

機関番号：12601
 研究種目：研究活動スタート支援
 研究期間：2009～2010
 課題番号：21850008
 研究課題名（和文）細孔性ネットワーク錯体をフラスコに用いた新規有機化学反応の開発と単結晶の機能化
 研究課題名（英文）Development of new organic reactions and functionalities within porous coordination networks as nano-sized flasks
 研究代表者
 猪熊 泰英 (INOKUMA YASUhide)
 東京大学・大学院工学系研究科・助教
 研究者番号：80555566

研究成果の概要（和文）：細孔性錯体結晶内で様々な有機化学反応を起こし、その過程をX線結晶構造解析によって詳細に観察できた。また、本研究において溶液中と同じ分子認識能を持った分子ケージネットワークの合成に成功し、固相での高度なホスト-ゲスト化学を展開する足がかりを得た。この成果はさらに発展性があるものと期待される。

研究成果の概要（英文）：A variety of organic reactions have been examined within porous coordination network crystals, and these structural transformations have also been analyzed by X-ray single crystallography. In addition, networked molecular cages in which solution-like rich host-guest interactions take place have been successfully synthesized. These findings promise further developments in crystalline state chemistry.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,350,000	405,000	1,755,000
2010年度	1,350,000	405,000	1,755,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能物質化学

キーワード：細孔性錯体、X線結晶構造解析、固相反応、ホスト-ゲスト化学

1. 研究開始当初の背景

結晶(固相)化学と溶液化学の間には大きな違いがいくつもあり、これらは長い間相容れないものとして考えられ、独立に発展してきた。そのため、結晶内での化学反応というのは、主に結晶学を専門とする研究者たちによって行われてきており、そこに合成化学の見地を持って参入する研究者はほとんどいなかった。一方で、細孔性錯体は、結晶でありながら細孔内には溶液状態が存在し、結晶と溶液の2つの長所が利用できる新しい反応場であることは認識されつつあったが、細孔性錯体研究の大半はガス吸蔵などの機能

制御を目的としており、反応場開拓はほとんど手つかずのままであった。

2. 研究の目的

細孔性錯体内の細孔をナノサイズの反応容器として利用し、単結晶内での高度な反応開発と機能化を実現することで結晶(固相)と溶液の垣根を無くした研究を展開することが本研究の目的である。

3. 研究の方法

(1) 新規細孔性錯体の合成

目的とする有機化学反応に適した細孔形

状・分子環境を構築するために、配位子等にデザインを施した新しい細孔性錯体を合成する。

(2) 細孔への試薬導入法の確立

結晶という特殊な環境の性質を最大限に反応のアウトプットへと引き出すため、各反応剤に適した細孔導入法を検討する。

(3) 細孔内での反応開発と機能化

呈色反応や酸化還元反応を細孔内で引き起こすことで反応追跡を行い、最終的にはX線結晶構造解析によって詳細に結晶内反応を議論する。得られた情報から、細孔の機能化方針を立て、結晶性マテリアルへの応用を目指す。

4. 研究成果

(1) 細孔性錯体内でのオレフィン異性化反応

電子不足な TPT 配位子によって構築される細孔性錯体が電子豊富なオレフィンであるレチナールを選択的に包接することを見出した。all-trans レチナールを含む溶液に細孔性錯体を浸したところ、レチナールが 13 位で選択的に異性化を起こし、13-cis 体が 25%の収率で得られることが分かった。この反応は、微量の錯体結晶存在下でも触媒的に起こることも見出した。X線結晶構造解析や ESR 測定から、レチナールと配位子の電荷移動相互作用が異性化に関与していることが示された。

