

論文の内容の要旨

論文題目 Host-Guest Chemistry Using Extra Large π -Conjugated Systems

(巨大 π 共役系を用いたホストゲスト化学の開拓)

氏名 佐藤 弘志

【緒言】

近年、パイ電子共役系は、電子移動のパス、あるいは有機電子材料の基本ユニットとして精力的に研究されている。しかしながら、超分子化学の制御への展開はこれまでにない。本研究の出発点は、「パイ電子共役系の両端に位置した分子は、共役を介した電子的相互作用により互いを認識できるだろうか？」という問いである。本研究では「巨大なパイ電子系ユニットからなるホストを設計」し、「ホスト/ゲスト化学の制御に利用する」ことでこの問いに挑戦する。ここで「巨大なパイ電子系ユニット」としては、完全縮環ポルフィリンに着目した。完全縮環ポルフィリンは、ある種の金属ポルフィリンを酸化し、ポルフィリンの縮環化を行うことで得られる。得られた完全縮環ポルフィリンは極めて大きな共役系を有することに起因して、狭いHOMO-LUMOギャップを有しており、その電子・光機能性が期待されているが、ホスト/ゲスト化学とは無縁の存在であった。

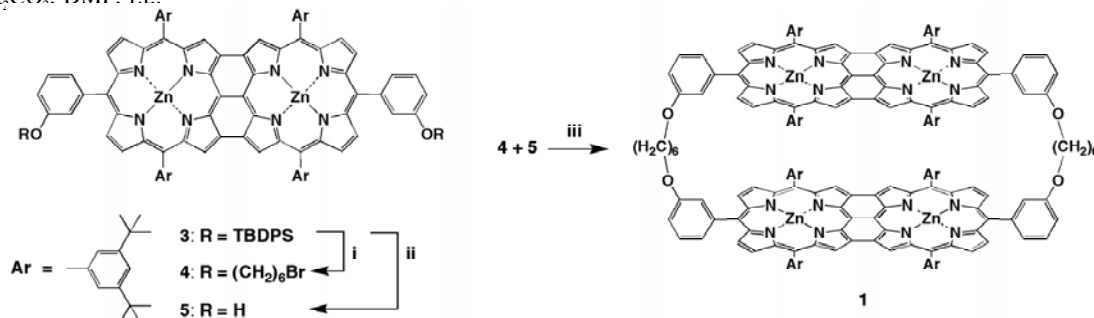
本研究では、完全縮環ポルフィリンを構成ユニットとする環状ホスト分子を用いた新規ホスト/ゲスト化学の開拓を試みた。第1章では、完全縮環ポルフィリンからなるホスト合成および負の協同効果について記す。第2章では、完全縮環ポルフィリンからなるホストが示す異種ゲスト間での正の協同効果および協同効果を利用した選択異種ゲストの取り込みについて検討した。第3章では、完全縮環ポルフィリン3量体を基本骨格とする環状二量体の鑄型合成法による合成、および機能化を検討した。以下にその実験および結果を記す。

【実験と結果】

1 完全縮環ポルフィリンからなる環状二量体と負の協同効果

Scheme 1 に従い、完全縮環ポルフィリン環状二量体 **1** を合成した。完全縮環ポルフィリン **4** および **5** を希釈条件下、環化させることで目的の環状二量体 **1** を得た。**1** はアリアル基として嵩

Scheme 1. Reagents and conditions: (i) $\text{Br}(\text{CH}_2)_6\text{Br}$, KF, 18-crown-6, acetone, 50 °C; (ii) TBAF, THF, r.t.; (iii) K_2CO_3 , DMF, r.t..



