

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22350025

研究課題名（和文） 金属イオンの動的特性を活かした機能性自己集合系の構築

研究課題名（英文） Construction of Functional Self-Assembled Systems based on Dynamic Property of Metal Ions

研究代表者

平岡 秀一（HIRAOKA SHUICHI）

東京大学・大学院総合文化研究科・教授

研究者番号：10322538

研究成果の概要（和文）：本研究では、 C_3 対称性を有するヘキサフェニルベンゼン誘導体をヘキサフェニルベンゼンから2段階で簡便に合成する手法を開発した。この手法を用いて3つのピリジル基を有する C_3 対称の三座配位子を合成し、これとZn(II)イオンから八面体型カプセル錯体を形成し、その内部に位置するアニオン性配位子を選択的に他のスルホナート系単座配位子と交換することにより、内部空間を様々な官能基で修飾することに成功した。

研究成果の概要（英文）：In this study we developed a novel synthetic method of C_3 symmetric hexaphenylbenzene derivatives from hexaphenylbenzene in two steps. Applying this method, a C_3 symmetric tris-monodentate ligand bearing three pyridyl groups was prepared, and was utilized for the construction of an octahedron-shaped self-assembled Zn(II)-capsule complex. The Zn(II)-capsule has anionic monodentate ligands inside the cavity, which were replaced with sulfonate ligands selectively, and thus the inner space of the resulting coordination capsule was easily modified with a variety of functional groups.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	8,100,000	2,430,000	10,530,000
2011年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2012年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
年度			
年度			
総計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・無機化学

キーワード：超分子化学，自己集合，多核錯体

1. 研究開始当初の背景

これまでに、遷移金属イオンと有機多座配位子から、様々な構造を持つ自己集合性錯体が開発され、適切な金属イオンの選択と、有機多座配位子を合理的に設計することで、望むナノ構造を構築する技術が成熟しつつある。これらの自己集合性金属錯体を機能性材料として有効に活用するために、集合体の構

成要素である金属イオンが持つ電子的、磁氣的、動的性質をナノ構造内で特異に発現する等の高次機能化が期待されていた。中でも、一義構造を持つカプセル型等の閉じたナノ構造体はその内部に分子を包接することで、金属イオン、有機配位子に第三の要素を組み込んださらなる複合材料の可能性を秘めており有望なナノ材料であるが、ナノ構造体内

部に複数種の分子を精密に三次元配置する手法は殆ど開発されていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、有機多座配位子と遷移金属イオンから形成されるナノ構造を形成し、金属イオンに配位する配位子のうち、構造体の形成に関与しない単座配位子に着目し、これらを選択的に他官能基化された配位子と交換することで、ナノ構造に対する事後修飾によりナノ構造内部を選択的に機能化した自己集合性分子の開発を目指した。

また、本研究を遂行する上で、有機多座配位子の骨格となる C_3 対称性を有するヘキサフェニルベンゼン誘導体について、これまで簡便な合成法の開発が行われていなかったことから、本研究においてこれらの化合物群の新規合成手法の開発も推進することとした。

3. 研究の方法

ヘキサフェニルベンゼン骨格から形成される有機多座配位子を新規にデザイン合成し、これと遷移金属イオンからカプセル状のナノ構造体の形成を行う。さらに、これらの金属錯体の金属イオン上の単座配位子（対アニオン）を選択的に他の官能基を持つ配位子と交換することにより、カプセル錯体内部を自在修飾する方法を開発する。これらの研究を推進する上で、以下の2つの問題に着手した。

(1) 新規ヘキサフェニルベンゼン誘導体の合成手法の開発：ヘキサフェニルベンゼンは安価かつ大量に合成が可能であるが、本研究でデザインした2種類の置換基が交互に導入された C_3 対称性を有する化合物群については、従来法では最大収率 25%以下であり、さらに分離困難な副生成物との分離が必要となることから、これまで困難な合成の1つであった。また、ヘキサフェニルベンゼン誘導体は、ディスコチック液晶の母骨格としても利用されることがあるが、これまでに報告されてきたヘキサフェニルベンゼン誘導体の液晶分子は周囲に1種類の置換基のみを導入した分子のみであり、多様な置換基を導入した多機能性材料の開発には合成上の課題があった。さらに、ヘキサフェニルベンゼンを酸化することで、ヘキサベンゾコロネンへ誘導が可能である。ヘキサベンゾコロネンはグラフェンの小断片であり、近年その電子物性に大きな期待が寄せられている。通常グラフェン断片はグラファイトから酸化処理を行い調整することから、その詳細な構造は明確でなく、特に、グラフェン断片の周辺の構造が電子物性に大いに関わることを踏まえると、理想的には一義構造を持つグラフェン断片を合成し、さらに、その周辺部を選択的に官能

