

# 含窒素複素環導入型分子構造体の構築

甲南大学 審査学位論文

博士（理学）

中川十志

2019 年 3 月

# 目次

表紙

目次

第一章	序論	P. 1
第一節	超分子化学	P. 2
第二節	超分子錯体	P. 4
第三節	スピロボラート構造体	P. 8
第四節	環状分子	P. 10
第五節	かご型分子	P. 12
第二章	含窒素複素環導入型配位子の調製	P. 14
第一節	金属含有型 Nanocycle	P. 15
第二節	含窒素複素環型配位子の調製	P. 17
第三節	まとめ	P. 20

第三章	スピロボラート構造体の調製	P. 21
第一節	スピロボラート構造の調製	P. 22
第二節	多成分による Nanocycle 構造の調製	P. 24
第三節	金属配位	P. 31
第四節	少数成分による Nanocycle 構造の調製	P. 35
第五節	窒素原子導入型 Nanocycle 構造の調製	P. 42
第六節	窒素原子配位型かご型構造の調製	P. 46
第四章	多元金属系構造体の調製	P. 49
第一節	Twin Bowl 構造の拡張	P. 50
第二節	天板状分子を経由した多元金属系構造体の構築	P. 53
第三節	柱状分子を経由した多元金属系構造体の構築	P. 56
第四節	多元金属系構造体の構築戦略	P. 59
第五章	総括	P. 61
実験項		P. 66
参考文献		P. 84
謝辞		P. 86

# 第一章 序論



## 第一節 超分子化学

一般的に分子とは、原子間の電子対の共有をともなう共有結合によって形成されている。一方で超分子とは、分子間に働く非共有結合性の二次的相互作用によって形成される化学種であり、その構造や化学的性質から近年注目を集めている。非共有結合性の二次的相互作用には静電相互作用や van der Waals 相互作用、水素結合や  $\pi$ - $\pi$  スタッキング相互作用、電荷移動相互作用など様々な種類がある。これらは、洗剤や液晶、DNA やタンパク質など幅広い物質中でその非共有結合性の二次的相互作用を用いた役割を担っている。近年では、2016 年に超分子化学の手法を用いた研究「分子マシンの設計と合成」に対し Jean-Pierre Sauvage、J. Fraser Stoddart、Bernard L. Feringa の三名がノーベル化学賞を授与された。分子マシンとは、ミクロやナノの大きさに制御された動きを示す分子、あるいは複合体のことであり、その研究はこれからのナノテクノロジーの重要な一角と位置づけられ、超分子化学は基礎化学の分野から応用化学の範囲まで広く取り扱われている。

超分子化学は、Ehrlich のレセプター概念や Fischer の酵素反応における「鍵と鍵穴」理論から始まった。この理論は、ある分子または分子集合体が他の特定の分子を選択的に認識する分子認識について述べる指針となり、超分子化学を考察する上での基礎理論となった。<sup>1), 2)</sup> 分子認識を考察する際に重要なものとして、ホスト・ゲストの概念がある。

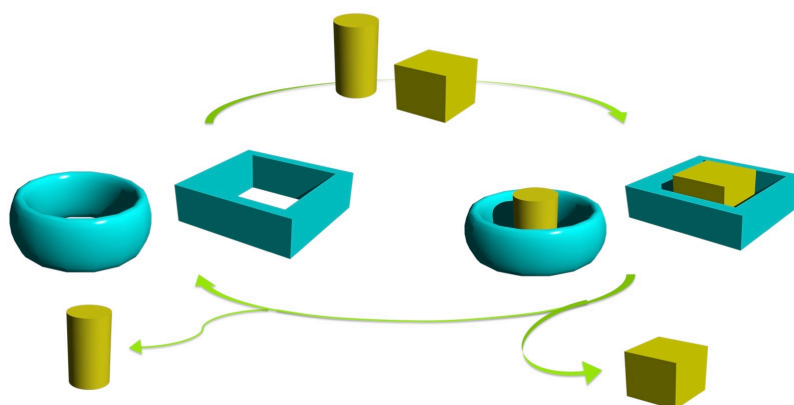


図 1-1. ホスト・ゲストの概念の模式図

図 1-1 は、この概念を模式的に表わしたものである。ある一つの分子が特定の分子を包み込む際、包接する側をホスト分子(図 1-1. 青色)、包接される側をゲスト分子(図 1-1. 黄色)と定義し、形成される会合体をホスト・ゲスト錯体と定義する。この様なホスト・ゲスト錯体は、分子間相互作用でその構造を保持しているため、適切な条件で処理することにより内部のゲスト分子を選択的に取り出すことが可能である。

前述したホスト分子の例を図 1-2 に示す。

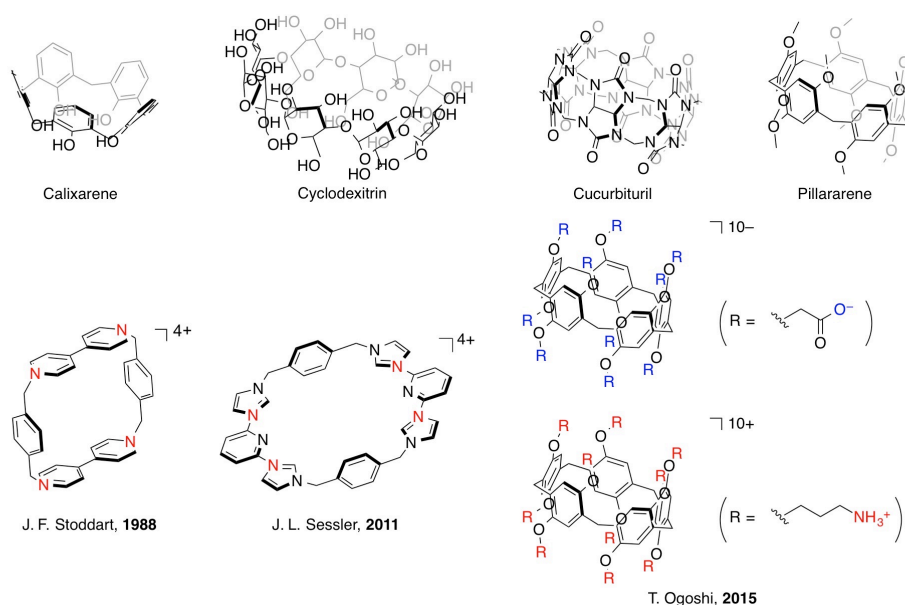


図 1-2. ホスト分子の例<sup>3)-5)</sup>

図 1-2 は、上段に中性の環状ホスト分子、下段にはカチオンまたはアニオン性環状ホスト分子を示している。主骨格が中性のホスト分子や、金属配位を主骨格構築に利用したカチオン性ホスト分子は報告例が多くある。生越らの例では、Pillar[5]arene の側鎖にカルボキシル基を導入することで、アニオン性の Pillar[5]arene の調製が報告されている。この様な環状分子への官能基導入は、ホスト分子の機能化、特に内部に包接させるゲストとの相互作用を発現させる役割において非常に重要である。

## 第二節 超分子錯体

ナノ空間を内包する超分子構造の利用は、材料または産業化学を指向したナノテクノロジーにおいて重要な課題であり、またバルク相から隔離されたナノスペースを構築する最も有望な候補の一つとされている。<sup>6)-8)</sup>非共有結合性相互作用の動的かつ可逆的な性質は、超分子構造の自己組織化にとって非常に有利であり、金属配位を含む様々な非共有結合性相互作用が、それらの構造の自己組織化に広く用いられている。<sup>9)-16)</sup>

第一節で述べたホスト分子はいずれも合成化学的手法で得られているが、自己組織化的手法を用いた環状およびかご型ホスト分子の調製についても、近年多数の報告例がある。以下にその例を述べる。Dawei Zhang らの報告例では、鉄(II)に対して配位子を三つ配位させることによって四面体かご型の構造体を構築している (図 1-3)。<sup>17)</sup>

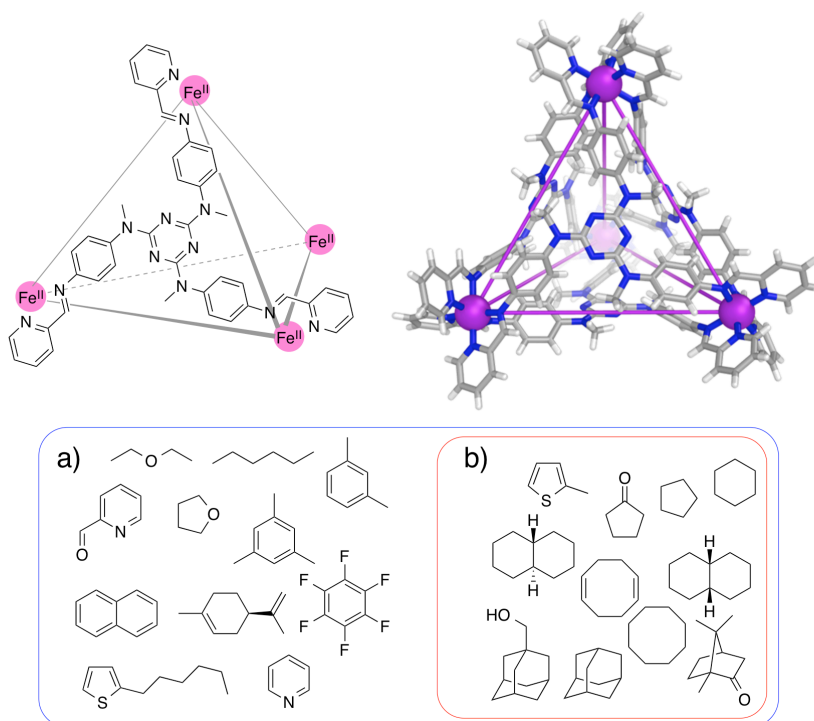


図 1-3. カプセル化された四面体とゲストの構造; (a) 水中におけるゲスト, (b) アセトニトリル中におけるゲスト。

このかご型分子は、形成される空孔にゲスト分子を包接する (図 1-3, a)) および b))。その駆動力は主に疎溶媒性効果であり、水中で包接するゲスト分子に加え、アセトニトリル中においてさらに異なるゲスト分子を内部に包接する (図 1-3, b))。また彼らは、よりシンプルな配位子と鉄(II)を金属配位させることにより立方体のかご型構造体を構築した (図 1-4)。<sup>18)</sup>

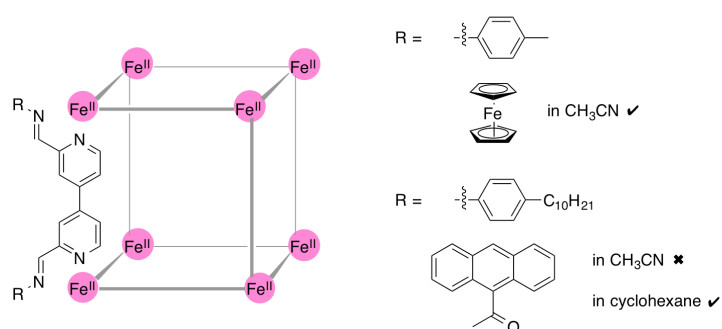


図 1-4. カプセル化された立方体とゲストの構造

このかご型分子も立方体かご型分子と同様に、形成される空孔にゲスト分子を包接する。4-メチルアニリンを側鎖にもつ立方体かご型分子はアセトニトリル中でフェロセンを包接し、4-デシルアニリンを側鎖にもつ立方体かご型分子はシクロヘキサン中では 9-アセチルアントラセンを内部に包接した。しかしながら、アセトニトリル中では 9-アセチルアントラセンを内部に包接しなかった。これは、無極性シクロヘキサン中の双極子相互作用および四極子相互作用の増強に起因する。この研究は、溶媒の選択によりゲスト分子を選択的に認識させることが可能であることを示した。

彼らはさらに、この立方体かご型分子を拡張し、ポルフィリンに基づく配位子を用いて立方体かご型分子の調製を報告した (図 1-5)。<sup>19), 20)</sup> 調製された立方体かご型分子は、ポルフィリンがフリーベースの場合、DMF 中でフラーレンやコロネン3分子などの大きなゲストを包接した。また、ポルフィリン中心が Zn(II) の場合、水中でカフェイン、イノシン、ステロイドなどの生体関連分子を包接した。これらの立方体かご型分子は、アセトニトリル中ではなく水中でのみ会合するため、疎水性効果が包接を増強したことが示された。

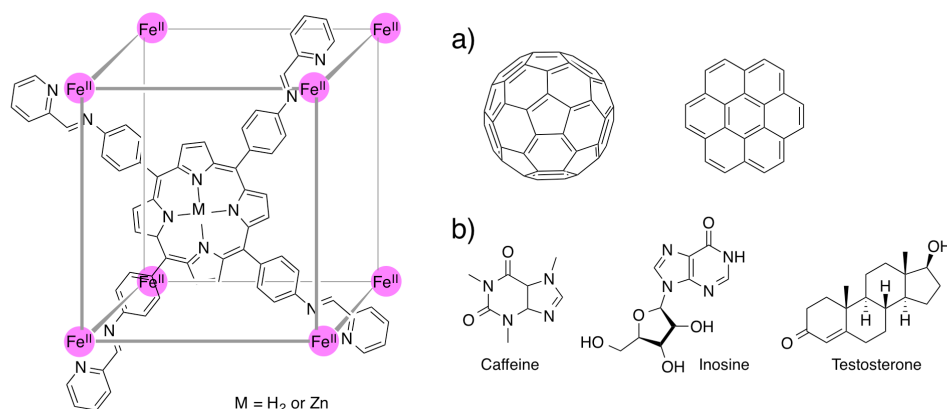


図 1-5. カプセル化された立方体とゲストの構造; (a)  $M = H_2$  の場合、DMF 中におけるゲスト, (b)  $M = Zn$  の場合、水中におけるゲスト。

また、彼らは異なる二種類の金属を主骨格に用いたかご型分子についても報告している (図 1-6)。<sup>21)</sup>

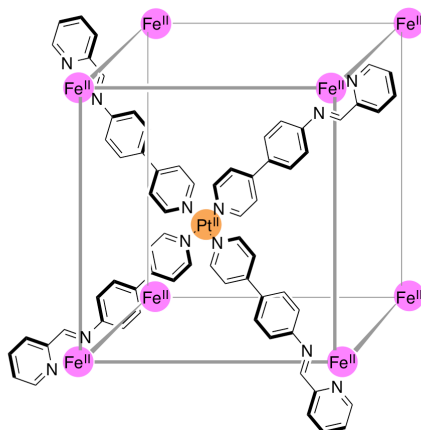


図 1-6. カプセル化された立方体とゲストの構造

自己組織化かご型分子は、ゲスト分子を取り込むため内部空孔を有する必要がある。調製された二種類の金属を有する立方体かご型は、直径約  $4200 \text{ \AA}^3$  の立方体であった。しかしながら、アセトニトリル中で、 $Mo_6O_{19}^{2-}$ 、 $B_{12}F_{12}^{2-}$ 、 $BPh_4^-$ 、 $CB_{11}H_{12}^-$  および  $B(C_6F_5)_4^-$  の様な大きなアニオンを包接しなかった。

異なる二種類の金属を主骨格に用いたかご型分子については、平岡らも報告している (図 1-7)。<sup>22)</sup>

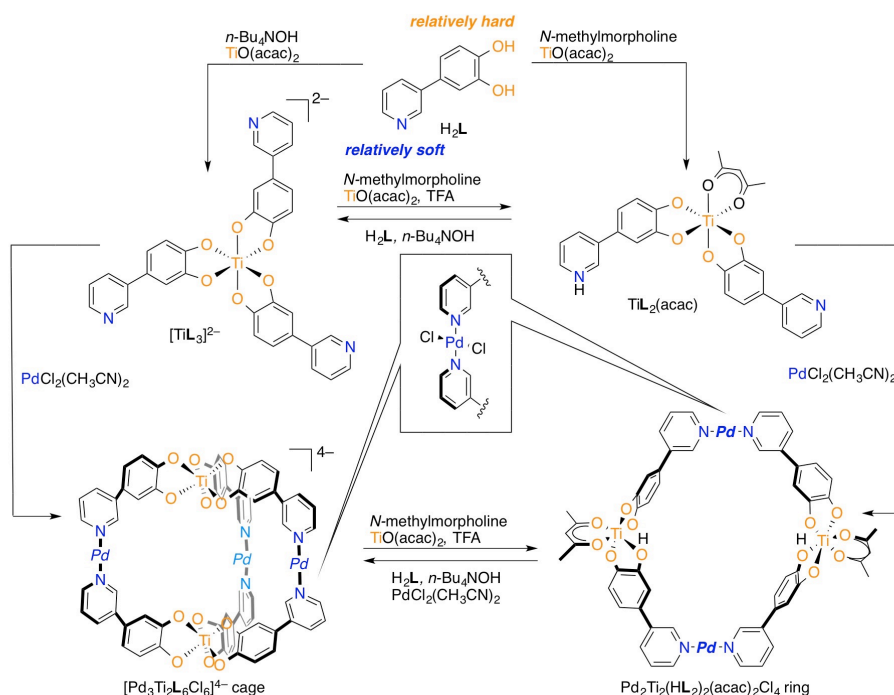


図 1-7. 同一配位子を用いた環状およびかご型構造の構築

平岡らは HSAB 則を利用し、同一の配位子を用いて環状とかご型の錯体の作り分けを行った (図 1-7)。HSAB 則とは、酸および塩基の相性を、硬いおよび軟らかいという表現を使って分類したものである。彼らは、配位子  $H_2L$  のカテコール部位を塩基存在下で  $TiO(acac)_2$  と混合させた後、ピリジル部位を  $PdCl_2(MeCN)_2$  と反応させることで、環状およびかご型の錯体を調製した。これは、硬い[カテコールチタン(IV)]と軟らかい[ピリジルーパラジウム(II)]の組合せを上手く用いて調製された研究例である。

このような硬質および軟質の酸-塩基対を含む多元金属系の錯体は、それらの高い部位選択性および協働性に基づいて多官能性分子デバイスを構築し、同種一元金属錯体に見られない新規な分子機能をもつ可能性を有する。しかしながら、このような二種類以上の多元金属を主骨格内にもつ分子の報告例はあまり多くない。

### 第三節 スピロボラート構造体

檀上らは、スピロボラート結合を有する構造体を用いて高次構造体を構築する研究を行っている。これまでに報告された環状スピロボラート型の環化三量体(以下、Twin Bowl)は、分子内の三つのスピロボラート結合に起因する三価のアニオン性を有する(図 1-4,  $(-)\text{-B}_3\text{L1}_3^{3-}$ )。この Twin Bowl はホスト分子としてふるまい、とりわけ分子接合素子としての機能をもつ。分子接合素子とは、ゲスト同士を貼り合わせる機能を有する分子種である。Twin Bowl は、そのお碗の底同士を張り合わせた構造によりカチオン性球状ゲスト分子 (図 1-8,  $\mathbf{1}^{3+}$ ) を交互かつ連続的に認識し、自己配列によって超分子ポリマーを形成する。<sup>23)</sup>

