

平成21年3月31日現在

研究種目：基盤研究(C)
研究期間：2007～2009
課題番号：19550037
研究課題名（和文）窒素原子を配したカリックスアレーン型巨大パイ電子系の創製と分子認識材料への展開
研究課題名（英文）Design and Synthesis of Nitrogen-bridged Calixarene-type Macrocycles with Extended pi-System, and Their Application as Molecular Recognition Materials
研究代表者 津江 広人 (TSUE HIROHITO) 京都大学・大学院人間・環境学研究科・准教授 研究者番号：30271711

研究成果の概要（和文）：本研究では、混成状態を柔軟に変化する窒素原子に着目して、同原子で芳香環のメタ位を連結した大環状かご形化合物（アザカリックスアレーン）を合成し、その分子認識能について評価を行った。その結果、本分子系は、液相条件下でカリウムイオンを選択的に認識すること、また固相条件下では、大気的主要な四成分のうち二酸化炭素を選択的に捕捉することが明らかとなった。また、本分子系の物性として、分子不斉と酸化挙動に関する知見も明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Investigated were the synthesis and molecular recognition property of novel calixarene-type macrocycles, in which aromatic rings were linked via nitrogen atoms with intrinsic nature that flexibly changes their electronic configurations. As an eventual outcome, it was demonstrated that the present molecular system selectively recognized potassium ion in solution and carbon dioxide in the solid state. Molecular chirality and oxidation behavior of the present system were also revealed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

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：アザカリックスアレーン・合成・分子認識・分子不斉・酸化挙動

1. 研究開始当初の背景

今日、分子認識化学の研究は飛躍的に発展し、多彩な機能を集積した超分子化学へと展開されている。新たな分子認識材料の開拓は、これらの研究の基盤となる上、高性能触媒、高感度センサー、精密分離材料などの先端機

能性材料の創製にも欠かせない。なかでも、カリックスアレーンは、分子内の空孔に多様なゲスト種を包接することから、機能性分子の構築材料として、基礎から応用までの広範な領域で研究がなされている。しかし、その架橋メチレン基をヘテロ原子に置換した「へ

テロカリックスアレーン」については、ヘテロ原子として硫黄が導入された誘導体を除くと、合成法の開拓ならびに物性の解明が進められているところであり、その化学は現時点においても創生期の段階にある。

2. 研究の目的

本研究の目的は、未解明な部分が多く残るヘテロカリックスアレーンを基体とした新規大環状かご形化合物を合成し、その分子認識材料としての適用の可能性を探求することにある。ヘテロ原子の中でも窒素原子は、炭素原子と同じ第2周期の元素であるため、窒素原子が結合した芳香環には大きな電子的な摂動が加わるものと期待される。そこで本研究では、窒素原子で芳香環のメタ位を連結した大環状かご形化合物（アザカリックスアレーン）を合成し、同化合物群の物性を明らかにするとともに、その分子認識能について評価を行った。

3. 研究の方法

(1) Buchwald-Hartwig 芳香族アミノ化反応を基本反応として用いて、環サイズを系統的に変化させたアザカリックスアレーン誘導体を合成した。ここでは、本研究者らの開発した「一時的 *N*-シリル化法」を適用して、合成を行った。

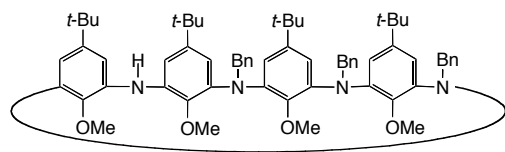
(2) 合成した誘導体の物性として、分子不斉と酸化挙動の2点について評価を行った。分子不斉については、不斉合成の可能性についても検討を行った。一方、酸化挙動については、実験と理論の両面から評価を行った。

(3) 合成した誘導体の分子認識挙動については、液相と固相の2つの相で評価を行った。液相条件下では、アルカリ金属イオンを対象として、また固相条件下では、気体分子を対象として、分子認識挙動を評価した。

