

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13638

研究課題名(和文)多環芳香族パネリングによる電子系多面体の合成と新規巨大フラレーンの探索

研究課題名(英文) Synthesis of pi-electron polyhedra by polycyclic aromatic paneling and search for novel giant fullerenes

研究代表者

秋根 茂久 (AKINE, Shigehisa)

金沢大学・物質化学系・教授

研究者番号：30323265

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：分子全体が一つのパイ電子系となっているケージ状分子フラレーンと並ぶ新しいケージ状分子ファミリーの創出をめざして、多環芳香族炭化水素を正多面体型に組み合わせていく「多環芳香族パネリング」の手法を提案し、研究を行った。オール炭素骨格の多環芳香族炭化水素配位子に導入する配位部位としてビニル基やアリル基を用い、10族金属への配位を駆動力として自己集合を試みたが、多くの場合で複雑な混合物が生成した。エチニル基を導入した化合物との錯形成では各種サイズのオリゴマーが生成することがわかった。さらに、10族金属としてニッケルを含む各種環状構造の構築にも成功した。

研究成果の概要(英文)：In this research, we proposed a new method "polycyclic aromatic paneling" in which self-assembly of polycyclic aromatic hydrocarbons are assembled into polyhedral structures. This would be useful to create a family of cage-like molecules that show electronic properties similar to those of conventional fullerenes. In order to make all-carbon framework, we designed aromatic compounds having vinyl or allyl groups as a coordination site and attempted the self-assembly driven by coordination to Group 10 metal. In many cases, however, the complexation gave complicated mixtures. In contrast, the complexation of compounds having ethynyl groups gave oligomers of various sizes. In addition, we succeeded in synthesizing various kinds of cyclic structures containing nickel(II) as Group 10 metal.

研究分野：超分子化学

キーワード：超分子化学 自己集合 炭素ケージ 有機金属錯体 カゴ型分子 白金 パラジウム アルケン錯体

1. 研究開始当初の背景

パイ電子系により囲まれた「閉じた空間」を有するフラレンおよび関連化合物は、1985年の発見以降、多くの化学者を魅了してきた。フラレンは分子全体に広がったパイ電子系を持ち、電子状態に興味を持たれる一方で、従来のアーク放電等による合成ではC₆₀、C₇₀等の極めて限定された構造のみが生成しやすいことが知られている。形状や大きさを目的に応じて選びにくいという点は、分子の入れ物としての利用を視野に入れた応用面での一つの限界であり、別のストラテジーでのケージ状構造の形成が望まれていると言える。

一方で、近年、構成ユニットとなる平面分子を金属との錯形成等により組み立ててケージ状構造をつくる「分子パネリング」(M. Fujita 他)が、巨大な内部空間をもつ物質の合成に有効であることが示されてきた。芳香環に基づくケージ状炭素骨格を構築する際にも、この「パネリング」のコンセプトに基づいて多環芳香族化合物を多面体型に組み合わせる手法が有効であると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、多環芳香族炭化水素を構成ユニットとして、これを正多面体型に組み立てる「多環芳香族パネリング」により新規なケージ状芳香族分子の構築を目指す。この目標達成に必要な要素として、[1]ヘテロ原子を用いないオール炭素骨格の配位部位の導入、[2]多環芳香族炭化水素の自己集合、の二点が重要となるので、本研究ではこの二点について検討を行う。

3. 研究の方法

オール炭素骨格の配位子を構成要素とするケージ状錯体生成の駆動力として、10族金属(パラジウム(II)や白金(II))へのアルケンやアルキンの配位を活用する。また、広い平面を有する多環芳香族の集合過程の検討として、ヘキサベンゾコロネン誘導体の自己集合についても検討を行う。

4. 研究成果

まず、ケージ状自己集合体形成の駆動力としてスチレン誘導体と白金(II)の錯形成を用いることができるかどうかを検討した。スチレンとPtCl₂から得られる単核錯体[PtCl₂(styrene)₂]を出発物として、アルケンの交換を駆動力とした自己集合について検討した。各種検討の結果、スチレン誘導体同士の交換は比較的速やかに起こることがわかったので、ジビニル体やトリビニル体との交換に基づく自己集合環状・カゴ状錯体の生成を試みたが、生成物は複雑となった。また、アリルベンゼン誘導体との交換では、ビスμ-クロロ架橋の二核錯体に変化することがわかった。この結果を踏まえてジアリル化合物との交換による自己集合錯体の生成を試み

