

## 論文内容の要旨

論文題目   ピリジンカルボン酸二量体及びチオシアン酸イオンから構築される水素結合型超分子ホストの設計及び包接能に関する研究

氏名

関谷 亮

【序】 固体の包接体は包接選択性以外に、溶液中では得られない興味ある機能性が発現出来ると期待され、近年盛んに研究がなされている。包接体を利用した機能性物質を作り出すためには、1)大きさの大小を問わず、多様な形状を持つ分子を包接可能な汎用性のある包接能 2)結晶中でのゲストの配向の制御 3)ゲストの持つ官能基に対して構造的に不活性なホスト構造の三つが求められる。更にグリーンケミストリーの観点から 4)ホスト合成の簡略化を追加出来る。しかし、この様な要請にもかかわらず、それらを実現するには現状では様々な問題が未解決であると言わざるを得ない。第一に挙げられるのは、ゲストの大きさの制限である。確かに包接体結晶を作るホストは数多く設計・合成されているが、ゲストは結晶溶媒やベンゼン及びその誘導体等の小型の分子が主体である。これは、設計段階では大きな空孔を形成しうるホストを用いても、結晶化する際に自己貫入構造を形成し、ゲストに残される空間が著しく小さくなるためである。第二に挙げられるのは、ホスト構造の制御が難しいことである。近年 CSD を用いた結晶構造の統計的な解析により、結晶構造を制御する因子が数多く提案され、その制御は以前に比べ達成可能になりつつある。しかし、包接体結晶の場合では、ゲストがホストの配列に影響を与えるため、その制御は一般的に困難である。これらのため、現時点で 1)~3)を同時に達成した例はあまりない。上記の諸問題を解決出来るホストを創製することは、単に包接体化学としての興味に留まらず、新規機能性物質を作り出す上でもその土台となる重要な基礎的研究である。筆者は新しいホストを設計するにあたり、金属イオンとビルディングブロックが集積することで構築される超分子に注目した。本研究では、上記の 1)~4)を達成可能なホストの設計及び合成を行い、X線結晶構造解析を中心にその可能性を検討した。

【設計指針】 1)空孔の形状 自己貫入構造を防ぎ、大きな化合物に対する包接能を得るために、長方形の空孔(キャビティ)を持つ二次元平面ホストを設計した。この空孔は長さの異なる二つのビルディングブロックから成るが、長い方は大きな化合物を包接させるのに必須で、短い方はホストの自己貫入構造を防ぐ事を目的としたものである。

2)ビルディングブロック 長いビルディングブロックはイソニコチン酸(isoH)を集積させることで作り出す方法を採用した。図1に示すよう

に、isoH は金属イオンに配位出来、さらにカルボン酸が二量体を形成できる。この isoH 二量体は平面構造を持つと予測され、その機能は 4,4'-bipyridine 等の架橋配位子と同等と見なせる。この方法は、小さなユニットを分子間相互作用で集積させることで一つのビルディングブロックを作り出すため、合成を省略出来るばかりか、単一分子からなる長いビルディングブロックに見られる溶解性の問題を回避できる。さらに isoH を別のユニットに置き換える事で、構造展開を図ることが出来るという利点も併せ持つ。

一方、短いビルディングブロックとして、チオシアン酸イオン(SCN<sup>-</sup>)を採用した。SCN<sup>-</sup>は金属イオンを二重に架橋し、一次元錯体を形成する事が知られている。このアニオンをホストの骨格の一部として用いることで金属イオンの電荷を相殺すれば、アニオンが空孔内に包接されることを防ぐことが出来る。この二つのビルディングブロックと金属イオン(M<sup>2+</sup>=Ni<sup>2+</sup>)が集積することで、図2に示す二次元平面ホストが構築されると予想した。この中には isoH 二量体と SCN<sup>-</sup>に囲まれる長方形の空孔が形成され、その大きさは isoH 二量体方向に約 18Å 程度、SCN<sup>-</sup>方向に約 6Å 程度の大きさを持つと予想された。