高い置換基 (3,5-di-tert-butylphenyl 基) を有しており、完全縮環ポルフィリンユニット同士の分子内 π - π スタッキングが抑えられている。同定は、MALDI-TOF-MS、 ^1H NMR、IR を用いて行った。

ゲストとして 4,4'-bipyridine (bpy) を用いて、**1** の配位サイト間の電子的カップリングがゲストの取り込みに及ぼす影響を調べた。Job's plot および ^1H NMR スペクトルの測定結果より、**1** は bpy と安定な 1:2 複合体を形成する

ことが明らかになったが、滴定実験においては、**1** の吸収スペクトルは異なる等吸収点を示す二段階の変化を見せた (Figure 1)。吸収スペクトル変化から算出した **1** および **1** と bpy からなる 1:1 (**1** ⇌ bpy)、1:2 (**1** ⇌ bpy₂) 複合体の存在比を用いて、協同効果判定の指標となる $K_1/4K_2$ を見積もったところ、大きな負の協同効果 ($K_1/4K_2 = 12 \gg 1$) が働いていることが明らかになった。すな

わち、**1** に対して 1 分子目の bpy が配位することで 2 分子目の bpy の取り込みが抑えられ、**1** ⇌ bpy、**1** ⇌ bpy₂ が段階的に生成することが分かった。一方、**3**、**6** をピリジン (py) で滴定したところ、**3** では弱い負の協同効果 ($K_1/4K_2 = 1.8 > 1$) が観測されたが、フェニル基によりポルフィリン環同士の共役が切れている **6** では協同効果が全く認められなかった ($K_1/4K_2 = 0.97 \sim 1$)。以上の結果から、**1** における段階的な複合体形成には、ゲスト

結合部位間の電子的カップリングが重要であることが明らかになった。**1** に対して 1 分子の bpy が配位することで **1** の塩基性が増し、2 分子目の bpy の取り込みが抑えられたと結論される。

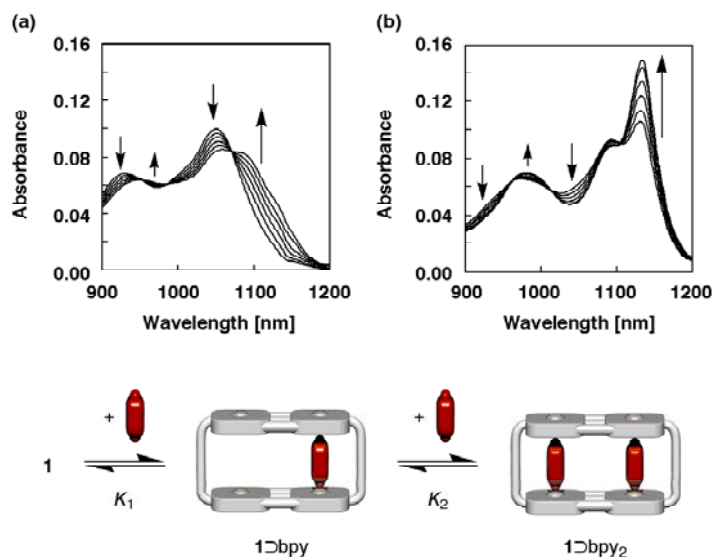


Figure 1. Spectroscopic titration of **1** with 4,4'-bipyridine (bpy) in toluene at 20 °C. $[\mathbf{1}]_0 = 2.0 \times 10^{-6}$ M; $[\text{bpy}]/[\mathbf{1}] = 0\text{--}0.7$ (a) and 1.4–2.0 (b).

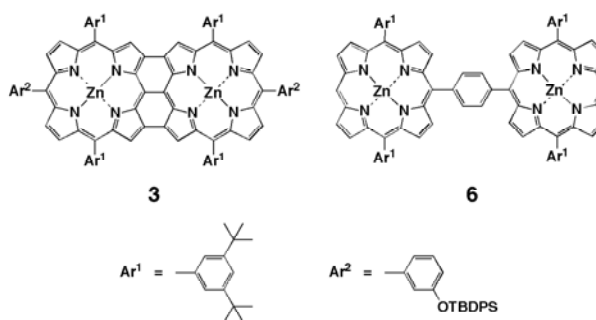


Table 1. Association constants (K_1 , K_2) for the complexation of **1** with 4,4'-bipyridine (bpy), and **3** and **6** with pyridine (py) in toluene at 20 °C