たが、反応は複雑となった。

一方、10族金属イオンと末端アルキンとの錯形成では比較的安定な錯体が得られ、自己集合構造の形成のための駆動力として有効であることがわかった。ジエチニル化合物と[PtCl₂(PPh₃)₂]との反応では、各種オリゴマーが生成した。

また、多環芳香族炭化水素として広い平面を有するヘキサベンゾコロネンを用い、その自己集合についても検討した。この場合、エチニル基等の配位部位を導入した誘導体と金属の錯形成では、環状オリゴマーの選択的生成は困難であったが、ジホルミル体とジアミンのイミン形成反応によって効率的に環状構造を得ることができた。

その他、10族金属としてニッケルを導入した各種環状構造の合成と構造決定を行い、そのゲスト認識について明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計6件)

1. "Two-step modulation of ion recognition using a bis(saloph)-macrocyclic host having a 24-crown-8-like cavity" Sakata, Y.; Kobayashi, S.; Akine, S. Chem. Commun. in press (DOI: 10.1039/C7CC02641B). 査読あり
2. "A Metallo-molecular Cage That Can Close the Apertures with Coordination Bonds" Akine, S.; Miyashita, M.; Nabeshima, T. J. Am. Chem. Soc. 2017, 139 (13), 4631-4634 (DOI: 10.1021/jacs.7b00840). 査読あり
3. "Lanthanide contraction for helicity fine-tuning and helix-winding control of single-helical metal complexes" Sairenji, S.; Akine, S.; Nabeshima, T. Dalton Trans. 2016, 45 (38), 14902-14906 (DOI: 10.1039/C6DT02635D). 査読あり
4. "Synthesis, ion recognition ability, and metal-assisted aggregation behavior of dinuclear metallohosts having a bis(saloph) macrocyclic ligand" Akine, S.; Utsuno, F.; Piao, S.; Orita, H.; Tsuzuki, S.; Nabeshima, T. Inorg. Chem. 2016, 55 (2), 810-821 (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02288). 査読あり
5. "Overcoming Statistical Complexity: Selective Coordination of Three Different Metal Ions to a Ligand with Three Different Coordination Sites" Akine, S.; Matsumoto, T.; Nabeshima, T. Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55 (3), 960-964 (doi: 10.1002/anie.201508065). 査読あり
6. "Synthesis of tetrafunctionalized pentaptycenequinones for construction of cyclic dimers with a cylindrical shape by

boronate ester formation” Akine, S.; Kusama, D.; Takatsuki, Y.; Nabeshima, T. *Tetrahedron Lett.* 2015, 56 (34), 4880-4884 (doi: 10.1016/j.tetlet.2015.06.070). 査読あり

〔学会発表〕(計 36 件)

