

リン原子の特性に着目した曲面炭素材料との分子複合体の構築

山村 正樹(化学)

1. はじめに

有機化合物は生命を構築する物質とされ、かつては自然界から供給されるのみであったが、現在では人類は自然界にない様々な有機化合物を作り出す技術を手に入れ、文化・生活を大いに発展させてきた。有機化合物は炭素原子の結合の多重性などにより、無機化合物にはない多様性を持つ。多数の原子を自在に結合させて望みの化合物を得ることは、最先端の技術をもってしても容易ではない。特に、生命体におけるタンパク質などのような原子数が非常に多い複雑な構築物を人工的に設計・合成するのは未だに困難であり、多くの研究者の興味の対象となっている。そのような複雑な構築物を対象とした、超分子化学と呼ばれる研究分野がある。超分子とは分子の集合体のことであるが、単に分子を集めたというわけではなく、分子間の相互作用が効果的に働き、その構造を安定に保つことができる必要がある。自然界では DNA において2本の核酸同士が適切な組み合わせで結合することで遺伝子情報を安定に保存しているが、これも分子集積の一例である。さて、分子集積の手法もこれまで多くの研究者により開発されてきたが、第三周期元素の特徴を分子集積に積極的に利用した研究はほとんど無いことに気が付いた。有機化合物を構築する元素は、炭素原子を主役とし、酸素、窒素といった第二周期元素がほとんどであり、第三周期元素は硫黄原子以外はあまり見られない。自然界に存在する有機化合物に、ケイ素やリンといった第三周期元素はほとんど見られないため、研究対象になることがなかったと思われる(核酸などに見られるリン化合物は無機物であるリン酸のエステルであり、厳密には有機リン化合物には分類されない)。筆者は学生時代より、ケイ素やリンといった第三周期元素を含む有機化合物の研究に携わっていたこともあり、これらの元素の特徴を最大限に生かした分子集積体の研究を始めようと考えた。

2. リン原子を含む曲面分子の設計

リン原子などの高周期元素は第二周期の元素とは原

子サイズや質量だけでなく結合の作り方において根本的な違いがある。アンモニアに代表される 3 価の窒素化合物は非平面の構造をとる。そのため、窒素上に 3 つの異なる置換基が結合すれば光学活性体になる。しかし、そのような光学活性体が教科書に紹介されていることはまずないのではなかろうか。なぜかという、窒素原子は容易に反転するため、2 つの光学活性体を分離することができないからである。窒素原子が反転する際に、遷移状態では平面構造であるいわゆる「 sp^2 混成」を取ることになる。一方、窒素の同族元素であるリン原子は反転が起こりにくい。そのため、リン化合物については安定な光学活性体として単離できることが知られている。このことが意味するのは、リンのような高周期元素は sp^2 混成を非常に取りにくいいため、別の言い方をすると平面構造を取りにくいということになる。

さて、ここで近年の炭素材料について紹介したい。炭素の同素体はダイヤモンドとグラファイトが代表的であるが、他にも様々な同素体が見つかった。それは、平面構造のグラファイトと同様に炭素原子は 3 つの他の炭素と結合した sp^2 混成を取るにもかかわらず、平面から歪んだ曲面構造を取る「曲がった共役系」と呼ばれる分子群である。サッカーボール構造をとるフラーレンをはじめとして、このような曲面構造をもつ化合物が大いに注目されている。 sp^2 混成を取る際には、通常平面構造となるが、曲がった共役系はその通常の性質から外れたことで様々な特異性を有するのである。

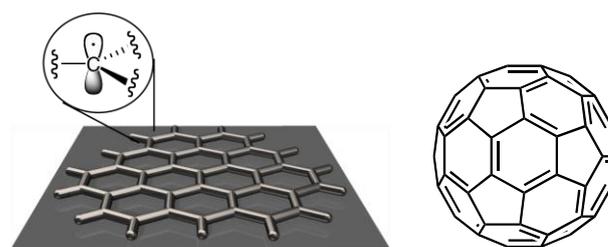


図 1. グラファイトシート(左)とフラーレン C_{60} (右)の構造。いずれも構成する炭素原子は sp^2 混成をとり、3 つの他の炭素原子と結合する。

リン原子の話にもどるが、リン原子が平面を取りにくいということは、リン原子と炭素の共役系を組み合わせることで曲面構造を持つ分子を作ることが可能となり、そのような分子は曲面の炭素材料と相性がよく分子集積体を作ることが可能ではないか、と着想した。図 2 に示すように、炭

