

博士論文

Design of π -Extended Metallocenes for Supramolecular Architecture
(超分子構造体を形成する π 拡張メタロセンの設計)

吹 野 耕 大

Design of π -Extended Metallocenes for Supramolecular Architecture (超分子構造体を形成する π 拡張メタロセンの設計)

吹野 耕 大

【1】緒言

分子内及び分子間にはたらく非共有結合性相互作用を利用した超分子構造体の構築は、様々な分子配置、形状、サイズを有するナノ機能性材料を作るためのボトムアップ的手法として近年大きな注目を集めている^[1,2]。特に、 π 共役系と遷移金属イオンの複合集積体は、次世代の光学・電子・磁性ナノデバイス等への展開が期待されており、望みの構造と機能をもつ自己集合体を構築するための分子設計指針の模索は、現在の超分子化学における重要なテーマであると言える^[3-5]。本研究では、芳香族化合物としての性質と遷移金属錯体としての性質を併せ持つメタロセンに着目し、メタロセンを基体とする分子ユニットの自己集合によるユニークな超分子構造体の形成を目指した。

メタロセンは、2つのシクロペンタジエニル (Cp) 環と1つの金属イオンとから成るサンドイッチ型の有機金属錯体である。中でも、鉄イオンを中心金属として有するフェロセンは、1951年にP. L. Pausonらによって初めて報告され^[6]、その後G. Wilkinsonら^[7]及びE. O. Fischeら^[8]によって構造推定がなされた最古のメタロセンであり、有機金属化学の発展の歴史に

においても重要な化合物である。フェロセンは、高い構造安定性、芳香族化合物としての反応性、優れた酸化還元特性などを有しており、その発見から60年以上が経過した現在においても、触媒配位子や電気化学素子としての応用が盛んに行われている^[9]。また、Cp環が分子軸のまわりに回転可能であること(回転軸としての性質)、Cp環同士の距離と一般的な π スタック距離が近いこと(連結した芳香環同士の分子内及び分子間 π - π 相互作用の発現)などの興味深い構造的特徴を有しており、自己集合ユニットや分子機械素子としても有用である。例えば、I. Mannersらは、ポリフェロセニルシランを含むジブロック共重合体を用いて、トリブロックコミセル等の魅力的な超分子構造の構築を行っている^[10]。また、村岡らは、光駆動分子ピンセットの開発においてフェロセンを回転モジュールとして利用している^[11]。本研究では、1,1',3,3'位に芳香環を連結して π 共役系を拡張したテトラアリアルフェロセン(Figure 1)を中心的なモチーフとし、複数の官能基の導入による自己集合性分子の設計・合成を行った。ビルディングブロックとして機能する π 拡張メタロセンを開拓することにより、特異な金属イオン及び有機分子配列、刺激応答性、電気・磁気物性などを有する超分子構造体の構築を実現するための新たな分子設計指針の提示を目指す。

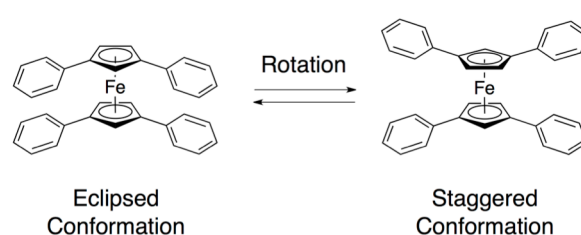


Figure 1. 1,1',3,3'-tetraphenylferrocene の分子構造

【2】キラル多関節ポリマーの折りたたみと自己集合^(i, iii)

フェロセンが回転軸として機能するようなポリマーの設計と合成を行った。剛直な π 共役系分子同士をフェロセンで連結した構造をもつ高分子を、新たに多関節ポリマーと名付けた (Figure 2)。このフェロセンが関節として機能することで、主鎖を構成する炭素が sp 炭素と sp^2 炭素のみであるにも関わらず、非常に柔軟なコンフォメーション変化が可能になると期待できる。この多関節ポリマーを四置換フェロセンで構築し、さらに側鎖としてトリエチレングリコール (TEG) を導入することにより、溶媒環境に応じてコンフォメーション及び集合状態を切り替える高分子の設計を行った。