2 協同効果を利用した異種ゲストの選択的取り込み

塩基性の bpy とは逆に、電子受容性のフラレーン類と **1** との複合化を検討した。Job's plot および ^{13}C NMR スペクトル測定の結果より、**1** は C_{60} と 1:1 複合体 ($1\supset\text{C}_{60}$) のみを形成し、1:2 複合体は形成しないことが明らかになった。例えば、toluene- d_8 中、 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ における $1/\text{C}_{60}$ (2 eq.) の ^{13}C NMR スペクトルでは、フリーの C_{60} (143.0 ppm) に加えて、に内包されることで高磁場シフトした C_{60} (141.7 ppm) 由来のシグナルが観測され、それらの積分比から

$1\supset\text{C}_{60}$ のみが形成されることが結論された。これに対して、Job's plot および滴定実験から、**1** は分子の形がよく一致した C_{120}

(C_{60} 二量体) と、トルエン中にて非常に安定 ($K_{\text{assoc}} > 10^8 \text{ M}^{-1}$) な 1:1 複合体を形成することを明らかにした。つまり、**1** は空間的には2分子の C_{60} を取り込み得るにも関わらず、電子的な要請により C_{60} とは 1:1 複合体のみを形成すると結論される。

以上のように、**1** と bpy もしくは C_{60} との複合化においては、同一ゲスト間に負の協同効果 (Scheme 2) が観測された。これは、ゲスト結合部位の電子

的カップリングを利用して協同効果が発現した初めての例である。

以上の結果とは対照的に、**1** に対する電子的効果が相補的だと予想される bpy (電子供与性) とフラレーン (電子受容性) を同時に用いると、互いの取り込みを促進する (正の協同効果) こと

Scheme 2. Inclusion of Fullerenes (C_{60} , C_{120}) and Diamines (bpy, TMHDA) within Cyclic Host **1**

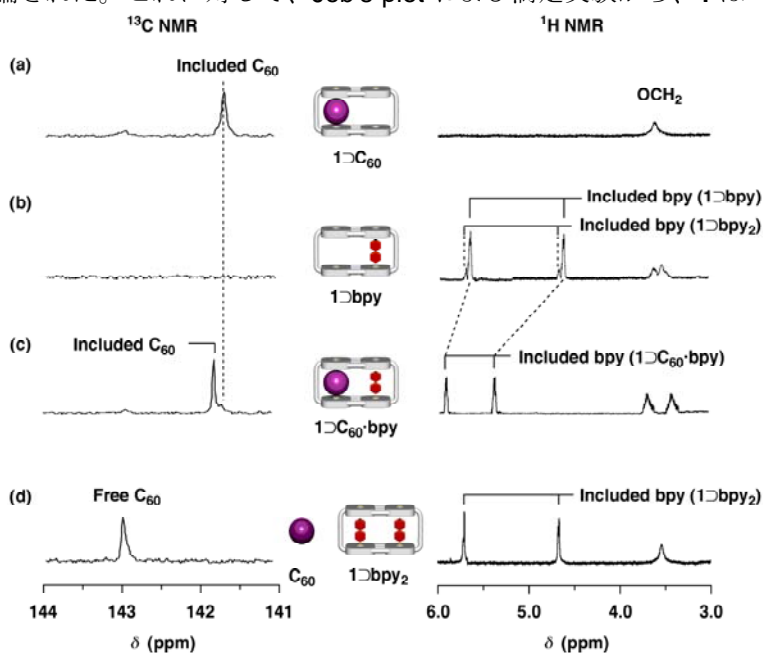
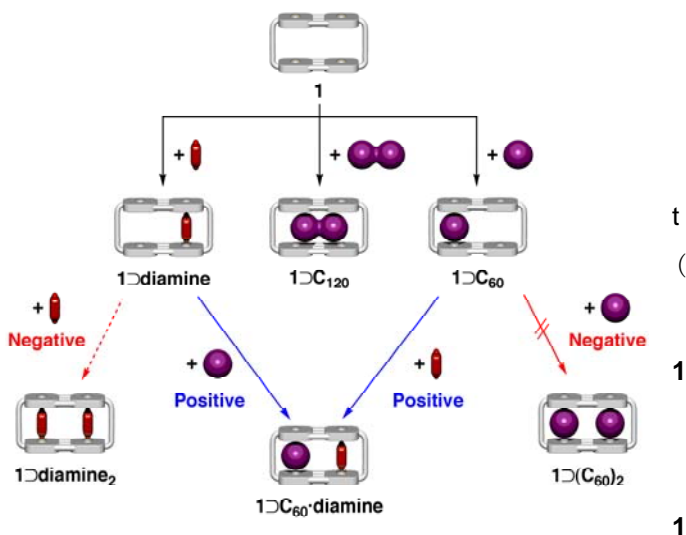


