

論文の内容の要旨

論文題目 Molecular Recognition of Carbon Nanoclusters (炭素ナノクラスターの分子認識)

氏名 庄子 良晃

【緒言】

高次フラレンは、 C_{60} や C_{70} よりも多数の炭素原子により構成された炭素クラスターである。これらはサイズ増大に伴うバンドギャップの低下や、不斉な炭素骨格を有する異性体の存在など C_{60} 、 C_{70} にはない興味深い性質を有する。しかし高次フラレンは収率の低さ、及びサイズ増大に伴い異性体数が飛躍的に増加することが要因で、その分離精製が極めて困難である。簡便な分離法が確立されれば新しい高次フラレンの科学が展開され得る。一方、高次フラレンは分子認識化学の観点からも極めて魅力的かつ挑戦的なターゲットである。全共役性の球状、楕円状クラスターである高次フラレンは他の分子と相互作用する足場に乏しく、その精密な分子認識の為には新たな戦略が必要である。以前の研究において、ある種の金属ポルフィリン環状二量体が電子ドナー、 C_{60} や C_{70} が電子アクセプターとなり安定な電荷移動型包接錯体を形成することが見出されている。本研究では、ホストの π 電子空間を精緻に設計し、高次フラレンのサイズ、キラリティーを認識する為の新しい方法論の開拓を図った。

【実験、結果】

第一章 高次フラレンのサイズ認識：巨大フラレンの高選択的抽出

高次フラレンがサイズ増大に伴いアクセプター性が增大することに着目し、よりサイズの大きなフラレンの方が、電子ドナーである金属ポルフィリンと強く相互作用すると考えた。実際にホストを用いて、フラレン混合物から巨大フラレンを高選択的に抽出できることを実証した。

亜鉛ポルフィリン部位とそれを連結する柔軟な C_5 – C_7 のメチレンスペーサーから構成される 2_{C_5}

– 2_{C_7} (Fig. 1) を合成した。ホストを用いたフラレン混合物からの高次フラレンの抽出は、以下の手順で行った。(i)ホスト (0.2 mg) と大過剰のフラレン混合物 (20 mg) をトルエン中で混合する。(ii)混合物から複合体を単離する。(iii)複合体に 4,4'-ビピリジンを加え、亜鉛-ピリジンの配位を利用して内包されたフラレンを複合体から解離させる。(iv)サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) に供し、ホストを除く。以上の操作で得られた抽出物について、HPLC による分析を行った。以下結果をまとめると、

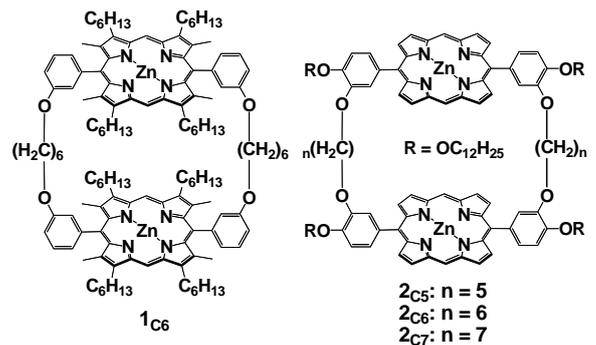


Fig. 1 Cyclic dimers of Zn porphyrins

- ・ 空孔サイズの異なるホスト **2_{C5}**-**2_{C7}**を用いた抽出では、いずれの場合も抽出物中で高次フラーレンが大幅に濃縮されていた。特定の高次フラーレンに対しては **2_{C6}**を用いた場合が最も効率が高く (C₉₆:0.4%→36%)、高次フラーレン全体に対しては **2_{C7}**が最も効率が高かった (高次フラーレン全体:10%→97%)。
- ・ より電子ドナー性の高い **1_{C6}** (**Fig. 1**)を用いた場合、抽出効率が下がった (抽出物中の高次フラーレン:68%)。
- ・ UV-Vis 測定による滴定実験で **1_{C6}**、**2_{C6}**と C₆₀、C₇₀および C₉₆との会合常数を算出した所、C₉₆との会合常数がいずれのホストの場合も最も高かった (**Fig. 2**)。しかし **1_{C6}**に関しては、C₉₆の C₇₀に対する会合定数の比が **2_{C6}**よりも小さかった。この滴定結果は抽出結果の傾向と一致するものである。
- ・ **2_{C6}**を用いた多段階の抽出により、極めて希少な C₁₀₂-C₁₁₀の高次フラーレン(元の混合物中では 0.1%程度)が大幅に濃縮された (C₁₀₂-C₁₁₀:82%) (**Fig. 4**)。