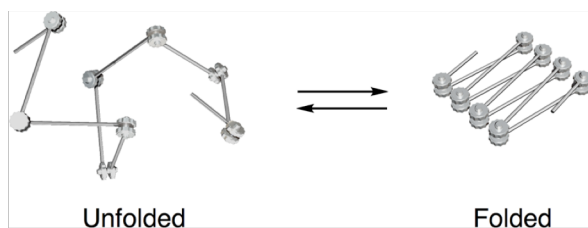


Figure 2. フェロセンを回転軸とする多関節ポリマーの模式図

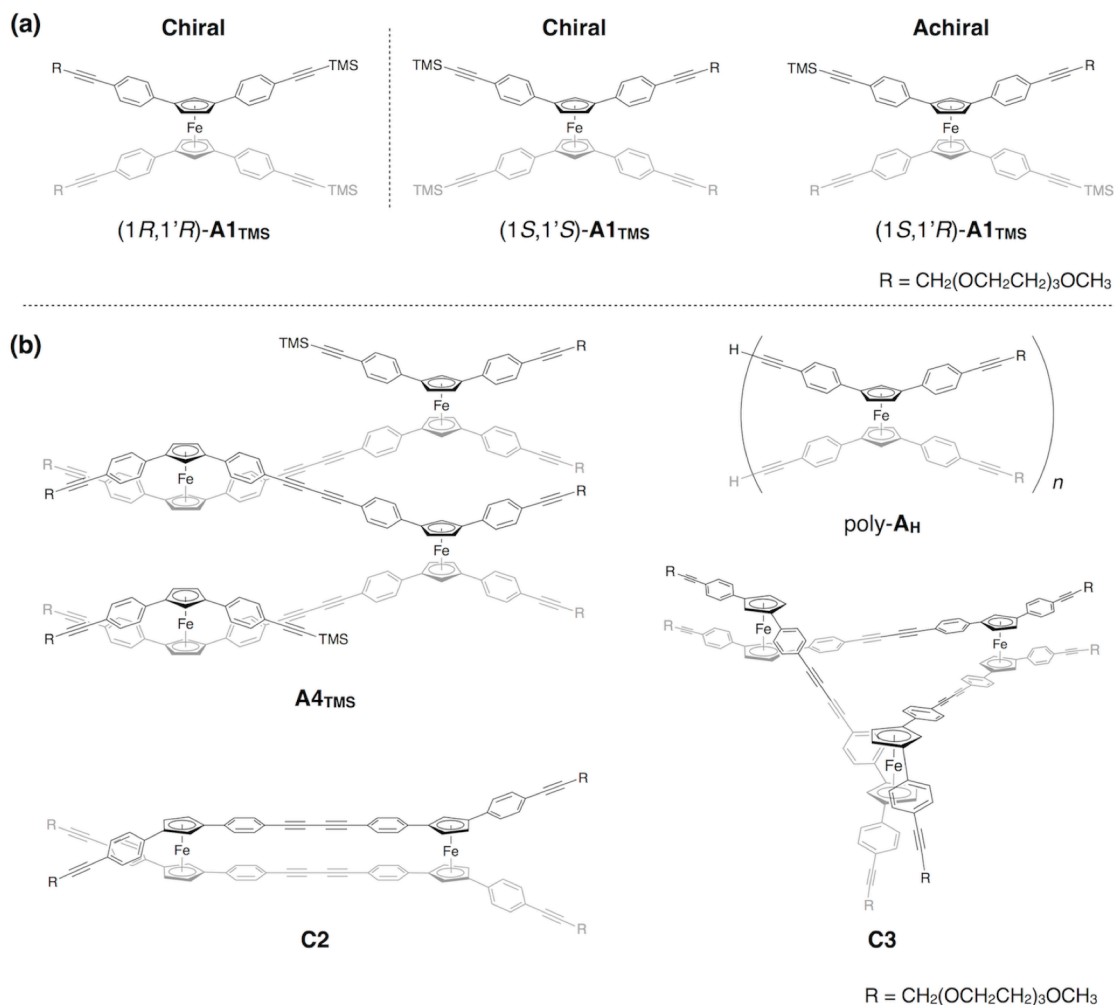


Figure 3. (a) A1TMS の立体異性体. (b) $(1S,1'S)$ -A1TMS を出発原料として合成した非環状四量体 A4TMS、ポリマー poly-A_H、環状二量体 C2、及び環状三量体 C3.