1. 山本亮一・齋藤大暉・酒田陽子・秋根茂久「テンプレートを用いたトリプチセン型配位子の自己集合による大環状錯体の選択的形成」日本化学会 第 97 春季年会, 慶応義塾大学(横浜市), 2017 年 3 月 16 日~19 日
2. 知場舜介・酒田陽子・秋根茂久「らせん型コバルト(III)メタロクリプタンドへのキラルアミン導入によるヘリシティー制御」日本化学会 第 97 春季年会, 慶応義塾大学(横浜市), 2017 年 3 月 16 日~19 日
3. 山本進一郎・酒田陽子・秋根茂久「白金(II)アルキン錯体で連結された新規な自己集合型超分子の構築」日本化学会 第 97 春季年会, 慶応義塾大学(横浜市), 2017 年 3 月 16 日~19 日
4. 中野雅人・酒田陽子・都築誠二・秋根茂久「18-Crown-6 型ニッケル(II)メタロホストのカチオン認識による種々のスタッキング構造の形成」日本化学会 第 97 春季年会, 慶応義塾大学(横浜市), 2017 年 3 月 16 日~19 日
5. 小林聖弥・酒田陽子・秋根茂久「24-crown-8 骨格を有する環状二核メタロホストを輪分子とした新規口タキサン構造の構築」日本化学会 第 97 春季年会, 慶応義塾大学(横浜市), 2017 年 3 月 16 日~19 日
6. 岡田征大・酒田陽子・秋根茂久「分子内架橋構造を有する大環状二核コバルト(III)メタロホストのゲスト認識制御」日本化学会 第 97 春季年会, 慶応義塾大学(横浜市), 2017 年 3 月 16 日~19 日
7. 小林聖弥・酒田陽子・秋根茂久「環状メタロホストを利用した新規口タキサン型構造の構築と溶媒添加をトリガーとする動的構造変換」第 6 回 CSJ 化学フェスタ, タワーホール船堀(東京都), 2016 年 11 月 14 日~16 日
8. 秋根茂久・酒田陽子・村田千穂・岡田征大・多宮宗弘「大環状 Schiff 塩基コバルト錯体の事後修飾を活用したゲスト認識制御」第 46 回複素環化学討論会, 金沢歌劇座(金沢市), 2016 年 9 月 26~28 日
9. 小林聖弥・酒田陽子・秋根茂久「24-crown-8 型環状メタロホストを利用した新規な超分子構造の構築」錯体化学会第 66 回討論会, 福岡大学(福岡市), 2016 年 9 月 10~12 日
10. 岡田征大・多宮宗弘・酒田陽子・秋根茂久「軸配位子交換を利用した新規機能性環状二核コバルト(III)メタロホストの構造変換」錯体化学会第 66 回討論会, 福岡大学(福岡市), 2016 年 9 月 10~12 日
11. 知場舜介・酒田陽子・秋根茂久「らせん型メタロクリプタンドへのキラルカルボン酸イオンの導入によるヘリシティー制御」第 10 回バイオ関連化学シンポジウム, 石川県立音楽堂(金沢市), 2016 年 9 月 7~9 日
12. 岡田征大・多宮宗弘・酒田陽子・秋根茂久「配位子交換を利用したコバルト(III)メタロホストの事後修飾とゲスト認識」第 10 回バイオ関連化学シンポジウム, 石川県立音楽堂(金沢市), 2016 年 9 月 7~9 日
13. 小林聖弥・酒田陽子・秋根茂久「人工大環状メタロホストのカチオン認識を利用した新規な超分子構造の構築」第 10 回バイオ関連化学シンポジウム, 石川県立音楽堂(金沢市), 2016 年 9 月 7~9 日
14. 酒田陽子・岡田征大・多宮宗弘・秋根茂久「人工環状メタロホストを利用した誘導適合型ゲスト包接」第 10 回バイオ関連化学シンポジウム, 石川県立音楽堂(金沢市), 2016 年 9 月 7~9 日
15. 中野雅人・酒田陽子・秋根茂久「キサントン骨格をもつ高平面性メタロホストのカチオン認識とスタッキング構造形成」第 27 回基礎有機化学討論会, 広島国際会議場(広島市), 2016 年 9 月 1~3 日
16. 酒田陽子・齋藤大暉・山本亮一・秋根茂久「トリプチセン骨格を有する剛直な屈曲型配位子のテンプレート自己集合による選択的大環状錯体形成」第 27 回基礎有機化学討論会, 広島国際会議場(広島市), 2016 年 9 月 1~3 日
17. 酒田陽子・岡田征大・多宮宗弘・秋根茂久「ゲスト認識によるコバルト(III)メタロホストの骨格変換速度のコントロール」第 27 回基礎有機化学討論会, 広島国際会議場(広島市), 2016 年 9 月 1~3 日
18. S. Akine, M. Miyashita, T. Nabeshima, “Dynamic helicity control of helical tetranuclear complexes by chemical stimuli” 42nd International Conference on Coordination Chemistry, 2016, Brest, France, July 3-8, 2016
19. 中野雅人・酒田陽子・秋根茂久「キサントン骨格を導入した高平面性メタロホストの合成とカチオン認識」第 14 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 高知, 2016 年 6 月 4~5 日
20. 岡田征大・酒田陽子・秋根茂久「位置選択的軸配位子交換に基づく環状二核コバルト(III)メタロホストの事後修飾」第 14 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 高知城ホール(高知市), 2016 年 6 月 4~5 日
21. 酒田陽子・多宮宗弘・岡田征大・秋根茂

