

論文の内容の要旨

論文題目 高配位ケイ素の特性を活用した新規な
超分子型ナノスケール分子構築法の開発

氏名 猿橋康一郎

近年、種々の非共有結合性相互作用により構成ユニットを会合させて超分子錯体を形成させる研究が大きな進展を見せており、共有結合に基づく分子では実現困難な特性をもつ種々の分子システムが開発されている。超分子の合成には、一般に結合の形成と開裂が可逆的に起こることが必要であり、これまでに疎水性相互作用、水素結合、金属イオン-配位子相互作用などが駆動力として用いられてきた。一方、第三周期以降の典型元素は容易に高配位状態をとり、超原子価結合と呼ばれる通常の共有結合よりも弱い結合を形成することが知られている。従って、超分子形成の駆動力として高配位典型元素化合物の超原子価結合相互作用を活用すれば、新規な超分子の合成が可能になると考えられる。また、超分子形成の駆動力として働く相互作用は、強度が適当であるだけでなく、ユニットの会合の仕方を規定するような方向性をもつ必要がある。ここで、6配位ケイ素化合物と5配位ケイ素化合物は、それぞれ八面体構造と三方両錐構造を有することが知られており、結合の方向性についての条件を満たすことが期待される。筆者は博士課程において、高配位ケイ素化合物の超原子価結合の特性を活用することにより、新規なロタキサン型錯体の合成、およびナノメートルサイズの大環状分子の構築を検討した。

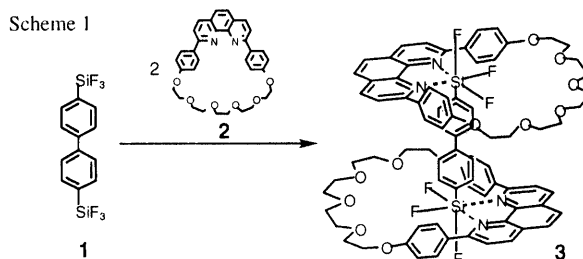
1. 6配位ケイ素化合物の超原子価結合を活用したロタキサン型錯体の合成

ロタキサンは環状分子と軸分子が機械的に組合わさった分子であり、分子シャトルや分子チューブなど、機能性分子としての期待から、近年精力的に研究が行

われている。筆者は、6配位ケイ素化合物形成の際のケイ素原子と窒素原子間に生じる超原子価結合相互作用を駆動力とする、新規なロタキサン型錯体の合成を検討した。具体的には、軸ユニットにフルオロシラン誘導体 **1**、環状配位子にフェナントロリン部位を組み込んだ環状ポリエーテル **2** を用いることにより、擬ロタキサン型錯体 **3** の合成について検討した(Scheme 1)。

フルオロシラン誘導体 **1**

Scheme 1
 の重クロロホルム溶液に、室温で環状配位子 **2** を2モル当量加えたところ、反応溶液は速やかに黄色へと変化した。この反応混合物の ^1H NMR

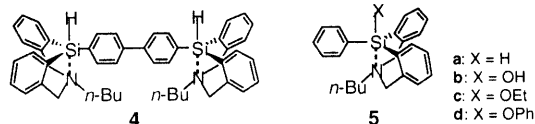


スペクトルを測定したところ、**2** の大部分の芳香族プロトンは、混合前よりも高磁場に観測された。 ^{29}Si NMR においても、わずかながら高磁場シフトが観測され、四重線であったシグナルが幅広い一重線に変化した。これは、ケイ素の高配位化を支持している。また、**1** に対する **2** の当量を 0.3 モル当量から5モル当量まで変化させたところ、**2** の当量が増加するにつれて **2** のシグナルのブロードニングが緩和された。一方、フルオロシラン **1** については、 SiF_3 基のオルト位のプロトンの化学シフトがメタ位のそれと比べて配位子 **2** の濃度に大きく依存し、**2** の当量が増加するにつれて高磁場シフトすることが明らかとなった。さらに ^{19}F NMR では **2** の濃度上昇とともに、低磁場シフトとブロードニングが観測された。これらの現象は、擬ロタキサン型錯体 **3** の生成と合致している。系中に水が存在する場合の副生成物ではないことも確認しており、NMR のタイムスケールでは速い解離平衡が存在するものの、擬ロタキサン型錯体 **3** の生成が示唆された。