4. 研究成果

(1) 分子不斉の発現

Buchwald-Hartwig 芳香族アミノ化反応を用いることによって、アザカリックスアレーン類を効率的に合成できることは判明していたが、不斉識別材料の基盤となるキラルな誘導体は全く合成されていなかった。そこで本研究では、分子内に鏡面、対称心、回映軸を全く持たない化合物 **1** を設計し、その合成と分子不斉について検討を行った。



化合物 **1** の合成条件を種々検討した結果、

キラルな配位子を用いた Buchwald-Hartwig 芳香族アミノ化反応を適用することにより、化合物 **1** の不斉合成が可能であり、また再結晶だけで純粋な鏡像異性体を容易に単離できることが明らかとなった。化合物 **1** がキラルであることは、その円二色性スペクトルから証明された (図1)。ここで、化合物 **1** の各鏡像異性体を容易に単離できたこと背景には、化合物 **1** が、溶液中でもラセミ化しないほどの堅固な骨格をもつ構造的な特性があり、母体のカリックスアレーンとは大きく異なる同特性は、¹H NMR での緩和時間測定を行った本研究により初めて明らかとなった。今後、化合物 **1** の分子不斉を利用したキラル分子認識材料への展開が期待される。

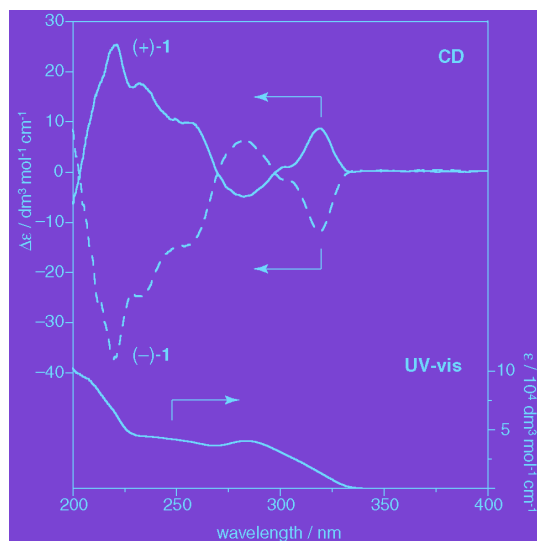
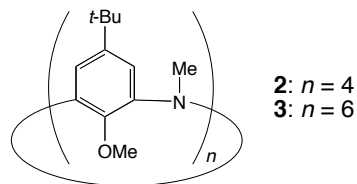


Fig. 1. CD and UV-vis spectra of inherently chiral **1** in hexane. Enantiomeric excesses of the samples were 87% ee for (+)-**1** and 99% ee for (-)-**1**.

(2) 酸化挙動

「2. 研究の目的」で述べたように、アザカリックスアレーン類において、その架橋窒素原子は芳香環と効果的に共役しているものと期待される。そこで本研究では、この予測を検証するため、化合物 **2** と **3** を合成し、これらの酸化挙動から評価を行った。



その結果、化合物 **2** は、サイクリックボルタメトリーの時間スケールで、安定なモノカチオンラジカル種およびジカチオンラジ

カル種を与えることが分かった。その一方で、より環サイズの大きな化合物 **3** は、一電子酸化種さえ不安定であった。化合物 **2** が安定な酸化種を与える理由は、同分子骨格の剛直性とラジカルサイト周りの立体的な保護によるものと推察された。化合物 **2** のモノカチオンラジカル種については、ESR 測定から、不対電子が分子全体に非局在化していることが明らかとなり、当初の予測通り、架橋窒素原子は芳香環と効果的に共役していることが実証された。一方、化合物 **2** のジカチオンラジカル種については、ESR 測定において三重項の微細構造を示すシグナルと半磁場共鳴が観測され (図 2), 点双極子近似から、二つの不対電子は対角線上の窒素原子に配置されていることが分かった。また、温度可変 ESR 測定と分子軌道計算から、同ジカチオンラジカル種は、基底三重項状態で存在することが明らかになった。非共有電子対を介した超交換相互作用は、通常、反強磁性的な相互作用を誘起するため、本研究で観測された基底三重項状態は、分子磁性化学において稀な例と言える。

