

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 20 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810015

研究課題名(和文)リン原子を効果的に利用した非平面ホスト分子の開発と曲面炭素材料との超分子複合化

研究課題名(英文)Supramolecular formation of non-planar host molecules containing phosphorus atoms with curved carbon materials

研究代表者

山村 正樹 (Yamamura, Masaki)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号：40524426

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：非平面分子のフラーレンは幅広く利用されている材料である。本研究では、リン原子を共役系に組み込むという発想で、非平面炭素材料のホストとなる曲面分子の開発を行った。リン原子を1つ有するキラル曲面ホスト分子を新規に合成し、フラーレンC60との共結晶化を行ったところ、4分子のホスト分子がC60を覆っていることが明らかとなった。また、溶液中でも弱いながらフラーレン類と相互作用していた。次に、リン原子の数を2つにした拡張型ホスト分子を合成した。このホスト分子は2分子でサンドイッチ状にC60を包接していた。また、溶液中の相互作用はリン原子を1つ有するホスト分子より強いことがわかった。

研究成果の概要(英文)：The recognition of curved-carbon materials (fullerenes and CNTs) is one of the most intensive research subjects in supramolecular. Bowl-type π -conjugated molecules are promising host molecules toward C60. We envision a strategy for the design of a chiral concave molecule using a phosphorus atom.

We synthesized the C₃-symmetric chiral concave molecule having a phosphorus atom at the center. The chiral concave structure of the host molecule was revealed by X-ray analysis. In the co-crystal with C60, four molecules of the hosts perfectly wrapped the surface of C60. This host molecule was found to interact with fullerene guest in solution but the interaction is very weak.

Then, an extended host molecule having two phosphorus atoms was synthesized. In the co-crystal with C60, two molecules of the hosts encapsulated the surface of C60 in a sandwich fashion. This host showed stronger interaction toward fullerene in solution than the host having one phosphorus atom.

研究分野：有機化学

キーワード：リン原子 分子認識 曲面分子 フラーレン

1. 研究開始当初の背景

非平面の炭素同素体であるフラーレンやカーボンナノチューブなどの炭素材料は、電子材料、光学材料、生体機能など様々な面から幅広く利用されている。また、フラーレンの部分骨格となるコラヌレンやスマネンは、曲面状の構造を持つことから、その凹面における分子認識が超分子化学において着目されてきた。特に、フラーレンとの超分子複合体形成は、フラーレンの可溶化剤への展開など様々な応用に興味もたれている。しかし、これら曲面分子とフラーレンとの超分子の例は、現在でも限られており、特に溶液中の性質はほとんど解明されていなかった。

2. 研究の目的

曲面分子の超分子を研究する上で2つの問題点が挙げられた。1つは、コラヌレンやスマネンなどの曲面分子の合成が困難であるという技術的な問題、もう1つは、これら曲面分子とフラーレンなどの相互作用エネルギーが小さく、超分子複合体の構築が困難であると考えられることであった。申請者はリン原子を共役系に組み込むという発想で、曲面分子を合成することを着想した。高周期元素であるリンは、 sp^2 混成を取りにくい。そこで、 sp^2 混成からなる平面共役系に、 sp^3 混成のリン原子を組み込むと、分子全体がゆがんだ非平面構造を取ることが期待される。このようなリン原子を含む曲面分子として、Figure 1 に示すホスフィンが報告されている(*J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *107*, 4056)。この化合物は、市販品から四段階で合成することができるため、容易に合成可能な曲面ホストの基本ユニットと見立てた。

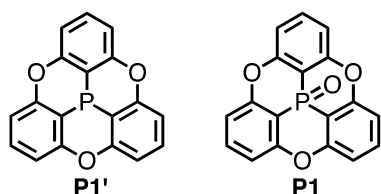


Figure 1. Phosphorus-containing curved molecules.

