

論文内容の要旨

論文題目 : Development of Novel Molecular Capsules by Utilizing the Characteristics of Highly Coordinate Silicon

(高配位ケイ素の特性を活用した新規な分子カプセルの創製)

氏名 吉田麻子

カルセランドに代表される共有結合によって組み上げられたカプセル型分子の研究の発展に続き、近年では、金属-配位子間の相互作用等の非共有結合を活用したカプセル型分子が注目を集めている。一方、5配位ケイ素化合物の超原子価結合は活性化された共有結合であり、他の試剤や触媒を加えることなく加熱するだけで結合の組み替えを可逆的に行える場合がある。また、5配位ケイ素は一般に三方両錐構造を有し、アピカル結合とエクアトリアル結合との結合角は約90度に規定されており、結合の方向性が明確である(Figure 1)。当研究室では、これらの性質が自己集合錯体の構築に多く用いられている遷移金属への配位結合に類似している点を利用し、5配位ケイ素を接合部として活用したスクエア型分子やプリズム型分子の合成に成功している。本研究では、分子レベルでの容器として様々な応用が可能なカプセル型大環状化合物に着目し、熱力学支配により効率よく合成でき、かつ通常の条件下では速度論的に安定な分子カプセルの構築について検討した。

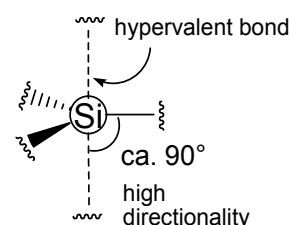


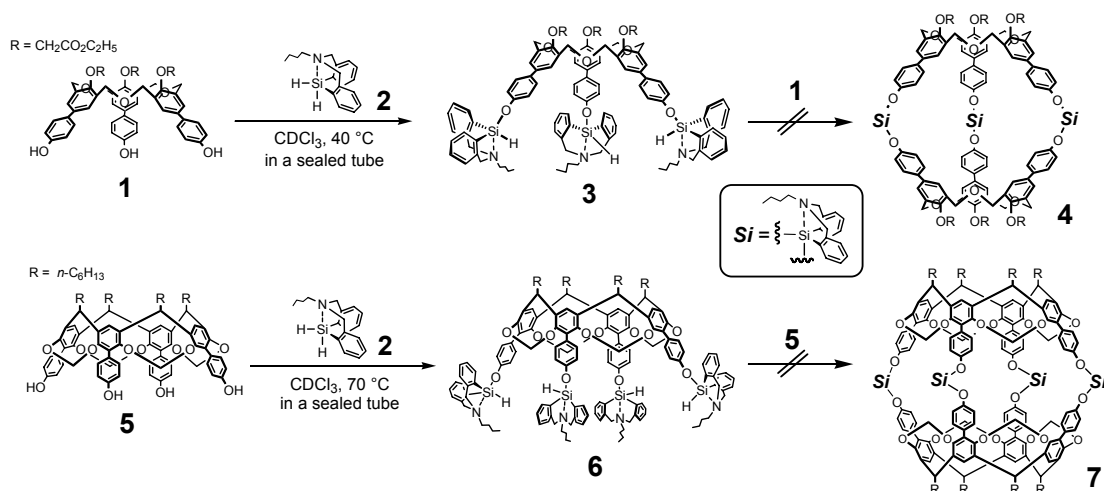
Figure 1. Hypervalent bond of pentacoordinate silicon.

