

機関番号：24402

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655053

研究課題名(和文)キラル金属錯体の動的分子運動を活用したマルチクロミック素子の開発

研究課題名(英文)Development of multichromic device based on the dynamic molecular motion of the chiral metal complexes

研究代表者

三宅 弘之(Miyake, Hiroyuki)

大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：00271198

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：金属錯体は配位幾何構造に応じて多彩な分光学的・磁気的性質を示す。それらの情報を溶液中で瞬時に変換し、多様な情報発信と検出のできるシステムの構築を目指し、本萌芽研究では、本研究者らが開発した外部刺激に反応して構造変換のできる置換活性なキラル金属錯体を基盤として、(1)外部刺激に反応するマルチ発光素子、(2)配位幾何構造の変換を伴うマルチクロミックシステム、(3)外部基質のキラリティーを決定するマルチ検出システムの開発を行った。

研究成果の概要(英文)：Metal complexes have unique spectroscopic and magnetic properties depending on the characteristic coordination geometries. To develop the rapid conversion system of their properties in solution for multichromic transmission and detection, we developed (1) the multi-luminescent device in response to the external stimuli, (2) the multichromic system including conversion of coordination geometries, (3) the multi-detectable system for determination of the substrates' chirality, which have been constructed from the labile and chiral metal complexes developed by our group.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：センシング 超分子化学 不斉 発光 円二色性 赤外振動スペクトル 希土類錯体 スイッチング

### 1. 研究開始当初の背景

金属錯体は配位幾何構造に応じて多彩な分光学的・磁氣的性質を示すが、それら発信情報を溶液中で瞬時に変換できる置換活性な金属錯体は未だ限られている。本萌芽研究では、外部刺激に応答して構造変換のできる置換活性なキラル金属錯体の配位立体化学を基盤として、より高感度に汎用性の高い、吸収/円偏光/発光/磁性変化の検出が可能なマルチクロミック素子を開発することを目的とした。

本研究者は光学活性な直線型4座配位子を含む単核コバルト(II)錯体の絶対配置が、アニオン交換や溶媒の極性変化など外部刺激により瞬時に反転する現象を見いだした[H. Miyake et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6524 (2004). H. Miyake et al., *Chem. Commun.*, 4291 (2005)]. この錯体ヘリシティーの反転現象は、硝酸アニオン(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)のCo(II)中心への配位やアミド水素への水素結合を駆動力としている。この金属中心のらせん反転を活用して、配位子両末端に縮合させたオリゴペプチドのらせん方向の反転スイッチングも実現し[H. Miyake et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 792 (2008)], 金属イオンまわりのキラル情報を高分子鎖へ伝達できる新しい可能性を見いだしてきた。最近、金属中心のレドックスと酸-塩基反応の二重駆動による、“伸縮-らせん反転二重スイッチング”も実現し、動的なキラル錯体を活用した全く新しい構造変換ユニットの構築に成功し、構造変換に伴う吸収波長のスイッチングも実現した[図1、H. Miyake et al., *Chem. Eur. J.*, **14**, 5393 (2008)].

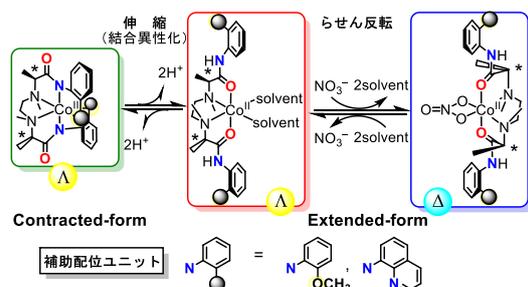


図1. らせん型金属錯体の伸縮-らせん反転二重スイッチング運動。

### 2. 研究の目的

このような動的な構造変換の検出には主として金属中心のd-d遷移からの情報を用いてきたが、外部分子の検出などへ応用するには感度が低く、高感度化ならびにマルチ検出化が急務である。本萌芽研究では、複数の情報発信機能をもつマルチ発信・マルチ検出、構造変換の新たな検出法の開発を目指した。