さらに、リンを含む曲面分子を複数組み合わせることで、より表面積の広い化合物へと誘導できると考えられる。表面積を広げること、ゲストとするフラーレンとの相互作用エネルギーを増大させることができると考えた。

3. 研究の方法

フラーレンのホスト分子として既知化合物 **P1** の表面積は小さすぎるため、より表面積を広げた分子の開発に取り組んだ。化合物 **P1** の共役系を伸張することで、表面積が広がり有用なホスト分子になると考え、ホスト分子 **P2** を設計した(Figure 2)。また、リン

原子の数を増やす、という研究目的に示した方針に従い、リン原子を2つ有するホスト分子 **PD** を設計した。これらの曲面分子を合成し、非平面炭素材料であるフラーレンとの相互作用を結晶構造解析および各種分光法により検証した。

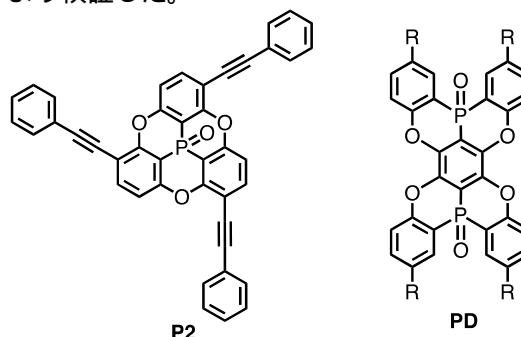


Figure 2. Designed phosphorus-containing host molecules for fullerene.

4. 研究成果

まず、リン原子を1つ有するホスト分子 **P2** を合成した。**P2** の構造は X 線結晶構造解析により解明し、フラーレンの直径 10 Å に比べて十分な径($d = 11.2$ Å, Figure 3)の空孔を有することがわかった。その一方、分子の深さはフラーレンに対して浅く($D = 3.9$ Å)、単分子でゲスト包接するのは困難と思われた。

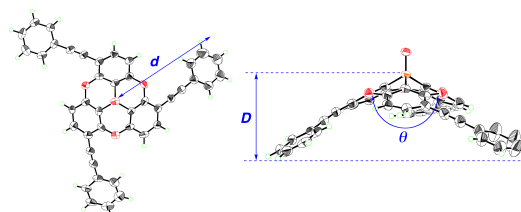


Figure 3. ORTEP drawing of *rac*-**P2** with 50% thermal ellipsoid, top (left) and side (right) view. Only *M*-isomer was shown.

また、**P2** は C_3 対称のキラル分子であり、極めて例の少ない不斉炭素を持たないキラルポウル型分子の1つである。分取キラル HPLC を用いることで、**P2** の光学活性体に分離することができた。光学活性な **P2** の特徴として、吸収スペクトルの円二色性が大きく ($g_{\text{abs}} = 3.6 \times 10^{-3}$)、比旋光度も単分子としては異常に大きな値を示した ($[\alpha]_D = 1122$)。

光学分割した **P2** とフラーレン C_{60} との錯形成を試みるべく、溶液中で混合して共結晶化を試みた。得られた結晶を構造解析したところ、4分子の **P2** が C_{60} を取り囲んだ興味深い 4:1 ホスト-ゲスト錯体であることがわかった。すべての **P2** が同じ絶対構造であり、結果として、4:1 ホスト-ゲスト錯体はほぼ正四面体に近い構造を取っていた。また、 C_{60} の C_3 対称軸とホストの対称軸はほぼ重なる

ように配向を揃えていた。 C_{60} は対称性が高すぎるために、結晶中でも disorder することが多いが、4:1 ホスト-ゲスト錯体中では disorder を入れなくても温度因子が十分小さく収束し、最終的な R 値も 0.0569 ($I > 2\sigma(I)$)となった。当然のことであるが、構造解析において restrain はかけていない。このことは、4つの **P2**が作る空孔中において、 C_{60} はホストの対称性に合わせた配向をとりやすいことが示唆された。

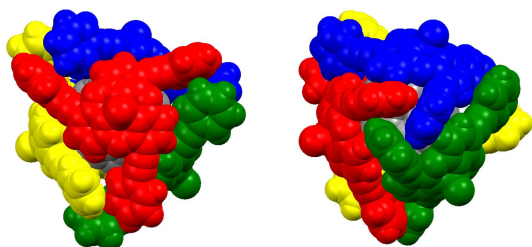


Figure 4. Space-filling representation of crystal structure of (*P-2*)₄ C₆₀, top (left) and side (right) view.