2. 5配位ケイ素化合物の超原子価結合を活用したナノスケール大環状化合物の合成

大環状化合物の合成には、通常、適当な鑄型が必要であったり、希薄条件においても副生成物としてポリマーが生じてしまうという問題点がある。筆者は、八員環での渡環相互作用を有する5配位ケイ素化合物 **4** の超原子価結合を活用した、新規なナノスケール大環状化合物の合成について検討した。一般に、5配位ケイ素化合物は三方両錐構造を有し、その軸方向の結合(アピカル結合)は通常の共有結合よりも弱い3中心4電子結合となり、条件によっては結合の可逆的形成が可能である。また、**4** のケイ素原子におけるアピカル結合とエクアトリアル結合との間の角度は 90° に近い値に規定されると考えられ、超分子型のナノスケール大

環状化合物の構築に適している。**4**を用いた超分子の合成を行うにあたり、まずモノシラン **5** ($X = \text{H}, \text{OR}$)の



構造および反応性について検討し、窒素原子の渡環相互作用によって Si-X アピカル結合が効果的に活性化されていることを実験的に検証した。温度可変 NMR および NOE 実験より、ヒドロシラン **5a** は、溶液中で水素原子がアピカルに位置する配座(H-ap)がエクアトリアルに位置する配座(H-eq)よりも優勢であることが明らかとなった(Scheme 2)。また、結晶中で Si 原子は 5 配位状態をとり、水素原子

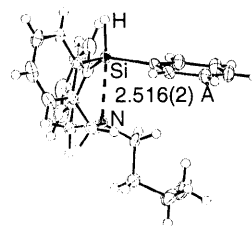
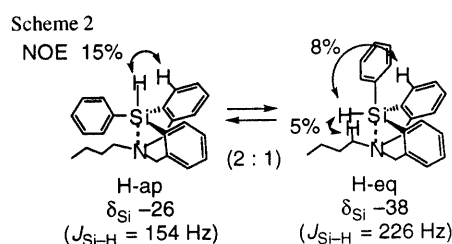
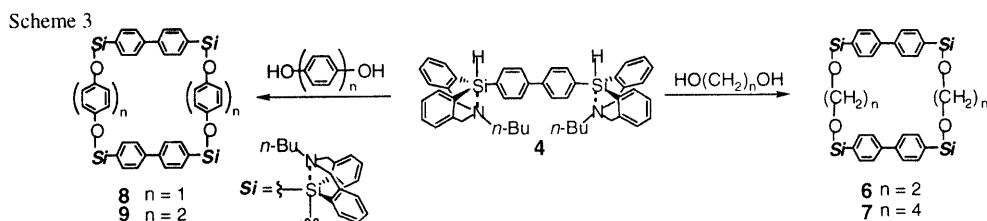


Figure 1. ORTEP drawing of **5a**.

がアピカルに位置していることが判明した(Figure 1)。次に、ヒドロシラン **5a** と水、エタノールおよびフェノールとの反応を検討したところ、容易に Si-H 結合の開裂が生じ、水素の発生とともに、対応する置換生成物 **5b-d** を与えた。さらに **5c** および **5d** に、フェノールまたはエタノールを過剰量添加すると、定量的に交換反応が起こった。このような現象は、分子内配位のない Ph_3SiH では観測されず、**5** において窒素原子の分子内相互作用によって Si-H 結合および Si-O 結合が効果的に活性化されていることが示された。