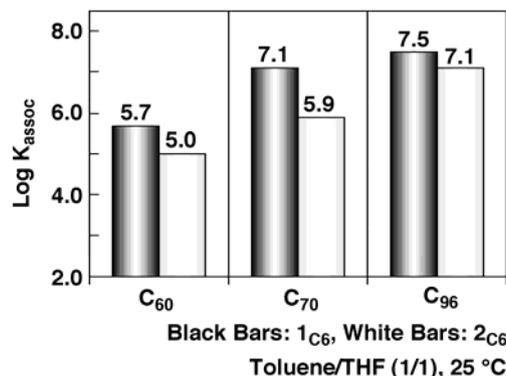


Fig. 2. K_{assoc} of hosts with fullerenes

以上のように、本系では高次フラーレンの選択的抽出に初めて成功した。ホストの空孔サイズ、電子ドナー性を制御することで、希少な巨大フラーレンを選択的に分離可能なホスト分子の創成に成功した。

第二、三章 高次フラーレンの不斉認識：キラルフラーレンのセンシング

C₇₆ (**Fig. 3**)のようなキラルフラーレンは二次的相互作用に適した官能基に乏しく、多点相互作用による不斉認識が難しい。これらの不斉認識は、カーボンナノチューブのキラリティー認識とも関連して、重要な課題である。フラーレンのキラリティーがそのπ表面のキラルな湾曲によることに着目し、相互作用部位として不斉に歪んだπ共役系をホストに導入するという戦略を立てた。

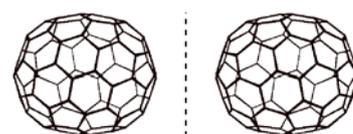


Fig. 3. (±)-C₇₆

N置換ポルフィリンは、N上置換基の立体的なかさ高さのため非平面構造を取る。また適切な周辺置換基の配置により、不斉構造へと導くことができる。これを利用し **3_{Rh}** (**Fig. 4**)をデザインした。**3_{Rh}**は、キラル Nメチルポルフィリン部位と、フラーレンと強く相互作用することが先行研究により明らかになっているメチルロジウムポルフィリン部位からなるヘテロダイマーである。ゲストとしては C₇₆を用いた。

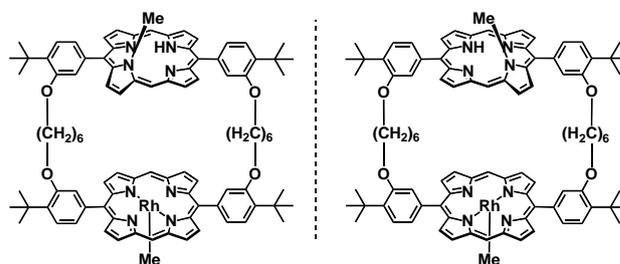


Fig. 4. (±)-**3_{Rh}**

キラル HPLC を用いた光学分割により、ラセミ体の(±)-**3_{Rh}**から(+)-**3_{Rh}**及び(-)-**3_{Rh}**を得た。C₇₆

との相互作用について以下まとめると、

- (±)-**3_{Rh}** と (±)-**C₇₆** はトルエン中、1:1 複合体((±)-**3_{Rh}**⊃(±)-**C₇₆**)を形成する($K_{\text{assoc}} = 1.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$, 20°C)。
- **3_{Rh}**⊃**C₇₆** は、そのジアステレオ複合体が ¹H NMR 上で異なるケミカルシフトを与える。
- **3_{Rh}** は **C₇₆** に対しエナンチオ選択性を有していない。

3_{Rh} はキラルフラーレンのキラリティーをスペクトル上でセンシングできる初めてのホストである。次に、本系を **C₇₆** の光学純度決定に応用した。

様々な $\Delta\epsilon$ の **C₇₆** と、(-)-**3_{Rh}** からなる 1:1 複合体の ¹H NMR スペクトルを測定した所、用いた **C₇₆** の $\Delta\epsilon$ に対応して、ジアステレオ複合体の ¹H NMR シグナルの積分比が変化した (Fig. 5a)。この積分比から算出した **C₇₆** の光学純度と、用いた **C₇₆** の $\Delta\epsilon$ をプロットしたところ、両者は良い直線関係になった (Fig. 5b)。このプロットの近似直線から算出される 100% ee の **C₇₆** の $\Delta\epsilon$ は $\pm 58.5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (330 nm) であり、既報の **C₇₆** の $\Delta\epsilon$ 値よりも高い値であった。同一系内でキラルフラーレンの光学異性体を別々のシグナルとして検出できるのは本系が現在唯一の方法であり、8 本質的に確度の高い光学純度評価法である。