P2の溶液中におけるホストとしての機能を評価したが、各種有機溶媒中における C_{60} との相互作用エネルギーが非常に小さいためか、ホスト-ゲスト錯体の形成は確認できなかった。そこで、疎溶媒効果を期待してクロロホルム/メタノール(1:1)混合溶媒中において、溶解度を向上させたゲストフラレン **G**との錯形成を検討した。溶液中、**G**に対し **P2**の滴定を行ってところ、顕著な NMR のシフトが観測され、ホスト-ゲスト錯体の形成が確認された。

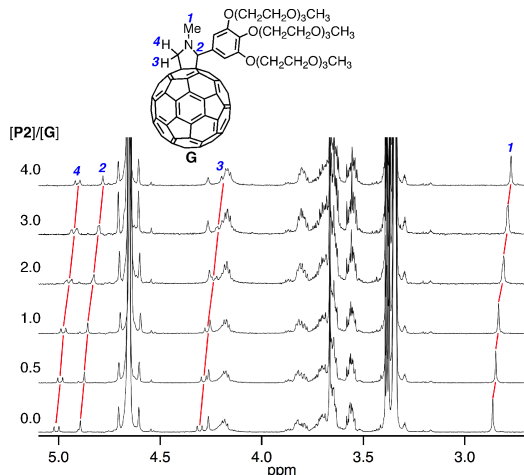
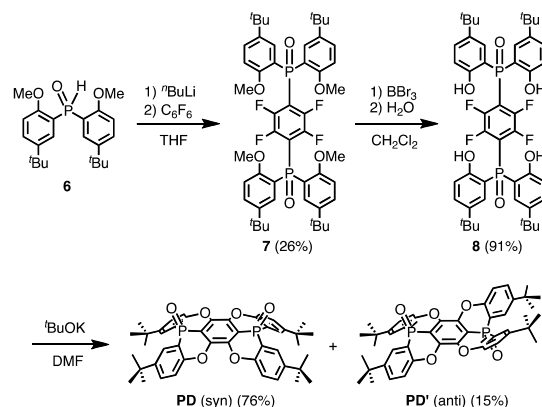


Figure 5. ¹H NMR titration (600 MHz, 1:1 CDCl₃/CD₃OD (v/v), 1 mM) of **G** with adding *rac-P2*, $0 \leq [P2]/[G] \leq 4$.

NMR の化学シフト変化より会合定数を求めると、 $183 \pm 26 \text{ M}^{-1}$ となった。値は小さいものの母核骨格である **P1**は、同じ条件で **G**とまったく相互作用しなかったことから、共役系を伸張した効果があったことがわかった。また、**P2**はキラルホストであるため、**G**との錯形

成によりホストからゲストへのキラル誘起が見られた。このようなボウルキラルティーを有するホスト分子からゲストへのキラル誘起はほとんど例が無く、珍しい現象である。

設計した **P2**の有用性とキラルホストとしての機能性を見出すことができたが、ゲストであるフラレンとの相互作用が小さいと言う問題が残った。次に、リン原子の数を増やしたホスト分子 **PD**の開発を検討した。Scheme 1に示す方法で、目的物 **PD**の合成を達成した。合成の最終段階では、**PD**の異性体である **PD'**が副生成物として生じるが、本反応では目的とする **PD**が選択的に得られた。



Scheme 1.

