

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 13 日現在

機関番号：12102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26888003

研究課題名(和文)希有な対称性を有する大環状配位子の創出とその形状を生かした多核金属錯体の機能開拓

研究課題名(英文)Creation of Macrocyclic Ligands with Uncommon Symmetry and Exploration of the Functions of the Multinuclear Complexes Utilizing Their Unique Shapes

研究代表者

中村 貴志(Nakamura, Takashi)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：90734103

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：ピリジルカルバルデヒド部位とアミノフェノール部位を有する二官能性モノマーを新規に設計し、内側に向いたN,N,O三座キレート配位部位をもつ環状六量体を選択的に合成した。この大環状配位子の亜鉛六核錯体は、ジカルボン酸の中でも二分子のピメリン酸を選択的に認識し、希有な積層双曲放物面形状のホストゲスト錯体を形成した。カルボキシ基による亜鉛間の架橋、環状分子間でのフェノキシ酸素-亜鉛の配位結合、およびπ-π相互作用が構造形成に寄与していた。双曲放物面形状を持つこのユニークな分子は、複数の置換活性な金属中心を内孔に集積した環状錯体として、特異的分子認識・触媒反応場などへのさらなる応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：We synthesized a macrocyclic hexamer with inward N,N,O tridentate coordination sites using a newly designed bifunctional monomer possessing aminophenol and pyridylcarbaldehyde units. A hexanuclear zinc complex of the macrocycle recognized two molecules of pimeric acid selectively among aliphatic dicarboxylic acids, and formed a host-guest complex with an uncommon stacked hyperbolic paraboloid shape. Following factors contributed to the formation of the unique structure: i) bridging of zinc atoms by carboxylate groups; ii) inter-macrocyclic coordination of the phenoxy oxygens to zinc atoms; iii) π-π interactions. This unique molecule with the hyperbolic paraboloid shape accumulates multiple labile metal centers in its cavity, and its application to the amplification of molecular signals or the fields for catalytic reactions is expected.

研究分野：超分子化学

キーワード：超分子化学 ホストゲスト化学 金属錯体 環状分子 分子認識 動的共有結合 配位結合 双曲放物面

1. 研究開始当初の背景

官能基が集積した内部空間を提供する環状分子は、様々なゲストを取り込む機能性ホストとして盛んに研究が行われている。特に大環状配位子は、内側に配置された金属配位部位により複数の金属を内孔に集積できる。例えば、鑄型に制限されたディスクリットな多核金属錯体の合成や、近接した金属錯体ユニットによる協動的なゲスト認識が報告されている (鍋島, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 969)。

大環状分子の合成には、小さなビルディングブロックを繰り返し連結する手法を取ることが多い。一方でこの手法は、同じ部分構造の繰り返しからなる対称性の高い分子骨格が生成する本質的な制約があった。より対称性の低い複雑な分子骨格を創り出すことができれば、そのユニークな幾何構造に由来する機能や物性が期待される。

2. 研究の目的

当研究では、既存の大環状分子がもつ形状とは相容れない希有な対称性を有する新規な大環状配位子の開発と金属錯体ユニットの環状配列の実現、およびその特異な形状に根ざす機能の探索を目的とした。

3. 研究の方法

希有な形状を有する大環状配位子と金属配列の達成のため、二官能性モノマーを新規に設計し、それをオリゴマー環化した後、金属錯形成する手法を取った。具体的には、ホルミル基が保護された 2-ピリジルカルバルデヒド部位および σ -アミノフェノール部位を有する環化前駆体 **2** を設計した (図 1)。設計指針としては以下の通りである。(1) 連結反応として、アルデヒドと一級アミンとのイミン結合を用いた。これは、結合生成が可逆なために熱力学的に安定な単一の最終生成物を得やすく、またイミンの N 原子が金属配位部位として利用できることを狙ったものである。(2) 剛直な構造を規定するため六員環の芳香環のメタ位に連結反応の置換基を導入した。メタ位の角度は約 120° であるため、内角が 120° の六角形の大環状分子が選択的に得られると考えた。(3) イミン結合反応の後、N, N, O 三座キレート配位部位が生成する大環状分子の内側に配置されるように設計した。キレート部位で塞がれていない金属の残りの配位部位は内孔に向き、置換活性なゲスト結合部位として利用出来る。(4) 溶媒に対して適度な溶解性を持たせることを狙い、tBu 基を大環状分子の外側に向くように導入した。