多関節ポリマーのためのモノマーとして、非対称修飾四置換フェロセン $A1_{TMS}$ を合成した。このモノマーは、1つの Cp 環について2種類の異なる置換基を有しているため、面不斉に由来する3種類の立体異性体をもつ (Figure 3a)。このうち2つは互いに鏡像異性体の関係にあり、残りの1つはアキラルなメソ体である。モノマー $A1_{TMS}$ はこれらの混合物として得られるが、キラルカラムを用いた HPLC によって光学活性なモノマーを単離することに成功した。これを原料とし、TMS 基の脱保護と Glaser-Hay カップリングを適宜行うことにより、非環状四量体 $A4_{TMS}$ 及びポリマー poly- A_H を得た (Figure 3b)。さらに環状二量体 $C2$ 及び環状三量体 $C3$ の合成にも成功した。

これらの多量体はすべて光学活性な四置換フェロセンで構成されているため、そのコンフォメーション及び集合状態の変化を円二色性 (CD) スペクトルで追跡することが可能である。クロロホルム、ジクロロメタン、THF などの溶媒中で poly- A_H の CD 測定を行ったところ、類似の CD スペクトルが観測された。また、ジクロロメタンにアセトニトリルを加えて溶媒の極性を上げていくに従い、349 nm と 290 nm の CD シグナル強度が増大し、分裂型のコットン効果が観測された。同様の CD スペクトル変化は $A4_{TMS}$ においても観測された。また、 $A4_{TMS}$ については二段階の CD 変化が観測され、濃度可変測定の結果から、一段階目が多関節ポリマーの折りたたみに、二段階目が折りたたまれたポリマーの自己集合に対応することが示唆された。これは、主鎖の芳香環と高極性溶媒との親和性が低いため、アセトニトリル中では疎溶媒効果及び van der Waals 相互作用が強いはたらき、剛直部位同士のスタックが起りやすくなるためだと考えられる。多関節ポリマー $A4_{TMS}$ の主鎖が密に折りたたまれることは、環状多量体 $C2$ 及び $C3$ との比較からも明らかとなった。 $C2$ はフェロセンを中心として主鎖の剛直部位が閉じた構造、 $C3$ は開いた構造のモデルとなるが、これらの高極性溶媒中での CD スペクトルをみると、 $C2$ は poly- A_H や $A4_{TMS}$ と類似のスプリット型 CD シグナルを与えるのに対し、 $C3$ はまったく異なる形状のシグナルを与えた。さらに、poly- A_H のジクロロメタン溶液にメタノールを添加して生じた沈殿の粉末 XRD 解析を行ったところ、3.7 nm 周期のラメラ型分子積層構造の形成を示唆する結果が得られた。これは、高極性溶媒の作用で折りたたまれた多関節ポリマーが二次元シート状に集合し、さらにこのシート構造が積層することで、親水性部位と疎水性部位を 3.7 nm の周期で繰り返すナノ層分離構造が形成されたものと考えられる。

【3】二段屈曲型フェロセン配位子を用いた超分子錯体ナノチューブの構築^[11]

複数の配位サイトを有する有機配位子と金属イオンとの錯形成により、多角形や多面体を構成要素とする超分子金属錯体が自発的に形成される。有機配位子の形状や配位サイトの数を適切に設計することで、狙った構造への自己組織化が可能となる。本研究では、新たなタイプの有機配位子として、4つのピリジル基を有するフェロセン配位子 FcL を設計・合成した (Figure 4a)。この FcL は2つの屈曲型配位子を鉄イオンで連結した二階建て構造を有しており、フェロセンのコンフォメーションによって多様な形状及び分子配置を有する超分子金属錯体を形成すると予想される。実際に、 FcL のアセトニトリル溶液に2当量の $AgBF_4$ を加えてみたところ、驚くべきことに、均一な直径をもつチューブ状集合体