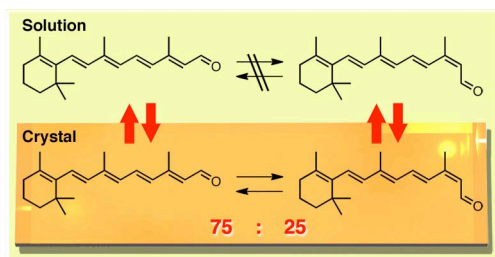


図 1. 細孔性錯体によるレチナールの異性化スキーム

(2) 位置選択的 Huisgen 反応

細孔性錯体内にアジド官能基を有するゲストを閉じ込め、細孔内でアルキンとの 1,3-双極子付加環化反応(Huisgen 反応)を行った。細孔性錯体内での本反応は、銅触媒を用いたいわゆるクリック反応において数例の報告があったが、これらは触媒によって 1,4-置換トリアゾールが得られるために位置選択性に関する議論が行われていなかった。アジド基を有する細孔にプロピオン酸メチルを導入したところ 1,4-置換トリアゾールが 89%の選択性で生成し、X線結晶構造解析により主生成物の構造が決定できた。また、この細孔は種々のフェニルアセチレンに対し特異な置換基効果を示すことが分かった。反応点から離れたベンゼン環上のパラ位の置換基が

「高くなるほど」1,4-トリアゾールの選択性が向上することが分かった。

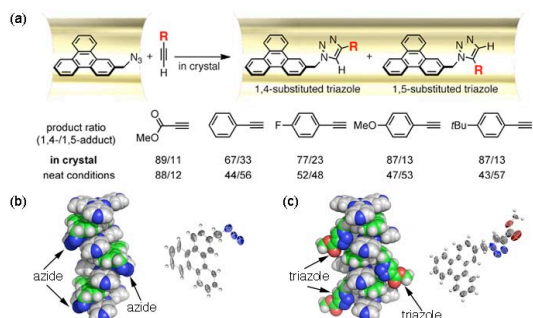


図 2. (a)細孔性錯体内での Huisgen 反応と(b)反応前後の X線結晶構造解析

(3) スチルベンの触媒的光異性化

細孔性錯体が溶液から平衡でゲスト分子を出入りさせることができる性質と配位子の電子不足な π 共役系を用いて、可視光照射下でスチルベンを cis \rightarrow trans 選択的に異性化させることに成功した。通常スチルベンは可視光を吸収しないが、細孔性錯体と電荷移動相互作用することで、可視光下でも異性化することが分かった。特に、細孔性錯体は電子豊富なスチルベンを選択的に取り込むため、基質選択性も発現できた。

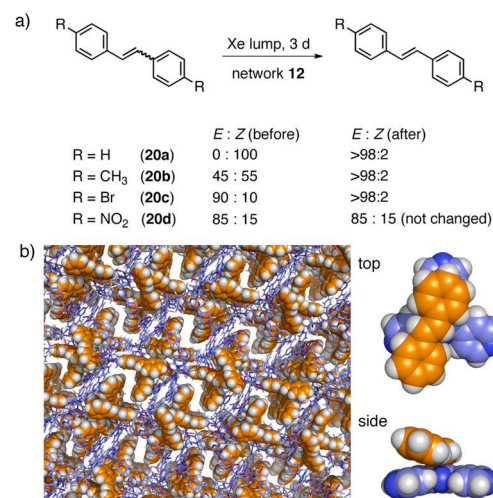


図 3. (a)細孔性錯体内でのスチルベン異性化スキームと(b)スチルベン包接錯体の結晶構造

(4) 結晶内での有機亜鉛試薬反応

細孔性錯体内での反応はそのほとんどが穏やかな反応条件に限られており、高い求核性を持つ有機金属試薬などの反応は結晶性が失われてしまうためあまり使われていなかった。TPT 配位子と ZnI₂、芳香族アルデヒドから成る細孔性錯体をジメチル亜鉛の無水トルエン溶液に浸したところ細孔内でアルデヒドへの付加反応が定量的に進行した。この反応は、X線結晶構造解析によって反応前