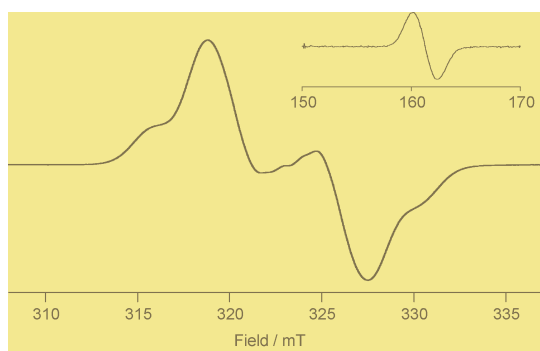


Fig. 2. ESR spectrum of dication radical of **2** recorded at 100 K in the CH_2Cl_2 glass containing 10% (v/v) trifluoroacetic acid. Inset: the half-field resonance for the forbidden transition.

(3) 液相での分子認識挙動

アザカリックスアレーン類が、溶液中において多様なゲスト種と錯形成することは判明していたが、その研究の多くは、「柔らかい」金属イオンを対象としたものであった。そこで本研究では、「固い」金属イオンに対する認識挙動を評価するため、研究成果 (2) で示した化合物 **2** のアルカリ金属イオンに対する錯形成挙動を検討した。その結果、化合物 **2** は、アルカリ金属イオンの Li^+ , Na^+ , および K^+ イオンのうち、 K^+ イオンを選択的に認識することが明らかとなった。また、 -60°C での ^1H NMR 測定から、化合物 **2** と K^+ イオンは、図 3 に示したような 1:1 錯体を形成していることが分かった。加えて、 ^1H NMR での緩和時

間の測定から、化合物 **2** は、研究成果 (1) で示した化合物 **1** の場合と同じく、溶液中でも環反転しないほどの堅固な骨格をもち、このことが、化合物 **2** が K^+ イオンを選択的に認識することの主因となっていることが明らかとなった。

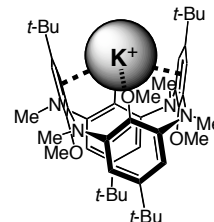
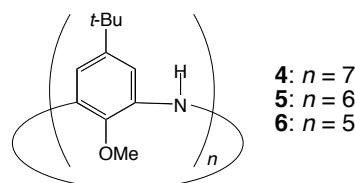


Fig. 3. The structure of **2** · K^+ complex deduced from the ^1H NMR spectrum. Dashed and dotted lines indicate cation/pi and ion-dipole interactions, respectively.

(4) 固相での分子認識挙動

アザカリックスアレーン類の溶液中での錯形成挙動については、多様なゲスト種に対して研究が展開されている一方、固相での錯形成については、全く研究されていなかった。このような中、本研究者は、化合物 **4** と **5** の微粉末結晶が、大気的主要四成分のうち二酸化炭素を迅速かつ選択的に吸蔵することを、本研究において初めて明らかにした。



化合物 **4** と **5** の結晶構造は、いずれも一次元ナノチャンネル構造によって特徴づけられ、同チャンネル中には再結晶溶媒のヘキサンが包接されていた。これらの包接結晶から脱溶媒を行うと、いずれも単結晶から微粉末結晶へと形態が変化した。この微粉末結晶はナノチャンネル型の結晶構造を維持していることが、IR と PXRD の測定から確認された。このような微粉末結晶をアポホストとして用いて、大気的主要四成分である窒素、酸素、アルゴン、および二酸化炭素に対する気体吸蔵実験を行った結果、化合物 **4** と **5** は、いずれも二酸化炭素を選択的に吸蔵することが見出された (図 4)。この選択的な二酸化炭素の吸蔵には、分子ふるい効果、水素結合、van der Waals 力が複合的に関与していると推察された。

なお、化合物 **4** と **5** における二酸化炭素の吸蔵は、低温条件下でのみ観測されたものであったが、より環サイズの小さな化合物 **6** では、室温条件下でも二酸化炭素を選択的に吸蔵することが明らかとなり、この実験結果を