FcNT が構築された (Figure 4b)。FcNT は、形成後に水やジクロロメタンに分散してもすぐには崩壊せず、透過型電子顕微鏡 (TEM) 及び原子間力顕微鏡 (AFM) にて FcNT の形状を観察することができた。また、FcNT がアセトニトリル溶液中で形成されていることは、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定によって明らかとなった。さらに、SAXS プロファイルにおいて散乱ベクトル q の大きな領域まで明確な干渉縞が観測されており、このことは FcNT が極めて均一な直径を有していることを示している。中空シリンダーモデルを用いた SAXS シミュレーションパターンと実測データとの比較から、FcNT は 7.5 nm の直径を持つことが明らかとなった。この値は TEM での観察結果ともよく一致する。この 7.5 nm という直径は、10 個の FcL と 20 個の銀イオンとからなる正十角形の断面モデルにより説明が可能である (Figure 4c)。FcL において 1 つの Cp 環に接続された 2 つのピリジル基がなす角は 144° である。これは正十角形の内角 144° と一致する。さらに、FcNT 配向試料の二次元 X 線回折測定において、0.70 及び 0.35 nm の面間隔に対応する回折ピークが FcNT の伸長方向に観測された。これは、FcL 及び Ag(I) イオンがそれぞれ一次的に積層している構造を支持する結果である。溶液中で不特定のコンフォメーションをとる FcL からのチューブ状集合体の選択的形成には、分子内及び分子間の π スタックと Ag-Ag 相互作用が大きく寄与していると考えられる。

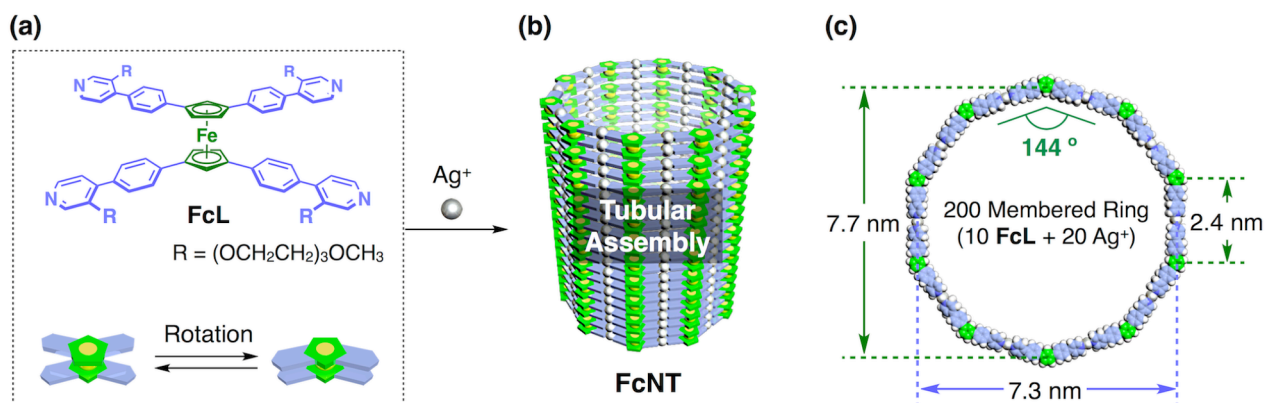


Figure 4. (a) 二段屈曲型フェロセン配位子 FcL の分子構造と模式図。 (b) FcL と銀(I)イオンとの錯形成に伴って自己組織的に形成される有機-金属ナノチューブ FcNT の模式図。 (c) FcNT の十角形断面モデル。

【4】超分子錯体ナノチューブのフェロセン部位の酸化による二階建て十角形錯体の生成^[iii]

冒頭でも述べたとおり、一般にフェロセンは可逆的な酸化還元が可能である。FcNT のジクロロメタン分散液に酸化剤として 1,1'-ジクロロフェロセニウム テトラフルオロホウ酸塩を滴定したところ、329 nm と 435 nm にピークトップを有する吸収が減少し、同時に 282、344、385 及び 502 nm を中心とする新たな吸収バンドの出現が確認された。このスペクトル変化は酸化剤を FcL に対して 1 当量加えた時点で終了した。その後、還元剤としてビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)鉄を添加したところ、紫外可視吸収スペクトルの復元が観測された。以上の結果より、FcNT を構成する FcL に対して化学的な一電子酸化及び還元が行えることを確認した。

