

平成21年 5月 7日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19750022
 研究課題名（和文）カリックスアレーン-多核金属錯体，金属イオン集積錯体における三次元構造の支配
 研究課題名（英文）Control of 3-D structure on multinuclear and cluster complexes of calixarene
 研究代表者
 諸橋 直弥(MOROHASHI NAOYA)
 東北大学・大学院環境科学研究科・助教
 研究者番号：70344819

研究成果の概要：

複数の金属を有する複核金属錯体は単核錯体にはない性質を有することから，その開発が盛んに行なわれているが，狙った構造の錯体を正確に調製するのは挑戦的な課題である。そこで，複核金属錯体の高効率合成法を検討し，カリックスアレーン及びその類縁体の特徴を利用して，二核錯体（ホウ素，チタン及びパラジウム）の立体選択的合成，パラジウム-チタン異核錯体の合成及び大環状構造を有するテルビウム四核錯体の合成に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,600,000	0	1,600,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	420,000	3,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：チアカリックスアレーン，スルフィニル基，アニリン，ホスフィン，安息香酸，金属錯体，複核金属錯体，X線結晶構造解析

1. 研究開始当初の背景

近年，多核金属錯体や，金属イオン集積錯体の合成と機能評価が注目されている。これらの金属錯体においては金属イオン同士の直接的・間接的相互作用により単核錯体にはない物性や機能の発現が期待される。当然，これらの機能は分子中の金属イオンの配列に大きく依存する。よって，1)金属イオンの性質に

対応でき，2)安定な錯体を高効率的に生成し，なおかつ3)立体構造を制御できるような，万能な配位子の開発が必要となる。

一方，申請者はフェノールを硫黄で連結した環状オリゴマーであるチアカリックスアレーン(TCA)類の機能に取り組んでおり，これらが硫黄の特性が縦横に発揮される分子素子であることを明らかにしてきた(*Chem.Rev.*, 2006, 106,

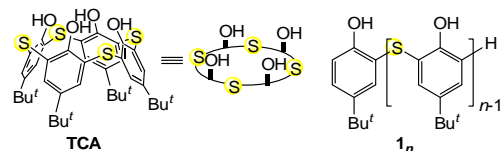
5291)。TCA類は架橋基の配位により種々の金属イオンと安定な錯体を形成し、かつ複数の金属を補足するため、これを利用した金属抽出剤や金属錯体触媒の開発にも成功している。しかしながら、TCAのように比較的大きく配位サイトの多い配位子を用いた場合、任意の錯体を立体選択的に合成することは非常に困難である。これを克服することが、TCA類が上述の要件を満たし、かつ有用な複核金属錯体を創製する配位子となるための課題である。

2. 研究の目的

本研究の目的はチアカリックスアレーン(TCA)類の配位環境を巧みに利用して、金属塩との反応で得られる複核金属錯体の構造を制御することである。研究当初には、具体的な目標として、1) TCAの酸化誘導体であるスルフィニル体におけるS=O基の配向を利用して、二核金属錯体の立体選択的合成法を確立すること、2) 1)の知見をもとに異種複核錯体や集積型の金属錯体の高効率合成を行なうこと、を挙げた。

3. 研究の方法

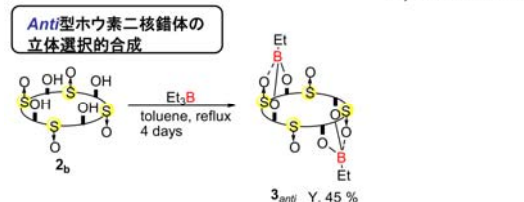
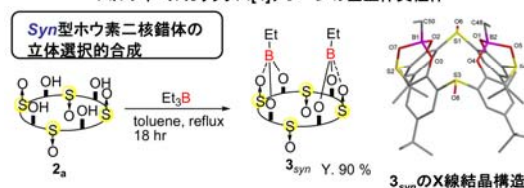
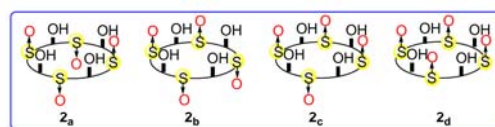
申請者はTCAの酸化誘導体であるスルフィニルカリックス[4]アレーンの全異性体の選択的合成を既に達成している。そこで、S=O基の配向と生成する錯体の立体構造の相関を明らかにするため、全立体異性体の金属錯体の調製を検討した。さらに研究を展開し、種々の金属錯体の立体選択的合成を達成するため、TCAの水酸基の一つをアミノ基に変換したモノアミノチアカリックス[4]アレーンを土台として金属錯体の調製を検討した。さらに、TCAの部分構造体である鎖状オリゴマー(1_n)の水酸基を変換した多座配位子を設計し、その金属錯体の調製を検討した。単離精製した錯体の構造決定はNMR及びX線結晶構造解析により行なった。