軸として特許を出願した。しかし、化合物 **6** の結晶構造は不明なままであるため、現在、室温条件下での二酸化炭素の吸蔵メカニズムの解明に向けて、同化合物の結晶構造解析に取り組んでいるところである。

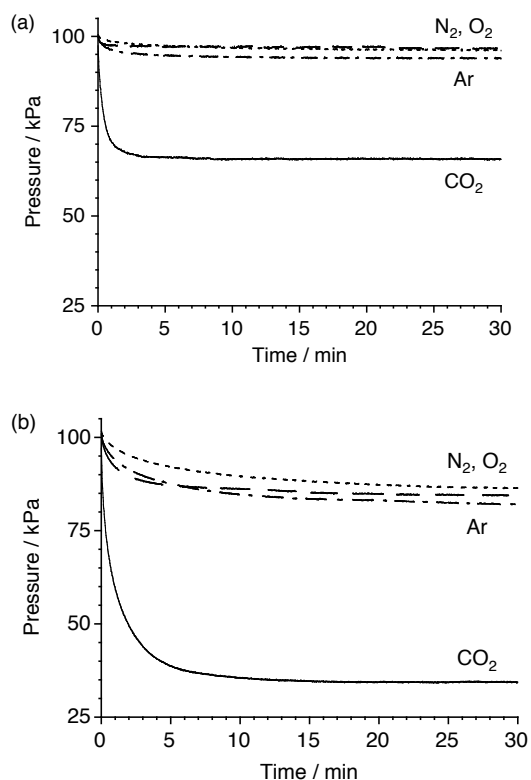


Fig. 4. Gas sorption isotherms of (a) **4** and (b) **6** for N_2 , O_2 , Ar, and CO_2 recorded at 195 K. Isotherms for N_2 , O_2 , Ar, and CO_2 are shown by dotted, dashed, dashed dotted, and solid lines, respectively.

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 11 件)

- ① 津江広人, 石橋孝一, 田村 類, 「アザカリックスアレーンの化学」, 有機合成化学協会誌, **67**, 898-908 (2009). 査読有
- ② 津江広人, “Inherent Chirality”, 有機合成化学協会誌, **67**, 958 (2009). 査読無
- ③ K. Ishibashi, H. Tsue, H. Takahashi, R. Tamura, “Azacalix[4]arene Tetramethyl Ether with Inherent Chirality Generated by Substitution on the Nitrogen Bridges”, *Tetrahedron: Asymmetry*, **20**, 375-380 (2009). 査読有
- ④ 津江広人, 「二酸化炭素の特性から眺める環境 - 気体吸蔵材料の開発を通して -」, 人環フォーラム, **24**, 44-47 (2009). 査読無

- ⑤ H. Tsue, K. Matsui, K. Ishibashi, H. Takahashi, S. Tokita, K. Ono, R. Tamura, “Azacalix[7]arene Heptamethyl Ether: Preparation, Nanochannel Crystal Structure, and Selective Adsorption of Carbon Dioxide”, *J. Org. Chem.*, **73**, 7748-7755 (2008). 査読有
- ⑥ H. Tsue, K. Ishibashi, S. Tokita, H. Takahashi, K. Matsui, R. Tamura, “Azacalix[6]arene Hexamethyl Ether: Synthesis, Structure, and Selective Uptake of Carbon Dioxide in the Solid State”, *Chem. Eur. J.*, **14**, 6125-6134 (2008). 査読有
- ⑦ K. Ishibashi, H. Tsue, H. Takahashi, S. Tokita, K. Matsui, R. Tamura, “Synthesis, Molecular Structure, and Oxidation Behavior of Exhaustively Methylated Azacalix[6]arene”, *Heterocycles*, **76**, 541-550 (2008). 査読有
- ⑧ K. Ishibashi, H. Tsue, N. Sakai, S. Tokita, K. Matsui, J. Yamauchi, R. Tamura, “Azacalix[4]arene Cation Radicals: Spin-Delocalised Doublet and Triplet-Ground States Observed in the Macrocyclic *m*-Phenylene System Connected with Nitrogen Atoms”, *Chem. Commun.*, 2812-2814 (2008). 査読有
- ⑨ 津江広人, 堀口雅弘, 田村 類, 藤井孝太郎, 植草秀裕, 「粉末 X 線回折データを用いる有機化合物の結晶構造解析」, 有機合成化学協会誌, **65**, 1203-1212 (2007). 査読有
- ⑩ 津江広人, 「粉末 X 線回折」, 有機合成化学協会誌, **65**, 1227 (2007). 査読無
- ⑪ H. Tsue, K. Ishibashi, S. Tokita, K. Matsui, H. Takahashi, R. Tamura, “Frozen 1,3-Alternate Conformation of Exhaustively Methylated Azacalix[4]arene in Solution: Successful Immobilization by Small but yet Sufficiently Bulky *O*-Methyl Group”, *Chem. Lett.*, **36**, 1374-1375 (2007). 査読有