次に、フェロセン部位の酸化還元が集合構造に与える影響を調べた。

1 当量の酸化剤を添加した FcNT のジクロロメタン分散液をマイカ基板の上にスピコートし、これを原子間力顕微鏡 (AFM) で観察したところ、多数のリング構造が観測された。このリングは直径 10 nm 弱、高さ 0.6 nm 程度であり、10 個の FcL と 20 個の Ag(I)イオンからなる二段十角形錯体 Fc^+NR のモデル構造とほぼ一致する。これは、酸化によって正電荷を帯びたフェロセニウム部位が互いに静電反発することで、ナノチューブの伸長方向に積層した FcL 同士にはたらく分子間相互作用が弱められ、チューブ状集合体からナノリング Fc^+NR への剥離が起こったものと考えられる。動的分散測定 (DLS) により、分散液中の構造体の大きさを推定したところ、酸化に伴って流体力学半径が減少することが明らかとなった。その後、この分散液に還元剤を加えたところ、流体力学半径の増加が見られた。さらに、還元後の AFM 測定ではチューブ構造体が再び観測された。これらの結果は、酸化によって一旦短くなったナノチューブが、還元後に再伸長するという現象を示唆している。また、フェロセニウムからフェロセンへの還元は瞬時に完了する一方で、リングからチューブへの再集合にはある程度の時間を要することも明らかとなり、還元直後の分散液をスピコートすることで、還元体ナノリング FcNR の観測にも成功した。

芳香環からなる屈曲型の有機配位子と金属イオンとの可逆的な配位結合形成を利用した、四角形や六角形の環状錯体の自発的な形成は数多く報告されている^[12, 13]。しかし、構成ユニットが増えるほど環状構造への収束が熱力学的に不利になるため、七角形以上の環状錯体のサイズ選択的な形成は非常に困難であり、その報告例はごく限られている^[14, 15]。本研究において達成された巨大十角形錯体の選択的な形成は、酸化反応をトリガーとする超分子ナノチューブの選択的解離という興味深い現象のセレンディピタスな発見に依る。