【イソニコチン酸から構築される包接体】 包接体は上記ビルディングブロックとゲストをアセトニトリルから結晶化させることで得た。包接された化合物を表1に示す。現時点でこの包接体は 28 種類の芳香族化合物を包接することが確認されている。その内訳は、スチレン等の小型の化合物から、ペリレンやアゾベンゼン等と幅広い。しかし、ピリジン類や、アミン類等の塩基性の化合物やカルボン酸やニトロ基を持つ化合物は包接出来なかった。表中の化合物の中で、22 種類からは良質な単結晶が得られたので、X 線結晶構造解析を行った。

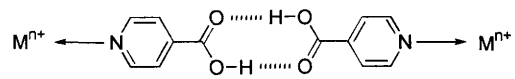


図1. イソニコチン酸(isoH)二量体

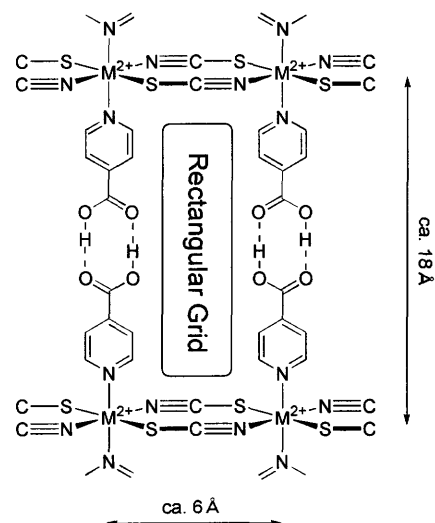


図2. 予想される二次元平面ホスト

表1. [Ni(SCN)<sub>2</sub>(isoH)<sub>2</sub>]<sub>x</sub>に包接されたゲスト

ゲスト	包接比 <sup>1)</sup>	ゲスト	包接比 <sup>1)</sup>	ゲスト	包接比 <sup>1)</sup>	ゲスト	包接比 <sup>1)</sup>
naphthalene	0.5	1,4-diethynylbenzene	0.5	benz[a]anthracene	0.5	pyrene	0.5
anthracene	0.5	styrene	0.5 <sup>2)</sup>	anthraquinone	0.5	chrysene <sup>3)</sup>	0.5
phenanthrene	0.33 <sup>2)</sup>	mesitylene	0.55 <sup>2)</sup>	thianthrene	0.5	benzo[a]pyrene <sup>3)</sup>	0.5
naphthacene	0.45 <sup>2)</sup>	thieno[3,2- <i>b</i> ]thiophene	0.66 <sup>2)</sup>	azobenzene	0.5	1,2,5,6-dibenzanthracene <sup>3)</sup>	0.5
fluorene	0.45 <sup>2)</sup>	9-fluorenone oxime	0.46 <sup>2)</sup>	9,10-dihydroanthracene	0.5	stilbene <sup>3)</sup>	0.5
biphenyl	0.5	1,5-naphthalenediol	0.5	benzoic acid phenyl ester	0.5	pentacene <sup>3)</sup>	0.5
<i>p</i> -terphenyl	0.45 <sup>2)</sup>	perylene	0.5	triphenylene	0.33	diphenylsulfide <sup>3)</sup>	0.5

<sup>1)</sup>ホストを1とした時のゲストの比 <sup>2)</sup>incommensurate な包接体を形成したため、元素分析から最適値を求めた。

<sup>3)</sup>単結晶の質的問題の為、X 線結晶構造解析が出来なかった。

包接体は組成式[Ni(SCN)<sub>2</sub>(isoH)<sub>2</sub>]<sub>x</sub>(Guest) (x=1/3~1/2)を持ち、いずれも晶系は *triclinic*、空間群は *P*  $\bar{1}$ (#1)であった。図3に perylene 包接体中に見られた二次元平面ホストの構造を示す。この平面構造はゲストの種類に関係なく、表中の結晶構造解析を行った包接体の全てに共通して見られた。二次元平面ホストの構造はほぼ設計通りであった。

