

超分子ホストの精密集積化による新規多孔性材料の開発

Development of New Porous Materials by Precise Assembly of Supramolecular Macrocycles

金沢大学理工研究域物質化学系 助教 酒田 陽子

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Yoko Sakata

要旨

本研究では、クラウンエーテルと同等の空孔サイズを有し、剛直性と結合指向性を兼ね備えた超分子ホストの一次元集積化による新規な多孔性材料の開発を目指した。具体的には、saloph 骨格を有する環状配位子に、六配位構造をとるコバルト (III) を導入したメタロホストを用いて、金属配位結合を利用したチャンネル方向への連結を試みた。ワンポット合成により、錯体形成、精密集積を同時に行ったが、目的の集積構造は効率良く得られなかった。そこで、単座配位子が軸位に導入されたコバルト (III) メタロホストを合成し、これを前駆体とした軸配位子の配位子交換による段階的な集積化も検討した。その結果、ピペリジンを導入したメタロホスト上において、位置選択的な配位子交換が起こることを見いだした。これらの成果は、超分子ホストを精密に集積化する上での重要な指針を与えるものと考えられる。

1. はじめに

クラウンエーテルに代表される環状分子やその誘導体は超分子ホスト群と呼ばれ、主にイオン双極子相互作用により、その空孔の大きさに応じてサイズ選択的金属イオンや有機カチオン分子を空孔内に取り込むことが知られている。これまでに、様々なサイズや形状の空孔をもつクラウンエーテル様環状分子が合成されており、溶液中におけるこれらのホスト分子の分子認識能についてはここ数十年で精力的に研究されてきた [1]。

一方、固体材料系においては、多孔性材料の分野が近年大きく発展を遂げた。活性炭やメソポーラスシリカ、ゼオライトに加えて、有機配位子と金属イオンの自己集合により形成される多孔性配位高分子は、自在に設計可能な有機配位子と多様な配位構造を持つ金属イオンとの組み合わせに応じた無数のフレームワーク構造を提供することが可能であり、近年盛んに研究が展開されている [2]。

これら溶液系および固体材料を利用した分子認識能の化学は、それぞれ独立に発展してきており、十分に培われた溶液系における分子認識

化学の知見を、新規な高分子多孔性材料創成へと活かすことができれば、固体材料創成におけるブレークスルーとなると期待される。しかしながら、ナノメートルサイズのホスト分子群を高分子化する手法が確立されていないことから、このような例はほとんど存在しない。最も単純な環状ホスト分子であるクラウンエーテルでさえも、これまでに精密に次元配列制御した例はほとんど見られない。この理由として、クラウンエーテル自身の構造柔軟性が、集積化過程の予測を困難にしていることなどが挙げられる (図1)。

一方、筆者らのグループではこれまでに saloph 骨格を有するメタロホストの合成およびこれらの分子認識能について報告してきた [3] [4]。この分子には二つの saloph 部位が組み込まれ、18-クラウン-6 と同等サイズの空孔を有し、アルカリ金属イオンなどを空孔内部に捕捉できることが明らかとなっている。この分子がクラウンエーテルと大きく異なるのは、saloph 骨格によって連結されていることから高い剛直性を有している点であり、結晶構造解析からも平面に近い構造をとっている事を見い

だしている。さらに、この saloph 部位には様々な金属イオンを導入することが可能であり、特に六配位構造を持つ金属イオンを導入する事で、金属配位結合を駆動力としたクラウンエーテル空孔の垂直方向への精密集積が可能である。すなわち、この saloph 骨格が組み込まれたメタロホストは「剛直性と結合指向性が付与されたクラウンエーテル様分子」と見なす事ができ、クラウンエーテル骨格を精密に集積する上での有用なビルディングブロックとなると期待した (図2)。本研究では、このクラウンエーテル様メタロホストへの六配位金属イオンの導入によって、メタロホストの上下方向への精密集積化を目指し、1. ワンポット合成による高分子集合体の構築および2. メタロホスト上での軸配位子交換を用いた段階的な構造構築という二つのアプローチで検討を行った。

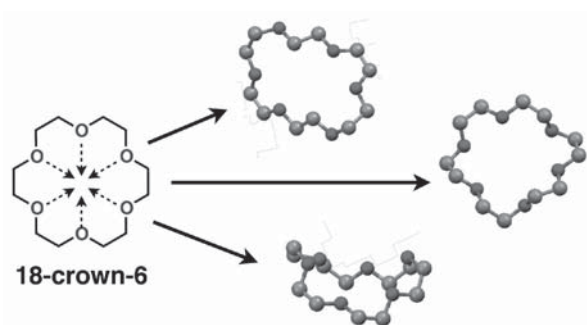


図1. クラウンエーテルの構造柔軟性.