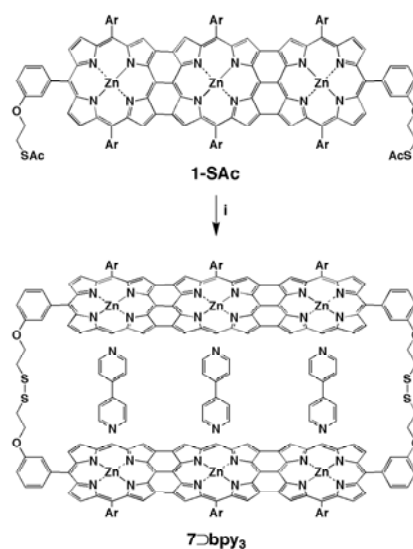
Figure 2. ^{13}C and ^1H NMR spectra of mixtures of **1**, C_{60} , and 4,4'-bipyridine (bpy) at molar ratios of (a) 1:1:0, (b) 1:0:1, (c) 1:1:1, and (d) 1:1:2 in toluene- d_8 at $-50\text{ }^\circ\text{C}$.

が期待される。実際、重トルエン中での ^1H および ^{13}C NMR スペクトル測定より、**1**、bpy および C_{60} を 1:1:1 で混合した際には、90%以上の **1** が bpy (**1** へ電子を供与) および C_{60} (**1** から電子を受容) を 1 分子ずつ取り込んだ複合体 (**1**⊃bpy· C_{60} ; Figure 2c) を選択的に生成することがわかった。また、トルエン溶液中、**1** と C_{60} との会合定数は $K_{\text{assoc}} = 3.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ であるが、**1** に対してあらかじめ、1.5 当量の bpy を共存させ、ホストの塩基性を増した状態で C_{60} を添加すると、 C_{60} が (**1**⊃bpy に) より強く ($K_{\text{assoc}} = 2.5 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$) 取り込まれることが滴定実験より確認された (Scheme 2)。これは、ホストに対する電子の効果の相補性を利用した異種ゲスト選択的取り込みの初めての例であり、これまでのサイズ選択性を利用したアプローチとは本質的に異なる。

3 鑄型合成法を用いた完全縮環ポルフィリン三量体からなる環状二量体の合成と機能

より巨大な完全縮環ポルフィリンを構成ユニットとする環状二量体を得ることができれば、その内部でさらに複雑なゲスト認識制御を行える可能性がある。しかし、構成ユニットが巨大になるにつれ、目的とする環状二量体の収率が著しく低下する問題が生じた。例えば、先に示した Scheme 1 と同様の環化反応 (Scheme 3) を用いて、完全縮環ポルフィリン三量体からなる環状二量体を得ようと試みたが、目的とする環状二量体は全く得られなかった。そこで、Scheme 4 に示した鑄型法による合成を試みた。

Scheme 4. Reagents and conditions: (i) 4,4'-bipyridine (bpy), NaOMe, CH_2Cl_2 , air, r.t..