- 久「ゲスト包接が駆動するメタロホスト上での位置選択的配位子交換」第14回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 高知城ホール(高知市), 2016年6月4~5日
22. 斎藤大暉・酒田陽子・秋根茂久「トリプチセン骨格を有する剛直な屈曲型配位子を用いた新規メタロマクロサイクルの開発」日本化学会 第96春季年会, 同志社大学(京田辺市), 2016年3月24日~27日
23. 酒田陽子・多宮宗弘・岡田征大・秋根茂久「大環状二核コバルト(III)メタロホストにおける配位子交換と連動したゲスト認識」日本化学会 第96春季年会, 同志社大学(京田辺市), 2016年3月24日~27日
24. 岡田征大・酒田陽子・秋根茂久「大環状二核コバルト(III)メタロホストにおける位置選択的配位子交換」日本化学会 第96春季年会, 同志社大学(京田辺市), 2016年3月24日~27日
25. 中野雅人・酒田陽子・秋根茂久「キサントン骨格を有する新規大環状配位子の合成と二核メタロホストへの変換」日本化学会 第96春季年会, 同志社大学(京田辺市), 2016年3月24日~27日
26. 小林聖弥・酒田陽子・秋根茂久「24-crown-8骨格を有する新規な環状二核メタロホストの有機カチオン分子認識」日本化学会 第96春季年会, 同志社大学(京田辺市), 2016年3月24日~27日
27. 秋根茂久「配位キラリティーの動的変換」日本化学会 第96春季年会(委員会企画配位アシンメトリー:非対称分子設計と異方集積化に基づく新物質科学), 同志社大学(京田辺市), 2016年3月24日~27日
28. S. Akine, "Helix Inversion of Helical Multinuclear Complexes Controlled by Molecular Recognition" The 9th Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, Okazaki, Japan, Feb 23-26, 2016
29. 酒田陽子・村田千穂・秋根茂久「カチオン性環状メタロホストを利用したアニオンをトリガーとするゲスト交換」第25回日本MRS年次大会, 横浜開港記念館(横浜市), 2015年12月8日~10日
30. S. Akine, M. Miyashita, T. Nabeshima "Synthesis of a helical trinickel(II) metallo-cryptand and regulation of its helix inversion rate by guest recognition" International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA Dec 15-20, 2015
31. 酒田陽子・村田千穂・秋根茂久「アニオンキャップを導入した環状メタロホストにおけるゲスト交換速度の精密制御」第26回基礎有機化学討論会, 愛媛大学(松山市), 2015年9月24日~26日
32. 小林聖弥・酒田陽子・秋根茂久「24-crown-8型環状二核メタロホストの合成とサイズ選択的カチオン認識」錯体化学会第65回討論会, 奈良女子大学(奈良市), 2015年9月21日~23日
33. Y. Sakata, C. Murata, S. Akine "Precise Control of Guest Exchange Rates Using a Cationic Cobalt(III) Dinuclear Macrocyclic Metallohost" 錯体化学会第65回討論会, 奈良女子大学(奈良市), 2015年9月21日~23日
34. 秋根茂久「オリゴマー状配位子の金属錯形成によるらせん構造の創出と動的構造変換」第64回高分子討論会, 東北大学(仙台市), 2015年9月15日~17日
35. 小林聖弥・酒田陽子・秋根茂久「クラウンエーテル骨格を有する新規な環状二核ニッケル(II)メタロホストの選択的カチオン認識」第13回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 東北大学(仙台市), 2015年6月6日~7日
36. 酒田陽子・村田千穂・秋根茂久「ゲスト交換のタイムプログラムを可能とする新規コバルト(III)環状二核メタロホストの開発」第13回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 東北大学(仙台市), 2015年6月6日~7日

〔図書〕(計1件)

"Metal Complexes with Oligo(salen)-Type Ligands" Akine, S. Patai's Chemistry of Functional Groups edited by Marek, I, John Wiley and Sons, Ltd: Chichester, UK 2016. doi:10.1002/9780470682531.PAT0909

〔その他〕

ホームページ等

<http://chem.s.kanazawa-u.ac.jp/coord/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

秋根茂久 (AKINE, SHIGEHISA)

金沢大学・理工研究域物質化学系・教授

研究者番号: 30323265