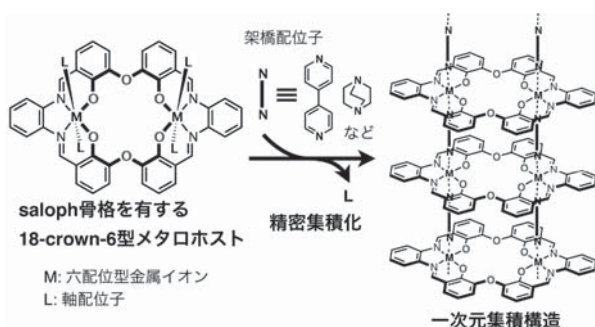


図2. 本研究で目指す、saloph 骨格を有する剛直性と結合指向性が付与された 18-crown-6 型メタロホストのチャンネル方向への一次元精密集積.

2. 実験方法

2-1. ワンポット合成による多孔性材料構築の試み

まずは、メタロホストの骨格となる環状配位子と六配位の金属イオンである Co (III) とメタロホストの上下に配位する軸配位子の導入を試みた (図3)。軸配位子としては、メタロホストを軸配位方向へと連結するため直線状二座配位子の dabco, bpy, pyrazine などを試みた。これらを一度に混合する事で、精密集積化が可能かどうかを検討した。具体的な手法としては、最初に二価の酢酸コバルトと環状 saloph 配位子と錯形成した後、アミン存在下空気酸化を行うことで二価から三価へと酸化しながら軸配位子を導入し、集積化することを試みた。

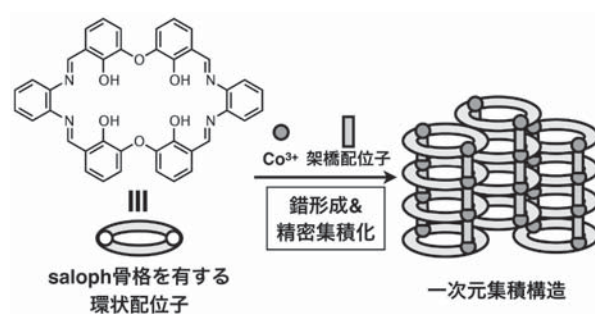


図3. ワンポット合成による一次元集積構造構築の概念図.

2-2. Co 二核錯体を經由した段階的な集積

2-1の実験によってワンポットで目的の集積体を効率良く得る事は困難であると予想されたため、このメタロホストへ単座の軸配位子導入した後、二座配位子と単座配位子との位置選択的な配位子交換を行うことで、段階的に集積構造を構築する手法も試みた (図4)。これについては、

1. 様々な単座配位子を軸配位子に導入したメタロホストの構築
2. 合成したメタロホストの軸配位子の異種単座配位子との位置選択的配位子交換の検討
3. 二座配位子との配位子交換による集積構造の構築

という段階的な方法によって集積構造の構築を目指した。

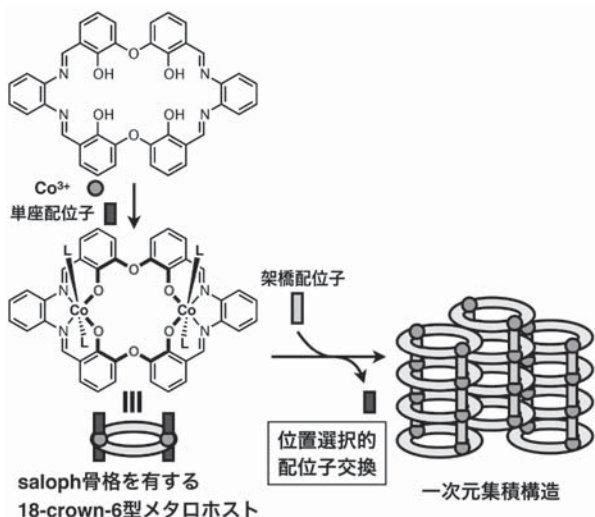


図4. 位置選択的配位子交換を利用した段階的な一次元集積構造構築の概念図。

3. 実験結果と考察

3-1. ワンポット合成による超分子ホストの一次元集積化の試み

ワンポットでメタロホストの一次元集積体を得ることを目的とし、メタノールとクロロホルムの混合溶媒中、酢酸コバルトと saloph 配位子、図5で示した種々の架橋アミン存在下、空気酸化を行い、集積構造構築を試みた。高分子化することにより溶解性が大きく低下し、不溶性の沈殿が生じることを予想していたが、実際いずれのアミンを用いた場合も、溶液からはほとんど沈殿物が生じることはなかった。この溶液に対して貧溶媒であるエーテルを加えて沈殿させ、集めた固体の NMR スペクトルを測定したところ、いずれもメタノールや DMSO といった比較的高極性な溶媒に溶解し複雑なスペクトルを与えた(図6)。このことから、メタロホストが複数個連結したオリゴマーが形成しており、効率的に高分子化が起こっていないことが示唆された。これらの固体の粉末 X 線回折測定も行ったが、いずれも反射ピークを与えず、得られた固体はアモルファスであることが明らかとなった。