4. 研究成果

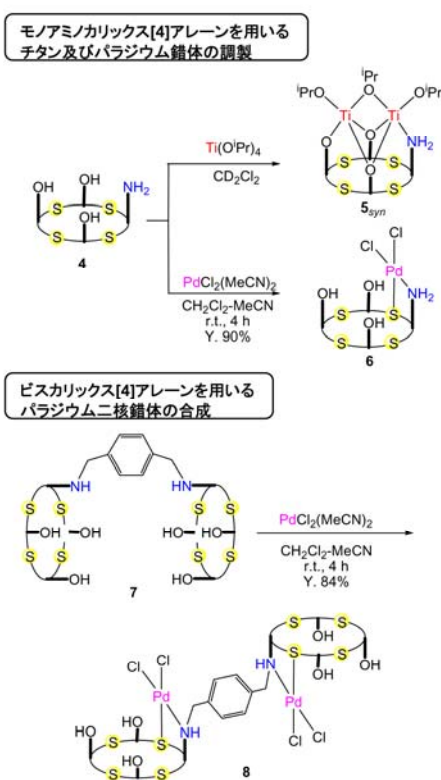
主な成果は以下のとおりである。

(1) スルフィニルカリックス[4]アレーンを配位子としたホウ素二核錯体の立体選択的合成: TCAの酸化誘導体であるスルフィニルカリックス[4]アレーン(2)にはS=O基の配向に伴う四つの異性体(2_{a-d})が存在し、申請者はその選択的合成に成功している。そこで、S=O基の金属イオンへの強い配位性と配向を利用すれば、金属錯体の構造が制御可能であると予測し、2の種々の金属錯体の調製とその構造解析を検討した(*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2007**, *80*, 1132.)。種々検討した結果、ホウ素二核錯体の立体選択的合成に成功した。すなわち、2_aを配位子とするとsyn型の二核錯体3_{syn}が2_bを用いるとanti型錯体3_{anti}が単一生成物として得られることが分かった(*Org. Lett.*, **2008**, *10*, 2845.)。また、3_{syn}のX線結晶構造解析にも成功した。これは2_aでは対角上のS=O基が同方向を、2_bでは逆方向を向いているため、ハード性金属と錯形成する際、その構造が限定されるためである。本成果はTCA類を用いて二核錯体の立体構造を支配した初めての例であり、機能性の錯体を高効率で合成する上で重要な知見である。



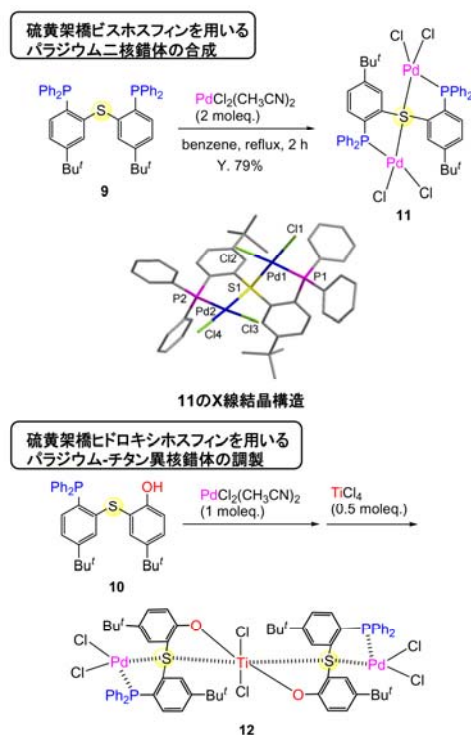
(2) モノアミノチアカリックス[4]アレーンを土台とした金属錯体の合成: (1)の成果をもとに種々の金属錯体の立体選択的合成を検討したが、使用できる金属種に制限があることや、同定不能な高次錯体が生成してしまうという問題が避けられなかった。この原因の一つとして、TCA類は基本骨格がフェノールであるため、金属イオンと錯形成する際はフェノキンドとして強くイオン結合してしまうことが挙げられる。よって、TCA類の金属イオンへの配位能を制御可能とする方法を確立する必要がある。そこで、申請者らが最近合成法を確立したモノアミノチアカリックス[4]アレーン(4)を配位子として金属錯体の