### 3. 研究の方法

本萌芽研究では、外部刺激に応答して構造変換のできる置換活性なキラル金属錯体の配位立体化学を活用して、より高感度に発光検出が可能なマルチクロミック素子を開発する。そのため、種々の構造変換系を構築し、それらの機能を精査した。

配位子や金属錯体の合成は本研究者が既に開発した方法に基づき行った。錯体形成や構造変換の追跡は、円偏光二色性スペクトル(CD)や振動二色性スペクトル(VCD)、NMR、X-線結晶構造解析を用いて詳細に検討し、各錯体構造とクロミック特性を精査した。

### 4. 研究成果

(1) 外部刺激に応答するマルチ発光素子の開発

外部刺激に応答して発光がON-OFFする有機化合物や金属錯体化合物が知られているが、発光色も同時に変化すればその応用範囲は大いに広がる。キノリンは比較的高い配位基で、金属イオンへの配位に加え、光捕集や蛍光機能をもつため、金属イオンの有無や水素イオン濃度による構造/発光スイッチング機能を持たせることができる。アミノ酸誘導体にキノリンアミド部位を導入したキラル多座配位子L1を合成し、そのZn(II)錯体とEu(III)錯体を調製して、それら錯体のpH応答性発光について検討した。

(S)-アラニンキノリンアミドからキラル多座配位子L1を合成し、配位子L1とZn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の1:1水溶液を調製した。この錯体水溶液に

紫外線を照射すると、酸性水溶液中では 350-600 nm に弱い青色発光を示し、中性から塩基性では、400-600 nm に強い緑色発光が現れた。一方、配位子 **L1**: Eu(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> = 1:1 水溶液では、キノリン発色団の励起により、pH=4 付近で Eu(III)中心からの特徴的な赤色発光が観測され、中性および塩基性では消光した。

このように、同じ配位子を用いて調製した 2つの錯体は、使用する金属イオンにより、①キノリン基からの直接発光と、②キノリン基から金属イオンへのエネルギー移動を経た金属中心からの発光の異なる発光モードをスイッチできることが明らかになった。また、それぞれの錯体は異なった pH 窓をもつことから、pH コントロールによる構造/発光色スイッチングが可能となった。

### (2) 配位幾何構造の変換を伴うマルチクロミックシステムの構築

金属錯体は幾何構造により吸収波長や磁性が異なるため、幾何構造のスイッチングは機能性錯体の構築に興味深い。*N,N'*-エチレン架橋ビス((*S*)-アラニンメチルアミド)と Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O からなる錯体は、 $\Delta$  cis- $\alpha$  八面体型錯体を形成し、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンを添加すると  $\Delta$  cis- $\alpha$  型構造へと反転するが [H. Miyake et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6524 (2004)]、炭素数の 1つ多い *N,N'*-プロピレン架橋ビス((*S*)-アラニンナフチルアミド) **L2** から調製した Ni(II)錯体では、その配位幾何構造が酸-塩基刺激に応答して八面体型と平面四角形型との間で大きく変換できることを見出した。

プロピレン架橋型配位子 **L2** を Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O と錯体形成を行った。その溶液は 598nm に d-d 遷移吸収を示し、671nm に負、578nm に正の CD シグナルを示した。この溶液に強塩基を添加すると、489nm に吸収をもつスペクトルへと変化し、その CD シグナルは正であった。一方、**L2**-Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 錯

体は常時性であるが、強塩基を加えると反磁性となった。このように、**L2**-Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 錯体は塩基の添加によって八面体型構造から平面四角形型構造へとスイッチすることに伴い、色/円二色性/磁性のマルチスイッチングを示すことが明らかになった。