4. 研究成果

2 のホルミル基の脱保護反応とイミン結合形成を、パラトルエンスルホン酸を触媒として、THF/水混合溶媒中で行い、炭酸水素ナトリウムで処理することで、沈殿として、環状

六量体 **1H₆** を収率 72% で選択的に合成・単離することに成功した (図 1)。

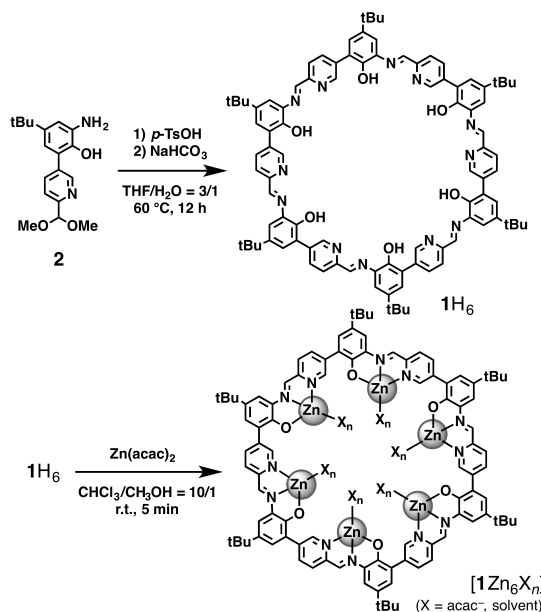


図 1: 大環状配位子 **1H₆** および亜鉛六核錯体 **[1Zn₆X_n]** の合成

1H₆ の同定は、¹H NMR、質量分析、元素分析により行った。図 2a に示す MALDI TOF-MS スペクトルより、環状 6 量体のみが選択的に形成していることが確かめられた。

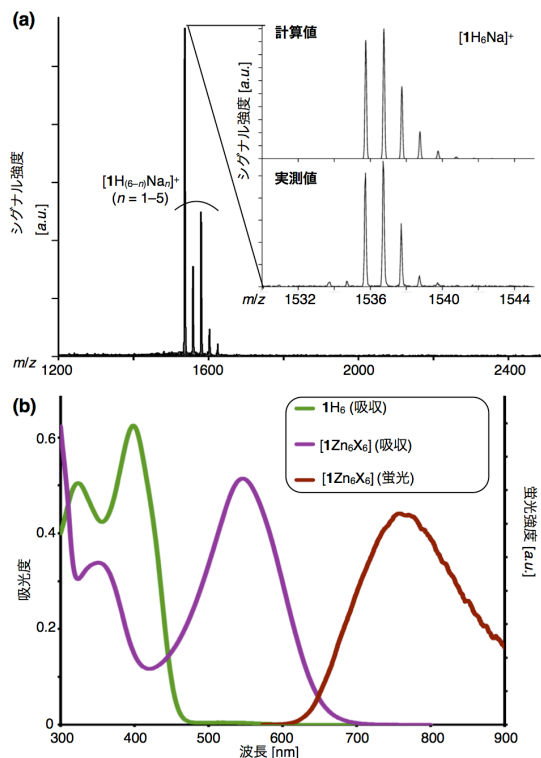


図 2: (a) **1H₆** の MALDI-TOF MS スペクトル (b) **1H₆** および **[1Zn₆X₆]** の吸収・蛍光スペクトル (CHCl₃:CH₃OH = 10:1, 298 K, 10 μM, l = 1.0 cm)

得られた配位子 **1H₆** を亜鉛アセチルアセトナートと反応させることで、大環状亜鉛六核錯体 **[1Zn₆X_n]** を得た (X はアセチルアセトナ

ートもしくは溶媒分子, 図 1)。[1Zn₆X_n]の分光特性を調べたところ、N, N, 0 キレート亜鉛錯体部位に由来する特徴的な吸収 (λ = 546 nm)・蛍光 (λ = 762 nm)が見られた (図 2b)。他にも ¹H NMR による解析などから、目的の錯体の形成が確認できた。