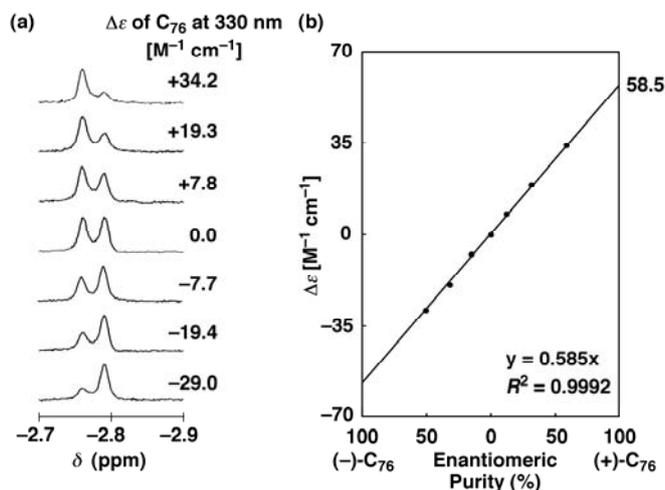
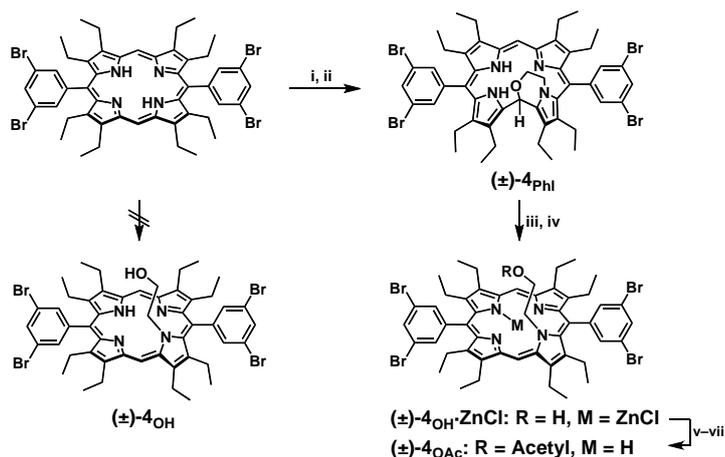


Fig. 5. (a) ¹H NMR (500 MHz) spectra (NH signals of *N*-methylporphyrin unit) of equimolar mixtures of (-)-**3_{Rh}** and **C₇₆** of different $\Delta\epsilon$ values ($[\text{C}_{76}] = 1.5 \times 10^{-4} \text{ M}$) in toluene-*d*₈ at 20 °C. (b) Plots of enantiomeric purities of **C₇₆**, as determined by the integral ratio of the NH signals of (-)-**3_{Rh}**⊃**C₇₆**, versus $\Delta\epsilon$ values of **C₇₆** in toluene at 20 °C.

第四章 新規不斉ユニットの開発

次の課題として、**C₇₆** をエナンチオ選択的に取り込むホストの創成を目指した。不斉ユニットの合成検討の中で、新規フロリン **4_{Phl}** (Scheme 1) を見出した。フロリンは *sp*³ 混成のメソ炭素をひとつ有する、ジヒドロポルフィリンである。

キラル *N*-2-ヒドロキシエチルポルフィリン **4_{OH}** の合成を Scheme 1 に従い試みたところ、意外なことに新規キラルフロリン **4_{Phl}** のみを収率 81% で得た。X 線結晶構造解析から、**4_{Phl}** は強く歪んだ不斉構造を有していることが明らかになった (Fig. 6)。メソ炭素の一つが *N* 上置換基の酸素原子と共有結合を形成しており、**4_{Phl}** では芳香属性が失われている。**4_{Phl}** は亜鉛イオンの導入により *N*-2-ヒドロキシエチルポルフィリン亜鉛錯体 **4_{OH}·ZnCl** へと変換できる (Scheme 1)。さらに **4_{OH}·ZnCl** から *N*-2-アセトキシエチルポルフィリン **4_{OAc}** を得た。**4_{Phl}** はキラル HPLC による光学分割が可能であった。**4_{OAc}** の光学分割には成功していないが、**4_{Phl}** の光学異性体は **4_{Phl}** からの立体選択的変換で得ることができる。



Scheme 1. Reagents and conditions: (i) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$, dry THF, reflux.; (ii) Ethyleneoxide, dry THF, 25 °C, 81%; (iii) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$, 25 °C; (iv) sat. NaCl aq., 25 °C, 98%; (v) Acetyl chloride, Et_3N , THF, 25 °C; (vi) Methanolic HCl/CHCl_3 , 25 °C; (vii) Neutralize by NH_3 aq., 91%.