### (3) 外部基質のキラリティーを決定するマルチ検出システムの構築

キラル化合物は生物学や医薬化学において重要な役割を担うため、それらのキラリティーを感度良く、非破壊的に決定する方法が求められている。X-線結晶構造解析による直接決定法や NMR 測定による直接法や誘導体化法などが開発され、広く用いられてきた。電子遷移吸収に基づく電子円二色性 (ECD) 法も相補的に用いられてきた。紫外・可視領域に吸収をもつ化合物の直接法や、大きな吸光係数を持つ発色団を結合させた誘導体化法が用いられ、そのシグナル形状や強度から化合物のキラリティーを決定できる汎用的な方法である。一方、振動円二色性 (VCD) は赤外領域で観測される円二色性で、IR 吸収を持つ化合物が測定対象となることから、近年様々なキラル化合物のキラリティーの検出に使用されるようになってきたが、一般に VCD 強度は小さいことが欠点である。

希土類イオンは大きなイオン半径を持ち、高配位特性を有するため、希土類錯体はキラルセンシングに有効なプローブとなる。希土類トリス ( $\beta$ -ジケトナート) 錯体には 3つの  $\beta$ -ジケトナート配位子に加え、通常 1つまたは 2つの溶媒分子が配位している。これらの溶媒は容易に配位性基質と置き換わることができ、新たに三元錯体を形成する。本萌芽研究では、希土類トリス ( $\beta$ -ジケトナート) 錯体を用いて、VCD スペクトルによるアミノアルコールのキラリティー検出について検討し、ECD 法とともに使用できる有効なキラリティー検出法となることを明らかに

した。

希土類トリス(β-ジケトナート)錯体自体は様々な異性体の平衡混合物として存在するアキラル化合物で、ECD スペクトル・VCD スペクトルともにサイレントである。しかし、アセトニトリル中でキラルなアミノアルコールを混合するとβ-ジケトナート吸収帯にECDが誘起されるとともにβ-ジケトナート振動帯にも強いVCDシグナルが誘起された。誘起されたVCDシグナル強度と符号は混合したアミノアルコールのキラリティーを反映し、アミノアルコールのエナンチオマー過剰率を決定することもできた。

このように、IR強度の非常に小さなキラル化合物でも、IR強度の大きな希土類錯体と三元錯体を形成することで大きな誘起VCDシグナルを与えたことから、本法がIR不活性な化合物のキラリティーを非破壊的に決定できる有効なキラリティー検出法となることが明らかとなった。

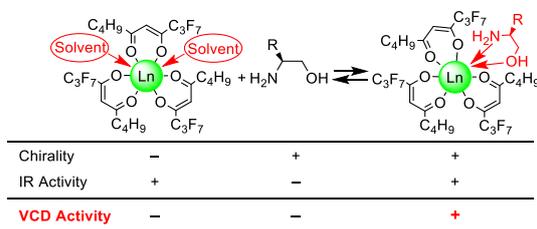


図2. 希土類トリス(β-ジケトナート)錯体、アミノアルコール、およびそれらの三元錯体の性質。

## 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 6 件)

1. Lanthanide Tris(β-diketonates) as Useful Probes for Chirality Determination of Biological Amino Alcohols in Vibrational Circular Dichroism: Ligand to Ligand Chirality Transfer in Lanthanide Coordination Sphere. H. Miyake, K. Terada and H. Tsukube, *Chirality*, **26**, 293-299

(2014). DOI: 10.1002/chir.22319

2. 分子認識から始まる動的分子プログラミング-錯体化学を基盤としたキラリティー誘起と反転スイッチング. 三宅弘之, *化学*, **68** (5), 46-52, (2013).