内孔に集積された置換活性な配位結合部位を有するこの大環状亜鉛錯体は、興味深い分子認識能を示した。具体的には、様々な長さの鎖状ジカルボン酸の中でも、5 つのメチレン基を持つピメリン酸 (pimH₂) を選択的に認識した。種々の条件検討の結果、このホスト-ゲスト錯体の単結晶を作成することに成功した。X 線構造解析を行ったところ、2 つの大環状分子が 2 つのジカルボン酸の配位によって結合し、双曲放物面形状に歪んだ特異な構造を作ることが明らかとなった (図 3)。このユニークな構造の形成には、カルボキシ基による亜鉛間の架橋、環状分子間でのフェノキシ酸素-亜鉛の配位結合、および π-π 相互作用が寄与していた。

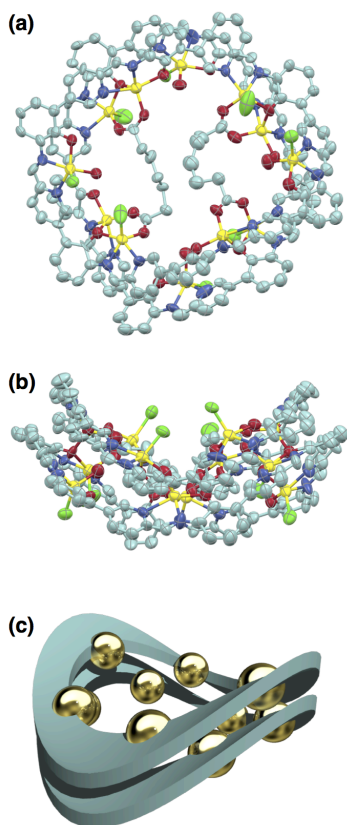


図 3: (a, b) 単結晶 X 線回折により得られた [1₂Zn₁₂pim₂(H₂O)₄Cl₈] の分子構造 (tBu 基は省略)。 (c) 双曲放物面状に歪んだ大環状六核錯体の積層構造の模式図

双曲放物面状に歪むことによって環状六量体 1⁶ の対称性は低下し、さらにジカルボン酸の配位によって積層した上下の環は異なる環境となっていた。全体としては擬似的な C₂ 対称の構造中に 6 種類の亜鉛が存在していた。このことは、¹H-¹H ROESY などの二次元

NMR を用いた詳細な解析によっても明らかにされ、溶液中でも結晶中と同様の構造を保っていることが確かめられた。

以上、本研究では、ピリジルカルバルデヒド部位とアミノフェノール部位を有する二官能性モノマー-2 を新規に設計し、内側に向けた N, N, 0 三座キレート配位部位をもつ環状六量体 1H₆ を選択的に合成した。この大環状配位子の亜鉛六核錯体 [1Zn₆X_n] は、ジカルボン酸の中でも二分子のピメリン酸 (pimH₂) を選択的に認識し、希有な積層双曲放物面形状のホスト-ゲスト錯体 [1₂Zn₁₂pim₂(H₂O)₄Cl₈] を形成した。この対称性が低下したユニークな形状を有するこの分子は、複数の置換活性な金属中心を内孔に集積した環状錯体として、選択的分子認識・触媒反応場・特異な幾何構造のクラスター錯体の鋳型分子など、さらなる応用が期待される。