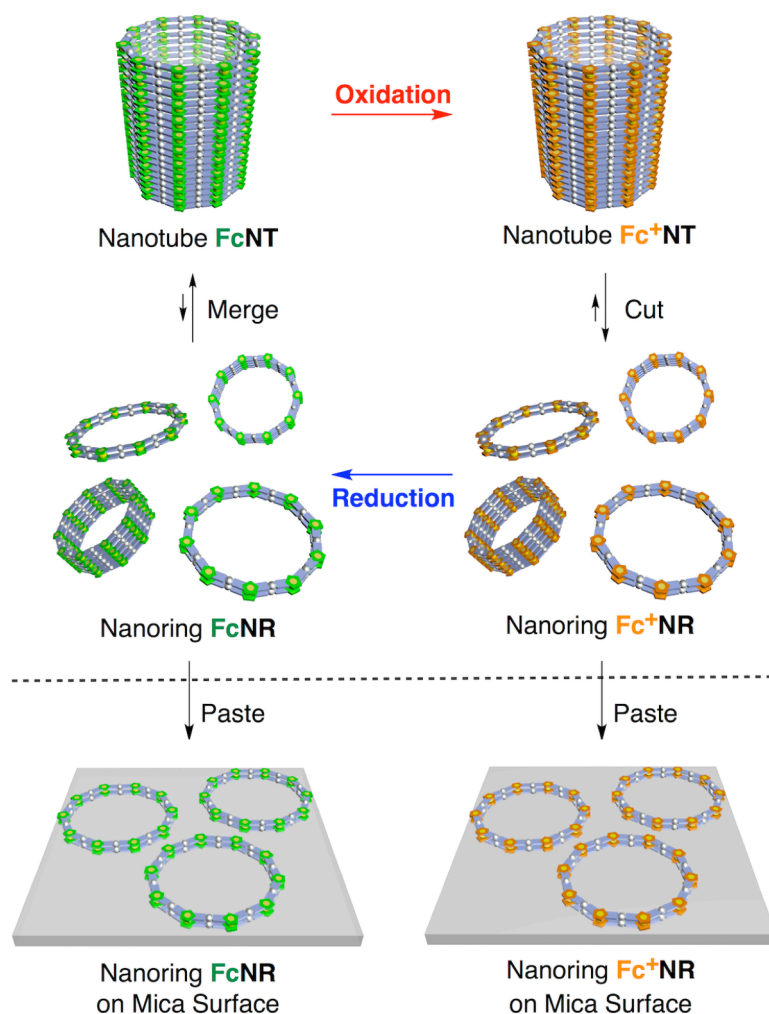


Figure 5. フェロセンリガンドの酸化還元に伴う有機-金属ナノチューブ FcNT の構造変化、及びナノリング FcNR の基板への接着の模式図。

【5】 結言

本研究では、四置換フェロセンを基本骨格として様々な分子を合成し、超分子構造体を形成するビルディングブロックとしての利用を検討した。多関節ポリマーの研究においては、フェロセンの回転ユニットとしての性質を生かし、溶媒環境変化に応じてコンフォメーションおよび集合形態を変化させるポリマーの構築を達成した。また、二段屈曲型フェロセン配位子を用いた超分子金属錯体の研究においては、金属-有機ナノチューブとしては極めて大きい7.5 nm という直径を有するナノチューブの自己組織化を発見し、その構造について考察を行った。さらに、集合体を構成するフェロセン部位の酸化・還元によって超分子ナノチューブ-ナノリング間の相互変換が可能であることを見出だした。これら一連の成果により、構造体形成ユニットとしての四置換フェロセンの有用性は示されたと言える。また、多関節ポリマー及び二段屈曲型配位子の概念は、機能性ナノ材料のための新たな分子設計指針となりうる。

本研究において達成された十角形錯体の選択的な形成は、「超分子ナノチューブからの切り出し」という当初は想定していなかったアプローチによるものである。これは、特定の非共有結合相互作用を選択的に弱めることで「大きな超分子構造」から「小さな超分子構造」を作り出すことが可能であるということを示している。さらに、切り出した「小さな超分子構造」は、元の構造へ戻す、あるいは別のナノ構造体と複合化させるといった応用が可能であり、これら一連の操作は超分子合成における新たな方法論の開拓に繋がるものと考えられる。

【6】 参考文献

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry* (Wiley-VCH, Weinheim, 1995).
- [2] T. Aida, E. W. Meijer, S. I. Stupp, *Science* **335**, 813 (2012).
- [3] M. D. Ward, P. R. Raithby, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 1619 (2013).
- [4] T. R. Cook, Y.-R. Zheng, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **113**, 734 (2013).
- [5] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **341**, 1230444 (2013).
- [6] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **168**, 1039 (1951).
- [7] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B* **7**, 377 (1952).
- [8] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2125 (1952).
- [9] P. Štěpnička, Ed., *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules* (Wiley-VCH, Weinheim, 2008).
- [10] X. Wang, G. Guerin, H. Wang, Y. Wang, I. Manners, M. A. Winnik, *Science* **317**, 644 (2007).
- [11] T. Muraoka, K. Kinbara, T. Aida, *Nature* **440**, 512 (2006).
- [12] M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5645 (1990).
- [13] R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **111**, 6810 (2011).
- [14] X.-C. Huang, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 13218 (2004).
- [15] P. L. Jones, K. J. Byrom, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Chem. Commun.* 1361 (1997).

【7】 投稿論文

- [i] T. Fukino, N. Fujita, T. Aida, *Org. Lett.* **130**, 13812 (2010).
- [ii] T. Fukino, N. Fujita, T. Aida, *to be submitted*.
- [iii] T. Fukino, H. Joo, Y. Hisada, M. Obana, H. Yamagishi, T. Hikima, M. Takata, N. Fujita, T. Aida *submitted*.
- [iv] Q. Xiao, T. Sakurai, T. Fukino, K. Akaike, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, K. Kato, M. Takata, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 18268 (2013).