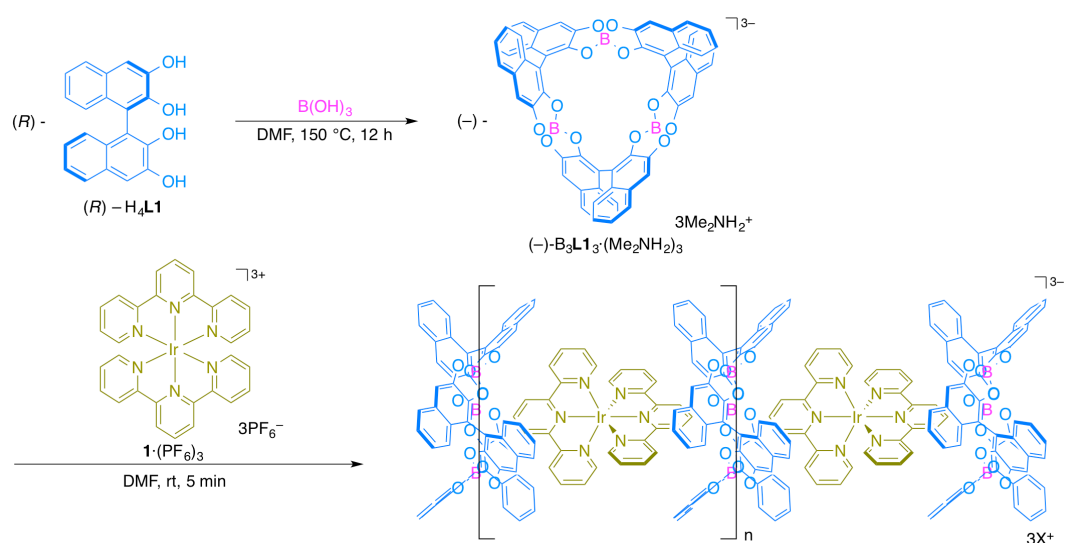


図 1-8. Twin Bowl の調製と、Twin Bowl を用いた連鎖会合体の形成 (ホスト分子 :  $(-)\text{-B}_3\text{L1}_3^{3-}$ , ゲスト分子 :  $\mathbf{1}^{3+}$ )

Twin Bowl とカチオン性球状ゲスト分子の会合は、主に静電相互作用と  $\pi$ - $\pi$  スタッキング相互作用によって形成されている。この研究を拡張し、 $\text{H}_4\text{L1}$  のナフタレン-ナフタレン間にフェニル基を導入することにより、より大きな空孔を有する Twin Bowl の調製についても報告している(図 1-9)。<sup>24)</sup>



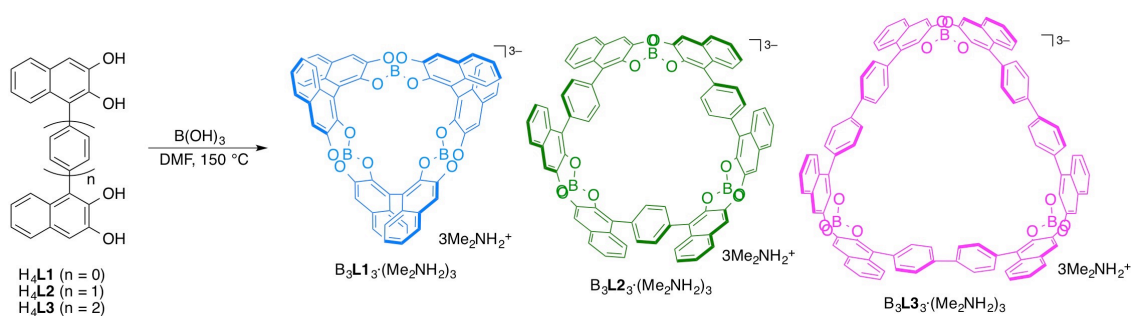


図 1-9. Twin Bowl 類の調製

調製された Twin Bowl 類は、それぞれゲスト分子を空孔内部に認識し、ホスト・ゲスト錯体を形成する (図 1-10)。

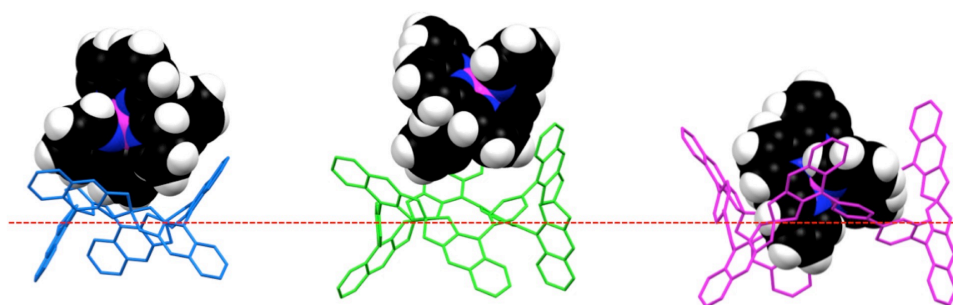


図 1-10. Twin Bowl 類を用いたホスト・ゲスト錯体の結晶構造

結晶構造より、原料であるビスカテコール配位子のカテコールーカテコール間のスペーサーの長さを変化させることにより Twin Bowl 類の空孔の大きさが変化し、それによらないカチオン性球状ゲスト分子の認識様式が変化することが分かった。



#### 第四節 環状分子

また、檀上らは第三節の研究を発展させた環状ホスト分子についても報告している。テトラキススピロボラート型の構造体(以下、Nanocycle)は、分子内の四つのスピロボラート結合に起因する四価のアニオン性を有する (図 1-11)。<sup>25)</sup>

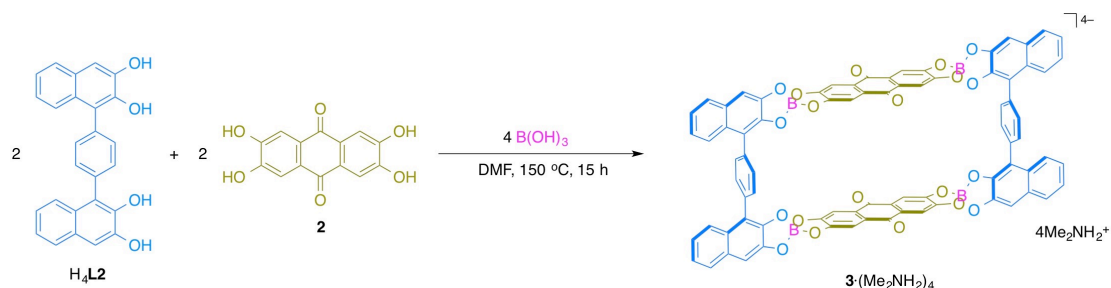


図 1-11. Nanocycle の調製

この Nanocycle は、その内部空孔にカチオン性板状ゲスト分子を認識し、第一節にて述べたホスト・ゲスト錯体を形成する (図 1-12)。

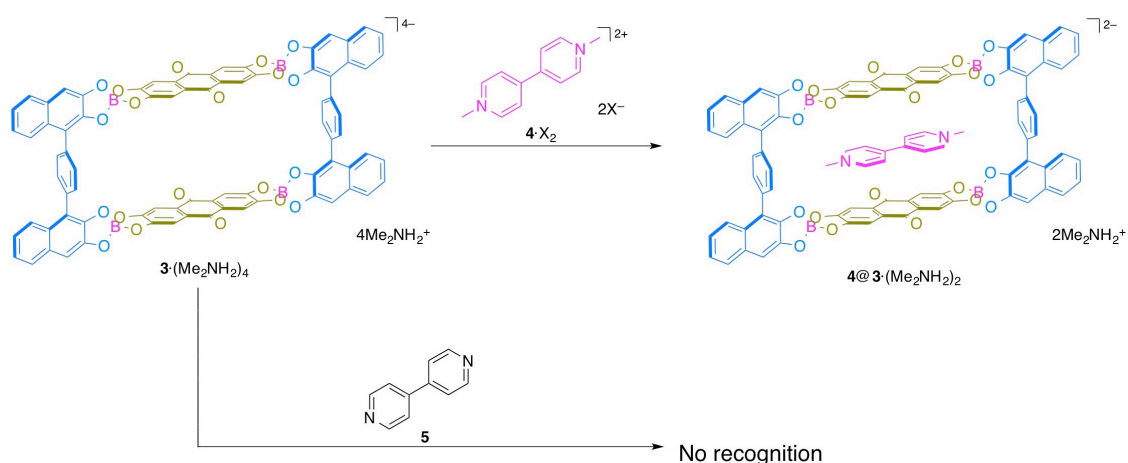


図 1-12. Nanocycle を用いた分子認識

この Nanocycle は、中性のゲスト分子は認識しない。つまり、カチオン性板状ゲスト分子のみを選択的に認識するホスト分子である。これまで、この Nanocycle の骨格を変更させることで、内部のゲスト認識を拡張する研究が行われてきた。以下に、その代表的な例を挙げる (図 1-13)。

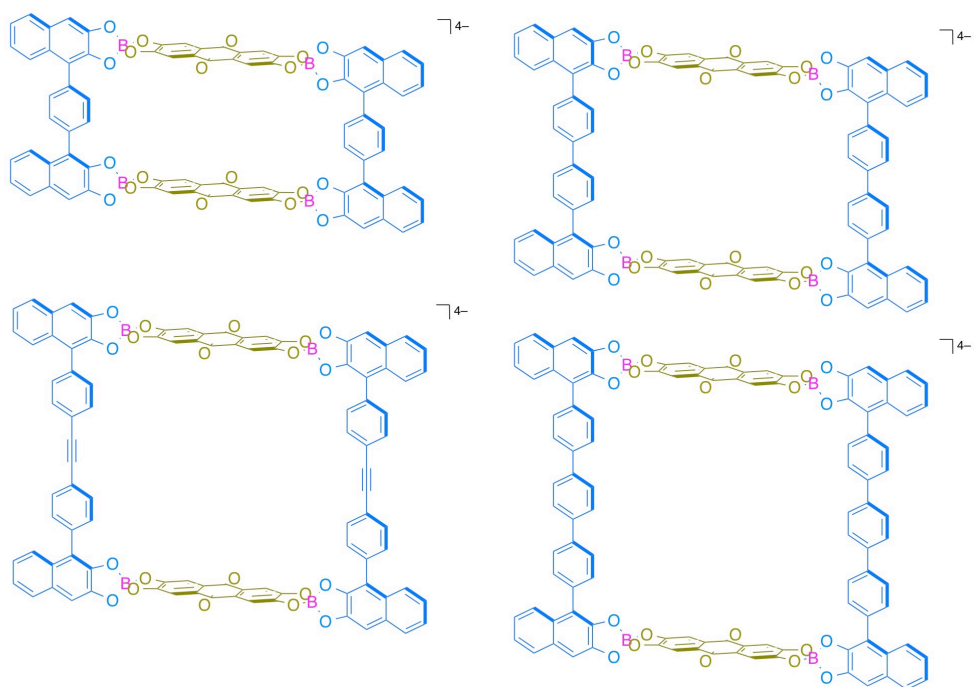


図 1-13. Nanocycle 類

これら Nanocycle 類は、その構造内にカチオン性の板状または環状分子を選択的に認識するホスト分子としての機能をもつ。

## 第五節 かご型分子

檀上らは環状ホスト分子の研究の拡張として、これまでにヘキサキススピロボラート型の構造体(以下、Nanocage)についても報告している。Nanocycle の構成要素である **2** を **6** へ変更することによって Nanocage が調製された (図 1-14)。

26)

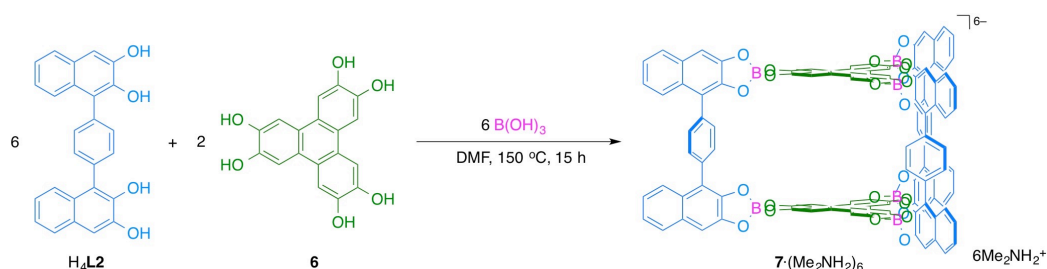


図 1-14. Nanocage の調製

Nanocage は、分子内の六つのスピロボラート結合に起因する六価のアニオン性を有する。この Nanocage は Nanocycle 同様、その内部空孔にカチオン性板状ゲスト分子を認識し、ホスト・ゲスト錯体を形成する (図 1-15)。

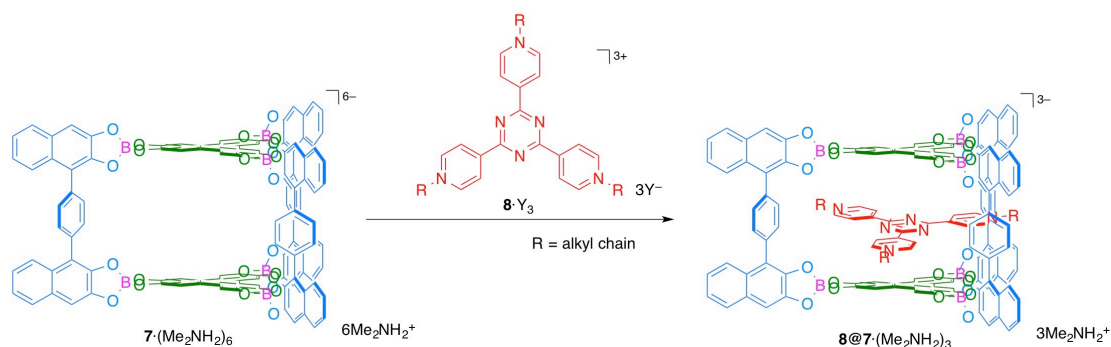


図 1-15. Nanocage を用いた分子認識

Nanocycle および Nanocage はスピロボラート結合する分子 (図 1-7 および図 1-10 中の **2** および **6**)を変換することによって、配位子(図 1-11 および図 1-14 中の **H4L2**)を変えずに内部空孔の次元を変化させた研究例である。共通の構造要素から多彩なホスト構造が構築でき、それにより様々なゲスト分子に対応することが可能となる。

本論文では、大きく二つの研究について述べる。まず始めに、スピロボラート構造体を構築するための新たな配位子の調製を行うとともに (第二章)、調製した新たな配位子を用いた Nanocycle 構造の構築を行った (第三章)。近年報告されるホスト分子の多くは、中性またはカチオン性のホスト分子が多く、アニオン性のホスト分子の報告例は少ない。また、静電相互作用を駆動力とするホスト・ゲスト錯体形成においては、カチオン部位やアニオン部位は主骨格内部に存在することが好ましいと考えられる。本研究では、主骨格内部にアニオン性部位を有するホスト分子を調製したシンプルな配位子から構築することで、合成経路の短縮と多成分の自己組織化反応によるホスト分子の調製を検討した (図 1-16)。

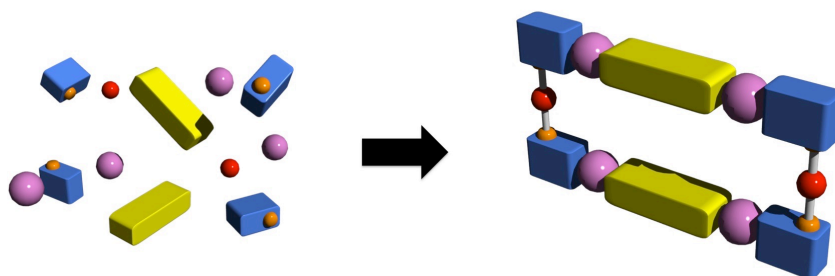


図 1-16. 多成分の自己組織化反応によるホスト分子調製の模式図

二つ目は、主に第二章で得られた配位子を活用することで、二種類の異なる金属を用いた新規構造体の構築を行った (第四章)。事前に檀上らによって報告された配位子を用い、カテコールにチタン(IV)を配位させることでかご型構造体の構築を検討した。またこの結果を応用し、二種類以上の多元金属を用いた構造体構築を配位させる順番を変化させることによる構造体の構築を検討した (図 1-17)。

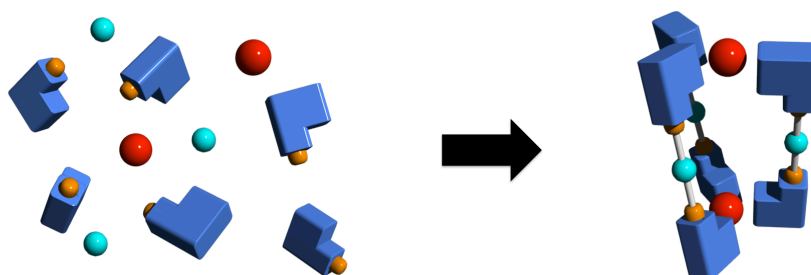


図 1-17. 二種類の異なる金属を用いた新規構造体構築の模式図

## 第二章 含窒素複素環導入型配位子の調製

## 第一節 金属含有型 Nanocycle

第一章第四節にて述べたNanocycleの内部空孔を多様化するためには、比較的多段階の合成が必要である。

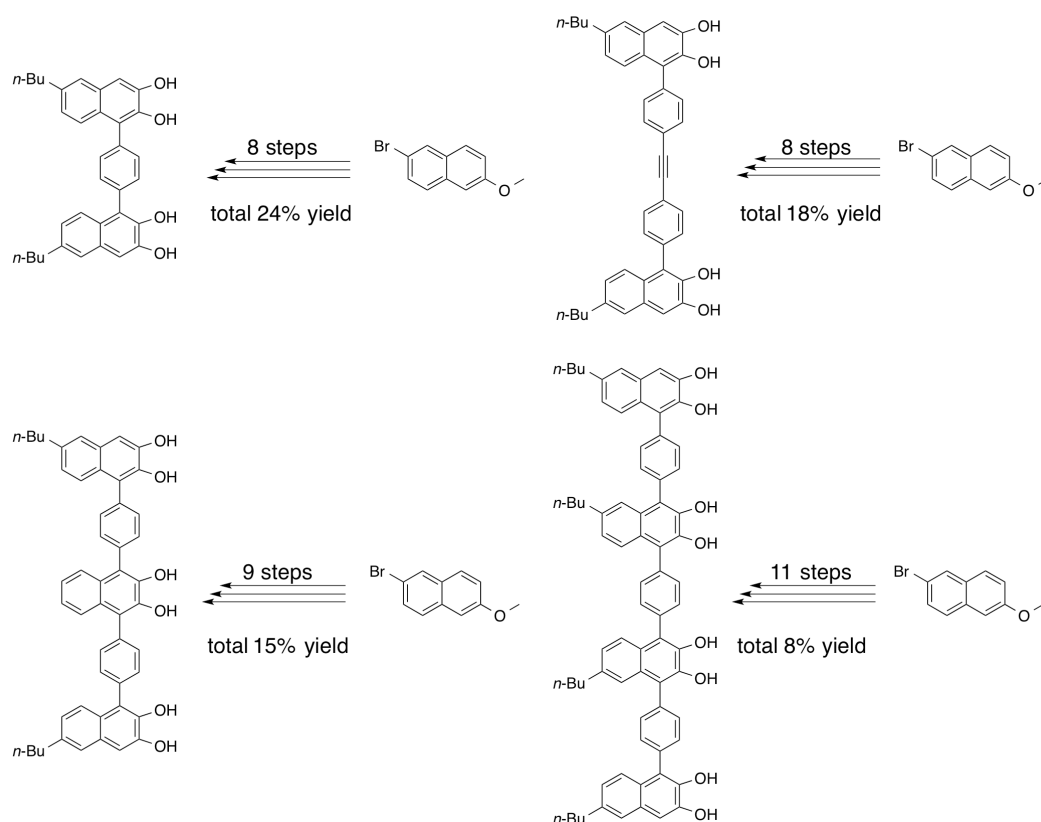


図2-1. 柱状配位子の調製

図2-1に示す柱状配位子は、原料から数えて八段階以上の合成段階数で調製される。そのため、合成の全収率は低く、合成経路の短縮が課題である。

そこで本研究では、ホスト分子であるNanocycleの新しい合成手法を検討し、更に単純でより汎用性の高いビルディングブロック分子の調製を目的に研究を進めることとした。