次に、5 配位ケイ素を 2 個含む化合物 **4** と種々のジオールおよびトリオールを反応させることにより、新規なナノスケール大環状化合物の合成を検討した。**4** と 1 モル当量の 1,4-ブタンジオールを重クロロホルム中で 3 日間加熱還流したところ、単離収率 77% でスクエア型分子 **7** が得られた(Scheme 3)。また、その生成過程を、 ^1H NMR および GPC で追跡したところ、まず速度論的生成物として高分子量のポリマーが生じ、そのポリマーが閉環分解することによって、スクエア型分子 **7** を与えることが判明した。すなわち、スクエア型分子は熱力学支配によって生成することがわかった。ジオールとして剛直な構造を有する 1,4-ベンゼンジ



オールあるいは 4,4'-ビフェニルジオールを用いた場合は、重クロロホルム還流条件では熱力学支配にならず、速度論的生成物としてポリマーとともに、スクエア型分子 **8** および **9** が得られた。生じたポリマーはさらにキシレンを溶媒として脱気封管中、180 °C という高温条件にすると熱力学支配が達成され、スクエア型分子に収束する。スクエア型分子 **7-9** は X 線構造解析によってその構造を決定した。スクエア型分子 **9** の結晶構造について Figure 2 に示す。Si まわりはやや歪んだ TBP 構造をとっており、**9** は 1.1 nm × 1.2 nm の空孔を有するほぼ長方形型の分子であることが明らかとなった。また、**4** に対して 2/3 モル当量の 1,3,5-ベンゼントリオールを反応させたところ、三次元構造をもつプリズム型分子 **10** が得られた。一方、**4** に対して 1 モル当量のベンゼントリオールを反応させた場合、スクエア型分子 **11** が主生成物として得られた(Scheme 4)。**11** についても X 線構造解析により構造を決定した。また、スクエア型分子 **7** に 4,4'-ビフェニルジオールを添加したところスクエア型分子 **9** の生成が観測されており、このような Spacer 部位の交換反応が可能であることも明らかにした。

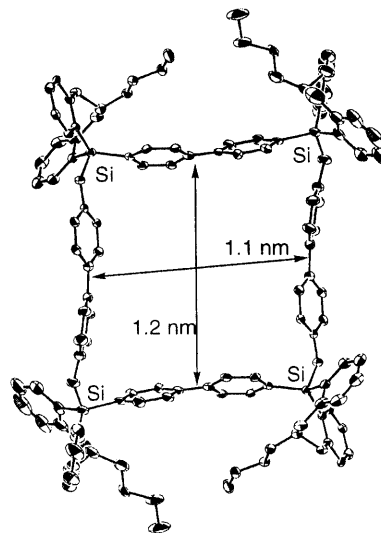
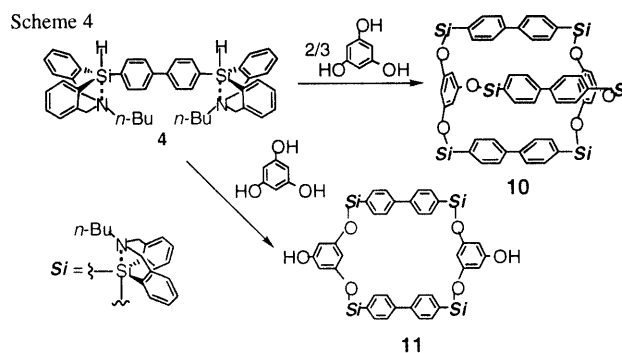


Figure 2. ORTEP drawing of **9**.

このように、高配位ケイ素化合物の特性を活用することにより、中性の原料 2 種を混合し加熱するだけで、ナノメートルサイズの大環状化合物を簡便かつ高収率で合成することに成功した。この系では、Spacer 部分の原料としての含ヒドロキシ化合物を種々かえることにより、さまざまな空孔サイズのスクエア型分子が構築可能である。



以上、高配位ケイ素化合物の超原子価結合の特性を活用することにより、新規な駆動力を用いたロタキサン型錯体の合成および熱力学支配によるナノメートルサイズの大環状分子の構築に成功した。