基化することで、電子物性を自在に制御できることが望ましい。これを実現するためには、ボトムアップ的に、グラフェン断片を合成すると共に、予め選択的に官能基を導入する手法の開発が求められる。以上の様に、本研究では、本研究の遂行に不可欠な C_3 対称型のヘキサフェニルベンゼン誘導体の簡便合成法の開発が、多様な分野への波及効果が高いことを鑑み、ヘキサフェニルベンゼンに複数の官能基を位置選択的に導入した一連の化合物群を簡便かつ安価に合成する新規手法の考案を進めた。

(2) 本研究でデザインした八面体型カプセル錯体の構成要素となる金属イオンは八面体型六配位型の遷移金属イオンである。これに有機三座配位子が錯体形成することで、金属イオンの同一平面状の4つの配位部位が有機配位子による塞がれ、上限に残る2つの配位部位(アキシャル位)には電荷を中和するために対アニオンが配位する。このアキシャル位の配位部位はカプセル錯体においては、カプセルの内部と外部に分かれ、特に内部に存在する6つの対アニオンはカプセルの八面体の頂点位置に固定されている。従って、これらのアニオンはカプセル内部を修飾する良い配位子となると言える。そこで、本研究では、これらのカプセル錯体内部に存在する6つの対アニオンを他の官能基化されたアニオン性配位子と選択的に交換し、カプセル錯体の内部空間を自在に事後修飾する手法の開発を行うこととした。カプセル内外から配位する単座配位子のおかれる環境は異なり、さらに、内部に位置する配位子はカプセル構造との相互作用による安定化されると期待される。そこで、カプセル錯体との安定化に基づいて熱力学的支配により、カプセル内部に位置する単座配位子のみを選択的に交換できるかを検証し、また最適な単座配位子の探索を行うこととした。

4. 研究成果

(1) 交互修飾されたヘキサフェニルベンゼン誘導体の合成

ヘキサフェニルベンゼンは隣接する芳香環同士のイプソ位炭素が近接するために弱いながら共役が存在する(イプソ位共役)。そのため、ヘキサフェニルベンゼン内では電子の相互作用が遠距離まで働くと期待される。このことを利用し、6つのベンゼン環のパラ位を臭素化したヘキサフェニルベンゼン誘導体(HBB)に対し、アルキルリチウムを作用させトリリチオ化を試みた。その結果、THF溶媒中、 -90°C で *t*-BuLi を作用させ、その後 20°C まで昇温し、求電子剤としてヨウ化メチルを加えると、メチル基が交互に導入された種が主生成物として得られることが明ら

かとなった。興味深いことに、 $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ で $t\text{-BuLi}$ を作用させ後、昇温せずに求電子剤を加えると、複雑な混合物と未反応の原料が存在した。これらの結果から、選択的な合成には昇温過程が不可欠であることが示された。ハロゲンとリチウム間では交換反応が進行することが知られており、ハロゲンダンスと呼ばれている。また、ハロゲンダンスはマグネシウム-ハロゲン間では進行しないことが明らかになっており、事実、HBB に対してグリニャール試薬を加えても選択的な合成は進行しなかった。以上の結果を踏まえ、HBB と $t\text{-BuLi}$ から始め、速度論的に様々なリチオ化体が生成し、温度を上昇することにより、これらの分子間でハロゲン-リチウム交換が進行し、最終的に熱力学的に安定な C_3 対称のトリリチオ化体へ収束するものと考えられる。

これらの反応の知見を基に、HBB から得られるトリリチオ化体に対して様々な求電子剤を作用させ、 C_3 対称のヘキサフェニルベンゼン誘導体の合成を行った。また、興味深いことに、1 度 HBB のトリリチオ化、求電子剤と反応させた後に、再び $t\text{-BuLi}$ を加え、別の求電子剤を加えると、2 種類の官能基をワンポットで導入できることも明らかとなった。

上記の手法を用いて、本研究で利用することでヘキサフェニルベンゼン骨格に 3 つの 3-ピリジル基を導入した C_3 対称の三座配位子の合成を達成した。

(2) 自己集合性カプセルの選択的内部修飾：3 つのピリジル基を導入した有機三座配位子(L)と二価遷移金属イオンから八面体型 6 核カプセル錯体を形成した。特に本研究では、内部のアニオン性配位子との交換挙動を核磁気共鳴分光(NMR)により追跡するために、反磁性の金属イオンから形成されるカプセルがた錯体として Zn(II), Cd(II), Hg(II)に着目した。これらのカプセル錯体に対して、様々なアリキル修飾されたスルホナート系のアニオンを加えると、内部に位置する単座配位子を選択的に交換できることが明らかとなった。構造同定は ^1H NMR 測定およびエレクトロスプレーイオン化(ESI)質量分析により行った。