素の共役系にリン原子を組み込むことで多様な非平面構造を作りだし、この曲面のくぼみに曲面構造を持つ炭素材料を包接することで分子複合体を構築できるのではないかと考えた。この研究により期待されることは、曲面が取り込むことができる特定の炭素材料を選択的に取り分けたり、炭素材料を取り込んで輸送したりすることが考えられる。

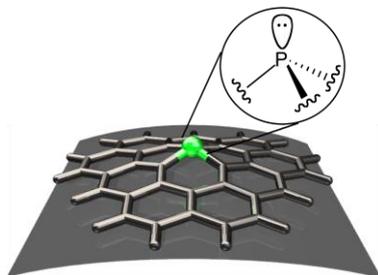


図 2. グラファイトの炭素元素の一つをリン原子に置き換えたときの分子構造。これは簡単な理論計算により予測された構造である。

3. 曲面分子を用いたフラーレンとの分子複合体の構築

3.1 曲面分子の合成

実際に図 2 に示す構造の分子を作り出すのは困難であるが、リンと酸素を合わせ持つ化合物が報告されている。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分子の基本ユニットになると考えた。

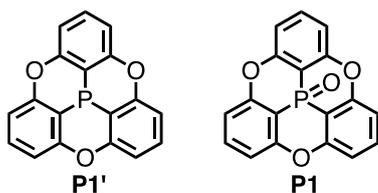


図 3. リン原子と酸素原子を含む化合物。これらは曲面構造を取ることが報告されている。

上記の報告をもとに化合物の表面積を広げた化合物 **P2** を新規に合成した(図 4)。既知の化合物に 3 つ炭素置換基を導入することで、3 枚羽のプロペラのような構造を取る化合物を得ることができた。構造式だけを見ると、三重結合を含んでおり、当初の設計から離れているように思われるかも知れないが、実際の分子構造はくぼみを持った曲面構造となっており、理想とする設計に近いことがわかる。分子 **P2** の構造を曲面炭素化合物であるフラーレ

ン C_{60} と比較してみる。フラーレン C_{60} の直径は 10 \AA であり、**P2** の中心から末端までの距離($d = 11.2 \text{ \AA}$)は十分に長い。一方、分子の深さはフラーレンに対して浅く($D = 3.9 \text{ \AA}$)、単分子でフラーレン C_{60} を包接するのは困難である。

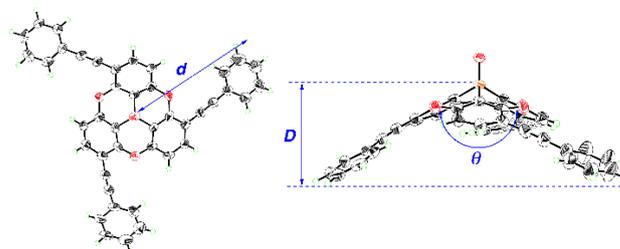
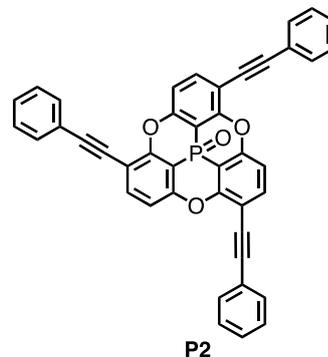


図 4. 新規に合成した曲面分子 **P2**。下は結晶構造解析により実験的に得られた分子構造である。

3.2 曲面分子とフラーレンとの複合体構築

曲面分子 **P2** が実際にフラーレン C_{60} を取り込むことが出来るのか検討を行った。実験としては、**P2** と C_{60} の混合物をトルエン溶液から再結晶することで 2 つの化合物の共結晶を得た。共結晶の構造解析から、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(図 5 左)。4 つの **P2** が正四面体に近い構造を取っており、 C_{60} の表面はほぼ覆われている。プロペラ型の **P2** の羽の部分が噛み合うようにして、カプセルのような構造を作っている。また、 C_{60} の 3 回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(図 5 右)。 C_{60} は対称性が高すぎるために、結晶中でも配向が定まらないことが多い。しかし、本ホスト-ゲスト錯体においては、 C_{60} の配向が完全に定まっていた。このことより、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ものと思われる。多少、大きな表現を許してもらえるなら、本研究で用いた曲面分子は曲面炭素材料の特定の曲面のみを選択的に識別できると期待される。