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 Sousuke Saino, Makoto Saikawa, Takashi Nakamura, Masaki Yamamura, Tatsuya Nabeshima, Remarkable red-shift in absorption and emission of linear BODIPY oligomers containing thiophene linkers, *Tetrahedron Letters*, 査読有, 57 巻, 2016, 1629-1634.
DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.03.003
- 2 Yusuke Yamaki, Takashi Nakamura, Sayuri Suzuki, Masaki Yamamura, Mao Minoura, Tatsuya Nabeshima, A Self-Assembled Rectangular Host with Terpyridine-Platinum(II) Moieties That Binds Unsubstituted Pentacene in Solution, *European Journal of Organic Chemistry*, 査読有, 2016 巻, 2016, 1678-1683.
DOI: 10.1002/ejoc.201600058
- 3 Makoto Saikawa, Manami Daicho, Takashi Nakamura, Junji Uchida, Masaki Yamamura, Tatsuya Nabeshima, Synthesis of a new family of ionophores based on aluminum-dipyrrin complexes (ALDIPYs) and their strong recognition of alkaline earth ions, *Chemical Communications*, 査読有, 52 巻, 2016, 4014-4017.
DOI: 10.1039/C6CC00250A
- 4 Takashi Nakamura, Hikaru Kimura, Takashi Okuhara, Masaki Yamamura, Tatsuya Nabeshima, A Hierarchical Self-Assembly System Built Up from Preorganized Tripodal Helical Metal Complexes, *Journal of the American*

Chemical Societies, 査読有、138 巻、2016、794-797.

DOI: 10.1021/jacs.5b12752

- 5 Tatsuya Nabeshima, Masaki Yamamura, Gary J. Richards, Takashi Nakamura, Design and Synthesis of Dipyrin Complexes Bearing Unique Structures, Properties and Functions, *Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan*, 査読有、73 巻、2015、1111-1119.

DOI:

10.5059/yukigoseikyokaishi.73.1111

- 6 中村 貴志、新規な機能性大環状分子の合成における近年のブレイクスルー、*有機合成化学協会誌*、査読有、72 巻、2014、1398-1399.

DOI:

10.5059/yukigoseikyokaishi.72.1398

[学会発表] (計 2 1 件)

- 1 木村 光、中村 貴志、鍋島 達弥、らせん型ビピリジン錯体から構築されるインターロック型三重らせん超分子、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 03 月 24 日～2016 年 03 月 27 日、同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市)。
- 2 鈴木 小百合、山本 裕介、中村 貴志、山村 正樹、鍋島 達弥、テルピリジン白金錯体部位を有するボックス型ホストの合成とペンタセンの認識、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 03 月 24 日～2016 年 03 月 27 日、同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市)。
- 3 山口 玄人、中村 貴志、鍋島 達弥、 C_{3v} 対称性ボウル型大環状分子による向き選択的な軸状分子の認識、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 03 月 24 日～2016 年 03 月 27 日、同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市)。
- 4 金子 裕也、中村 貴志、西堀 英治、鍋島 達弥、配位結合により内孔でゲストを認識する大環状亜鉛六核錯体、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 03 月 24 日～2016 年 03 月 27 日、同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市)。
- 5 齊川 誠、中村 貴志、山村 正樹、鍋島 達弥、 N_2O_2 型ジピリン環状二量体の第 13 族元素錯体、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 03 月 24 日～2016 年 03 月 27 日、同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市)。
- 6 岡田 大地、中村 貴志、Braam Daniel、Thang Dao、石井 智、長尾 忠昭、Lorke Axel、鍋島 達弥、山本 洋平、単一の蛍光色素を

添加したポリマーマイクロ共振器からの多色共鳴発光と光伝搬、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016 年 03 月 19 日～2016 年 03 月 22 日、東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区)。