後の構造変化を詳細に解析することができた。

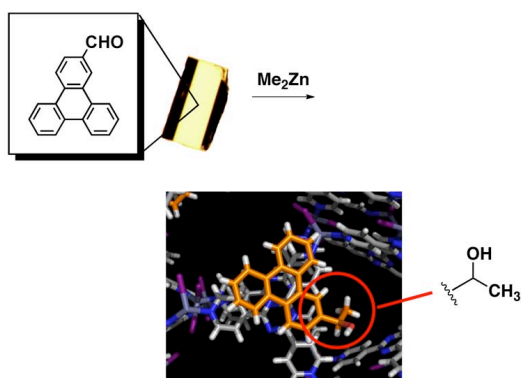


図4. 細孔性錯体内での有機亜鉛試薬反応

(5) ネットワークケージの合成に成功

新規細孔性錯体の合成を研究する中で、TPT 配位子と $\text{Co}(\text{NCS})_2$ の組み合わせから正八面体型 M_6L_4 ケージを構成要素とする細孔性ネットワーク錯体が得られることを発見した。この結晶ケージは溶液で研究されている Pd イオンを各頂点に自己集合して得られる M_6L_4 ケージと全く同じ構造をしていた。そのため、結晶中でありながら非常に優れた分子認識と包接を実現できた。このゲスト包接過程は X 線結晶構造解析によって容易に観測できることも分かった。

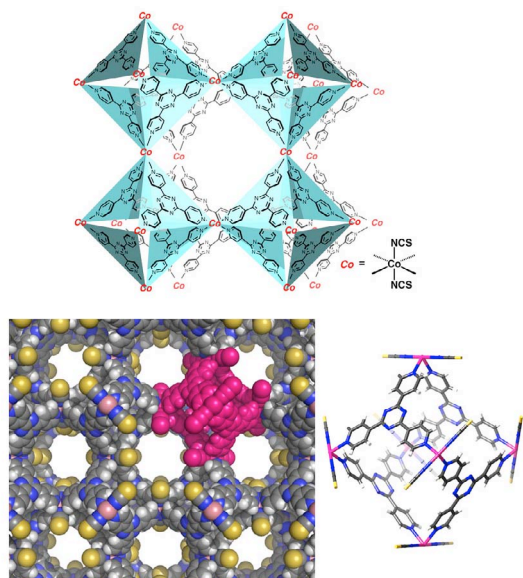


図5. ネットワークケージの構造

さらに、このネットワークの M_6L_4 ケージに囲まれた細孔には M_{12}L_8 、 $\text{M}_{12}\text{L}_{24}$ の組成で表される巨大な立方八面体型錯体が含まれていることも分かった。この巨大空孔にはフラーレン類が 35 重量% も包接されることも見出した。また、フラーレン $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ の混合物か

らは C_{70} を選択包接し、結晶内において高次フラーレンを濃縮できることが示された。

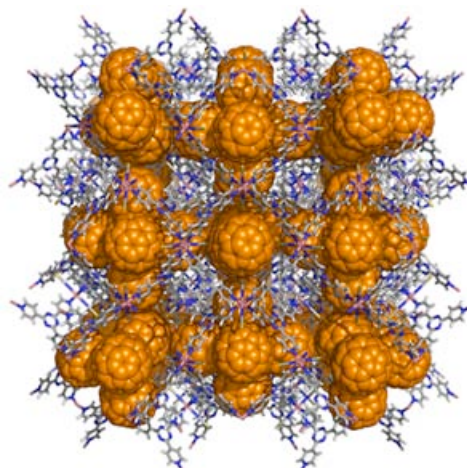


図6. フラーレン C_{60} を包接したネットワークケージの計算構造

(6) ネットワークカプセル

チオシアン酸コバルトを介した分子ホストのネットワーク化手法をカプセルに応用することでネットワークカプセルの合成に成功した。この細孔性錯体は正四面体型の分子カプセルから成り、錯体の生成時に用いる種々の共溶媒分子を取り込むことができる。通常、細孔性錯体は結晶化溶媒を変えると同一の構造が得られないことが多いが、このネットワークカプセルは、チオフェン、フラン、ジヒドロフラン、ジフェニルエーテルなど様々な溶媒から同一の構造が得られる。中でも、シクロペンタジエンを取り込んだカプセルは、そのキャビティー内部で効果的に Diels-Alder 反応を抑制でき、 40°C で 1 日加熱してもモノマーとして存在できることが X 線結晶構造解析から示された。