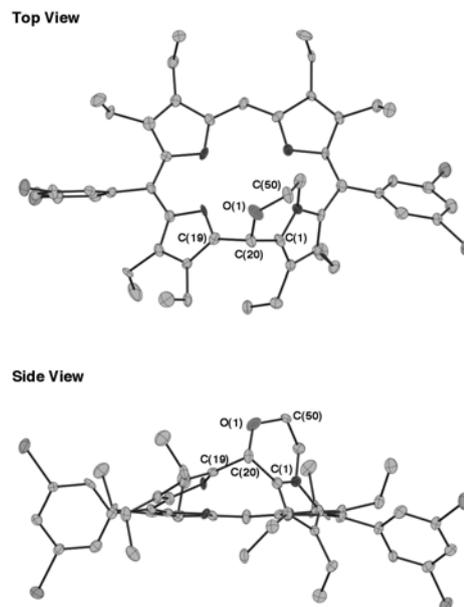


Fig. 6. ORTEP diagrams of $(\pm)\text{-4Pht}$ at -170 °C (50% thermal ellipsoids).

第五章 C_{76} の光学分割

新規に開発した不斉ユニットを基に、ホスト **5** をデザインした (Fig. 7)。**5** は β 無置換ホスト **3_{Rh}** に比べ電子ドナー性が向上しており、不斉ユニットと C_{76} がより強く相互作用することを期待した。

ホストの C_{76} に対するエナンチオ選択性検討するため、抽出実験を行った。(i) トルエン (2mL) 中、**5** (7.0×10^{-8} mol) と 10 等量の $(\pm)\text{-C}_{76}$ を混合する。(ii) 混合物を SEC に供し、過剰の C_{76} を除く。(iii) 複合体を含むフラクションをシリカゲルカラムクロマトグラフィーに供し、**5** に内包されていた C_{76} を単離する。以上の操作によって、抽出物中では (+)-**5** を用いた場合は (-)- C_{76} (回収量 3.6×10^{-8} mol, 7.1% ee) が、また (-)-**5** の場合は (+)- C_{76} (同 3.9×10^{-8} mol, 7.0% ee) が濃縮されていた。

$(\pm)\text{-5}$ と $(\pm)\text{-C}_{76}$ がトルエン中、20° C で 1:1 の複合体を形成することを確認した ($K_{\text{assoc}} = 5.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$)。重トルエン中、20° C において $(\pm)\text{-5} \supset (\pm)\text{-C}_{76}$ の ^1H NMR を測定したところ、いくつかのシグナルについてジアステレオ複合体に由来する分裂が観測され、それらの積分比が 1.0:1.2 程度に偏っていた。これは、(+)-**5** \supset (+)- C_{76} 及び (-)-**5** \supset (+)- C_{76} の会合常数をそれぞれ K_{small} 、 K_{large} とすると、**5** が $K_{\text{large}}/K_{\text{small}} = 1.2$ 程度の選択性を有していることを示す。この選択性は、抽出結果と良く一致している。

【総括】

ホスト分子の π 電子空間を精緻にデザインすることで、精密なフラーレンの分子認識を達成し

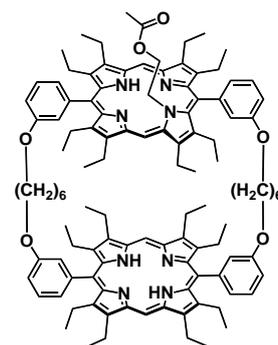


Fig. 7. Host **5**

た。高次フラレンの高選択的抽出によって、希少な巨大フラレンのまとまった量の試料確保に道を開いた。キラルフラレンの不斉認識の為の新しい方法論を立ち上げ、キラルフラレンの正確な光学純度決定法を確立した。また新規不斉認識部位の開発を行ない、簡便なキラルフラレンの光学分割法にまで展開した。以上の知見は、これまでアプローチが難しかった高次フラレンの科学に道を開くものである。