$\text{Ni}^{2+}$ は  $\text{SCN}^-$ によって二重に架橋され、 $b$  軸方向に一次元錯体を形成していた。 $\text{Ni}^{2+}$ の残りの二つのサイトには  $\text{isoH}$  が配位し、隣接する一次元錯体中の  $\text{isoH}$  とカルボン酸二量体を形成することで  $bc$  面に広がる二次元平面ホストが構築されていた。この二次元平面ホスト内にはビルディングブロックに囲まれる長方形の空孔が形成されたが、 $\text{isoH}$  二量体が $[012]$ 軸方向に平行に走る波状構造を形成したため、幅の広い空孔(A)と狭い空孔(B)が  $b$  軸及び  $c$  軸方向に交互に形成された。ゲストは A に包接されていた。 $\text{Ni}^{2+}$  間距離は  $\text{SCN}^-$ 方向で  $5.4998(2)\text{\AA}$ ~ $5.6144(7)\text{\AA}$ 、 $\text{isoH}$  二量体方向で  $16.256(2)\text{\AA}$ ~ $16.433(5)\text{\AA}$  であり、ゲストの種類に関係なく、ほぼ一定であった。図 4 の A に perylene が包接されている様子を示す。ゲストは  $\text{isoH}$  二量体にはほぼ平行かつ二次元平面ホストに対してほぼ垂直であった。ホストとゲストは van der Waals 半径の和程度の距離で接触しており、両者の間には強い相互作用は働いていないと考えられた。その他のゲストも perylene の例と同様な事が当てはまった。二次元平面ホストは  $a$  軸方向に積層することで、包接体を形成したが、積層の仕方に自由度があるため、ゲストの種類に応じて積層の仕方に若干の違いが見られた。一連の X 線結晶構造解析から、一定の大きさを保つ空孔と積層方向の自由度が相互に関連することで、このホストは大小を問わない幅広い種類の芳香族化合物を包接する事が出来たと考えられる。この二次元平面ホストは空孔からゲストが熱的に脱離しても、その基本構造は壊れず、包接能も失わないことが粉末 X 線回折測定等により明らかとなった。

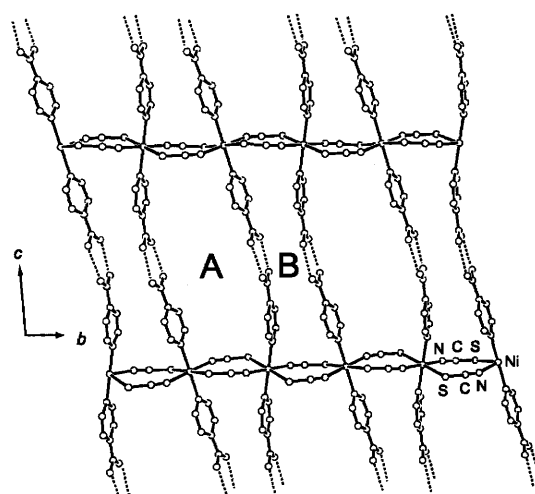


図 3. perylene 包接体中に見られた二次元平面ホストの結晶構造。ゲストは空孔 A に包接されていた

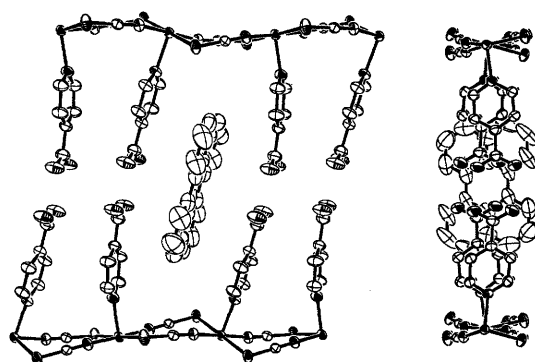


図 4. Perylene が空孔に包接されている様子。左側が正面から見た図、右側が横から見た図

**【構造展開の指針】** この二次元平面ホストの超分子的な構造展開の可能性を検討するため、図 5 に示す二つの指針に基づいたビルディングブロックを用い、新たな包接体の構築を行った。第一の方法はピリジン環とカルボン酸の間に二重結合や三重結合を持つ炭素骨格を導入することで、ユニットの長さを延長し、空孔の大きさを拡大する方法である。第二の方法は  $\text{isoH}$  の間に別種の化合物をスペーサーとして導入し、カルボン酸三量体を形成することで空孔の大きさを拡大する方法である。後者の方法は新たにユニットを合成する必要なくビルディングブロックの長さを延長できるため、方法論としては第一の方法に比べ優れていると言える。