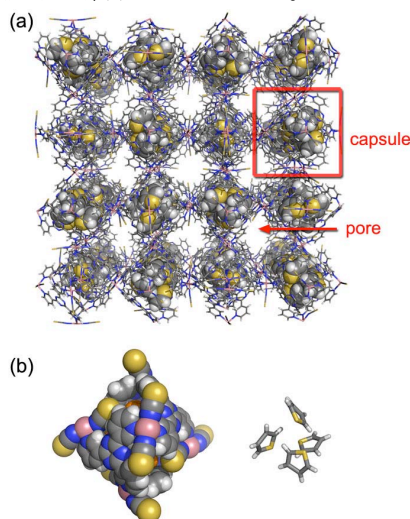


図7. チオフェンを内包したネットワークカプセルの結晶構造。(a)全体図と(b)カプセルユニット。

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 "A Molecular Capsule Network: Guest Encapsulation and Control of Diels–Alder Reactivity"

Y. Inokuma, S. Yoshioka, M. Fujita

Angew. Chem. Int. Ed.

2010年49巻8912-8914ページ、査読有

② "Networked Molecular Cages as Crystalline Sponges for Fullerenes and Other Guests"

Y. Inokuma, T. Arai, M. Fujita

Nature Chem.

2010年2巻780-783ページ、査読有

③ "The Reaction of Organozinc Compounds with an Aldehyde within a Crystalline Molecular Flask"

K. Ikemoto, Y. Inokuma, M. Fujita

Angew. Chem. Int. Ed.

2010年49巻5750-5752ページ、査読有

④ "The Catalytic Z to E Isomerization of Stilbenes in a Photosensitizing Porous Coordination Network"

K. Ohara, Y. Inokuma, M. Fujita

Angew. Chem. Int. Ed.

2010年49巻5507-5509ページ、査読有

⑤ "Regioselective Huisgen Cycloaddition within Porous Coordination Networks"

T. Kawamichi, Y. Inokuma, M. Kawano, M. Fujita

Angew. Chem. Int. Ed.

2010年49巻2375-2377ページ、査読有

⑥ "A Porous Coordination Network Catalyzes an Olefin Isomerization Reaction in the Pore"

K. Ohara, M. Kawano, Y. Inokuma, M. Fujita

J. Am. Chem. Soc.

2010年132巻30-31ページ、査読有

[学会発表] (計3件)

① 猪熊泰英、荒井達彦、藤田 誠

M6L4 ケージを無限配列した細孔性錯体(1):
合成・構造・単結晶-単結晶ゲスト包接
日本化学会 第90春季年会

2010年3月26日

近畿大学本部キャンパス

② Yasuhide Inokuma, Tatsuhiko Arai, Makoto Fujita

"Synthesis and Guest Inclusion of Networked M₆L₄ Molecular Cages"

60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry in OSAKA, JAPAN

2010年9月28日

大阪国際交流センター

③ Yasuhide Inokuma, Makoto Fujita

"Networked Cages and Capsules: Rich Host-Guest Chemistry in a Crystal"

PACIFICHEM 2010

2010年12月16日

ハワイ・ホノルル

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

①

名称: 細孔性ネットワーク錯体、ゲスト分子
内包ネットワーク錯体、及びゲスト
分子の分離方法

発明者: 藤田誠、猪熊泰英、荒井達彦

権利者: 国立大学法人東京大学

種類: 特許

番号: 特願 2009-265505

出願年月日: 2009年11月20日

国内外の別: 国内

②

名称: 細孔性ネットワーク錯体、ゲスト分子
内包ネットワーク錯体、及びゲスト
分子の分離方法

発明者: 藤田誠、猪熊泰英、荒井達彦

権利者: 国立大学法人東京大学

種類: 国際特許

番号: PCT/JP2010/70696

出願年月日: 2010年11月19日

国内外の別: 外国

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://fujitalab.t.u-tokyo.ac.jp/members/yinokuma/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

猪熊 泰英 (INOKUMA YASUHIDE)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：80555566