[学会発表] (計 19 件)

- ① 津江広人, 宮田和志, 石橋孝一, 小野浩平, 田村 類, 「ヒドロキシ基を配したアザカリックス[4]アレーンの合成」, 日本化学会第 90 春季年会, 近畿大学, 2010 年 3 月 29 日.
- ② 津江広人, 小野浩平, 時田 智, 宮田和志, 高橋弘樹, 田村 類, 「アザカリックス[5]アレーンの結晶構造と STP 条件下での気体吸蔵挙動」, 日本化学会第 90 春季年会, 近畿大学, 2010 年 3 月 27 日.

- ③ 津江広人, 小野浩平, 時田 智, 石橋孝一, 宮田和志, 高橋弘樹, 田村 類, 「アザカリックス[5]アレーンの合成とSTP条件下での気体吸蔵挙動」, 第20回基礎有機化学連合討論会, 群馬大学, 2009年9月29日.
- ④ H. Tsue, K. Ishibashi, K. Matsui, S. Tokita, K. Ono, H. Takahashi, R. Tamura, “ Gas Adsorption Behavior of Azacalixarenes with Nanochannel Crystal Architecture ” , 10th International Conference on Calixarenes (Calix 2009), Korea University, Seoul, Korea, July 15, 2009.
- ⑤ H. Tsue, K. Ishibashi, K. Matsui, S. Tokita, K. Ono, H. Takahashi, R. Tamura, “ Azacalixarene with Nanochannel Crystal Architecture as a Selective Carbon Dioxide Reservoir ” , 4th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS-4), International House, Osaka, Japan, June 4, 2009.
- ⑥ 津江広人, 石橋孝一, 高橋弘樹, 田村類, 「アザカリックス[4]アレーンにおける分子不斉の発現」, モレキュラー・キラリティー2009, 大阪大学, 2009年5月13日.
- ⑦ 津江広人, 小野浩平, 石橋孝一, 松井一祐, 高橋弘樹, 田村 類, 「アザカリックス[5]アレーンペンタメチルエーテルの合成と分子構造の解析」, 日本化学会第89春季年会, 日本大学, 2009年3月29日.
- ⑧ 津江広人, 松井一祐, 石橋孝一, 小野浩平, 高橋弘樹, 田村 類, 「アザカリックス[7]アレーンヘプタメチルエーテルの擬似結晶多形」, 日本化学会第89春季年会, 日本大学, 2009年3月29日.
- ⑨ 津江広人, 石橋孝一, 時田 智, 松井一祐, 小野浩平, 高橋弘樹, 田村 類, 「窒素原子を配した大環状かご形化合物の合成と気体吸蔵特性」, 第17回有機結晶シンポジウム, 大阪大学, 2008年11月13日.
- ⑩ 石橋孝一, 津江広人, 松井一祐, 高橋弘樹, 時田 智, 小野浩平, 田村 類, 「N-H架橋アザカリックス[7]アレーンの多孔性結晶を用いた二酸化炭素ガスの選択的吸蔵」, 第19回基礎有機化学討論会, 大阪大学, 2008年10月3日.
- ⑪ 津江広人, 石橋孝一, 時田 智, 松井一祐, 高橋弘樹, 田村 類, 「窒素原子を配した大環状かご形化合物による二酸化炭素の選択的吸蔵」, 第17回環境化学討論会, 神戸国際会議場, 2008年6月11日.
- ⑫ 石橋孝一, 津江広人, 酒井尚子, 時田智, 松井一祐, 高橋弘樹, 山内 淳, 田村 類, 「アザカリックス[6]アレーン完全メチル化体の分子構造と酸化挙動」, 第88日本化学会春季年会, 立教大学, 2008年3月30日.
- ⑬ 津江広人, 松井一祐, 石橋孝一, 時田智, 高橋弘樹, 田村 類, 「アザカリックス[7]アレーンメチルエーテルの合成と分子構造」, 第88日本化学会春季年会, 立教大学, 2008年3月29日.