本研究で調製する新しい Nanocycle では、構造要素としてビス(ジヒドロキシナフタレン)に替えて、金属と含窒素複素環を有する配位子を用いる (図 2-2)。

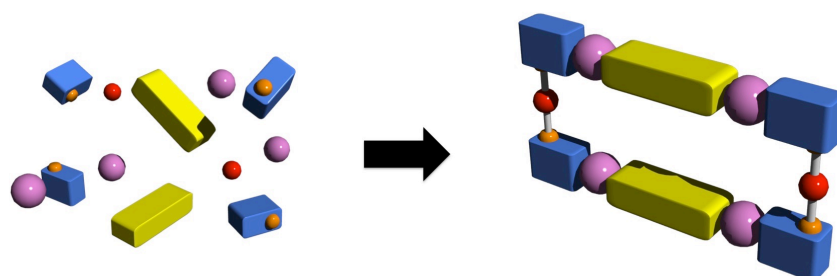


図 2-2. Nanocycle 調製の模式図

図 2-2 に示す各成分は、ホウ酸 (ピンク)と **2** (黄)に加え金属 (赤)および本研究で調製する含窒素複素環を有する配位子 (青)となる。反応の成分数としては四成分系となり、自己組織化条件としては挑戦的であると考えられる。

また、含窒素複素環を有する配位子は、構造的によりシンプルにすることで合成段階が **H<sub>4</sub>L2** などと比較して非常に短くなる。さらに、金属配位を利用するため、金属への配位子の配位数を変化させることで構造の多様性が期待される。

以下に、今回調製した含窒素複素環型配位子を挙げる (図 2-3)。

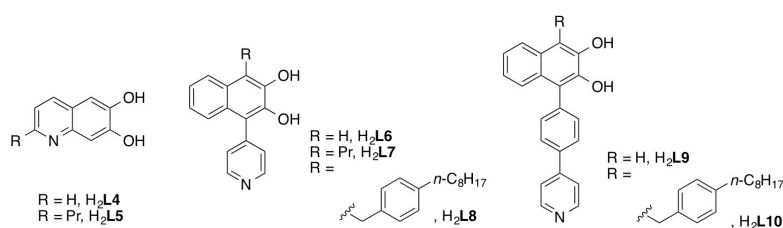
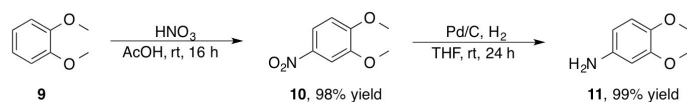


図2-3. 本研究で調製した新規含窒素複素環型配位子

## 第二節 含窒素複素環型配位子の調製

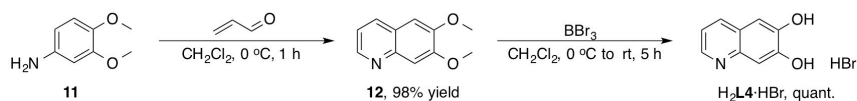
第一節にて述べた配位子の合成を以下に示す。

### 式2-3.



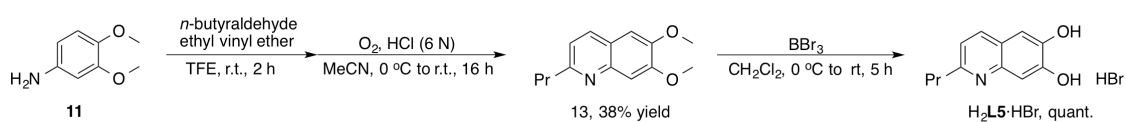
市販のベラトロールを出発物質として、ニトロ化、還元を経て中間体**11**を得た (式2-3)。

### 式2-4.



式2-3にて調製した中間体**11**から二段階の反応を経て配位子H<sub>2</sub>L<sub>4</sub>·HBrを調製した (式2-4)。

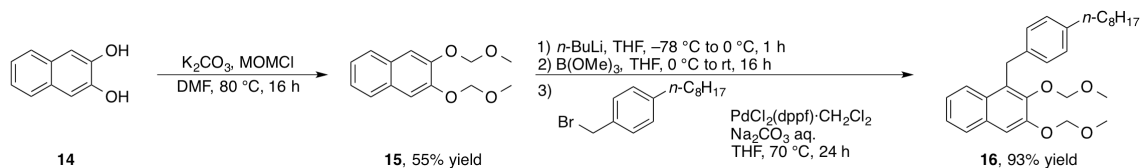
### 式2-5.



また低極性溶媒に対する溶解性の観点から、式2-3にて調製した中間体**11**から別の調製経路を経てプロピル基を有する配位子H<sub>2</sub>L<sub>5</sub>·HBrを調製した (式2-5)。

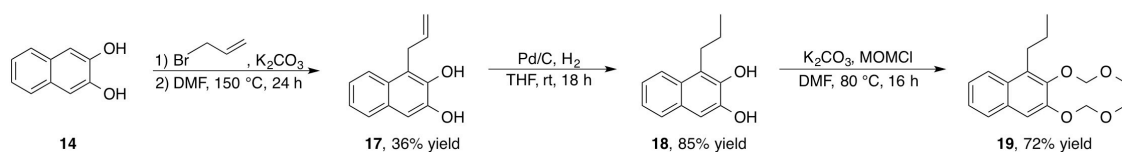


式2-6.



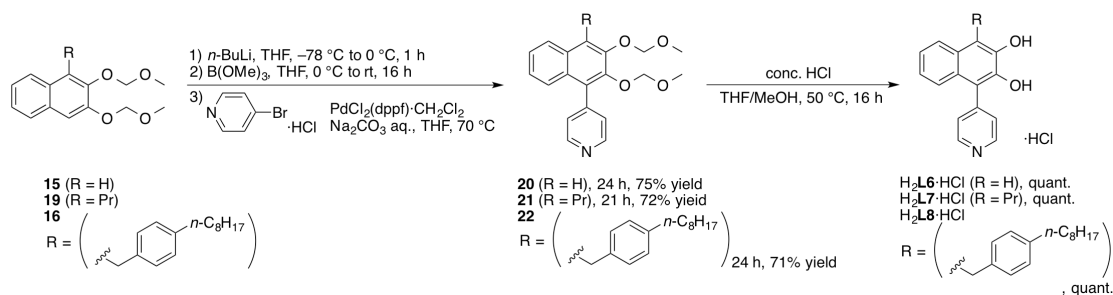
市販の2,3-ジヒドロキシナフタレンを出発物質として、ニトロ化、還元を経て中間体15および16を得た (式2-6)。

式2-7.



また別の経路として、市販の2,3-ジヒドロキシナフタレンを出発物質とし、アリル化、Claisen転位、接触水素化、メトキシメチル保護を経て中間体19を得た (式2-7)。

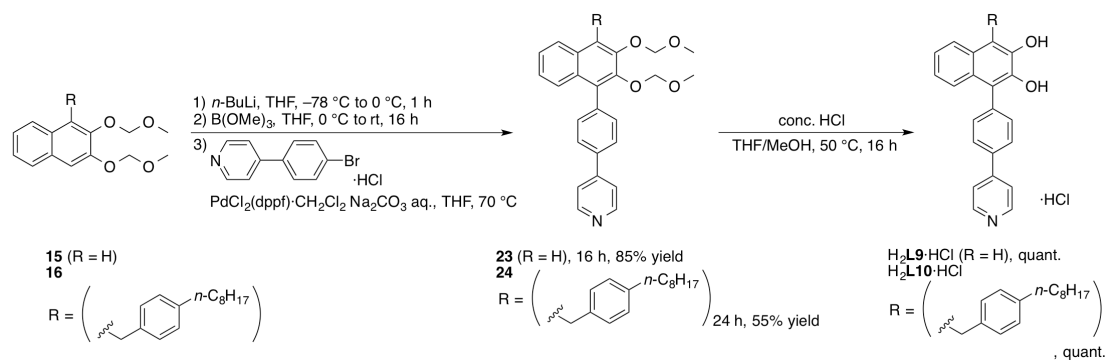
式2-8.



式2-6および式2-7にて調製した中間体15, 19, 16から二段階の反応を経て、それぞれ配位子 $\text{H}_2\text{L6}\cdot\text{HCl}$ 、プロピル基を有する配位子 $\text{H}_2\text{L7}\cdot\text{HCl}$ 、パラオクチルベンジル基を有する配位子 $\text{H}_2\text{L8}\cdot\text{HCl}$ を調製した (式2-8)。

また、式**2-6**および式**2-7**にて調製した中間体**15**, **16**から二段階の反応を経て、それぞれフェニル基を伸張した配位子H<sub>2</sub>**L9**·HCl、パラオクチルベンジル基を有する配位子H<sub>2</sub>**L10**·HClについても調製した (式**2-9**)。

## 式2-9



### 第三節 まとめ

今回調製した配位子は、いずれもカテコール部位と含窒素複素環を有しており、第一節にて述べた金属含有型Nanocycleのユニットとして用い得ることが期待される。また、脂溶性置換基のアルキル鎖長により構造体形成条件における反応溶媒の選択の幅を広げることができる。

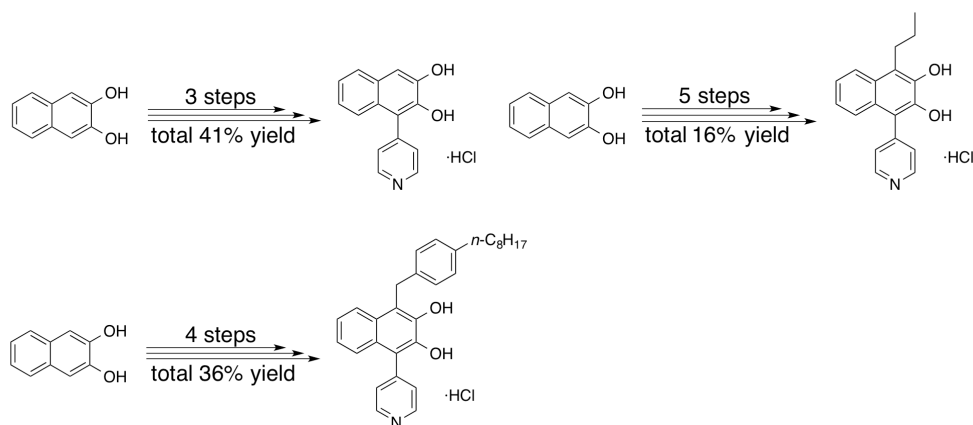


図2-4. 今回調製した配位子

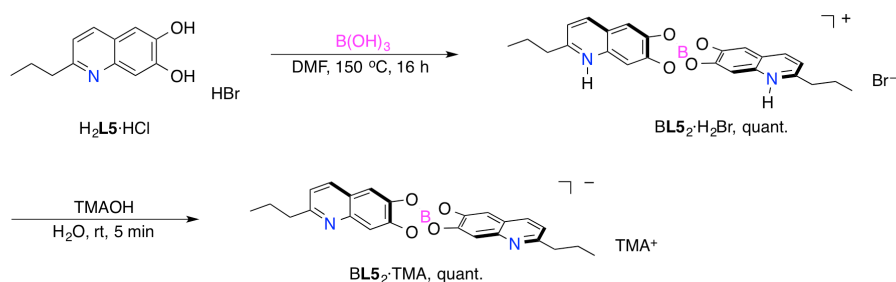
調製した配位子は図2-1に記載したビス(ジヒドロキシナフタレン)配位子と比較した場合、より短い合成段階数にて調製が可能であった (図2-4)。その合成段階数は半分以下となり、合成の全収率も向上した。これにより、Nanocycle調製の課題である柱状配位子調製の課題を解決することに成功した。

### 第三章 スピロボラート構造体の調製

## 第一節 スピロボラート構造の調製

第二章にて調製した配位子を用い、窒素複素環を有する場合におけるスピロボラート構造構築の調査を行った。配位子としては、 $^1\text{H}$  NMR測定における評価のしやすさの観点から $\text{H}_2\text{L5}\cdot\text{HBr}$ を用いることとした。式3-1にその反応式を示す。

式3-1.



$\text{H}_2\text{L5}\cdot\text{HBr}$ 二分子に対し、ホウ酸共存下DMF溶液中 $150\text{ }^\circ\text{C}$ で16時間加熱攪拌することにより、 $\text{BL5}_2\cdot\text{H}_2\text{Br}$ を調製した。得られた $\text{BL5}_2\cdot\text{H}_2\text{Br}$ を窒素原子上の水素を除去するため、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAOH)にてカウンターイオンの交換を行い、 $\text{BL5}_2\cdot\text{TMA}$ を調製した。 $^1\text{H}$  NMR分析の結果を以下に示す (図3-2)。

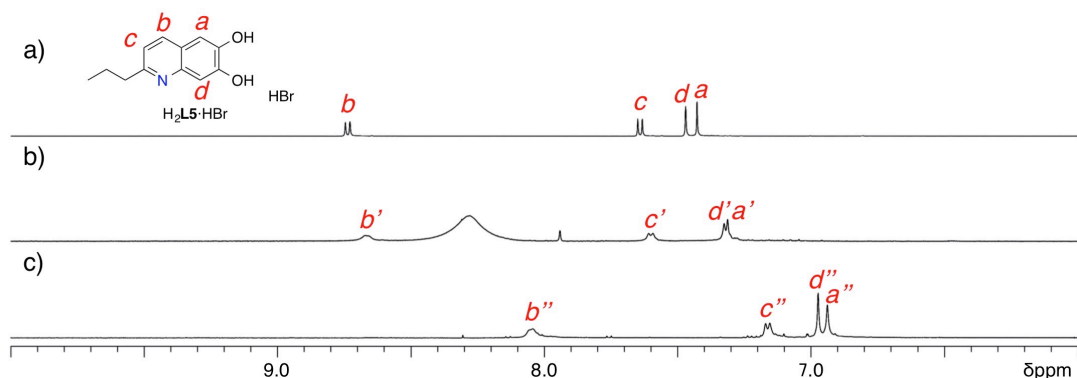


図3-2.  $^1\text{H}$  NMR分析(500 MHz, rt,  $\text{DMSO}-d_6$ ), (a)  $\text{H}_2\text{L5}\cdot\text{HBr}$ , (b)  $\text{BL5}_2\cdot\text{H}_2\text{Br}$ , (c)  $\text{BL5}_2\cdot\text{TMA}$

原料であるH<sub>2</sub>L5·HBrの水酸基のシグナルが反応終了後では消失し、また全てのシグナルが高磁場シフトしたことからスピロボラート結合の形成が示唆された。また、TMAOHを添加したことにより、窒素上のプロトンが脱離し、後の金属配位へと用いることが可能であることが示された。<sup>1</sup>H NMR解析結果より、スピロボラート結合形成は150 °Cにて実施することが可能であった。

また、調製した二量体BL5<sub>2</sub>·TMAの構造構築を明らかにする別の実験として、ESI(-)-MS分析を行った (図3-3)。

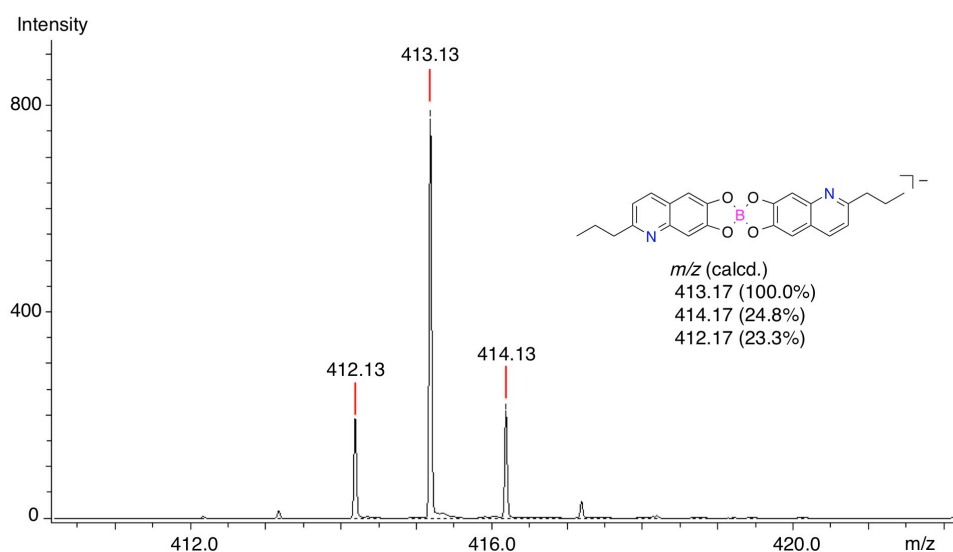


図3-3. BL5<sub>2</sub><sup>-</sup>のESI(-)-MS分析

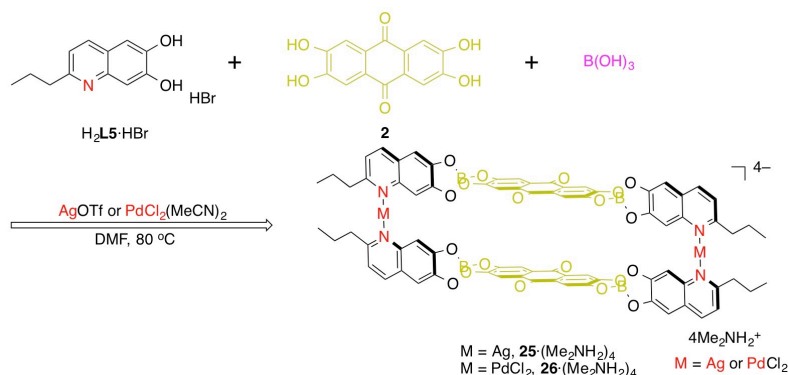
ESI(-)-MS分析の結果、BL5<sub>2</sub><sup>-</sup> [413.1]と良い一致を示すスペクトルが得られた。この結果からも、スピロボラート結合形成が可能であることが示された。