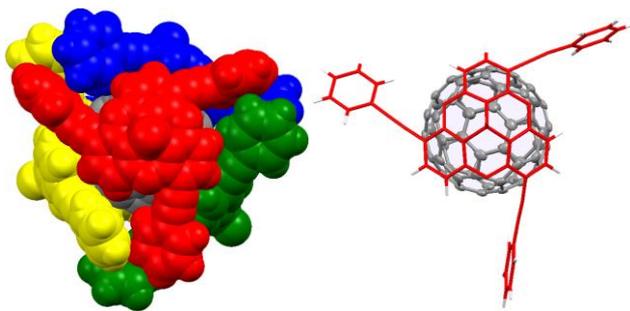


図 5. 曲面分子 **P2** と C_{60} との 4:1 ホスト-ゲスト錯体の構造(左)。4 つの曲面分子を 4 色で示す。 C_{60} は灰色で示してあるが、その表面はほぼ覆われている。右は C_{60} と一つの曲面分子のみを表示した図。

3.3 曲面分子とフラーレンとの相互作用

分子複合体の研究では、分子同士の相互作用の強さが非常に重要となる。相互作用が弱ければ複合体を維持することができないからである。本研究では核磁気共鳴という手法を用いて相互作用の大きさを見積もった(図 6)。図 6 に示すとおり、 C_{60} そのものではなく誘導体を用いて検討を行ったが、これは C_{60} が溶媒に溶けないため、可溶化する置換基を入れたゲスト分子を用いたためである。この実験は専門的な説明がいくつも必要であるが、ここでは結論だけ述べさせていただきたい。ゲスト分子にホストとなる曲面分子 **P2** を加えるごとに、図 6 のゲスト分子に由来するシグナルが動いているのが分かる。これは分子複合体を形成することによる効果である。よって、溶液中においてもホストとゲストの相互作用があることを確認できた。

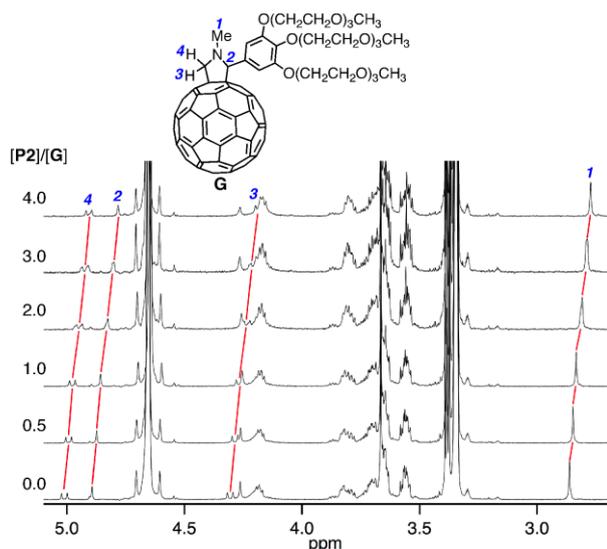


図 6. ^1H NMR を用いた曲面分子 **P2** とゲスト分子との相互作用の検討(600 MHz, 1:1 $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (v/v), 1 mM)。

しかしながら、ホスト-ゲスト間の相互作用は十分強いものではなく、特定の溶媒中で、且つある程度高濃度のときに限り、一部のみ複合体を作ることが出来る、と評価できる。

4. 曲面分子を集積させたカプセル型ホストの構築

曲面分子 **P2** がフラーレンのホストとなることを実証できたことは、研究の初期として十分な成果であったが、その相互作用の弱さは課題であった。この課題を解決する為には、曲面分子 **P2** を 4 分子集積させることに考えられる。すなわち、溶液中では分子がバラバラに存在し、1 つの曲面分子 **P2** だけではフラーレンとの相互作用が弱い。しかし、結晶中では 4 分子の曲面分子 **P2** がフラーレンの表面をほぼ覆っている。この 4 分子を何らかの方法で集積させることで、カプセル形状のホスト分子になる。

ここでは金属錯体形成を利用することでカプセル型ホストの合成を考えた。図 5 に示した曲面分子 **P2** と C_{60} との 4:1 ホスト-ゲスト錯体において、**P2** の末端部位が 3 つ集まっているのが分かる。そこで、この末端部位を 1 つの金属イオンに 3 つ結合して金属錯体を作るように設計することで、カプセル型ホストを合成できると考えた(図 7)。金属イオンが接着剤のような役割となることで、4 つの曲面分子を集積することができる。ここで、金属錯体を形成する際にはカプセル形状にならずに、複雑な高分子になる可能性もある。しかし、亜鉛イオンと窒素配位子の組み合わせは、分解・再形成を何度も繰り返し、再集積に最も安定なカプセル構造に収束する。化学反応はしばしば望まぬ副生成物の形成により、収率が低くなることがあるが、このような反応は副生成物なく望みの生成物のみが得られる。実際に、本反応は目的物とするカプセルのみが生成物として確認され、単離する際の再結晶などの操作を経ても収率は 90% を超える高い数値となった。