調製を検討した。その結果、**4** と $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ の反応により、*syn*型の二核錯体(**5_{syn}**)が選択的に生成することを $^1\text{H NMR}$ により確認した。また、**4** と $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ との反応ではパラジウム中心に窒素と硫黄原子で二座配位した錯体(**6**)が得られた。**TCA**類は $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ との反応では同定不能な高次錯体を形成し、 $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ とは錯形成しない。よって、水酸基のアミノ基への変換による錯形成能の制御が可能であることが明らかとなった。また、多核錯体調製を指向して、**4** のアミノ基を起点としてリンカーで連結したビスカリックス[4]アレーン(**7**)を設計した。また、**4** のチタン錯体及びパラジウム錯体の合成にも成功した。例えば、**7** と $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ の反応により二核パラジウム錯体(**8**)が高効率で合成できる。錯体 **6** 及び **8** においては、配位可能な官能基が残存しているため、異種複核錯体や集積型錯体を調製可能な前駆体としての利用が期待される。



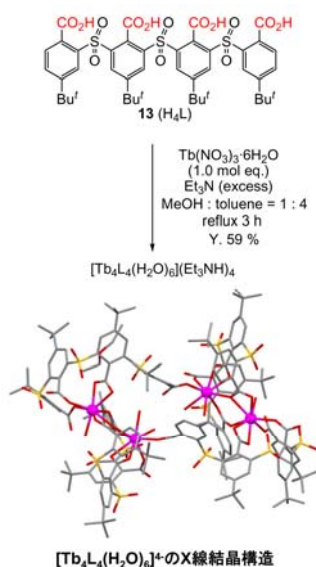
(3) 硫黄架橋型ホスフィン類を配位子とした金属錯体の合成：上述の研究から、**TCA**類の金属錯形成能を制御する上で、水酸基を直接配位性の官能基へ変換する方法が有効であることがわかった。しかし、**TCA**類においてはその特異な立体環境のため、一般的な遷移金属錯体を用いる水酸基の官能基変換法の適用が困難であり、水酸基をホスフィノ基やカルボキシ基へと自在に変換すること自体が挑戦的な課題となっている。そこで、**TCA**

の部分構造体と言え、構造が柔軟である直鎖状二量体から新規なビスホスフィン(**9**)及びヒドロキシホスフィン(**10**)を設計し、それを配位子とした金属錯体の効率的合成を検討した。例えば、**9** のリン及び硫黄原子の配位環境を利用することで、二核パラジウム錯体(**11**)の高効率合成に成功した。さらに、ヒドロキシホスフィン **10** においてはソフトなドナーであるリン原子とハードなドナーである酸素原子が共存するため、この配位基の性質の違いを利用して性質の異なる金属を有する異種二核錯体が調製できると予測した。実際に、**11** を $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ と TiCl_4 で段階的に処理したところ、パラジウム-チタン二核錯体(**12**)の生成が $^1\text{H NMR}$ により確認できた。いずれの錯体においても導入した官能基と架橋硫黄の協同作用が観測され、種々の二核錯体を高効率に調製可能な配位子が設計できたと言える。



(4) オリゴ安息香酸を配位子とした金属錯体の合成：上述の結果より、水酸基の配位性官能基への変換の有用性が示された。そこで、金属イオンに対して配位性が高く、かつ酸性度の高いカルボキシ基を有する、オリゴ安息香酸(**13**)を設計した。金属イオンへの配位性を溶媒抽出実験により、統計的に調査した結果、**13** は希土類イオンに対して高い親和性を有することがわかった(*Chem. Lett.* **2008**, *37*, 1228.). そこで、**13** を配位子として希土類錯体の調製を検討した。その結果、**13** を過剰の Et_3N 存在下、 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ で処理したとこ