PDの構造は X 線結晶構造解析により解明した。浅い構造を取っているものの ($d = 1.8 \text{ \AA}$, Figure 6)、側鎖の *tert*-Bu 基も含めるとやや深い構造と見ることができる ($D = 3.6 \text{ \AA}$)。

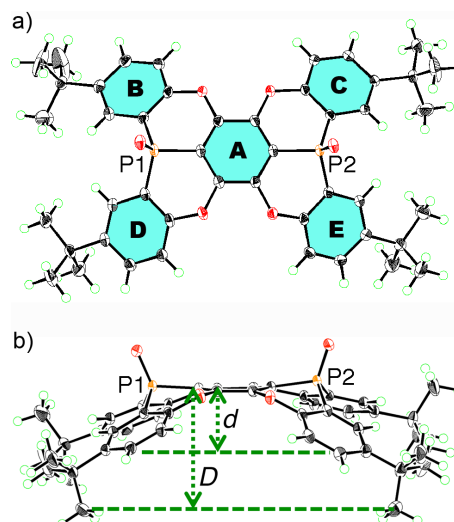


Figure 6. (a) Top and (b) side views of an ORTEP drawing of **PD** (50% probability).

PDとフラレン C_{60} との共結晶化を種々の溶媒を用いて試みたところ、興味深い溶媒依存性が見られた。共通点は、いずれの結晶も2分子の **PD**が凹面で C_{60} を挟んだサンドイッチ構造を取っていた (Figure 7)。しかし、2つの **PD**の相対配置に違いが見られた。トル

エン/クロロホルム溶液から得た結晶 **I** は、中心ベンゼン環は C_{60} を挟んでほぼ真向かいに位置するものの (Figure 7a) 上から見ると互いに長軸を 67° ずれて位置していた (Figure 7b)。アニソールから得た結晶 **II** は、2 つの **PD** が長軸をほぼ平行にして位置していた (Figure 7c,d)。また、クロロホルムから得た結晶 **III** は、2 つのホスト分子が C_{60} の極から離れて位置していた (Figure 9e,f)。

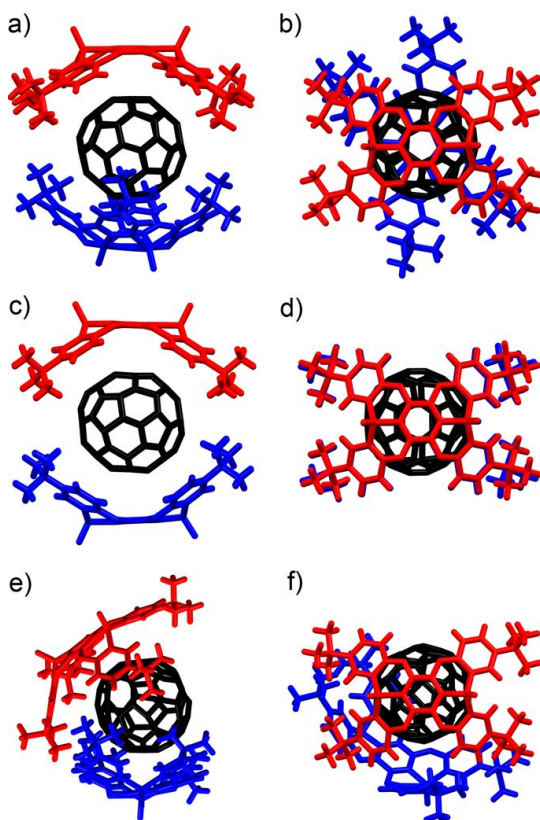


Figure 7. Molecular structures of $(PD)_2 C_{60}$ forms **I-III**. (a) side and (b) top views of **I** (twisted), (c) side and (d) top views of **II** (horizontal) (e) side and (f) top views of **III** (misaligned).