- ⑭ 石橋孝一, 津江広人, 酒井尚子, 内田幸明, 時田 智, 松井一祐, 高橋弘樹, 山内 淳, 田村 類, 「アザカリックス[6]アレーン完全メチル化体の合成と酸化挙動」, 第37回構造有機化学討論会, 北海道大学, 2007年10月29日.
- ⑮ 石橋孝一, 津江広人, 時田 智, 松井一祐, 高橋弘樹, 田村 類, 「N-H架橋アザカリックス[6]アレーンのナノチャンネル結晶と気体吸蔵特性」, 第37回構造有機化学討論会, 北海道大学, 2007年10月28日.
- ⑯ 石橋孝一, 津江広人, 酒井尚子, 内田幸明, 時田 智, 松井一祐, 山内 淳, 田村類, 「アザカリックス[n]アレーンにおけるスピン非局在化二重項状態と基底三重項状態」, 第1回分子化学討論会, 東北大学, 2007年9月17日.
- ⑰ H. Tsue, K. Ishibashi, S. Tokita, K. Matsui, H. Takahashi, R. Tamura, “Azacalix[6]arene with N-H Bridges: Preparation and Crystal Structure with Nanochannel Architecture ” , 9th International Conference on Calixarene Chemistry (Calix 2007), Maryland University, College Park, MD, USA, Aug 6, 2007.
- ⑱ K. Ishibashi, H. Tsue, N. Sakai, Y. Uchida, S. Tokita, K. Matsui, J. Yamauchi, R. Tamura, “ Spin-Delocalized Doublet and Triplet-Ground States of Azacalix[4]arene Cation Radicals ” , 9th International Conference on Calixarene Chemistry (Calix 2007), Maryland University, College Park, MD, USA, Aug 6, 2007.
- ⑲ 石橋孝一, 津江広人, 酒井尚子, 内田幸明, 時田 智, 松井一祐, 山内 淳, 田村 類, 「アザカリックス[4]アレーンメチルエーテルの酸化挙動の解析」, 第11回ESRフォーラム研究会, けいはんなプラザ, 2007年6月9日.

[図書] (計2件)

- ① 津江広人, 田村 類, 「基礎環境化学 -環

境を化学反応から捉えるためのエッセンス」, サイエンス社, 2009, 総 101 頁.

- ② H. Tsue, K. Ishibashi, R. Tamura, "Heterocyclic Supramolecules I", K. Matsumoto, Ed., Topic in Heterocyclic Chemistry, Vol. 17, Springer-Verlag, 2008, pp 73-96.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 新規含窒素大環状化合物及びその用途
発明者: 津江広人, 石橋孝一, 時田 智, 酒井健一

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2009-21511

出願年月日: 2009 年 2 月 5 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.users.iimc.kyoto-u.ac.jp/~z59081/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

津江 広人 (TSUE HIROHITO)

京都大学・大学院人間・環境学研究科・准教授

研究者番号: 30271711

(2) 研究分担者

田村 類 (TAMURA RUI)

京都大学・大学院人間・環境学研究科・教授

研究者番号: 60207256

高橋 弘樹 (TAKAHASHI HIROKI)

京都大学・大学院人間・環境学研究科・助教

研究者番号: 00321779

(3) 連携研究者

該当なし