以上の結果から、一段階で目的のメタロホスト一次元集積構造を効率的に得る事は困難であると考えられたため、以下に示す段階的な手法による集積構造構築を目指した。

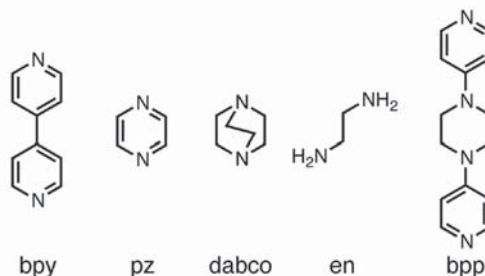


図5. 用いた架橋配位子の構造。

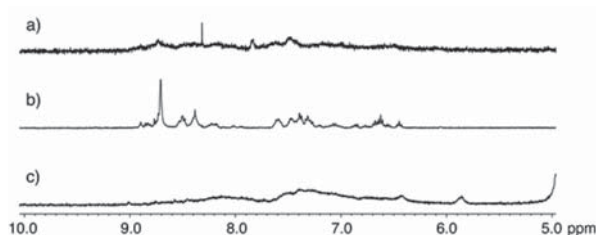


図6. a) bpy, b) pz, c) en を架橋配位子として用いた場合に得られた固体の ^1H NMR スペクトル。

3-2. 軸配位子を導入した様々な Co (III) 二核錯体の合成

まずは、段階的に集積構造を構築する上でビルディングブロックとなる、単座配位子が軸位に導入されたメタロホストの合成を行った。アミンは級数に応じて酸性度や窒素周りの嵩高さが大きく異なるため、アミンの種類によってコバルト(III) saloph 骨格に対する配位能も大きく変化すると予想し、一級アミンであるメチルアミン、二級アミンであるピペリジン、三級アミンであるキヌクリジンが配位した錯体についてそれぞれ合成を試みた。メチルアミンとピペリジンが導入された錯体は合成・単離することができたが、キヌクリジンが配位した錯体は同様な手法では合成することはできなかった。また、メチルアミン錯体とピペリジン錯体についてはいずれも単結晶構造解析に成功し、結晶中において四つの軸配位子が導入されていることが確認できた(図7)。

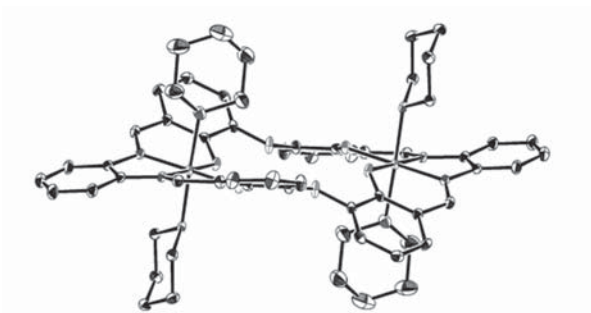


図7. ピペリジン錯体の結晶構造（カウンターアニオンおよび溶媒は省略）。

3-3. Co (III) 二核錯体の位置選択的配位子交換能の検討

集積構造を構築する上での前駆体となる錯体が合成できたため、まずは軸配位子と様々な単座配位子との配位子交換能を調査した。最初にアミンの級数と配位子交換効率について詳細に検討した。メチルアミン錯体に対しピペリジンやキヌクリジンを加えても効率的に配位子交換は起こらなかった。一方、ピペリジン錯体に対し、キヌクリジンを加えてもやはり交換は起こらなかったが、メチルアミンを加えると効率的にメチルアミン錯体へと変換できることが見いだされた。すなわち、コバルト saloph 錯体へのアミンの配位能は、一級アミン > 二級アミン > 三級アミンの順であることが明らかとなった。

続いて、単離された中で最も配位子交換が起こり易かったピペリジン錯体を用いて、その他の単座配位子との交換能についても調査した。その結果、ピペリジンや酢酸アニオンを加えると、位置選択的に交換が起こることが明らかとなった。すなわち、これらの配位子を加えると、メタロホストの対角の位置の2つのピペリジンのみが選択的に交換されることが見いだされた。この位置選択的な交換が起こっていることは、 ^1H NMR スペクトル、ESI-TOF mass スペクトル測定に加え、単結晶構造解析によっても示された（図8,9）。