以上の結果から、窒素複素環を導入した場合においてもスピロボラート結合の形成は可能であり、また、塩基を添加することで配位子調製の際に付随する窒素原子上のプロトンを除去することが可能であることが分かった。

## 第二節 多成分によるNanocycle構造の調製

形成される構造体のNMR測定に用いる際の溶解性を考慮し、第二章にて調製したプロピル基を有する配位子 $\text{H}_2\text{L5}\cdot\text{HBr}$ を用いNanocycle構造の構築を検討した。構築の際に用いる金属には直線配位である銀(I)とパラジウム(II)を採用し、以下の実験を行った (式3-2)。反応温度は金属配位を考慮し、第一節で二量体を形成した $150\text{ }^\circ\text{C}$ より低温の $80\text{ }^\circ\text{C}$ とした。 $80\text{ }^\circ\text{C}$ の反応条件によるスピロボラート結合の形成が、檀上らによって報告されていること、および金属配位の安定性を考慮し、反応温度をこの温度に設定した。

式3-2



目的とするスピロボラート構造体**25**<sup>4-</sup>および**26**<sup>4-</sup>は、Nanocycle構造を有している。そのため、反応させるユニットとしては $\text{H}_2\text{L5}$ と**2**、さらにホウ酸と金属源を加えた計四成分系の反応となる。多成分の自己組織化反応は比較的難しく、挑戦的な反応であり、この成分数での反応を達成させることは学術的に非常に新規性が高い。また、形成されるNanocycle構造はこれまでのスピロボラート結合に起因するホスト・ゲスト錯体形成に加え、金属原子が導入されることにより、空孔内部の立体的・電子的な状況が変化することが考えられ、Nanocycle構造のゲスト分子包接の幅を広げる意味においても興味深い。

この反応における $^1\text{H}$  NMR分析を行った (図3-4)。

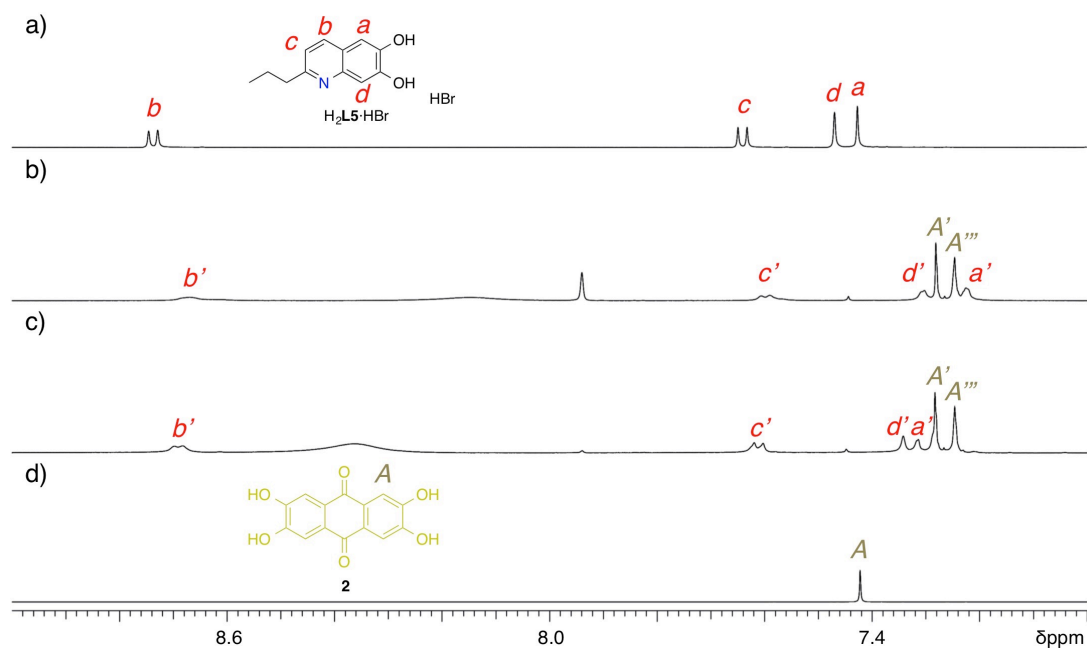


図3-4.  $^1\text{H}$  NMR分析(500 MHz, rt,  $\text{DMSO}-d_6$ ), (a)  $\text{H}_2\text{L5}\cdot\text{HBr}$ , (b)  $\text{H}_2\text{L5}\cdot\text{HBr}$ にDMF中**2**、 $\text{AgOTf}$ および $\text{B(OH)}_3$ を添加し80 °Cで24時間加熱した後, (c)  $\text{H}_2\text{L5}\cdot\text{HBr}$ にDMF中**2**、 $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ および $\text{B(OH)}_3$ を添加し80 °Cで24時間加熱した後, (d) **2**

$\text{H}_2\text{L5}$ のプロトンシグナルは**2**と $\text{AgOTf}$ または $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ 、およびホウ酸を作用させることで非常にブロード化および高磁場シフトした (図3-4, b)およびc))。これにより、スピロボラート結合を形成したことが示唆される。一方で**2**のシグナルは高磁場シフトした後、二本に分かれた。この結果は、スピロボラート結合を形成し、 $\text{BL5}_2^-$ を形成したが、金属で架橋するには配位子 $\text{BL5}_2^-$ 二分子間のスピロボラート結合が非常に近接するために静電反発と立体反発が起こり、Nanocycle構造の構築には至らなかったものと思われる (図3-5)。すなわち、目的とする多成分によるNanocycle構造の調製には立体的にスピロボラート結合を引き離す必要があると考えられる。しかしながら、**2**のシグナルはほぼ消失していることが確認されたため、スピロボラート結合形成は80 °Cにおいて進行することが分かった。



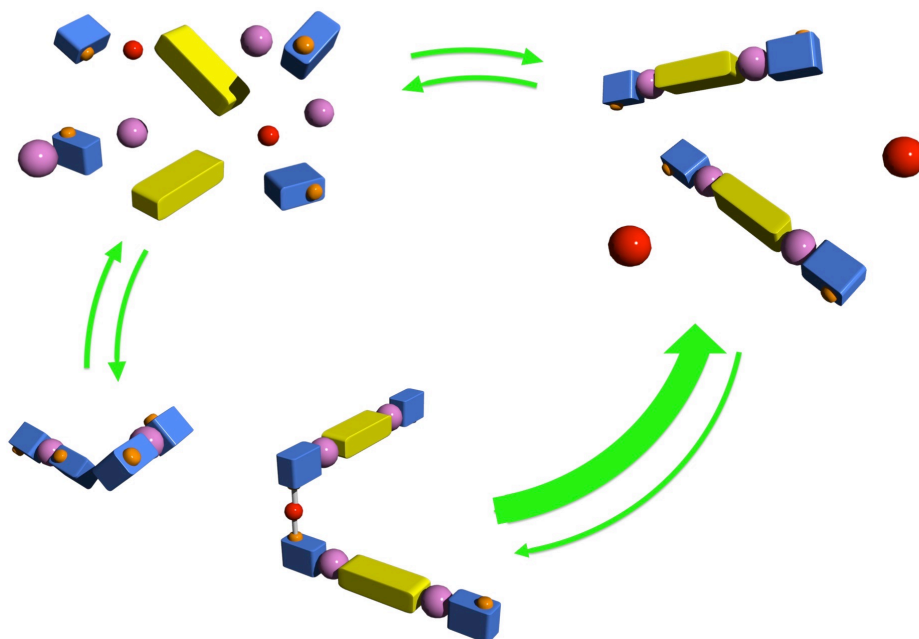


図3-5. Nanocycle構造の構築メカニズム模式図

以上の結果から、次にスペーサー分子を導入することによるNanocycle構造の構築を計画した (図3-6)。

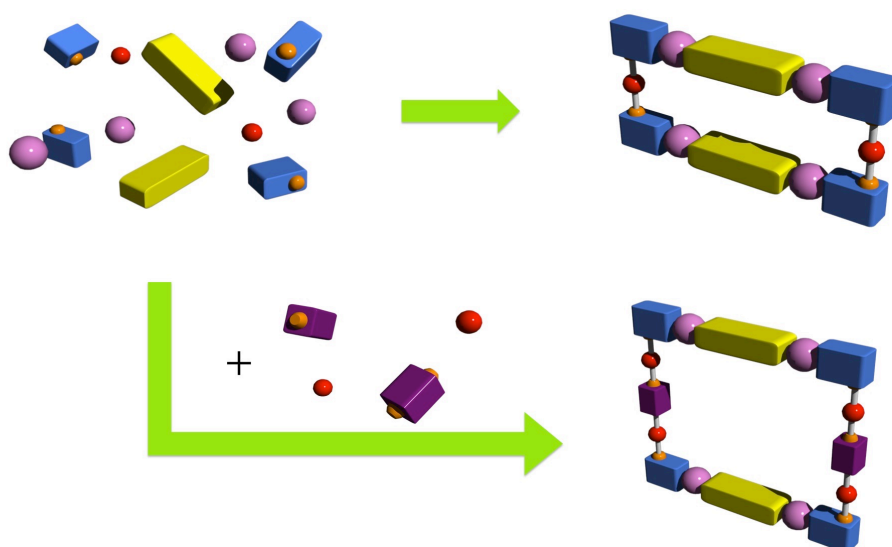
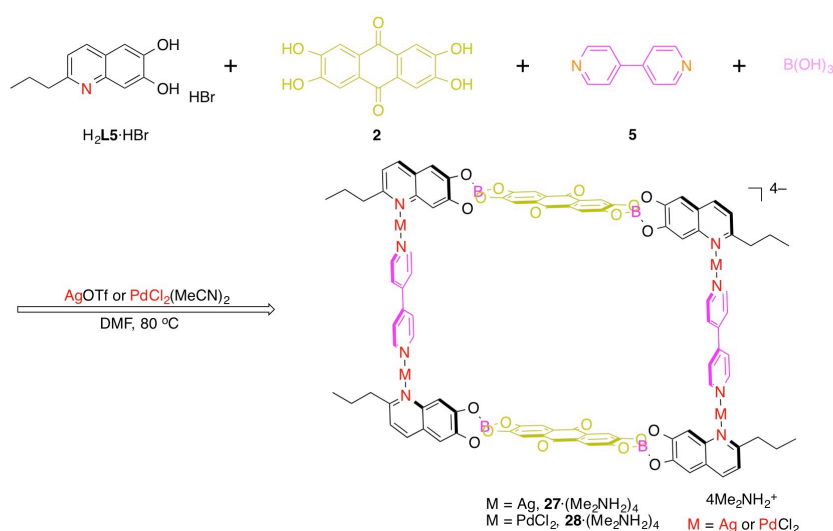


図3-6. スペーサー分子を用いたNanocycle構造の構築の模式図

スパーサー分子としてビピリジン**5**を採用し、Nanocycle構造構築の実験を行った (式3-3)。スパーサー分子を導入することで、形成されるスピロボラート結合が離れ、問題とされる静電反発と立体反発が抑制される。なおこの場合、成分数が一つ増え、反応させるユニットとしてはH<sub>2</sub>L**5**と**2**および**5**、さらにホウ酸と金属源を加えた計五成分系の反応となる。そのため、反応がより複雑となり、より挑戦的な構造構築となる。

式3-3



今回調製する構造体では、従来のNanocycleに比べて内部空孔が大きくなる。したがって、形成されるNanocycle構造は比較的大きなカチオン性ゲスト分子や複数の芳香族カチオン性板状分子を包接することが可能であると考えられ、Nanocycle構造を用いた新しいホスト・ゲスト錯体形成が期待される。

しかしながら、<sup>1</sup>H NMR分析の結果、目的とするNanocycle構造の自己組織化的構築には至らなかったことが示唆された (図3-7)。

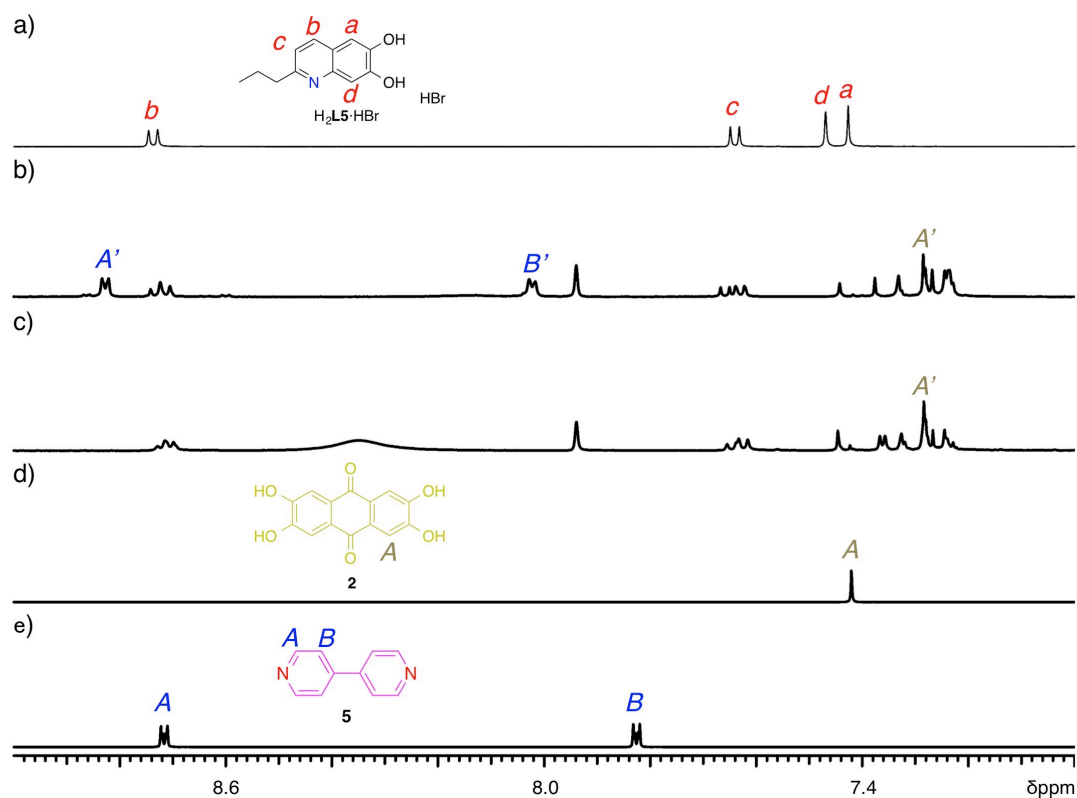
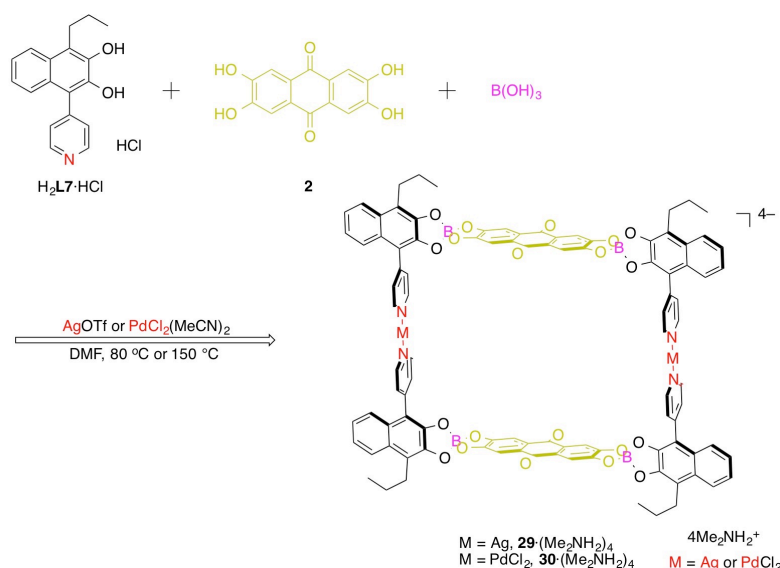


図3-7.  $^1\text{H}$  NMR分析(500 MHz, rt,  $\text{DMSO}-d_6$ ), (a)  $\text{H}_2\text{L5}\cdot\text{HBr}$ , (b)  $\text{H}_2\text{L5}\cdot\text{HBr}$ にDMF中2、 $\text{AgOTf}$ と5および $\text{B(OH)}_3$ を添加し、80 °Cで24時間加熱した後、(c)  $\text{H}_2\text{L5}\cdot\text{HBr}$ にDMF中2、 $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ と5および $\text{B(OH)}_3$ を添加し、DMF中80 °Cで24時間加熱した後、(d) 2, (e) 5

$^1\text{H}$  NMR分析の結果、2および5のプロトンシグナルは $\text{H}_2\text{L5}\cdot\text{HBr}$ と $\text{AgOTf}$ または $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ との反応により消失し、構造体形成に使用されたことが示唆された (図3-7, b)およびc)。また $\text{H}_2\text{L5}$ のプロトンシグナルは高磁場シフトし、スピロボラート結合の形成が示された。しかしながら、得られたスペクトルは単一の成分を示すには至らなかった。今回用いた配位子では、カテコール部位とピリジル部位が共に存在するため金属原子が両方に反応したことが原因と考えられる。より多成分系となったことで、自己組織化的に反応を進行させることが困難であり、Nanocycle構造を熱力学的に安定な構造として得ることが出来なかったと考察された。

次に、**H<sub>2</sub>L5**以外の配位子として、溶解性獲得のために同様にプロピル基を骨格内に有し、主骨格を変化させた**H<sub>2</sub>L7**を用いてNanocycle構造の構築を検討した(式3-4)。**H<sub>2</sub>L7**を用いる場合、あらかじめナフタレン部位から離れた位置で金属配位を形成するため、**H<sub>2</sub>L5**を用いた際に問題となったスピロボラート間の反発は考慮に入れる必要がなく、またスペーサー分子分の成分数が減るため、自己組織化にはより有利であることが期待される。