PD の溶液中における機能は NMR 滴定により評価した。有機溶媒中でフラーレンとの相互作用が観測できなかった **P2** とは異なり、**PD** の溶液 (1:3 $CDCl_3/CS_2$) に C_{60} を滴下すると顕著な化学シフト値の変化が生じたことから、ホスト-ゲスト錯体の形成が確認された。会合定数を求めると、 $200 \pm 30 M^{-1}$ となった。

以上、リン原子を有する曲面分子 **P1** の表面積の拡張、次いでリン原子の増加、によりホストとしての機能が向上し、フラーレンと錯形成しやすくなることを実験的に実証することができた。併せて、**P2** では結晶中で C_{60} を正四面体型に包接できること、溶液中ではゲストへのキラル誘起が可能なこと、また、**PD** では結晶中で様々な形態で C_{60} をサンドイッチ状に包接できるという興味深い知見が

得られた。今後は、上記の分子を繋げて表面積を広げることにより、ホストとしての機能をさらに向上することができると期待される。

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 20 件)

M. Yamamura*, K. Sukegawa, D. Okada, Y. Yamamoto, and T. Nabeshima*: "Chiroptical Switching Caused by Crystalline/Liquid Crystalline Phase Transition of a Chiral Bowl-shaped Molecule" *Chem. Commun.* **2016**, 52, 4585-4588.

査読有, DOI: 10.1039/c6cc00995f

S. Saino, M. Saikawa, T. Nakamura, M. Yamamura, and T. Nabeshima*: "Remarkable Red-shift in Absorption and Emission of Linear BODIPY Oligomers Containing Thiophene Linkers" *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 1629-1634. 査読有,

DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.03.003

M. Saikawa, M. Daicho, T. Nakamura, J. Uchida, M. Yamamura, and T. Nabeshima*: "Synthesis of a new family of ionophores based on aluminum-dipyrrin complexes (ALDIPYs) and their strong recognition of alkaline earth ions" *Chem. Commun.* **2016**, 52, 4014-4017 (**Back cover picture**).

査読有, DOI: 10.1039/C6CC00250A

Y. Yamaki, T. Nakamura, S. Suzuki, M. Yamamura, M. Minoura, and T. Nabeshima*: "A self-assembled rectangular host with terpyridine- Pt^{II} moieties that binds unsubstituted pentacene in solution" *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 1678-1683 (**Front cover**).

査読有, DOI: 10.1002/ejoc.201600058

M. Yamamura, H. Takizawa, Y. Gobo, and T. Nabeshima*: "Stable neutral radical of planar N202-type dipyrin platinum complex: hybrid radical of delocalized organic π -orbital and platinum d-orbital" *Dalton Trans.* **2016**, 45, 6834-6838. (**Inside front cover picture**).

査読有, DOI: 10.1039/c5dt05039a

M. Yamamura*, T. Hasegawa, and T. Nabeshima*: "Synthesis of Phosphorus-centered and Chalcogen-bridged Concave Molecules: Modulation of Bowl Geometries and Packing Structures by Changing Bridging Atoms" *Org. Lett.* **2016**, 18,

816-819. 査読有,
DOI: 10.1021/acs.orglett.6b00105
T. Nakamura, H. Kimura, T. Okuhara, M. Yamamura, and T. Nabeshima*: "A Hierarchical Self-Assembly System Built Up from Preorganized Tripodal Helical Metal Complexes" *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 794-797.
査読有, DOI: 10.1021/jacs.5b12752
M. Yamamura* and T. Nabeshima*: "Relationship between the Bowl-shaped Geometry of Phosphangulene and an Axial Group on the Phosphorus Atom" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 42-49.
査読有, DOI: 10.1246/bcsj.20150288
M. Yamamura*, D. Hongo, and T. Nabeshima*: "Twofold Fused Concave Hosts Containing Two Phosphorous Atoms: Modules for the Sandwich-type Encapsulation of Fullerenes in Variable Cavities" *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6373-6378. (Highlighted in *Synfacts 2015*, *11*, 1045).
査読有, DOI: 10.1039/C5SC02224J
N. Kano*, M. Yamamura, T. Kawashima*: "2,2'-Disilylazobenzenes Featuring Double Intramolecular Nitrogen-Silicon Coordination: A Photoisomerizable Fluorophore" *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 16256-16265. (Cover picture).
査読有, DOI: 10.1039/C5DT02038G
M. Yamamura*, K. Sukegawa, and T. Nabeshima*: "Tuning the depth of bowl-shaped phosphine hosts: capsule and pseudo-cage architectures in host-guest complexes with C₆₀ fullerene" *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12080-12083.
査読有, DOI: 10.1039/C5CC04194E
M. Yamamura, H. Takizawa, and T. Nabeshima*: "Zwitterionic N₂O₂-type Protonated Dipyrin Bearing a Phosphate Anionic Moiety as a pH-Responsive Fluorescence Indicator" *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3114-3117. 査読有,
DOI: 10.1021/acs.orglett.5b01414
G. J. Richards, Y. Gobo, M. Yamamura, T. Nabeshima*: "Biphenyl Appended BODIPY Derivatives Showing Combined Environmental Polarity and Heavy Metal Cation Sensing Functionality" *New J. Chem.* **2015**, *39*, 5886-5889 (Inside front cover picture).
査読有, DOI: 10.1039/C5NJ00611B
M. Yamamura, S. Ikuma, T. Nabeshima*: "Herringbone Structures of 2,7-Dihalogenated Acridine Tailored