る、興味深いことに配位子: $\text{Tb}^{3+} = 4:4$ の大環状錯体 $[\text{Tb}_4\text{L}_4(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Et}_3\text{NH})_4$ が得られた。構造はX線結晶構造解析により明らかにした。このように **13** は希土類多核錯体調製の有用な配位子として機能することがわかった。



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 5 件)

- (1) N. Morohashi, K. Nagata, S. Tanaka, Y. Ohba, and T. Hattori, “Sulfur-bridged oligo(benzoic acid)s as a novel family of metal extractants”, *Chem. Lett.*, **2008**, 37, 1228–1229 (査読有).
- (2) N. Morohashi, T. Kitahara, T. Arima, S. Tanaka, Y. Ohba and T. Hattori, “Synthesis of dinuclear boron complexes of sulfinylcalix[4]arenes: syn/anti stereocontrol by the arrangement of the sulfinyl functions”, *Org. Lett.*, **2008**, 10, 2845-2848 (査読有).
- (3) H. Katagiri, T. Hattori, N. Morohashi, N. Iki, and S. Miyano, “Conformational behaviors of tetra-O-methylsulfinylcalix[4]arenes—an approach to control the conformation of thiacalix[4]arenes by oxidizing sulfur bridges”, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 8327-8331 (査読有).
- (4) S. Tanaka, H. Katagiri, N. Morohashi, T. Hattori, and S. Miyano, “Synthesis and X-ray structures of iodothiacalix[4]arene”, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 5293-5296 (査読有).
- (5) N. Iki, Y. Yamane, N. Morohashi, T. Kajiwara, T. Ito, and S. Miyano, “Tetra- and di-nuclear

copper(II) complexes with stereoisomers of sulfinylcalix[4]arene arising from the disposition of four S=O groups”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2007**, 80, 1132-1139 (査読有).

[学会発表] (計 10 件)

- (1) 赤平有希, “オリゴフェニレンチオエーテル骨格を持つ新規ヒドロキシホスフィン類の合成”, 日本化学会第 89 春季年会, 平成 21 年 3 月 27-30 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス (船橋)。
- (2) 永田和寿, “硫黄架橋オリゴ安息香酸類とその金属錯体の構造解析”, 日本化学会第 89 春季年会, 平成 21 年 3 月 27-30 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス (船橋)。
- (3) 諸橋直弥, “硫黄架橋型オリゴ安息香酸及びホスフィノベンゼンの合成とその金属錯形成能”, 典型元素化学討論会, 平成 20 年 12 月 11-13 日, 首都大学東京南大沢キャンパス (八王子)。
- (4) 田中信也, “Ullmann 型反応によるアミノチアカリックス[4]アレーン類の効率的合成”, 第 94 回有機合成シンポジウム, 平成 20 年 11 月 7-8 日, 早稲田大学国際会議場。
- (5) 佐藤憲晃, “チアカリックス[4]アレーンチタン錯体を触媒とする 1,6-ジエンの環化異性化反応”, 化学系学協会東北大会, 平成 20 年 10 月 11-13 日, 八戸工業大学 (八戸)。
- (6) 永田和寿, “硫黄架橋型安息香酸オリゴマーの構造解析”, 化学系学協会東北大会, 平成 20 年 10 月 11-13 日, 八戸工業大学 (八戸)。
- (7) S. Tanaka, “Synthesis of bis(aminothiacalix[4]arene)s bridged at the amino groups towards development of novel multidentate ligands,” Third International Conference on Advanced Organic Synthesis Directed toward the Ultimate Efficiency and Practicability, May 26–27, 2008, Ohtsu Prince Hotel (Shiga).
- (8) 田中信也, “アミノチアカリックス[4]アレ

ーン類の新規合成法の開発とアミノ基架橋型二量体への応用;”第88回日本化学会春季年会,平成20年3月26-30日,立教大学池袋キャンパス(東京)。

(9) 工藤恭敬,“カリックスアレーン類によるアルコールの分子認識;”平成19年度化学系学協会東北大会,平成19年9月21-23日,山形大学小白川キャンパス(山形)。

(10) 北原毅,“カリックスアレーン-二核金属錯体の立体選択的合成;”平成19年度化学系学協会東北大会,平成19年9月21-23日,山形大学小白川キャンパス(山形)。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

諸橋 直弥 (MOROHASHI NAOYA)

東北大学・大学院環境科学研究科・助教

研究者番号:70344819

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者