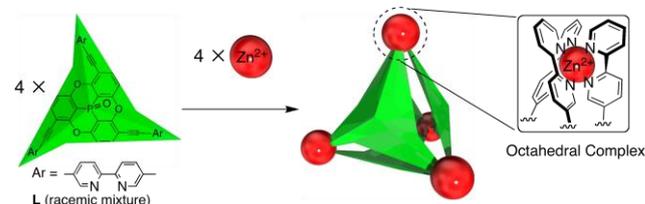


図 7. 末端に金属への配位部位をもつ曲面分子 **L**。亜鉛イオンとの金属錯体形成により、カプセル分子が得られる。

得られた生成物が目的とするカプセル構造をとることは、結晶構造解析により実験的に確認できた(図 8)。カプセル内部には大きな空孔を有している。この空孔をフラーレンなどのゲスト分子の取り込みに利用できると考えられる。

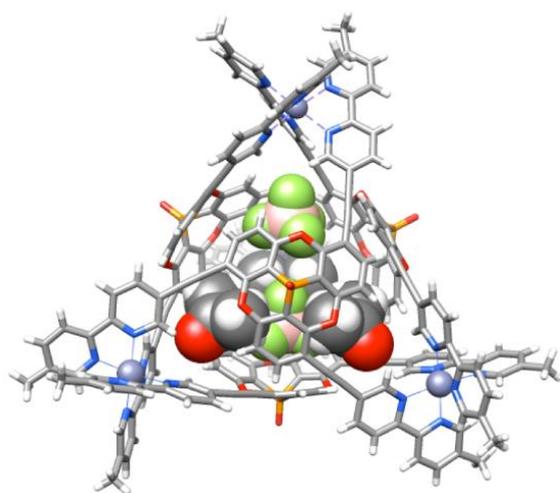


図 8. 結晶構造解析により得られた 4 つの曲面分子 L からなるカプセル型ホストの分子構造。カプセルの空孔には、再結晶に用いた溶媒のアセトンと BF_4^- 塩が含まれている。

カプセル分子へのフラーレン C_{60} の取り込みを検討した。溶液中で 70°C 、24 時間加熱することで、カプセルの内部に C_{60} をり込んだホスト-ゲスト錯体を得ることができた。カプセルには C_{60} を取り込む隙間がないため、一度、金属錯体が解離して C_{60} を取り込んだ後に、再構築されていると考えられる。取り込みに長時間かかっているのはそのためであろう。ゲストの包接に時間がかかるのはデメリットであるが、カプセルを合成するときに最初からゲストを混ぜておけばカプセル合成とゲスト包接を同時に行うことができる。

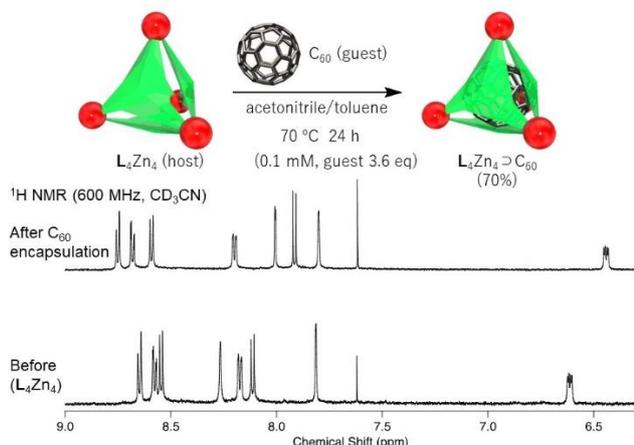


図 9. カプセル型ホストへのフラーレン C_{60} の取り込み。 C_{60} を取り込んだ後は別の分子として識別される。

5. まとめ

リン原子を用いて曲面分子を作る、合成した曲面分子を用いて曲面炭素材料との複合体を作る、という当初の目的は達成された。もちろん、研究はこれで終わりではなく、今後は様々な応用研究に展開することが期待される。今回は紙面の都合で書ききれなかったが、特定のゲスト分子のみを選択して取り込むことも可能である。

謝辞

本研究の多くは私が筑波大学鍋島達弥教授のもとで行ったものである。カプセルの研究は、本学で実験を行ったものと筑波大学との共同研究を合わせたものである。多くのご支援を頂いたことをこの場を借りて感謝申し上げます。

参考文献

- [1] F. C. Krebs, P. S. Larsen, J. Larsen, C. S. Jacobsen, C. Boutton, and N. Thorup, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1208.
- [2] M. Yamamura, T. Saito, T. Nabeshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14299.
- [3] M. Yamamura, T. Saito, T. Hasegawa, E. Nishibori, T. Nabeshima, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 8754.