by Halogen-Halogen Interactions" *J. Mol. Struct.* **2015**, *1093*, 59-64.

査読有,
DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.03.042
M. Akamatsu, T. Mori, K. Okamoto, H. Komatsu, K. Kumagai, S. Shiratori, M. Yamamura, T. Nabeshima, H. Sakai, M. Abe, J. Hill, K. Ariga*: "Detection of Ethanol in Alcoholic Beverages or Vapor Phase Using Fluorescent Molecules Embedded in a Nanofibrous Polymer" *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 6189-6194.

査読有, DOI: 10.1021/acsami.5b00289
M. Yamamura, S. Yazaki, M. Seki, Y. Matsui, H. Ikeda, T. Nabeshima*: "Facile and High-yield Formation of Dipyrin-Boronic Acid Dyads and Triads: Light-Harvesting System in the Visible Region Based on Efficient Energy Transfer" *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 2574-2581 (Cover picture).
査読有, DOI: 10.1039/C4OB02351J

M. Yamamura, T. Nabeshima*: "Crystal structure of the one-dimensional metal-organic polymer catena-poly[[tris(μ -2,4,6-trimethylbenzoato-*o*-20:0)dizinc]- μ -2,4,6-trimethylbenzoato-20:0]" *Acta Crystallogr., Sect. E* **2015**, *E71*, m14-m15. 査読有,
DOI: 10.1107/S2056989014027418

K. Kakiage, Y. Aoyama, M. Yamamura, T. Yano, M. Unno, T. Kyomen, M. Hanaya*: "A Novel Alkoxysilyl Azobenzene Dye Photosensitizer with Alkylamino Group for Dye-Sensitized Solar Cells" *Silicon* **2014**, *6*, 123-127. 査読有,
DOI: 10.1007/s12633-013-9174-y

M. Yamamura*, T. Saito and T. Nabeshima*: "Phosphorus-containing Chiral Molecule for Fullerene Recognition Based on Concave/Convex Interaction" *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14299-14306.

査読有, DOI: 10.1021/ja507913u
M. Yamamura*, K. Yamakawa, Y. Okazaki and T. Nabeshima*: "Coordination Driven Macrocyclization for "Locking" of Photo- and Thermal *cis trans* Isomerization of Azobenzene" *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16258-16265.

査読有, DOI: 10.1002/chem.201404620

[学会発表](計50件)

M. Yamamura, T. Nabeshima "Concave Host Molecules Having a Central Phosphorus Atom For a Guest Fullerene" The 3rd International

Symposium for Young Chemists on Stimuli-Responsive Chemical Species for the Creation of Functional Molecules, ITbM, Nagoya University, Nagoya, Aichi, 2016年3月9-10日(依頼講演)

M. Yamamura, T. Nabeshima "Fullerene recognition of chiral phosphorus-containing concave molecule" Pacifichem2015, Honolulu, USA, 2015年12月14-19日(口頭)