- 7 Makoto Saikawa, Minami Daicho, Takashi Nakamura, Junji Uchida, Masaki Yamamura, Tatsuya Nabeshima, Synthesis of Novel Aluminum-Dipyrin Complexes (ALDIPYs) and Their Strong Recognition of Alkaline Earth Ions, The 3rd International Symposium for Young Chemists on Stimuli-Responsive Chemical Species for the Creation of Functional Molecules (国際学会)、2016 年 03 月 09 日～2016 年 03 月 10 日、Nagoya University (Nagoya, Aichi)。
- 8 Daichi Okada, Takashi Nakamura, Daniel Braam, Thang D. Dao, Satoshi Ishii, Tadaaki Nagao, Axel Lorke, Tatsuya Nabeshima, Yohei Yamamoto, BODIPY-Doped Polymer Microcavities with Tunable Multicolor Resonant Photoemission, CEMSupra2016 (国際学会)、2016 年 01 月 13 日～2016 年 01 月 14 日、The University of Tokyo (Bunkyo, Tokyo)。
- 9 山口 玄人、中村 貴志、鍋島 達弥、 C_{3v} 対称性をもつ環状 BODIPY 三量体の分子認識能、第 16 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム、2015 年 10 月 26 日～2015 年 10 月 27 日、物質・材料研究機構千現地区(茨城県つくば市)。
- 10 山口 玄人、中村 貴志、鍋島 達弥、ボウル型構造をもつ BODIPY 三量体を環成分とした一方向貫通型擬ロタキサンの形成、第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015、2015 年 10 月 13 日～2015 年 10 月 15 日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)。
- 11 金子 裕也、中村 貴志、鍋島 達弥、複数の N, N, 0 配位部位を内孔に持つ大環状分子の合成と金属錯形成、第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015、2015 年 10 月 13 日～2015 年 10 月 15 日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)。
- 12 金子 裕也、中村 貴志、鍋島 達弥、内孔に向けた N, N, 0 配位部位を有する大環状分子の合成、第 26 回 基礎有機化学討論会、2015 年 09 月 24 日～2015 年 09 月 26 日、愛媛大学城北キャンパス(愛媛県松山市)。
- 13 山口 玄人、中村 貴志、鍋島 達弥、ボウル型構造を持つ環状 BODIPY 三量体の分子認識能、第 9 回 バイオ関連化学シンポジウム、2015 年 09 月 10 日～2015 年 09 月 12 日、熊

本大学黒髪南地区キャンパス(熊本県熊本市)。

- 14山口 玄人、中村 貴志、鍋島 達弥、*m*-フェニレンスパーサーで架橋した環状 BODIPY 三量体の合成とゲスト認識能、第 13 回 ホスト・ゲスト化学シンポジウム、2015 年 06 月 06 日～2015 年 06 月 07 日、東北大学川内北キャンパス(宮城県仙台市)。
- 15木村 光、中村 貴志、鍋島 達弥、らせん型構成要素の自己集積による階層的超分子システム、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 03 月 26 日～2015 年 03 月 29 日、日本大学船橋キャンパス(千葉県船橋市)。
- 16鈴木 小百合、中村 貴志、鍋島 達弥、芳香族ゲスト分子の認識を目指した新規な三回対称かご型テルピリジン白金(II)錯体の合成、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 03 月 26 日～2015 年 03 月 29 日、日本大学船橋キャンパス(千葉県船橋市)。
- 17山口 玄人、中村 貴志、鍋島 達弥、*m*-フェニレンスパーサーで架橋した環状 BODIPY オリゴマーの合成と機能、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 03 月 26 日～2015 年 03 月 29 日、日本大学船橋キャンパス(千葉県船橋市)。
- 18齊川 誠、中村 貴志、山村 正樹、鍋島 達弥、自己集積型超分子のための含複素環 BODIPY 誘導体、第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014、2014 年 10 月 14 日～2014 年 10 月 16 日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)。
- 19木村 光、中村 貴志、鍋島 達弥、らせん型ビピリジン錯体を構成ユニットとする相互変換可能な自己集積体の合成、第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014、2014 年 10 月 14 日～2014 年 10 月 16 日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)。
- 20木村 光、山村 正樹、中村 貴志、鍋島 達弥、らせん型ビピリジン錯体の自己集積による超分子の構築、錯体化学会第 64 回討論会、2014 年 09 月 18 日～2014 年 09 月 20 日、中央大学後楽園キャンパス(東京都文京区)。
- 21 齊川 誠、中村 貴志、山村 正樹、鍋島 達弥、複数の配位部位を有する BODIPY 誘導体の合成と超分子形成、第 25 回基礎有機化学討論会、2014 年 09 月 07 日～2014 年 09 月 09 日、東北大学川内北キャンパス(宮城県仙台市)。

[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

中村 貴志 (NAKAMURA, Takashi)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：90734103