¹H NMR および吸収スペクトル測定の結果から、アセチル基で保護したチオール基を有する完全縮環ポルフィリン

1-SAc は bpy と安定な

2 : 3 錯体

(**1-SAc**₂⇌bpy₃) を形成

することが明らかとな

った。**1-SAc**₂⇌bpy₃ に

対してアルカリ条件で

脱保護・酸化反応を進

行させることで、環状

二量体 **7** を bpy との複

合体として得ることに

成功した。反応は極め

てスムーズに進行し、

環化収率は 90% と極め

て高収率であった。ホ

スト **7** は bpy と非常に

安定な包接錯体 **7**⇌bpy₃ を形成した。結合位置の違いにより、¹H NMR スペクトルでは bpy 由来

のシグナルが 2 種類観測され、中央の配位サイトに位置する bpy 由来のシグナルは両端に位置す

る bpy に比べて低磁場側に観測された。bpy による滴定実験では、**7** の吸収スペクトルは bpy の

当量に応じて 2 段階の変化を見せた (Figure 3)。すなわち、[bpy]/[**7**] = 0 - 2 (Figure 3a) にお

いては等吸収点を通らない、[bpy]/[**7**] > 2 (Figure 3b) では等吸収点を通る変化を示した。また、¹H

NMR を用いた滴定実験の結果から、[bpy]/[**7**] < 1 では、2 種類の 1:1 錯体 (Scheme 5;

7⇌bpy(A)、**7**⇌bpy(B)) がランダムに生成するのとは対照的に、[bpy]/[**7**] = 2 においては、生成し

得る 2 種類の 1:2 錯体のうち、ほぼ 1 種類の異性体のみが観測された。また、この 1:2 錯体中

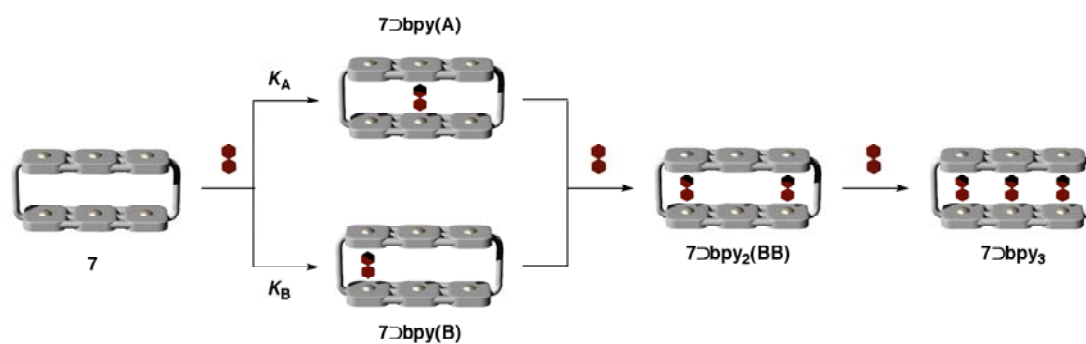
では、bpy が両端の二つの配位サイトに結合していることが分かった (Figure 4c、Scheme 5;

7⇌bpy₂(BB))。ホストの 2 種類の結合部位はビピリジンに対して本来同程度の親和性を有してい

Figure 4. ¹H NMR spectra of mixtures of **7**, 4,4'-bipyridine (bpy), and C₆₀ at the molar ratios of (a) 1:0:0, (b) 1:1:0, (c) 1:2:0, (d) 1:2:10, and (e) 1:3:0 in toluene-*d*₈ at 50 °C.

る。しかし、2当量のビピリジンが存在するときにはすべてのビピリジンが両端の結合部位でホストと相互作用する。これは、二分子のビピリジンがホストのπ共役系を介して影響しあい、互いに離れた位置でホストと結合した結果であると考えられる。本研究は、特定の配列パターンを自発的に形成するための新しい方法論の可能性を示したものであり、大変意義深いものである。

Scheme 5. Complexation of cyclic host **7** with 4,4'-bipyridine (bpy).



【まとめ】

本研究では、極めて巨大な π 共役分子である完全縮環ポルフィリンを構成ユニットとする環状二量体を用いて、1) ゲスト認識部位の電子的カップリングによる正負の協同効果発現に成功し、2) 異種ゲストの選択的取り込みを実現した。また、3) 鋳型合成法を導入することにより、完全縮環ポルフィリン3量体からなる環状宿主分子の極めて効率的な合成に成功し、特定の配列パターンを自発的に形成することに成功した。