式3-4



このNanocycle構造構築では、反応させるユニットは**H<sub>2</sub>L5**と**2**およびホウ酸と金属源を加えた計四成分となる。成分数としては、Nanocycle構造調製よりも成分数が一つ多い。反応温度に関しては、80 °Cとさらに高温である150 °Cの二種類で検討を行うこととした。

この構造体形成に関しても<sup>1</sup>H NMRにて評価することとした。<sup>1</sup>H NMRの結果を図3-8に示す。

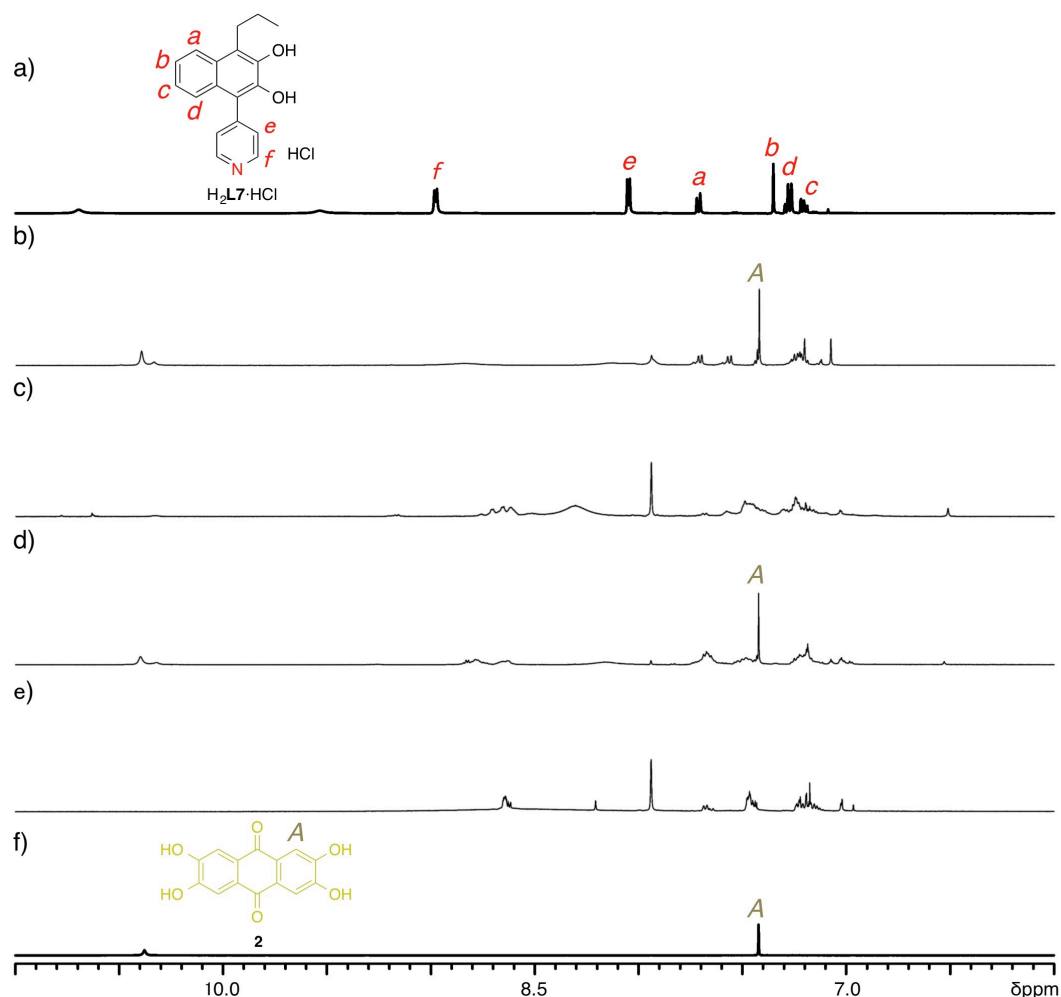


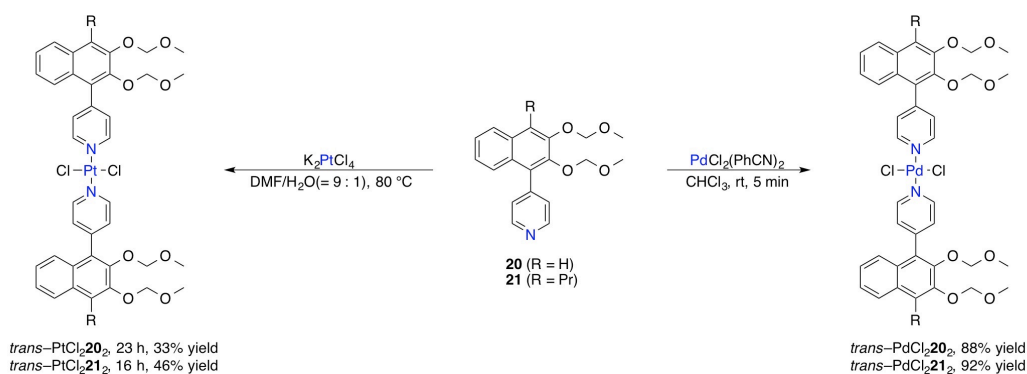
図3-8.  $^1\text{H}$  NMR分析(500 MHz, rt,  $\text{DMSO}-d_6$ ), (a)  $\text{H}_2\text{L7}\cdot\text{HCl}$ , (b)  $\text{H}_2\text{L7}\cdot\text{HCl}$ にDMF中2、 $\text{AgOTf}$ および $\text{B(OH)}_3$ を添加し、80 °Cで24時間加熱した後, (c)  $\text{H}_2\text{L7}\cdot\text{HCl}$ にDMF中2、 $\text{AgOTf}$ および $\text{B(OH)}_3$ を添加し、150 °Cで24時間加熱した後, (d)  $\text{H}_2\text{L7}\cdot\text{HCl}$ にDMF中2、 $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ および $\text{B(OH)}_3$ を添加し、DMF中80 °Cで24時間加熱した後, (e)  $\text{H}_2\text{L7}\cdot\text{HCl}$ にDMF中2、 $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ および $\text{B(OH)}_3$ を添加し、DMF中150 °Cで24時間加熱した後, (f) 2

80 °Cの反応条件では、銀(I)とパラジウム(II)を用いた両方のスペクトルに未反応の2のシグナルが観測された (図3-8, b)およびd))。150 °Cにおいては2のシグナルの消失を確認し、かつパラジウム(II)を用いた際には比較的对象的なスペクトルを得ることに成功した (図3-8, e))。しかしながら、オリゴマーが形成され完全に一つの成分へと自己組織化的に反応が収束しなかったと示唆される。

### 第三節 金属配位

スピロボラート構造体の構築は、より少ない成分での反応の方がより容易に達成されるものと予想される。そこで、事前に遷移金属と配位子から部分構造を作製し、これを構造要素とした高次構造構築を計画した。ここではまず、スパーサーを有する配位子前駆体**20**, **21**を用いた遷移金属への配位能に関する予備調査を行った (式3-5)。金属としては過去に構造体構築の知見が豊富なパラジウム(II)と白金(II)を採用した。

式3-5



$^1\text{H}$  NMRより、**20**および**21**をクロロホルム中室温で $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ と反応させると、 $\text{trans-PdCl}_2\mathbf{20}_2$ と $\text{trans-PdCl}_2\mathbf{21}_2$ がほぼ定量的に得られることが示された。一方、DMFと水の9 : 1混合溶媒中80 °Cで**20**と**21**を $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ を反応させると $\text{cis-PtCl}_2\mathbf{20}_2$ と $\text{trans-PtCl}_2\mathbf{20}_2$ および $\text{cis-PtCl}_2\mathbf{21}_2$ と $\text{trans-PtCl}_2\mathbf{21}_2$ の混合物がそれぞれ形成し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離精製することで $\text{trans-PtCl}_2\mathbf{20}_2$ および $\text{trans-PtCl}_2\mathbf{21}_2$ が収率33%と46%で得られた。 $^1\text{H}$  NMR分析から、パラジウム(II)と白金(II)を用いたものの両方において、**21**のピリジル基のシグナルHeおよびHfの低磁場シフトが見られたことから金属配位の達成が示唆された (図3-9)。

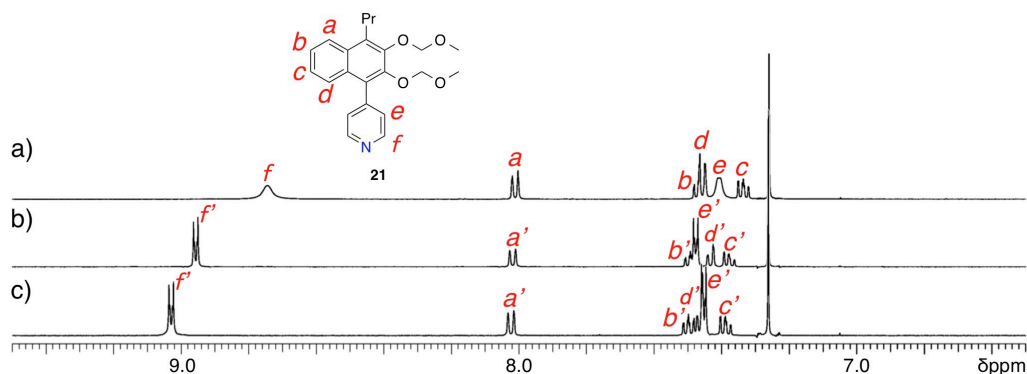


図 3-9.  $^1\text{H}$  NMR 分析 (500 MHz, rt,  $\text{CDCl}_3$ ), (a) **21**, (b)  $\text{trans-PtCl}_2\mathbf{21}_2$ , (c)  $\text{trans-PdCl}_2\mathbf{21}_2$

$\text{trans-PdCl}_2\mathbf{20}_2$  と  $\text{trans-PtCl}_2\mathbf{20}_2$  および  $\text{cis-PtCl}_2\mathbf{20}_2$  に関しては単結晶が得られたため、そのX線構造解析の結果を図3-10に示す。

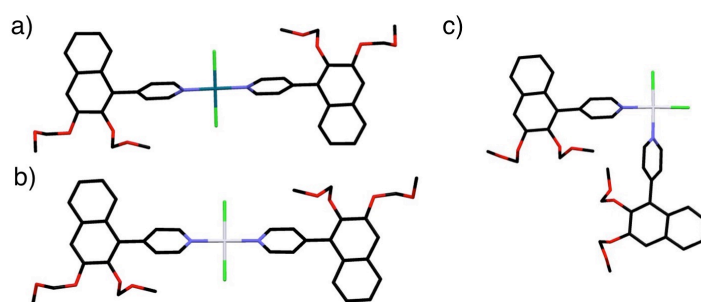


図3-10. 結晶構造; (a)  $\text{trans-PdCl}_2\mathbf{20}_2$ , (b)  $\text{trans-PtCl}_2\mathbf{20}_2$ , (c)  $\text{cis-PtCl}_2\mathbf{20}_2$

この解析結果から、パラジウム(II)および白金(II)を配位子と安定に結合させることが可能であることが分かり、 $\text{H}_4\mathbf{L3}$ に類似した直線状の配位子前駆体の調製が達成された。新たに調製したこれら配位子は、共にナフタレン骨格間の距離が約12.6 Åであった。これに近い大きさ (12.5 Å) の配位子を用いたスピロボラート構造体の構築は報告例があるため、この配位子を用いた場合でも同様にスピロボラート構造体を形成することが可能であると期待された。

また、*trans*-PtCl<sub>2</sub>**21**<sub>2</sub>を調製する際の副生成物である*cis*-PtCl<sub>2</sub>**21**<sub>2</sub>に対して重クロロホルム溶媒中UV (360 nm) を照射すると、*trans*-PtCl<sub>2</sub>**21**<sub>2</sub>へと異性化させることができた (図3-11)。これにより、比較的高収率で配位子前駆体を調製することが可能となった。

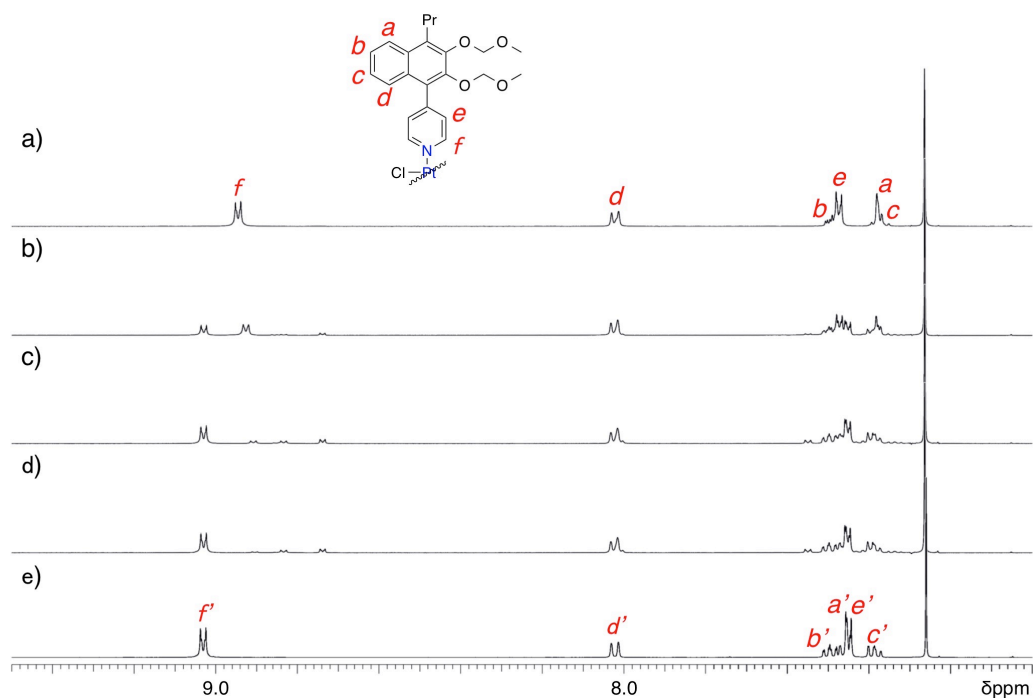
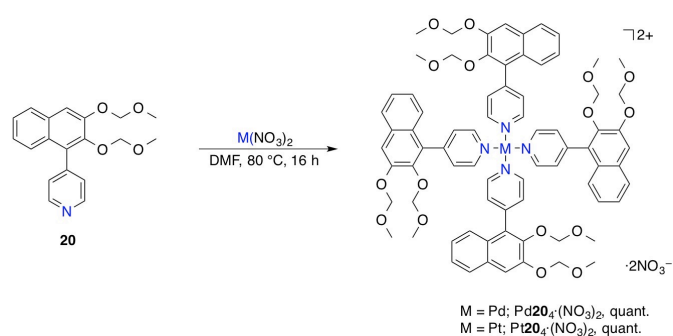


図3-11. <sup>1</sup>H NMR分析(CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, rt), (a) *cis*-PtCl<sub>2</sub>**21**<sub>2</sub>, (b) UV(360 nm)照射10分後, (c) UV(360 nm)照射20分後, (d) UV(360 nm)照射30分後, (e) *trans*-PtCl<sub>2</sub>**21**<sub>2</sub>

他の金属配位形式として、パラジウム(II)と白金(II)を用いた別の配位子数をもつ錯体についても調査した。金属源をそれぞれ、硝酸パラジウム(II)と硝酸白金(II)とすることで、四配位型の配位子の調製を行った (式3-6)。

### 式3-6





二配位型錯体の場合と同様に、 $^1\text{H}$  NMR分析とX線構造解析により、その構造を決定した。単結晶X線構造解析の結果を図3-12に示す。

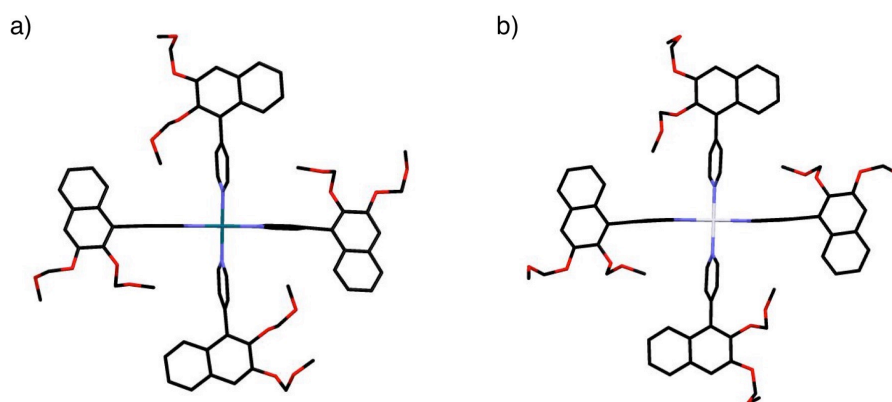


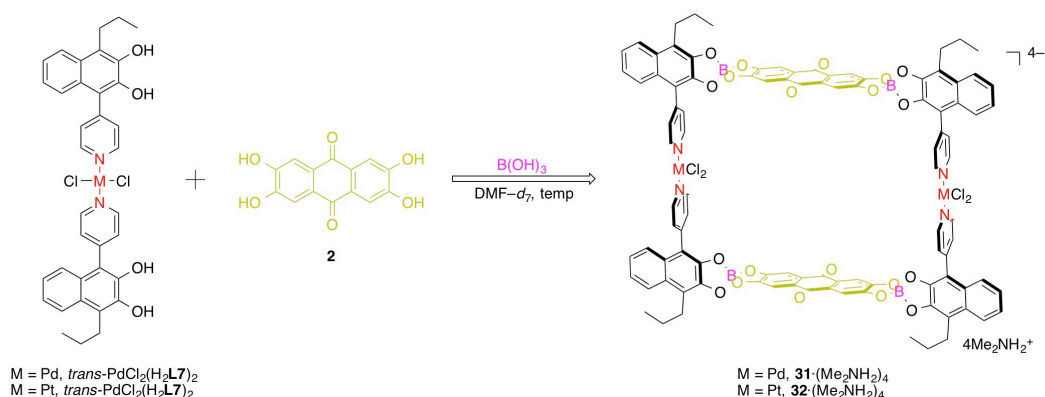
図3-12. 結晶構造 (a)  $\text{Pd204}^{2+}$ , (b)  $\text{Pt204}^{2+}$ , 対カチオンは省略

この解析結果から、パラジウム(II)および白金(II)を中心とする天板型四配位錯体の調製に成功したことが示された。これにより、新たにカテコール部位を四箇所有する配位子の調製が達成された。結晶構造から、金属中心に配位する全てのピリジル基は近接しており、ピリジン環部位の自由回転は困難であることが分かる。一方、ナフタレン部位の回転自由度は高いものと予想される。