M. Yamamura, T. Nabeshima "Molecular recognition of doubly phosphorus-containing molecular host" Pacifichem2015, Honolulu, USA, 2015年12月14-19日(口頭)

山村正樹「高周期典型元素が開く新規超分子錯体:元素の特性に基づく分子設計」錯体化学会若手の会 関東支部後期勉強会 2015, 早稲田大学, 東京都新宿区, 2015年11月28日(依頼講演)

M. Yamamura, T. Nabeshima "Locked Photochromism of the cis-trans Isomerization of an Azobenzene by Metal Complexation" 2nd International Symposium for Photo- and Electro-Molecular Machines, CEMES, Toulouse, France, 2015年10月6-7日(口頭)

山村正樹・助川公哉・鍋島達弥「リン原子上の置換基効果を利用した含リンおわん型宿主分子の構造制御」第26回基礎有機化学討論会, 愛媛大学, 愛媛県松山市, 2015年9月24-26日(口頭)

山村正樹・齋藤剛・鍋島達弥「Synthesis of M₄L₄-type Chiral Supramolecular Capsule by Complexation of C₃-symmetric Multidentate Ligands Having Bowl Chirality」錯体化学会第65回討論会, 奈良女子大学, 奈良県奈良市, 2015年9月21-23日(口頭)

山村正樹・矢崎辰哉・石智文・松井康哲・池田浩・鍋島達弥「Light-harvesting system by utilizing efficient energy transfer in dipyrin-boronic acid conjugates」2015年光化学討論会, 大阪市立大学, 大阪府大阪市, 2015年9月9-11日(ポスター)

M. Yamamura, T. Nabeshima "Circular Dichroism of Chiral Concave Molecule Containing a Phosphorus Atom and Its Host-Guest Complex" 15th International Conference on Chiroptical Spectroscopy, Hokkaido University, Sapporo, Hokkaido, 2015年8月30-9月3日(ポスター)

山村正樹・齋藤剛・鍋島達弥「キラル正四面体型メタロホストに包接されたフラーレンにおけるカイロジェネシス」モレキュラー・キラリティー2015, 早稲田大

学, 東京都新宿区, 2015年6月12-13日(口頭)

山村正樹・齋藤剛・鍋島達弥「リン含有おわん型分子の自己集積によるキラル超分子ホストの合成とそのフラーレン類の包接」第13回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 東北大学, 宮城県仙台市, 2015年6月6-7日(口頭)

Masaki Yamamura, Tatsuya Nabeshima "Synthesis of Phosphorus-Containing Host Molecule for Facile Separation and Functionalization of Curved Carbon Materials" 2015 CENIDE-CNMM-TIMS Joint Symposium on Nanoscience and -technology, University of Duisburg-Essen, Duisburg, Germany, 2015年3月16-17日(口頭)

Masaki Yamamura, Tatsuya Nabeshima "Phosphorus-Containing Chiral Molecule for Fullerene Recognition Based on Concave/Convex Interaction" the International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic -Molecules and Materials (CURO-), Kyoto University, Uji, Kyoto, 2014年10月19-21日(ポスター)

山村正樹・齋藤剛・鍋島達弥「フラーレンを内包した超分子包接体の開発と光線力学療法への応用」第8回バイオ関連化学シンポジウム, 岡山大学津島キャンパス, 岡山県岡山市, 2014年9月11-13日(口頭)

山村正樹・齋藤剛・鍋島達弥「フラーレンを包接する自己集積型カプセル分子の開発と光線力学両方への応用検討」第2回バイオ関連化学シンポジウム若手フォーラム, 岡山大学津島キャンパス, 岡山県岡山市, 2014年9月10日(ポスター)

山村正樹・齋藤剛・助川公哉・鍋島達弥「フラーレンのキラル包接場となるリン含有凹面状分子の開発」第25回基礎有機化学討論会, 東北大学川内キャンパス, 宮城県仙台市, 2014年9月7-9日(口頭)

その他, 34件

{その他}
ホームページ等
<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/nabesima/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山村 正樹 (YAMAMURA, Masaki)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号: 40524426