<http://www.kagakudojin.co.jp/kagaku/web-kagaku03/c6805/c6805-miyake/index.html>

3. Materials-Based Receptors: Design Principle and Applications. K. Singh, D. Sareen, P. Kaur, H. Miyake, and H. Tsukube, *Chem. Eur. J.*, **19**, 6914-6936 (2013). DOI: 10.1002/chem.201300249
4. Preferential Crystallization of Lanthanoid Tris(β-diketonates) with Bridged Bis(2-pyridylmethyl)amine Ligands toward Separation Application, M. Yano, H. Takemoto, M. Tatsumi, H. Miyake, H. Tsukube, *Bull. Chem. Soc. Jp.*, **85**, 490-496 (2012). DOI:10.1246/bcsj.20110281
5. Helicity Inversion from Left- to Right-Handed Square Planar Pd(II) Complexes: Synthesis of a Diastereomer Pair from a Single Chiral Ligand and their Structure Dynamism, H. Miyake, M. Ueda, S. Murota, H. Sugimoto, H. Tsukube, *Chem. Commun.*, **48**, 3721-3723 (2012). DOI:10.1039/C2CC18154A
6. Coordination Chemistry Strategies for Dynamic Helicates: Time-Programmable Chirality Switching with Labile and Inert Metal Helicates, H. Miyake, and H. Tsukube, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 6977-6991 (2012). DOI: 10.1039/C2CS35192G

[学会発表] (計 3 6 件)

国際会議

招待講演

1. Stimuli-Responsive Dynamic Molecular Motion in Labile Metal Complexes. H. Miyake, *Department Seminar*, Center for Nanoscience, Dept. of Chemistry &

- Biochemistry, University of Missouri - St. Louis, USA, September 6, 2013
2. Chirality Induction and Its Dynamic Control in Coordination Chemistry. H. Miyake, *Symmetry Festival*, Delft, The Netherlands, 2-7 August 2013
  3. Coordination Chemistry-Based Approach for Dynamic Helicates. H. Miyake, *Department Seminar*, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, THAILAND, October 25, 2012
  4. Stimuli-Responsive Dynamic Molecular Motions in Chiral Metal Complexes. H. Miyake and H. Tsukube, *International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials 2012 (ICEAN-2012)*, Brisbane, Australia from October 22-25th 2012
  5. Helicity Switching Of Dynamic Metal Complexes Toward Supramolecular Synthesis. H. Miyake and H. Tsukube, *IUPAC 8th International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-VIII) & 22nd International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXII)*, Xi' An, P. R. China, 14 - 19 October, 2012.
  6. Molecular Programming of Helicity Inversion in Coordination Chemistry. H. Miyake, *Department Seminar*, Department of Chemistry, Wayne State University, USA, June 8, 2012
- 一般講演
7. Time-Programming of Conformational Dynamics in Chiral Metallopeptides. H. Miyake, *The 2nd International Symposium on Dynamical Ordering of Biomolecular Systems for Creation of Integrated Functions*, January 11-12, 2014, Campus Plaza Kyoto, Kyoto, Japan
  8. Stimuli-responsive molecular motion in optically active metal complexes. H. Miyake, *246th ACS National Meeting & Exposition* -September 8-12, 2013, Indianapolis, IN, USA
  9. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> Responsive Helicity Inversion of Tris(2,2'-bipyridine)-Labile Metal Complexes: Dynamic Chirality Integration from Helical Complex Terminal to Complex Center. H. Miyake, T. Sakamoto, K. Ohara, K. Yamaguchi, H. Tsukube, *14th International Conference on Chiroptical Spectroscopy*, Nashville, Tennessee, June 9-13, 2013.
  10. Microwave Assisted Direct Syntheses of Optically Active Metal Complexes with Kinetically Inert Metal Centers. H. Miyake, M. Ueda, S. Murota, H. Sugimoto, H. Tsukube, *62nd JSCC Symposium*, Toyama, September 21 (Fri) - 23 (Sun), 2012
  11. Enantioselective binding characteristics of amino acid to chiral copper(II) complex using electrospray ionization mass spectrometry coupling with the deuterium-labeled method. T. Nakakoji, H. Sato, H. Miyake, H. Kawasaki, R. Arakawa, D. Ono, H. Tsukube, M. Shizuma, *19th International Mass Spectrometry Conference (IMSC2012)*, Kyoto International Conference Center, September 15 – 21, 2012, Kyoto, Japan
  12. Helicity Inversion in a Square Planar Pd(II) Complex. H. Miyake and H. Tsukube, *The 24th International Symposium on Chirality (Chirality 2012)*, Fort Worth, Texas, USA, June 10 - June 13, 2012
  13. Dendrimeric Array of Chiral Metal Complexes: Chirality Integration and Dynamic Inversion. H. Miyake, T.