#### 第四節 少数成分によるNanocycle構造の調製

第二節では多成分の自己組織化を目指し実験を行った。その結果、スピロボラート間の距離と加熱不足の問題により反応が収束せず、目的とするNanocycle構造を自己組織化的に得ることは出来なかった。そこで、新たな戦略として少数成分によるNanocycle構造の調製を行うこととした。Nanocycle構造の収束には第二節の結果により、比較的高温が必要であると予想される。そこで、Nanocycle構造の調製にはパラジウム(II)に加え、これまで用いた銀(I)より置換不活性な白金(II)を含む $trans\text{-PdCl}_2(\text{H}_2\text{L7})_2$ および $trans\text{-PtCl}_2(\text{H}_2\text{L7})_2$ を用いることとした (式3-7)。

式3-7



第三節にて調製した柱状配位子前駆体 $trans\text{-PdCl}_2\mathbf{21}_2$ および $trans\text{-PtCl}_2\mathbf{21}_2$ のメトキシメチル保護基の除去は、塩酸で処理することによって行った。脱保護はスムーズに進行し、それぞれパラジウム(II)一、白金(II)一ピリジル結合の解離なしに $trans\text{-PdCl}_2(\text{H}_2\text{L7})_2$ および $trans\text{-PtCl}_2(\text{H}_2\text{L7})_2$ が定量的に得られた。反応させるユニットとしては $trans\text{-PdCl}_2(\text{H}_2\text{L7})_2$ または $trans\text{-PtCl}_2(\text{H}_2\text{L7})_2$ と**2**およびホウ酸を加えた計三成分系での反応となる。

$^1\text{H}$  NMRにより、 $\text{trans-PdCl}_2(\text{H}_2\text{L7})_2$ を用いたNanocycle構造の調製をモニターした (図3-13)。

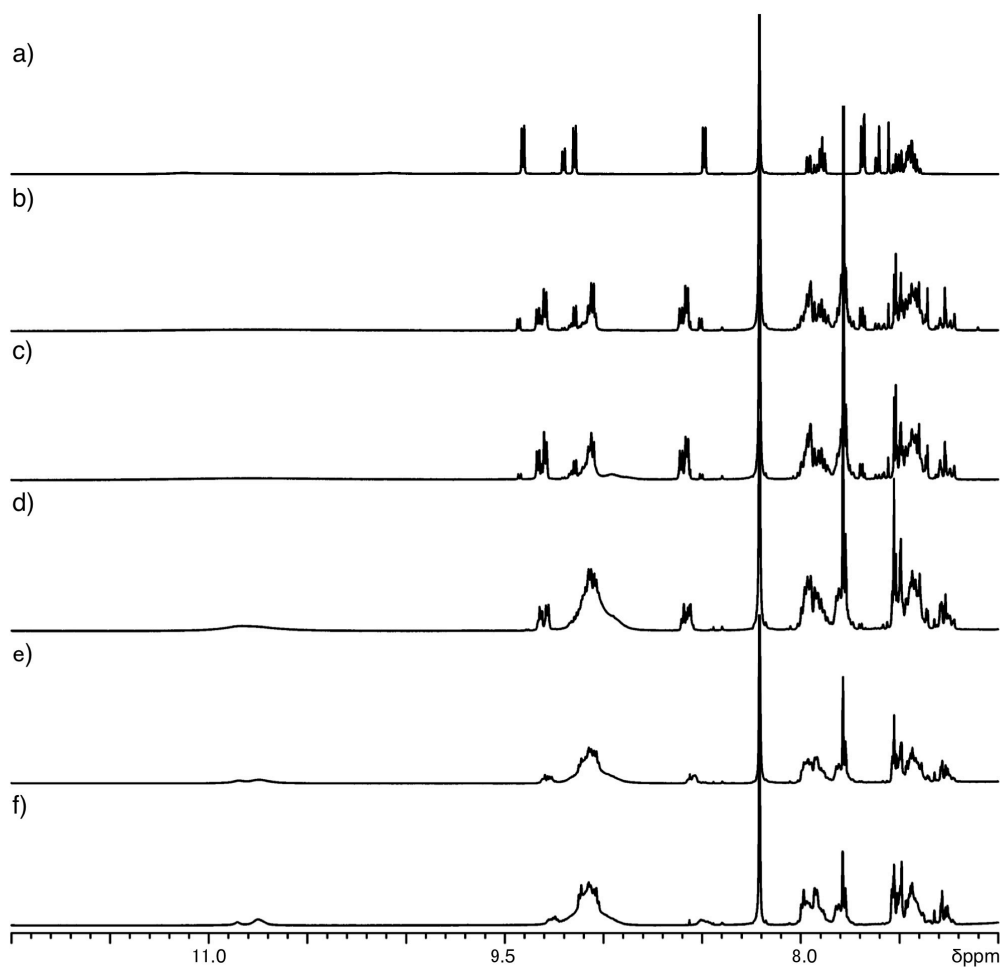


図3-13.  $^1\text{H}$  NMR分析(500 MHz, rt,  $\text{DMF-d}_7$ ), (a)  $\text{trans-PdCl}_2(\text{H}_2\text{L7})_2$ , (b) (a)に**2**と  $\text{B(OH)}_3$ を添加した後, (c) (b)を80 °Cで1時間加熱した後, (d) (b)を80 °Cで12時間加熱した後, (e) (b)を80 °Cで24時間加熱した後, (f) (b)を80 °Cで36時間加熱した後

$\text{DMF-d}_7$ 中で $\text{trans-PdCl}_2(\text{H}_2\text{L7})_2$ を溶解させ、ホウ酸と**2**を添加すると複雑なスペクトルを与えた (図3-13, b))。80 °Cにて加熱を続けると、徐々にスペクトルが収束していく様子が観察された。しかしながら、36時間以上加熱を続けても完全に収束したスペクトルを得ることは出来なかった。

$trans\text{-PtCl}_2(\text{H}_2\text{L7})_2$ を用いたNanocycle構造の調製は、80 °C以上の温度ではパラジウム(II)–ピリジルの配位が解離してしまうため、これ以上の加熱は自己組織化に適さないと考えられる。そこで、より置換不活性な白金(II)を含む  $trans\text{-PtCl}_2(\text{H}_2\text{L7})_2$ を用いて同様の実験を行うこととした。

実験を行う前に、まずは  $trans\text{-PtCl}_2(\text{H}_2\text{L7})_2$ の耐熱試験を $^1\text{H}$  NMRを用いて行った (図3-14)。

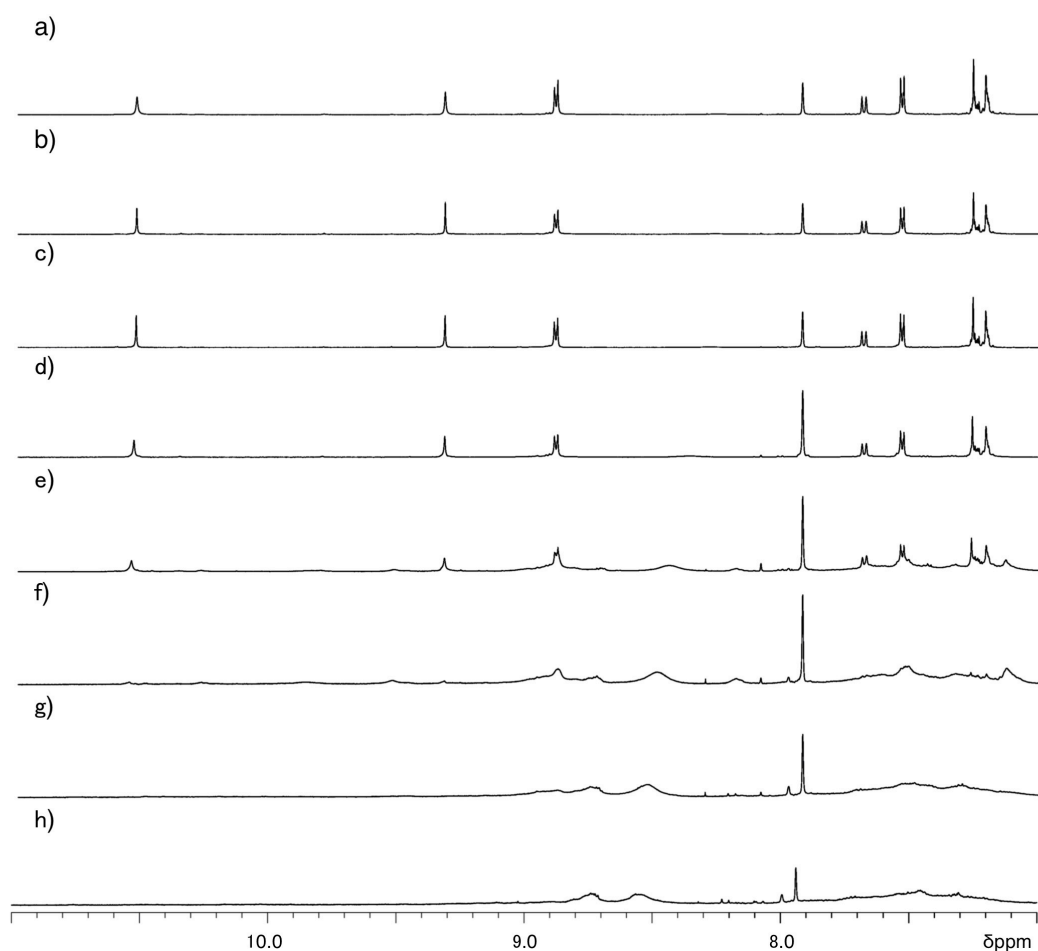


図 3-14.  $^1\text{H}$  NMR 分析 (500 MHz, rt,  $\text{DMSO-}d_6$ ), (a)  $trans\text{-PtCl}_2(\text{H}_2\text{L7})_2$ , (b)  $trans\text{-PtCl}_2(\text{H}_2\text{L7})_2$ を90 °Cで16時間加熱した後, (c)  $trans\text{-PtCl}_2(\text{H}_2\text{L7})_2$ を100 °Cで16時間加熱した後, (d)  $trans\text{-PtCl}_2(\text{H}_2\text{L7})_2$ を110 °Cで16時間加熱した後, (e)  $trans\text{-PtCl}_2(\text{H}_2\text{L7})_2$ を120 °Cで16時間加熱した後, (f)  $trans\text{-PtCl}_2(\text{H}_2\text{L7})_2$ を130 °Cで16時間加熱した後, (g)  $trans\text{-PtCl}_2(\text{H}_2\text{L7})_2$ を140 °Cで16時間加熱した後, (h)  $trans\text{-PtCl}_2(\text{H}_2\text{L7})_2$ を150 °Cで16時間加熱した後

$^1\text{H}$  NMRの結果、120 °Cを超えた辺りの温度で $\text{trans-PtCl}_2(\text{H}_2\text{L7})_2$ の構造が崩壊することが示された。そのため、Nanocycle構造の調製は100 °Cにて行うこととし、 $^1\text{H}$  NMRによって評価した (図3-15)。

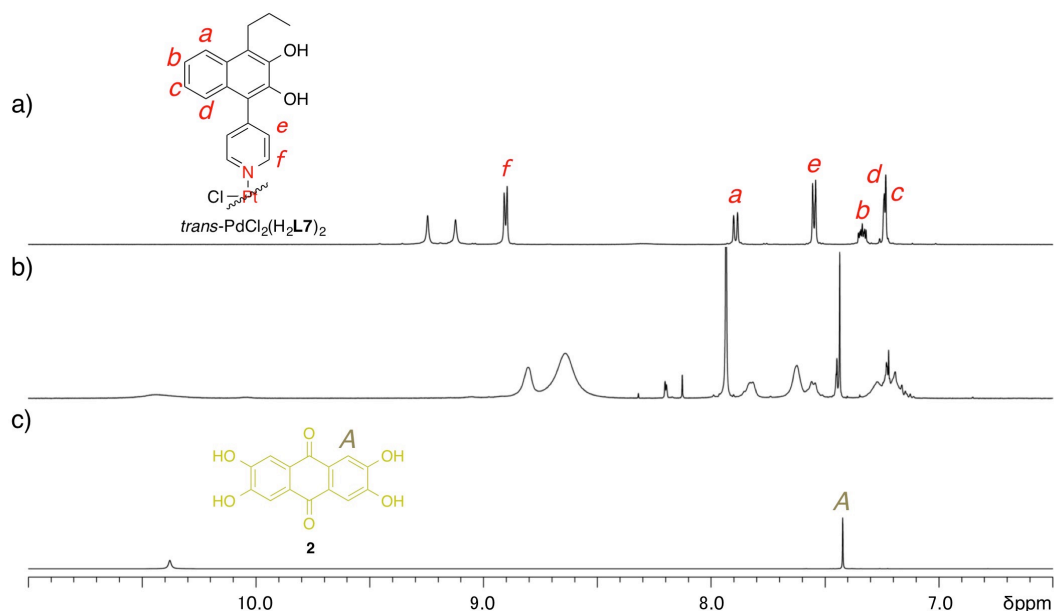


図3-15.  $^1\text{H}$  NMR分析(500 MHz, rt,  $\text{DMSO}-d_6$ ), (a)  $\text{trans-PdCl}_2(\text{H}_2\text{L7})_2$ , (b) (a)に**2**と $\text{B}(\text{OH})_3$ を添加し、100 °Cで24時間加熱した後, (c) **2**

$^1\text{H}$  NMRの結果、構造の完全な収束には至らないものの、比較対称性の高いスペクトルを与えた。配位子のプロトンシグナルは高磁場へとシフトした。しかしながら、未反応の**2**のシグナルが大きく残り、反応にあまり関与していないことが示された。完全に収束しなかった原因は、副生成物であるオリゴマーの溶解性の低さにあると考えられる (図3-16)。反応中、加熱を続けると、反応容器の側面に不溶性の固体が析出した。これは、無秩序に結合したオリゴマーであり、このことにより反応系内における当量数が釣り合わなくなり、スピロボラート構造体へと反応が収束しなかったものだと考察した。

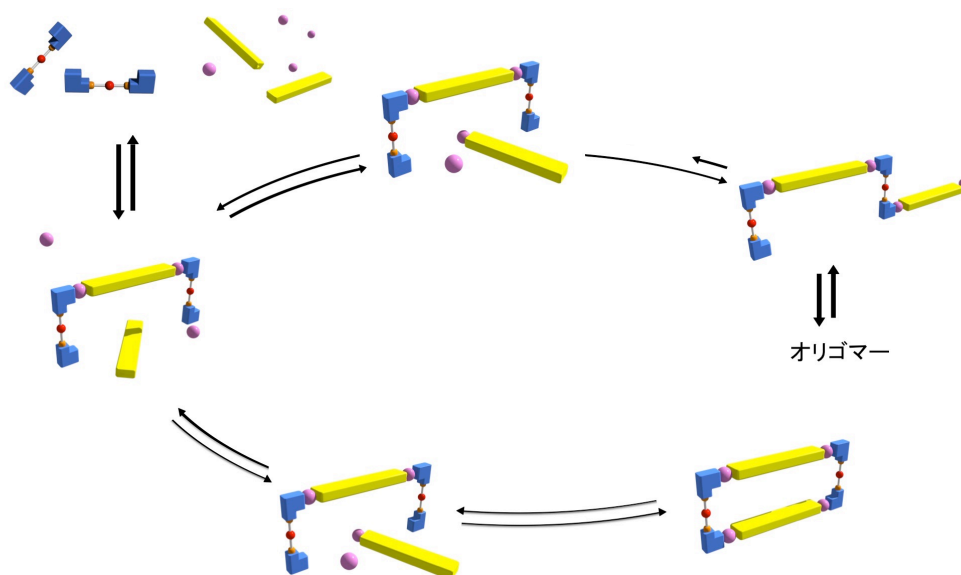
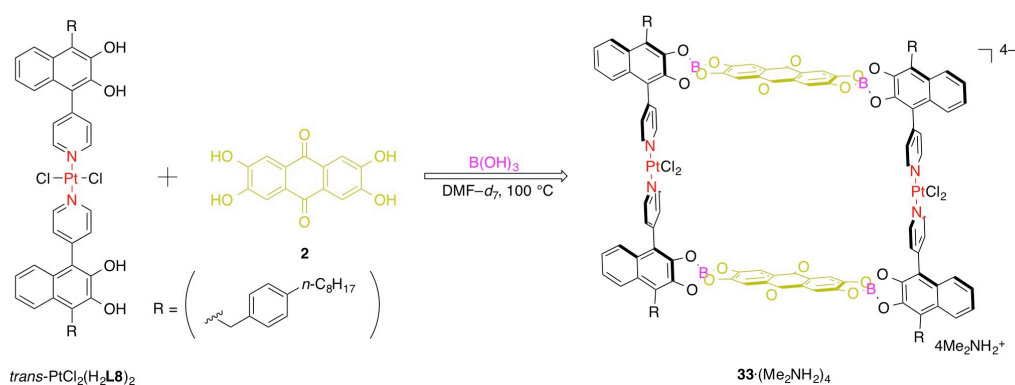


図3-16.  $trans\text{-PdCl}_2(\text{H}_2\text{L7})_2$ を用いたNanocycle構造構築の模式図

このオリゴマーを反応系へと溶解させることでNanocycle構造の自己組織化的な調製が達成されたと考え、次に、より溶解性の高い配位子 $\text{H}_2\text{L8}$ から調製された $trans\text{-PtCl}_2(\text{H}_2\text{L8})_2$ を用いることとした (式3-8)。この配位子を用いることで、形成されるオリゴマーの溶解性は向上し、反応系内に不溶性の固体を析出させず、目的とするスピロボラート構造体が自己組織化的に得られることを期待し、実験を行った。

### 式3-8



$^1\text{H}$  NMRの結果、 $\text{trans-PtCl}_2(\text{H}_2\text{L8})_2$ と**2**およびホウ酸の混合物は100 °Cで24時間反応後に対称性の高いスペクトルを与え、かつ $\text{trans-PtCl}_2(\text{H}_2\text{L8})_2$ の水酸基プロトンシグナルが消失した (図3-17)。

