, MacLachlan Mark J.	4. 巻 50
2. 論文標題 Contemporary macrocycles for discrete polymetallic complexes: precise control over structure and function	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Society Reviews	6. 最初と最後の頁 10713 ~ 10732
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CS00225B	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 該当する

1. 著者名 Akine Shigehisa	4. 巻 50
2. 論文標題 Control of guest binding behavior of metal-containing host molecules by ligand exchange	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 4429 ~ 4444
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT00048A	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 Sakata Yoko, Okada Masahiro, Akine Shigehisa	4. 巻 27
2. 論文標題 Guest Recognition Control Accompanied by Stepwise Gate Closing and Opening of a Macrocyclic Metallohost	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 2284 ~ 2288
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202004487	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37件(うち招待講演 6件/うち国際学会 7件)

1. 発表者名 須藤涼・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 芳香族架橋配位子を導入した開閉可能な環状コバルト(III)二核メタロホストのゲスト認識と出入り速度の制御
3. 学会等名 第19回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Akine
2. 発表標題 Metallo-molecular containers with open/close functions based on [CoIII(saloph)] scaffolds
3. 学会等名 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 R. Sudo, Y. Sakata, S. Akine
2. 発表標題 Size-selective Guest Recognition and the Open/Close Control of Macrocyclic Cobalt(III) Dinuclear Metallohosts Having Aromatic Bridging Ligands
3. 学会等名 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Akine
2. 発表標題 Ion recognition by metallo-molecular cages and macrocycles with open/close feature
3. 学会等名 44th International Conference on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 須藤涼・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 芳香族架橋配位子の導入による環状二核メタロホストのゲスト出入り速度の制御
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 須藤涼・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 芳香族架橋配位子の導入による環状メタロホストのゲスト認識と出入り速度の制御
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. A. Ikbali, P. Zhao, M. Ehara, S. Akine
2. 発表標題 Regulation of Helicity Inversion Speed by Non-covalent Binding with Alkali Metal Ions in a Dynamic Triple-helical Nickel(II) Complex
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 須藤涼・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 開口部を塞いだ環状コバルト(III)二核メタロホストによるゲスト出入り速度の制御
3. 学会等名 日本化学会秋季事業 第12回CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 須藤涼・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 芳香族架橋配位子を有する環状二核メタロホストのゲスト出入り速度の制御
3. 学会等名 基礎有機化学会若手オンラインシンポジウム(第2回)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Akine
2. 発表標題 Design of metal-containing host molecules with capping functions
3. 学会等名 International Congress on Pure and Applied Chemistry Kota Kinabalu 2022 (ICPAC2022KK) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Akine
2. 発表標題 Design and Synthesis of Metallomolecular Cages and Macrocycles with Open/Close Functions
3. 学会等名 The 19th Korea - Japan Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Akine
2. 発表標題 Design and Synthesis of Metal-containing Host Molecules for Kinetic Guest Entrapment
3. 学会等名 The 4th International Symposium of Ionic Coordination Compounds (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本侑・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 Saloph骨格を有する新規な水溶性ニッケル(II)メタロクリプタンドの合成とゲスト認識
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Sk Asif Ikbal, Pei Zhao, Masahiro Ehara, Shigehisa Akine
2. 発表標題 Acceleration and deacceleration of helicity inversion speeds in a dynamic helical trinickel(II) metallocryptand by alkali metal ion binding
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 須藤涼・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 芳香族架橋配位子を有する大環状コバルト(III)二核メタロホストのゲスト出入り速度の制御
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 杉本晋梧・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 動的共有結合を用いたトリス(salen)型クリプトファンの合成とジアンモニウムの認識
3. 学会等名 第18回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 酒田陽子・金森瑛大・秋根茂久
2. 発表標題 キラル自己識別により合成した新規ホモキラルクリプトファンの選択的ゲスト認識と特異な錯形成挙動
3. 学会等名 第18回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉本晋梧・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 動的共有結合によるトリス(salen)型クリプトファンの合成とゲスト認識
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉本晋梧・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 動的共有結合を有するトリス(salen)型クリプトファンのゲスト認識とニッケル(II)イオンとの錯形成
3. 学会等名 日本化学会秋季事業 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉本晋梧・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 新規なトリス(salen)型クリプトファンのゲスト認識とニッケル(II)イオンとの錯形成
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2021年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shigehisa Akine
2. 発表標題 Dynamic control of coordination chirality of triple-helical metallocryptands
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉本晋梧・露木諒・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 動的共有結合によるカリックス[4]アレーン型分子集合体の構築と錯形成による構造制御
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 須藤涼・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 かさ高い架橋配位子を導入した環状コバルト(III)二核メタロホストのサイズ選択的ゲスト認識とその開閉の制御
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 詩丘伊月・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 Saloph錯体骨格を有する新規な水溶性メタロホストの合成とゲスト認識
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 金森瑛大・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 新規なサリチリデンイミン型クリプトファンの合成およびパラジウム(II)との錯形成におけるキラル自己識別
3. 学会等名 第49回複素環化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 露木諒・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 カリックス[4]アレーン骨格を有するかご型ホストの構築と錯形成による構造変換
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大藏健史・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 キサントゲン骨格を有する平面性メタロホストのイオン認識および配位子交換
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 杉本晋梧・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 トリス(salen)型クリプトファン配位子の合成とニッケル(II)イオンとの錯形成
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 金森瑛大・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 キラル自己識別による新規なホモキラルクリプトファンの選択的合成
3. 学会等名 日本化学会秋季事業 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 杉本晋梧・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 サリチルアルデヒドを有するシクロトリペラトリレン誘導体を用いたクリプトファン配位子の構築とNi(II)イオンとの錯形成
3. 学会等名 日本化学会秋季事業 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 杉本晋梧・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 動的共有結合を用いたトリス(salen)型クリプトファン配位子の合成とニッケル(II)イオンとの錯形成
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2020年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大藏健史・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 キサンテン骨格型環状二核コバルト(III)メタロホストのキャッピングによるゲスト交換速度の制御
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2020年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 露木諒・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 カリックス[4]アレーン骨格を動的共有結合で架橋したかご型ホストの構築と錯形成による構造変換
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2020年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 金森瑛大・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 動的共有結合による自己識別を利用した新規なホモキラルクリプトファンの選択的合成
3. 学会等名 基礎有機化学会 若手オンラインシンポジウム (第0回)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 杉本晋梧・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 動的共有結合に基づくトリス(salen)型クリプトファンの合成とニッケル(II)イオンとの錯形成
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大藏健史・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 キサテン型環状二核コバルト(III)メタロホストの配位子交換による構造変換とゲスト認識挙動の制御
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井手 瞭・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 トリフェニルベンゼン骨格を有する新規なニッケル三核メタロクリプタンドの合成
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 秋根茂久	4. 発行年 2020年
2. 出版社 三共出版	5. 総ページ数 550
3. 書名 フロンティア 機能高分子金属錯体	

〔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