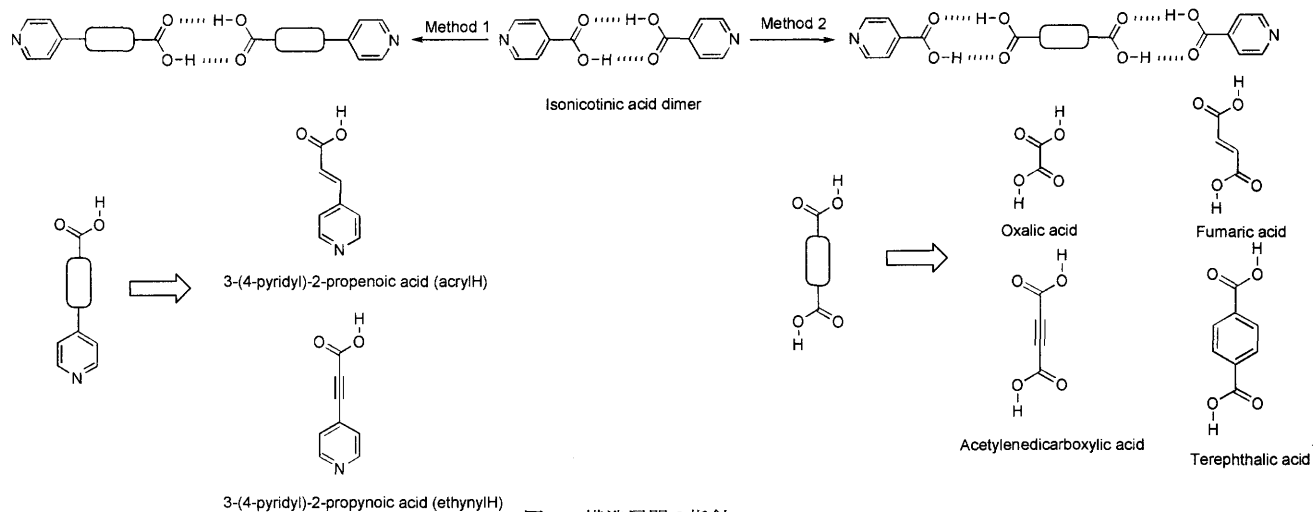


図 5. 構造展開の指針

## 【新しいビルディングブロックから構築される包接体】

第一の方法では acrylH を用いた系から、第二の方法では fumaric acid を用いた系からそれぞれ包接体が得られた。EthynylH や、その他のスペーサーを用いた系からは包接体を得ることは出来なかった。包接体は isoH と同様に、ビルディングブロックが集積して構築された二次元平面ホストが *a* 軸方向に積層する事で形成されていた。現在まで acrylH の系からは 15 種類、fumaric acid の系からは perylene と naphthacene の 2 種類の包接体が確認されている。前者は組成式  $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{acrylH})_2] \cdot x(\text{Guest})$  ( $x=1/4, 1/2$ ) を持ち、後者は組成式  $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{isoH})_2(\text{fumaric acid})] \cdot 1/2(\text{Guest})$  であった。AcrylH の系が包接した化合物を表 2 に示す。AcrylH の系からは pyrene 包接体を、fumaric acid の系からは perylene 包接体をそれぞれの代表例とし、ゲストが包接されている様子を図 6 及び 7 に示す。両者は共に晶系 *triclinic*、空間群  $P \bar{1}(\#1)$  を持ち、包接比はいずれも 2:1 であった。AcrylH から構築される二次元平面ホストは isoH から構築されるそれと同じポロジを持ち、構造展開の指針通り、空孔の拡大に成功した。SCN により結ばれる  $\text{Ni}^{2+}$  間距離は 5.5220(2)Å と isoH のそれと同じだが、acrylH 二量体により結ばれるそれは 20.928(1)Å と isoH のそれと比較して 4Å 以上延長されていた。空孔中には pyrene が図に示す位置に包接されていた。第二の方法から構築される二次元平面ホストでは、設計通り fumaric acid が isoH 二量体の間にスペーサーとして組み込まれ、三量体から成るビルディングブロックを形成していた。これによって結ばれる  $\text{Ni}^{2+}$  間距離は 23.722(5)Å と isoH のそれに比べ 7Å もの拡大に成功した。しかし、三量体が図 7 に示す S 字型構造を形成したため、二次元平面ホスト内に形成された長方形の空孔内のゲストを包接出来る領域は実質的にその半分となり、目論見通りの空孔の拡大には至らなかった。Perylene は図 7 に示す位置に包接されていた。両者とも、ゲストとホストの間には強い相互作用はなく、ゲストは acrylH 二量体若しくは、isoH と fumaric acid からなる三量体に平行かつ、二次元平面ホストに対しほぼ垂直に包接されていた。