1. 高配位ジヒドロシランユニットと bowl 型アルコールとの反応による分子カプセル合成の試み

複数のヒドロキシ基を外縁部に持つ bowl 型分子と高配位ジヒドロシランとを反応させれば、加熱条件下では5配位ケイ素上での可逆的な結合の組み替えにより、熱力学的に最安定な分子カプセルが生成すると期待される。まず、ホモオキサリックス[3]アレーン骨格をもつトリオール **1** とジヒドロシラン **2** を CDCl_3 中で加熱したところ、**1** と **2** が 1 : 3 で結合した化合物 **3** が生成した(Scheme 1)。さ

らに **1** を作用させると高分子量成分の混合物が生成し、カプセル型分子 **4** は得られなかった。用いたトリオール **1** の柔軟な構造がカプセルの合成を妨げていると考え、次に、高度に事前組織化された剛直な骨格をもつテトラオール **5** を用いて同様の反応を行ったところ、やはり **5** と **2** が 1 : 4 で結合した化合物 **6** が得られた。**6** と **5** の反応は非常に遅く、長時間加熱を継続する間にアルコキシシラン部の分解が起こり、カプセル型分子 **7** を得るには至らなかった(Scheme 1)。

Scheme 1.



これらの結果を踏まえ、反応点を減少させた剛直なジオール **8** をアルコールとして用いたカプセル合成について検討した。**8** と 2 モル当量の **2** との反応により、ビス(モノヒドロシラン) **9** を単離収率 85% で合成した(Scheme 2)。ヘキサンからの再結晶により得られた単結晶について X 線結晶構造解析を行ったところ、Figure 2 に示すように、鎖状のヘキサン分子が **9** のキャビティに取り込まれたシャトルロック状のパッキング構造を形成していることが明らかとなった。深いキャビティをもつキャビタンドは注目を集めているが、包接錯体がこのようなカラムを形成した例はまれであり、今回の例は鎖状ゲストの包接場として興味深い。次に分子カプセル **10** を得るために、**9** とジオール **8** との反応を toluene-*d*₈ 中 100 °C で行ったが全く進行しなかった(Scheme 2)。**9** のケイ素上の水素は、三方両錐構造のエクアトリアル位を占めていることが X 線結晶構造解析により確認されている。この配座が非常に安定であり、水素がアピカル位を占める

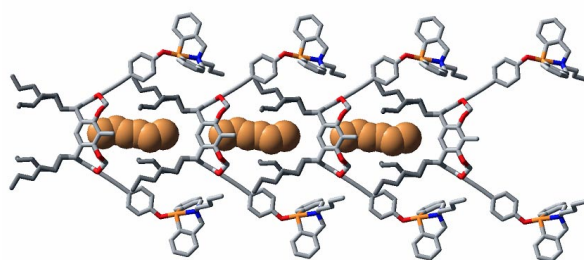
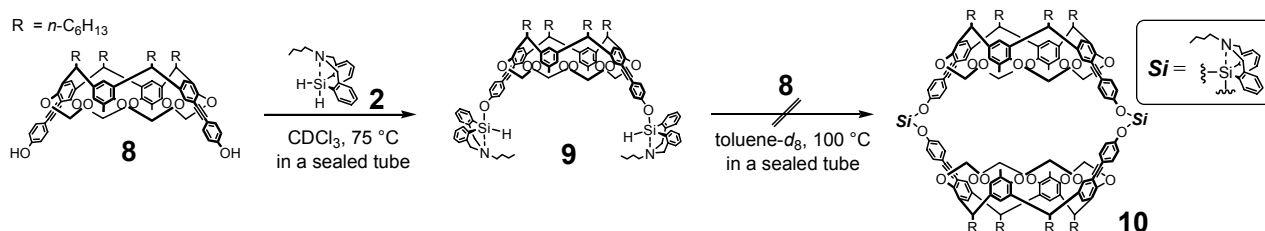


Figure 2. Crystal packing of **9**·hexane.

Scheme 2.