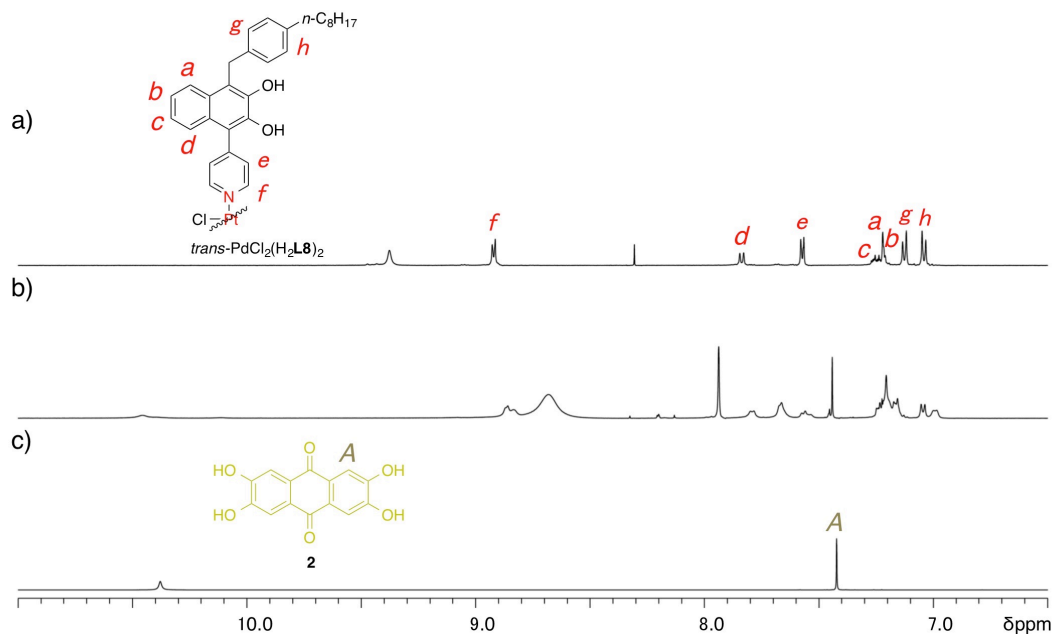


図 3-17.  $^1\text{H}$  NMR 分析 (500 MHz, rt,  $\text{DMSO}-d_6$ ), (a)  $\text{trans-PtCl}_2(\text{H}_2\text{L8})_2$ , (b)  $\text{trans-PtCl}_2(\text{H}_2\text{L8})_2$ に**2**と $\text{B}(\text{OH})_3$ を添加し、100 °Cで24時間加熱した後, (c) **2**

また、反応系には不溶性の固体は析出せず、副生成物であるオリゴマーの溶解性が向上し、目的とするNanocycle構造と考えられるプロトンシグナルが主として見られた。しかしながら、**2**のプロトンシグナルは依然として完全には消失せず、自己組織化的に反応が収束したとは言えないスペクトルを与えた。

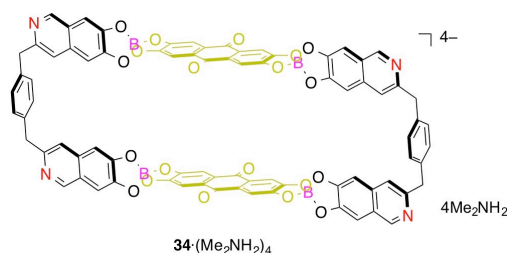
以上をまとめると、今回調製した配位子を用いたNanocycle構造の構築戦略は、形成される構造の静電反発と立体反発、および反応における副生成物の溶解性、また、金属の種類および反応温度が構造体の収束に関わっていることが示された。静電反発および立体反発に関しては、配位子の骨格を変化させることで解消し、副生成物の溶解性に関しては、配位子に対し置換基を導入することで問題を解消できる。金属の種類に関しては、より置換不活性な金属を用い、反応温度を出来る限り高温にすることで、構造体の収束に近づけることが可能である。また、反応の成分数はより少ない方が好ましいと考えられる。



## 第五節 窒素原子導入型Nanocycle構造の調製

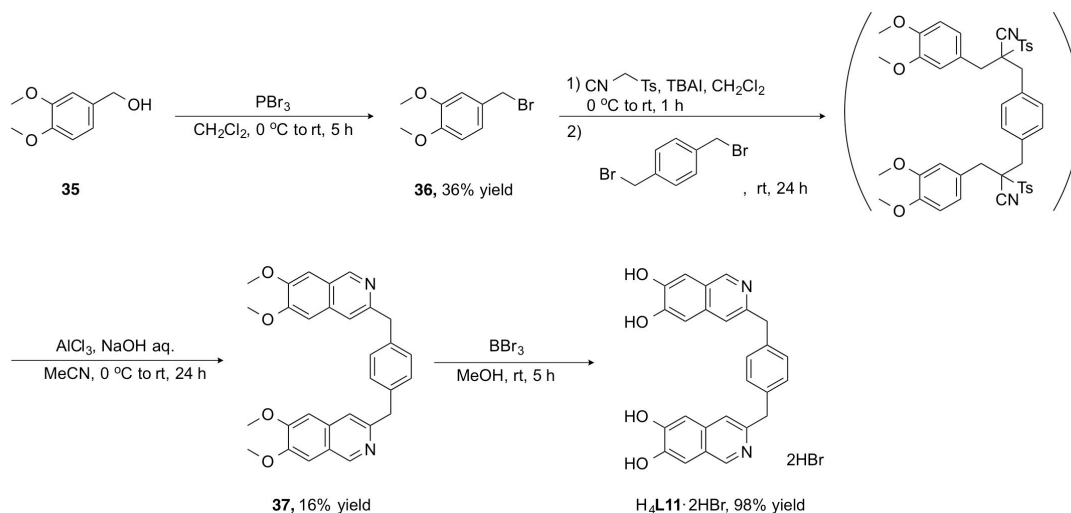
Nanocycle構造はこれまで比較的剛直な配位子を用いて調製されてきた。ここでは、含窒素複素環が存在する場合においてもスピロボラート結合は形成可能であるという第一節の知見から、柔軟な骨格を有するNanocycle構造の構築を試みることとした。式3-9に目的とするNanocycle構造を示す。

式3-9



今回調製するNanocycle構造はイソキノリン骨格を二分子つなぎ合わせた配位子を用いて調製する。これにより、窒素原子上をプロトン化することで電荷数が4-から0へと変化するNanocycleの調製が可能となる。電荷の調整により内部空孔の分子認識能を変化させることで、内部に包接させたゲスト分子を放出する機能を有するNanocycleの調製が期待される。まず始めに、柱状配位子の調製を行った (式3-10)。

式3-10



市販のベラトリルアルコールを出発物質として、四段階を経て配位子  $\text{H}_4\text{L11} \cdot 2\text{HBr}$  を調製した。 $\text{H}_4\text{L11} \cdot 2\text{HBr}$  を用いて、Nanocycle構造の構築を $^1\text{H}$  NMR 分析にてモニターした (図3-18)。今回調製した $\text{H}_4\text{L11} \cdot 2\text{HBr}$  を**2**とホウ酸共存下、 $150\text{ }^\circ\text{C}$ で加熱攪拌した。

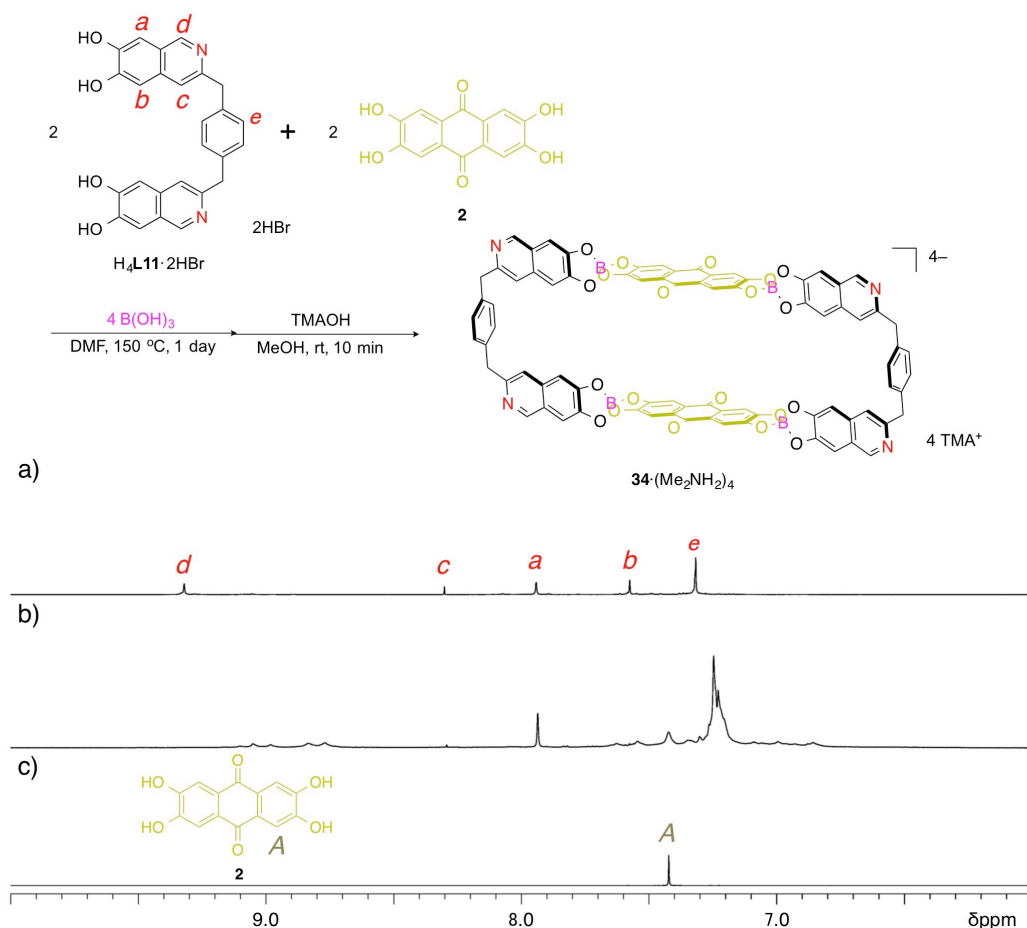


図3-18.  $^1\text{H}$  NMR分析(500 MHz, rt,  $\text{DMSO}-d_6$ ), (a)  $\text{H}_4\text{L11} \cdot 2\text{HBr}$ , (b)  $\text{H}_4\text{L11} \cdot 2\text{HBr}$ に**2**と $\text{B(OH)}_3$ を添加し、 $150\text{ }^\circ\text{C}$ で24時間加熱した後カウンターイオン交換を行ったスペクトル, (c) **2**

$^1\text{H}$  NMR分析の結果、反応混合物は非常にブロードなスペクトルを与え、構造体の収束には至らなかった (図3-18, b))。これは、配位子の自由度が高く、剛直な骨格を有する配位子を用いた場合と比較し、より構造体の収束が難しいことが原因であると考えられる。そこで、テンプレートとして**5**を添加することで

Nanocycle構造の構築が可能ではないかと考え、テンプレートをを用いたNanocycle構造の調製を行うこととした。

用いるテンプレートとしては、Nanocycleの内部空孔に形状は適合するものの、電荷の影響で包接されなかった電気的中性の**5**を用いることとした。今回調製するNanocycleは中性であるため、**5**はゲスト分子として認識されと考えられる。図3-19に<sup>1</sup>H NMR分析の結果を示す (図3-19)。

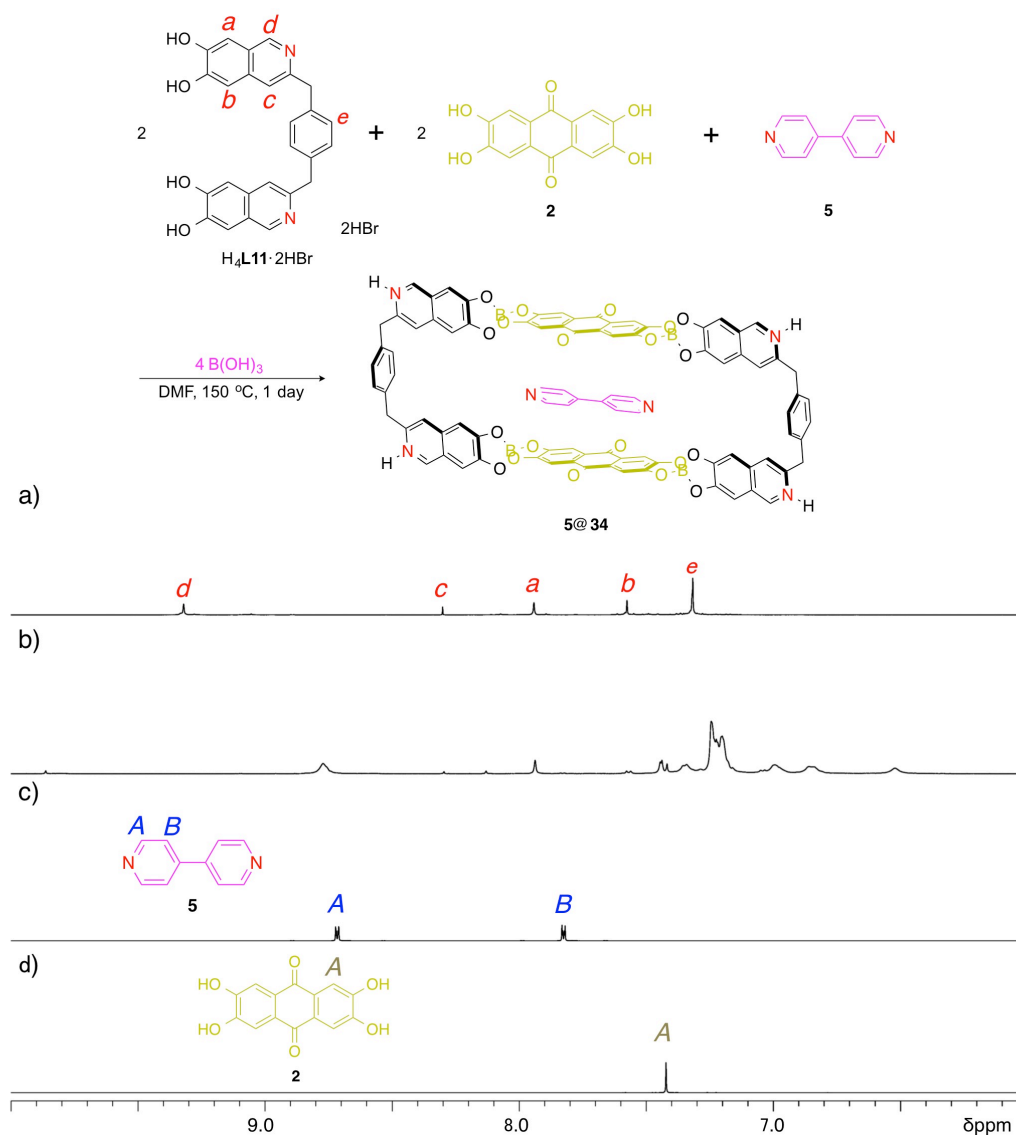


図3-19. <sup>1</sup>H NMR分析(500 MHz, rt, DMSO-*d*<sub>6</sub>), (a) **H<sub>4</sub>L11·2HBr**, (b) **H<sub>4</sub>L11·2HBr**に**2**と**5**およびB(OH)<sub>3</sub>を添加し、150 °Cで24時間加熱した後, (c) **5**, (d) **2**

$^1\text{H}$  NMR分析の結果、テンプレートの影響により多少の収束が見られたが、反応の完結には届かなかった。配位子にフレキシブルな分子を用いた場合、剛直な分子と比べて自由度が高いため、構造体の収束はより難しくなることが示唆された。しかしながら、**H<sub>4</sub>L11**のプロトンシグナルはブロード化し高磁場シフトしたことからスピロボラート結合の形成が示唆され、また、**2**のプロトンシグナルも消失した。また、**5**のプロトンシグナルも消失したことから、構造体に関与していることが示唆された。

## 第六節 窒素原子配位型かご型構造の調製

第三節にて述べた四配位型の錯体を用い、新たに構造を拡張したスピロボラート構造体の調製を検討することとした (図3-20)。

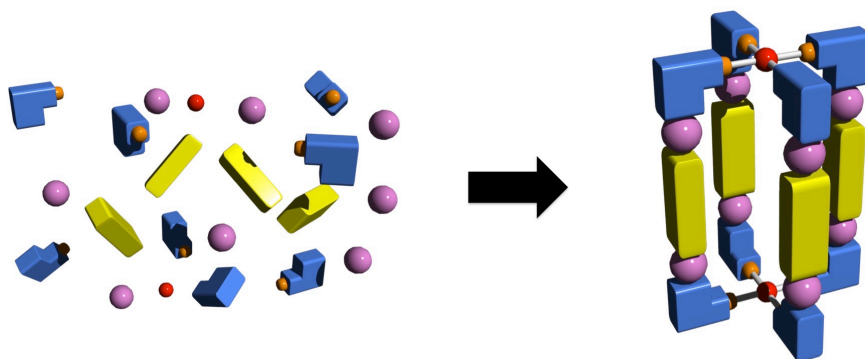


図3-20. 構造を拡張したスピロボラート構造体の模式図

調製される金属配位を四配位型へと変化させることとした。この構造体を調製する際、第四節にて問題となった*cis*-および*trans*-の異性化等の影響は四配位であることから、考慮に入れる必要がないと考えられる。また形成されるスピロボラート構造体は、その内部空孔がNanocycle類と比較して三次元的であり、カチオン性平面分子よりも大きなゲスト分子を、静電的かつ立体的に包接させることが期待される。さらに、この構造体はその構造要素である四つの $H_2L$ 分子により、内部空孔をほぼ外部と遮断できることが考えられ、分子フラスコやガスの貯蔵など、幅広い範囲に対しての応用が期待できる。

多成分の自己組織化反応を調査することとした。金属としては配位数と置換活性の観点からパラジウム(II)を用い、配位子は溶解性の観点から $H_2L8$ を用いて $^1H$  NMRにて反応のモニターを行った (図3-21)。第四節の知見を受け、150 °Cの高温条件にて実験を行うこととした。