【まとめ】 以上まとめると、この包接体は 1)集積によりホストが構

築されるため、合成が容易 2)小型の物から大型の物まで多様な形状を持つ芳香族化合物を包接可能 3)ゲストの種類によらない一定の構造を持つ二次元平面ホストが積層して形成される 4)ゲストは長いビルディングブロックに対してはほぼ平行に包接されるというゲストの配向の束縛が可能 5)相互作用を利用してビルディングブロックを構築するため、超分子的な構造展開が図れる という特徴を持つ。これらの諸性質は序で掲げた新しいホストに求める条件をほぼ満たすものである。本研究によって新しいホスト設計の一つの指針が確立されたと考えている。

表 2.  $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{acrylH})_2]_x$  に包接されたゲスト

ゲスト	包接比 <sup>1)</sup>	ゲスト	包接比 <sup>1)</sup>
9,10-dichloroanthracene	0.5	benzo[a]pyrene <sup>2)</sup>	0.5
pyrene	0.5	thianthrene <sup>2)</sup>	0.5
phenanthrene	0.5	stilbene <sup>2)</sup>	0.5
benz[a]anthracene	0.5	coronene <sup>2)</sup>	0.25
anthracene <sup>2)</sup>	0.5	diphenylacetylene <sup>2)</sup>	0.5
naphthacene <sup>2)</sup>	0.5	anthraquinone <sup>2)</sup>	0.5
1,2,5,6-dibenzanthracene <sup>2)</sup>	0.5	azobenzene <sup>2)</sup>	0.5
perylene <sup>2)</sup>	0.5		

<sup>1)</sup>ホストを 1 とした時のゲストの比 <sup>2)</sup>結晶の質的問題の為、X 線結晶構造解析は出来なかった。

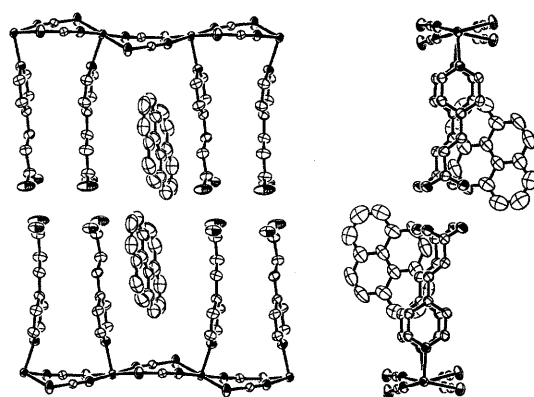


図 6. Pyrene が空孔に包接されている様子 左側が正面から見た図、右側が横から見た図

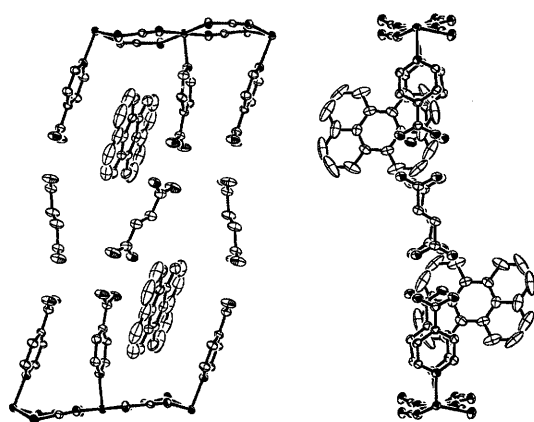


図 7. Perylene が空孔に包接されている様子 左側が正面から見た図、右側が横から見た図