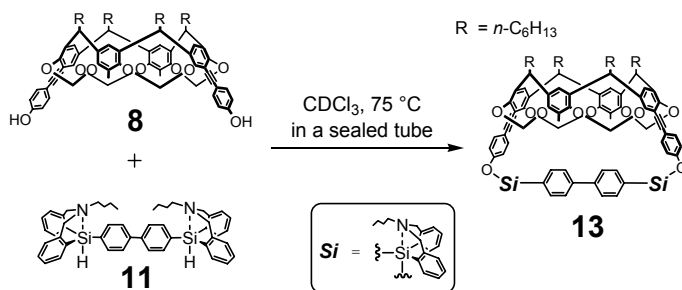


配座をとりにくいために、ヒドロシラン部のジオール **8** に対する反応性が低下したものと考えられる。

2. キャビタンドジオールとビス(モノヒドロシラン)ユニットを用いたカプセル型分子の合成

以上のように、高配位ジヒドロシランを用いた場合、2段階目の反応が進行しにくいことがわかった。そこで、ジオール **8** と、予めケイ素上の水素がアピカル位に位置するビス(モノヒドロシラン) **11** または **12** との反応を検討した。まず、**8** とビフェニレンスペーサーをもつ **11** を 1 : 1 のモル比で混合

Scheme 3.



して CDCl_3 中 $75\text{ }^\circ\text{C}$ で加熱し、 $^1\text{H NMR}$ により反応を追跡した。反応は徐々に進行し、3 日後には単純なスペクトルを与える生成物にほぼ収束した。これをゲルろ過液体クロマトグラフィー (GPC) で分離すると、**8** と **11** が 1 : 1 で結合したかご型分子 **13** が 88% という良好な単離収率で得られた (Scheme 3)。 **13** の構造は X 線結晶構造解析により決定した (Figure 3)。

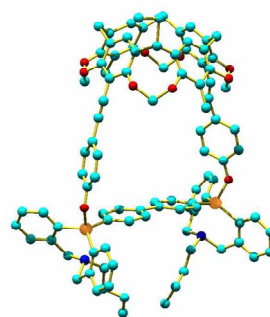


Figure 3. Crystal structure of molecular cage **13** (The hexyl groups are omitted for clarity).

続いて、フェニレンスペーサーをもつ **12** を用いカプセル型分子の合成を検討した。2 分子ずつの **8** と **12** から構成されるカプセル型分子 **14** は、分子力場計算から C_{60} と安定な錯体を形成することが予測されており (Figure 4)、実際に C_{60} と錯形成すれば、速度論的に安定なフラーレン内包分子カプセルが得られる

Scheme 4.

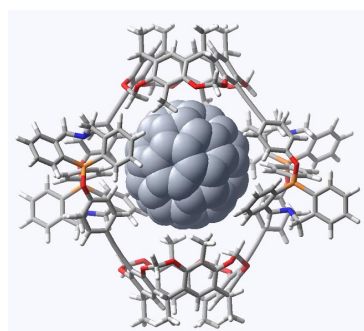
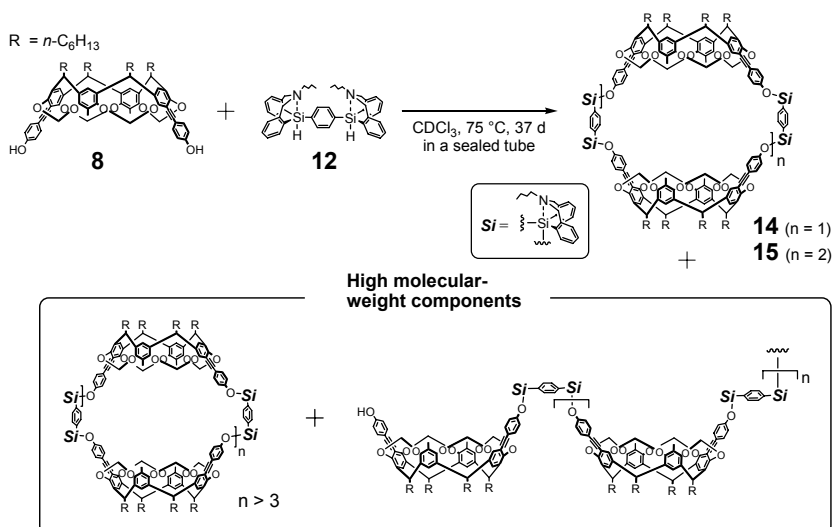


Figure 4. Lowest energy structure of $14\cdot\text{C}_{60}$ obtained by conformational search (MM3*).