Sakamoto, K. Ohara, K. Yamaguchi, H. Tsukube, *Symposium on Molecular Chirality ASIA 2012*, May 17-18, 2012, Centennial Hall Kyushu University School of Medicine, Fukuoka, Japan

14. Synthesis of a Diastereomer Pair of Square Planar Palladium(II) Complex and its Helicity Inversion. H. Miyake, M. Ueda, S. Murota, H. Tsukube, *Symposium on Molecular Chirality ASIA 2012*, May 17-18, 2012, Centennial Hall Kyushu University School of Medicine, Fukuoka, Japan

国内会議

招待講演

15. 配位化学を活用したキラル分子プログラミング. 三宅弘之, *第20回記念シンポジウムモレキュラー・キラリティー2013*, 2013年5月10日-11日, 京都大学 吉田キャンパス
16. 「キラルな錯体を活用した動的分子スイッチの開発～キラル情報の伝達・増幅・変換」. 三宅弘之, *錯体化学若手の会近畿地区勉強会*, 大学利用施設 UNITY, 神戸, 12月8日, 2012年

一般講演

17. TPEN-Nd(III)錯体を用いたキラリティープロブ法の開発. 國屋拓郎・篠田哲史・築部浩・三宅弘之, *日本化学会第94春季年会(2014)*, 2014年3月27日(木)～30日(日), 名古屋大学 東山キャンパス
18. キラルメタロフォルダマーの合成とらせん構造の制御. 藤田愛子・篠田哲史・三宅弘之, *日本化学会第94春季年会(2014)*, 2014年3月27日(木)～30日(日), 名古屋大学 東山キャンパス
19. 硝酸アニオンをトリガーとしたトリス(2,2'-ビピリジン)金属錯体のヘリシティ反転とタイムプログラミング. 阪本達哉・小原一朗・山口健太郎・築部浩・三宅弘之, *日本化学会第94春季年会(2014)*, 2014年3月27日

(木)～30日(日), 名古屋大学 東山キャンパス

20. テトラアミドサイクレン—希土類錯体の新規合成法の開発. 佐竹良介・篠田哲史・築部浩・三宅弘之, *日本化学会第94春季年会(2014)*, 2014年3月27日(木)～30日(日), 名古屋大学 東山キャンパス
21. 錯体ヘリシティの反転スイッチング; 錯体から錯体へのキラル情報の伝達. 三宅弘之・阪本達哉・小原一朗・山口健太郎・築部浩, *第10回ホスト・ゲスト化学シンポジウム*, 2013年5月25日(土)～26日(日), 和歌山大学

他15件

[図書] (計 2件)

1. Supramolecular chemistry strategies for naked-eye detection and sensing. K. Singh, P. Kaur, H. Miyake and H. Tsukube, *Synergy in Supramolecular Chemistry*, (ed) T. Nabeshima, CRC Press. (2014), 400.
2. 『無機化学演習—大学院入試問題を中心に(化学演習シリーズ 7)』, 中沢 浩, 西岡孝訓, 篠田哲史, 廣津昌和, 三宅弘之, 板崎真澄 共著, 中沢 浩 編, 東京化学同人, (2012). 215.  
(平成 24 年度大阪市立大学学友会「優秀テキスト賞」受賞)

[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

三宅 弘之 (MIYAKE, Hiroyuki)

大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号: 00271198