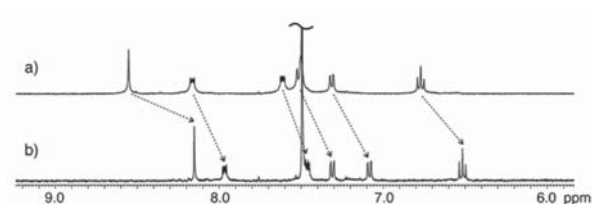


図8. ピペリジン錯体に対して酢酸アニオンを添加した際の ^1H NMR スペクトル変化. a) ピペリジン錯体、b) 酢酸アニオン添加後.

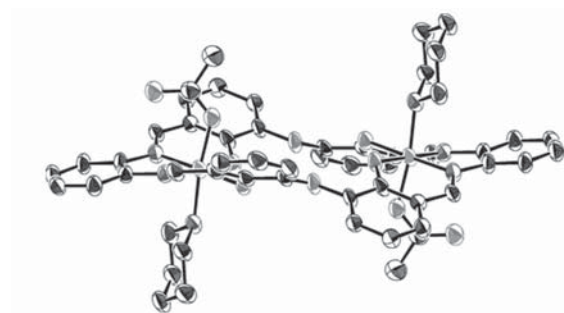


図9. 酢酸アニオンによって一部が置換されたピペリジン錯体の結晶構造（溶媒は省略）。

3-4. 架橋配位子との交換による連結の試み

以上のように、ピペリジンが配位したメタロホスト上においては酢酸イオンと効率的に位置選択的に配位子交換することが明らかとなったため、架橋配位子となるジカルボン酸を加えることで、集積構造を構築できるかを検討した。ジカルボン酸として、アジピン酸、グルタル酸、コハク酸などを試したが、コハク酸を用いた場合のみ結晶が得られた。この結晶の単結晶構造解析を行ったところ、コハク酸の二つのカルボン酸のうち一方のみがコバルト (III) に配位している構造が得られ、目的のメタロホスト同士が連結したような構造は得られなかった（図10）。しかしながら、今後このコハク酸錯体を出発原料とすることで、集積構造を構築することも可能と考えられる。

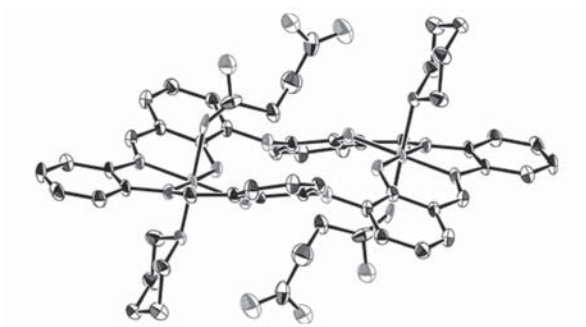


図 10. ピペリジン錯体に対してコハク酸を加えた際に得られた結晶の構造。

4. まとめ

本研究ではクラウンエーテル様超分子ホストである saloph 骨格を持つメタロホストの一次元方向への集積化を目指した。環状配位子との錯形成と集積化を同時に行うワンポット合成では、目的の集積構造を効率良く得る事ができなかったため、段階的な集積構造構築を目的とし、1. 種々の単座配位子が軸配位子として導入されたメタロホストの合成、2. メタロホスト上における軸配位子の位置選択的な配位子交換能の検討、3. 架橋配位子を用いた集積構造の構築を試みた。1, 2 に関しては概ね良好な結果を得ることができた。3 については、今後さらに溶媒や添加する架橋配位子の種類などを詳細に検討することで、目的の一次元集積体の構築を目指す予定である。

謝辞

本研究は金沢大学理工研究域物質化学系秋根

茂久教授のもと実施した研究です。また、本研究を支援していただいた公益財団法人京都技術科学センターに深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] R. M. Izatte *et al.* *Chem. Rev.*, **91**, 1721 (1991).
- [2] S. Kitagawa *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004).
- [3] S. Akine *et al.* *Chem. Commun.* **46**, 1029 (2010).
- [4] S. Akine *et al.* *Inorg. Chem.* **55**, 810 (2016).

研究成果発表

- 1) 岡田征大、村田千穂、酒田陽子、秋根茂久「環状二核 Co (III) メタロホストの軸配位子交換を利用した新規機能性ホストの開拓」日本化学会近畿支部 平成 27 年度北陸地区講演会と研究発表会、金沢、2015 年 11 月
- 2) 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、京田辺、2016 年 3 月
- 3) 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、京田辺、2016 年 3 月