以上の選択的配位子交換について、スルホナート以外のアニオンを用いると、良好な結果を得ることはできなかった。Hg(II)カプセル錯体の単結晶 X 線構造を基に、スルホナート系アニオンの利点を考察した所、スルホナートの酸素原子が芳香環の水素と近接している可能性が高いことが明らかとなった。このことから、電気的に陰性な酸素原子と比較的陽性な芳香環上の水素原子間の $\text{CH}\cdots\text{O}$ 型の水素結合による安定化が考えられる。 $\text{CH}\cdots\text{O}$ 水素結合は通常の $\text{XH}\cdots\text{Y}$ 型水素結合(ここで、X, Y は電気陰性度の高い酸素や

窒素原子)に比べ約半分程度の安定化があることが、近年の理論計算から示唆されている。特に、本系のように、スルホナート部の周囲が芳香環で囲まれた場合、その安定化は無視できるものではなく、内部にスルホナートが位置することで大きな安定化が引き起こされたものと考えられる。

つづいて、金属イオンに対する配位力を持つトリフェニルホスフィンにスルホ基を導入した単座配位子(P)の導入を検討した。このような金属イオンに対する配位力をもつ官能基を導入できると、カプセル内部に別の金属イオンを取り込むことが可能となり、カプセル内部への金属イオンの集積化、カプセル内部における触媒反応等、さらなる機能化が期待される。Zn(II)カプセル錯体に P を加えると、カプセル内部に 2 カ所のみ導入され、さらに、これらの空間配置も規定されていることが明らかとなった。これは、P が嵩高く、カプセル内部に 3 つ以上入ることができないことに由来すると考えられる。2 つの P をカプセル内部に配置するし方は 2 種類考えられるが、その内、2 つの P が隣同士に位置する配向が優先し得られ、カプセル構造との相互作用により、アニオン性の機能配位子の空間配置制御が可能であることが明らかとなった。一方、P を Cd(II), Hg(II)錯体へ加えるとこれらのカプセル錯体の崩壊が観測された。これは、P のリン原子のソフト性に由来し、ソフトなリン原子が Cd(II), Hg(II)カプセルの金属音と相互作用と両者の間で錯体形成が進行したためであると考えられる。このように、特に配位性のアニオン性分子を導入する場合には、カプセル錯体骨格を形成する金属イオンとの錯体形成を引き起こさない様な親和性の違いを利用する必要がある。本研究で利用したカプセル錯体が多く金属イオンから等構造を形成できることが大いに利点となることが確認された。今後、このように複数種の金属イオンを組み込んだ複雑なナノ自己集合系を構築するためには各原子間の親和性(ハード・ソフト性)を考慮する必要がある。このためにも多様な金属イオンから等構造を形成できることが重要であることが明らかとなった。

つづいて、Zn(II)カプセルに 2 つの P を導入したカプセル錯体に対して、メタンスルホン酸アニオンを加えると、残る 4 カ所のうち 2 カ所が選択的に交換されることが明らかとなった。これらの修飾過程を通して、カプセル内部に 3 種類の単座配位子が空間配置を規定して導入することが可能となった。最終的に得られた 3 つのアニオン性配位子導入したカプセル錯体は C_{2v} 対称性を示し、この複雑な構造の構造同定は ^1H , ^{31}P , ^{19}F NMR 測定、各種 2 次元 NMR 測定、さらに ^1H , ^{19}F , ^{31}P DOSY 測定により行った。

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 0 件)

[学会発表] (計 25 件)

- ①辻本裕也、小島達央、平岡秀一、「八面体型Pd(II)カプセル錯体の自己集合ダイナミクス」、第93日本化学会春季年会、2013年3月24日
- ②小島達央、平岡秀一、「ハロゲンダンスによるヘキサフェニルベンゼン誘導体の位置選択的交互型修飾」、第93日本化学会春季年会、2013年3月23日
- ③鳴海正寿、竹平悟市、平岡秀一、「ホスフィン配位子による自己集合性Zn(II)カプセルの位置選択的修飾化」、第7回ホストゲスト化学シンポジウム、2011年5月28日
- ④近藤弘隆、平岡秀一、「八面体型自己集合性Pd(II)カプセルにおける対アニオンの動的挙動」第91日本化学会春季年会、2011年3月27日
- ⑤鳴海正寿、平岡秀一、「位置選択的配位子交換を利用した自己集合性金属錯体型カプセルの内部空間のホスフィン配位子による修飾」第91日本化学会春季年会、2011年3月27日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：ヘキサフェニルベンゼン骨格の位置選択的交互型修飾方法

発明者：平岡秀一・小島達央

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2013-45547

出願年月日：25年3月7日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

平岡 秀一 (HIRAOKA SHUICHI)

東京大学・大学院総合文化研究科・教授

研究者番号：10322538