と期待される。まず、**8** と **12** を CDCl_3 中 $75\text{ }^\circ\text{C}$ で加熱したところ、反応の進行は非常に遅いながら、30 日以上加熱して反応混合物を GPC により分離すると、目的の **14** に加えて、3 分子ずつの **8** と **12** が環化した **15** が得られた (Scheme 4)。また、**15** より高分子量側では、**8** と **12** が直鎖状に連結したと

考えられる多量体成分および、**15** よりも大きな環化体と考えられる成分が得られた。環化体 **14** および **15** の生成機構は、反応の初期段階において生成した直鎖状多量体成分の末端ヒドロキシ基が高配位ケイ素を攻撃し、ケイ素上でのアルコキシ交換を経て生成する、すなわちバックバイティング機構と考えられる(Figure 5)。そこで、GPC により分取した高分子量成分を他の試剤を加えずに CDCl_3 中で加熱したところ、予想通り **14** と **15** の生成が確認された。この結果から、高分子量成分は速度論的な生成物であり、加熱するのみで環化体へと変換されることが明らかとなった。次に GPC で単離した **14** または **15** をそれぞれ 100°C で加熱したところ、いずれの場合も、ほぼ同じ比率で **14** と **15** を含む混合物を与えた(Scheme 5)。これは、 100°C において、この系が熱力学支配となりこの平衡へ収束したものと考えられる。

続いて、 C_{60} 共存下、 75°C で反応を行った。その結果、 C_{60} 非存在下では 30 日以上を要した状況に達するまでに、7 日を要するのみであった。そこで、反応温度を 100°C にし、反応初期における生成物について調べた。反応を 10 時間後に停止して、反応混合物を GPC により分析す

ると、 C_{60} を添加しない場合においては、GPC の排除限界を超えるような高分子量の成分が主生成物であり、**14** および **15** の生成はわずかであったのに対し、 C_{60} 共存下では **14** および **15** の生成比が顕著に増大していた(Scheme 6)。これらの結果は、**14**、**15** のような環化体の生成において、 C_{60} が速度論的なテンプレートとして有効に働いていることを示唆している。

また、 C_{60} 共存下で反応を行った場合、構造決定には至っていないが包接錯体の生成が UV-Vis および ^{13}C NMR スペクトルにより示唆された。

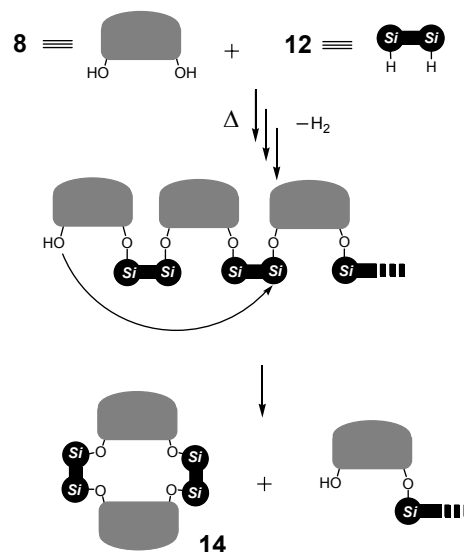
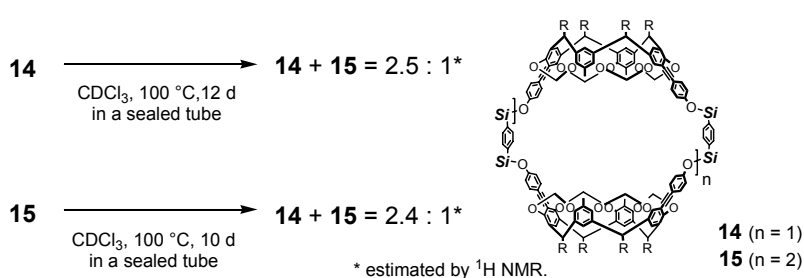


Figure 5. Possible mechanism for formation of capsule **14**.

Scheme 5.



Scheme 6.