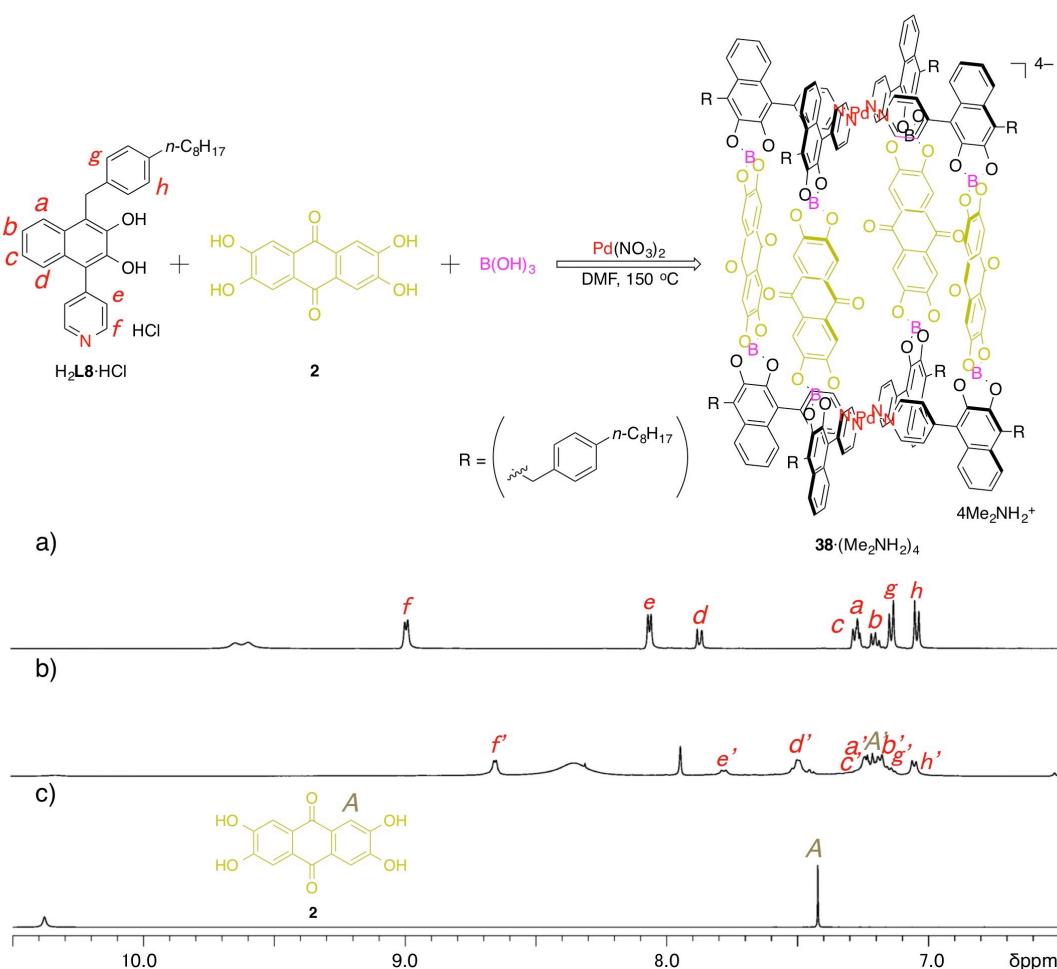


図3-21.  $^1\text{H}$  NMR分析(500 MHz, rt,  $\text{DMSO}-d_6$ ), (a)  $\text{H}_2\text{L8}\cdot\text{HCl}$ , (b)  $\text{H}_2\text{L8}\cdot\text{HCl}$ に**2**と $\text{B(OH)}_3$ および $\text{Pd(NO}_3)_4$ を添加し、 $150\text{ }^\circ\text{C}$ で24時間加熱した後, (c) **2**

$^1\text{H}$  NMRより、 $\text{H}_2\text{L8}$ の全てのシグナルがスピロボラート結合を形成することにより、ブロード化し高磁場へシフトした。さらに、**2**のシグナルも高磁場へシフトしたことから、ほぼ自己組織化的に反応が進行したことが示唆された。高温での反応により、スピロボラート結合の形成をより促進することで構造体の収束に繋がったと考察出来る。これにより、Nanocycle構造は、金属配位を導入することで今まで達成されなかった、より多成分である四成分系での自己組織化反応を達成することが可能であると示唆された。

この研究を拡張し、さらに内部空間を広げるためH<sub>2</sub>L8よりもカテコール部位がより離れた配位子H<sub>2</sub>L10を用いてかご型構造の構築を試みた (図3-22)。

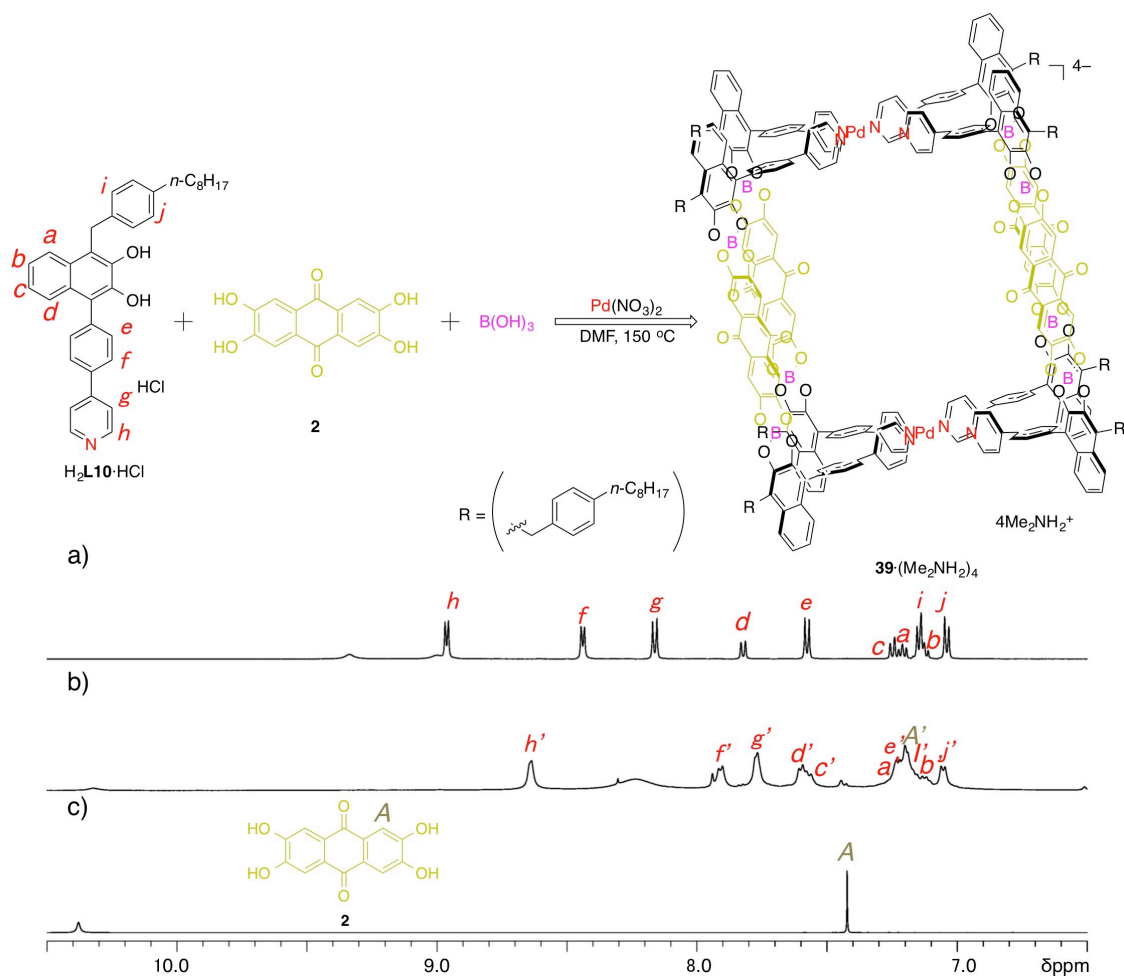


図3-22. <sup>1</sup>H NMR分析(500 MHz, rt, DMSO-*d*<sub>6</sub>), (a) H<sub>2</sub>L10·HCl, (b) H<sub>2</sub>L10·HClに2とB(OH)<sub>3</sub>およびPd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を添加し、150 °Cで24時間加熱した後, (c) 2

<sup>1</sup>H NMRより、H<sub>2</sub>L8の場合と同様の挙動が確認され、ほぼ自己組織化的に反応が進行したことが示唆された。これにより、内部空孔を拡張したかご型分子の調製が達成されたことが示唆された。今回調製したピリジル基を有する配位子類は、構造要素としてはシンプルで非常に小さな分子であるが、金属配位とスピロボラート結合を上手く組み合わせることによって大きな構造体へと構造を広げることができることが本研究により示された。

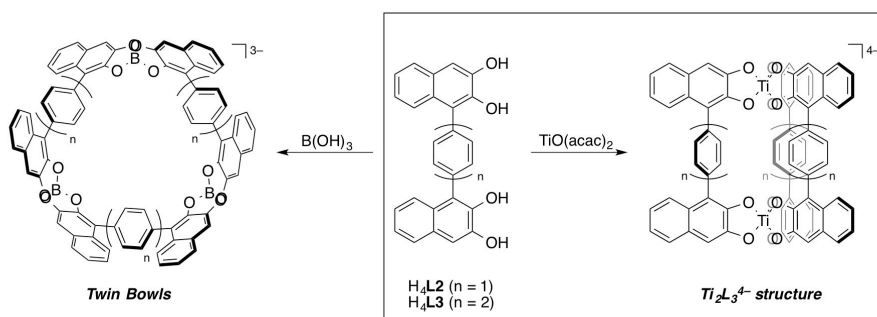
## 第四章 多元金属系構造体の調製



## 第一節 Twin Bowl 構造の拡張

第一章第三節にて述べた **Twin Bowl** はスピロボラート結合によって形成されている。スピロボラート結合は、四つの動的に形成された B-O 共有結合で構成され、四面体ホウ素中心は直線的に二つの隣接ジオールを強固に結合する。本研究では、ビス(ジヒドロキシアレーン)に対し、ホウ素の代わりに六配位金属中心であるチタン(IV)を使用することで構造の拡張を行うこととした。以下に、今回調製する新規構造体  $\text{Ti}_2\text{L}_3^{4-}$  を示す (式 4-1)。 $\text{Ti}_2\text{L}_3^{4-}$  調製を行う際に、配位子としては、異なるカテコール部位間距離を有する配位子 ( $\text{H}_4\text{L}_2$  および  $\text{H}_4\text{L}_3$ ) を用いることとした。

式 4-1.



この構造では、三つの近接ジオール単位が結合し、プロペラ状架橋構造を形成し、これによりビス(ジヒドロキシアレーン)成分からかご型超分子構造が形成される。スピロボラート結合を用いたホスト分子とは異なり、チタン(IV)–カテコールの配位を用いた調製となるため反応温度は室温付近など比較的低温で行うことが可能である。また、構造体を構築する手法が確立された後は、これまで反応温度の影響により構造体に導入出来なかった機能性官能基を配位子に導入し構造体を形成させることにより、構造体に新たな機能を付加することが期待できる。

$\text{H}_4\text{L}_2$  および  $\text{H}_4\text{L}_3$  を用いてケージ型構造の調製を検討した (図 4-1)。配位子  $\text{H}_4\text{L}_3$  を  $\text{DMF-}d_7$  中 0.67 当量の  $\text{TiO(acac)}_2$  および 1.0 当量の *N*-メチルモルホリンと混合した。 $^1\text{H}$  NMR 分析により、 $\text{H}_4\text{L}_2$  は非常に複雑なスペクトルを与えた。

これは、カテコール部位およびピリジル基が無秩序に結合形成したことにより、多数成分が混在したスペクトルによるものであることが示唆される。 $H_4L3$  を  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  で 12 時間攪拌したところ、単一のスペクトルに変化した。混合させた時に形成される複数のオリゴマー成分は、反応温度を加熱条件にすることによって解離・再結合を繰り返し、熱力学的に安定な構造へと変化したものと考えられる。すなわち、形成された  $Ti_2L_3^{4-}$  構造がこの反応条件における最も熱力学的安定であることが示唆された。

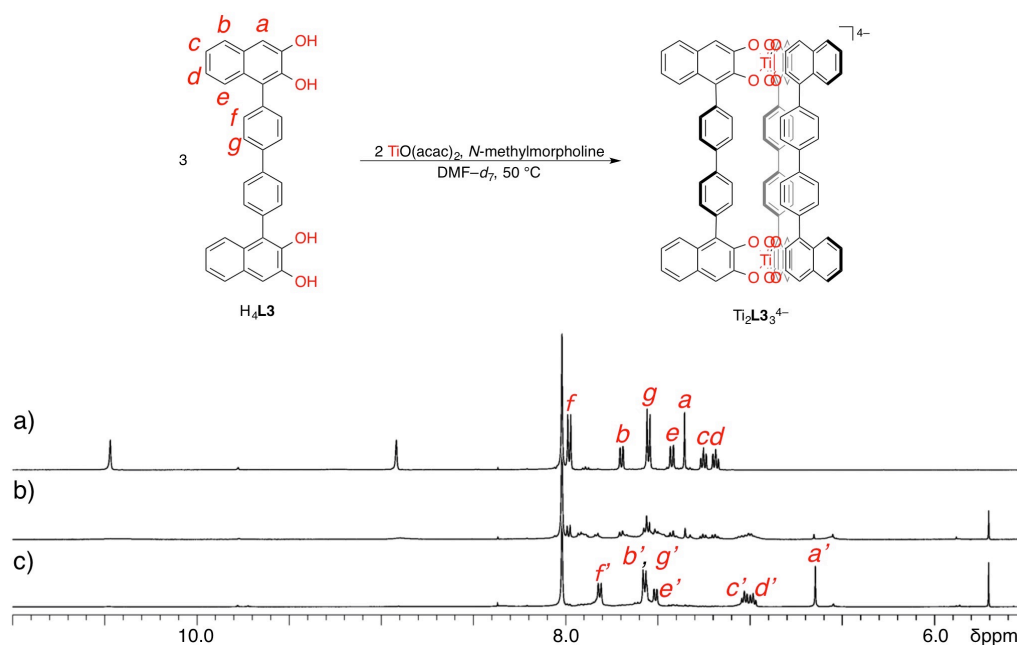


図 4-1.  $^1\text{H}$  NMR 分析(500 MHz, rt,  $\text{DMF-}d_7$ ), (a)  $H_4L3$ , (b) (a)に  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  と  $N$ -メチルモルホリンを添加後, (c) (b)を  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  にて 12 時間加熱後

配位子  $H_4L3$  のスペクトル変化について注目して解析を行った。8.93 ppm および 10.50 ppm の水酸基のプロトンシグナルは消失し、 $H_4L3$  の全てのプロトンシグナルが高磁場シフトした。特に  $H_a$  の大きな高磁場シフト( $\Delta\delta = -0.7\text{ ppm}$ )は、チタン(IV)と  $L3$  のプロペラ状架橋構造の形成を示唆した。同様の成分で調製される Twin Bowl 類よりも短い時間での構造体収束が観察された。また、スピロボラート結合による Twin Bowl 類の調製とは対照的に、完全な転化が比較的低温で実現された。これにより、形成された構造体の官能基化は、配位子の調製段階に行うことで比較的容易に達成されることが予想され、 $Ti_2L_3$  構造を用いた研究を発展させる際に非常に有用であることが示唆された。

一方で、 $\text{H}_4\text{L}_2$  を用いて同様に  $^1\text{H}$  NMR 分析を行った結果、単一のスペクトルを得ることは出来なかった。これは、 $\text{Ti}_2\text{L}_3^{4-}$  構造はチタン(IV)–チタン(IV)間距離が  $\text{H}_4\text{L}_2$  を用いた場合には近接し、静電反発と立体障害により形成されず、複数のオリゴマーが形成したためだと予想された。

また、調製した構造が目的の構造体であることを確認するため、ESI(-)-MS を用いて更なる  $\text{Ti}_2\text{L}_3^{4-}$  構造の評価を行った (図 4-2)。

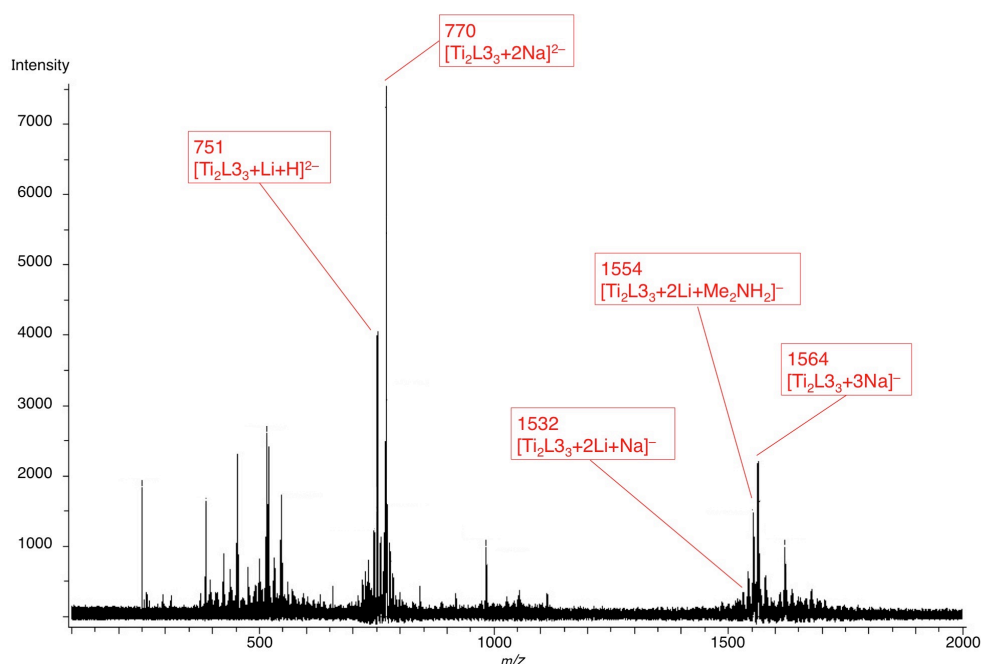


図 4-2.  $\text{Ti}_2\text{L}_3^{4-}$  の ESI(-)-MS 分析

DMF にて  $\text{Ti}_2\text{L}_3^{4-}$  を溶解させ、メタノールで希釈することにより、測定溶液を調製した。特徴的なシグナルは、 $[\text{Ti}_2\text{L}_3 + 2\text{Na}]^{2-}$   $m/z = 770.7$  および  $[\text{Ti}_2\text{L}_3 + 3\text{Na}]^{-}$   $m/z = 1564.0$  に対応した。この ESI(-)-MS 測定結果からも、 $^1\text{H}$  NMR 分析の結果と同様に  $\text{Ti}_2\text{L}_3^{4-}$  構造の構築が強く示唆された。

また、 $\text{Ti}_2\text{L}_3^{4-}$  構造の選択的形成は、構造体形成によるチタン(IV)–カテコール配位の近接の影響を強く受けることが示された。それにより、配位子の剛直性と適切なカテコール部位間の距離は、構造体を熱力学的支配の化合物へと収束させる大きな要因であることが示唆された。

## 第二節 天板状分子を経由した多元金属系構造体の構築

第一章にて述べた平岡らの例に倣い、多元金属系としてチタン(IV)ケージの構築を試みた。 $^1\text{H}$  NMR 分析により、DMF- $d_7$  中で Ti(IV)/Pd(II)の多元金属系構造体の形成を調査した (図 4-3)。構造体形成による溶解性の低下を考慮に入れ、溶解性の置換基としてプロピル基を有する配位子  $\text{H}_2\text{L7}\cdot\text{HCl}$  を用いて実験を行った。

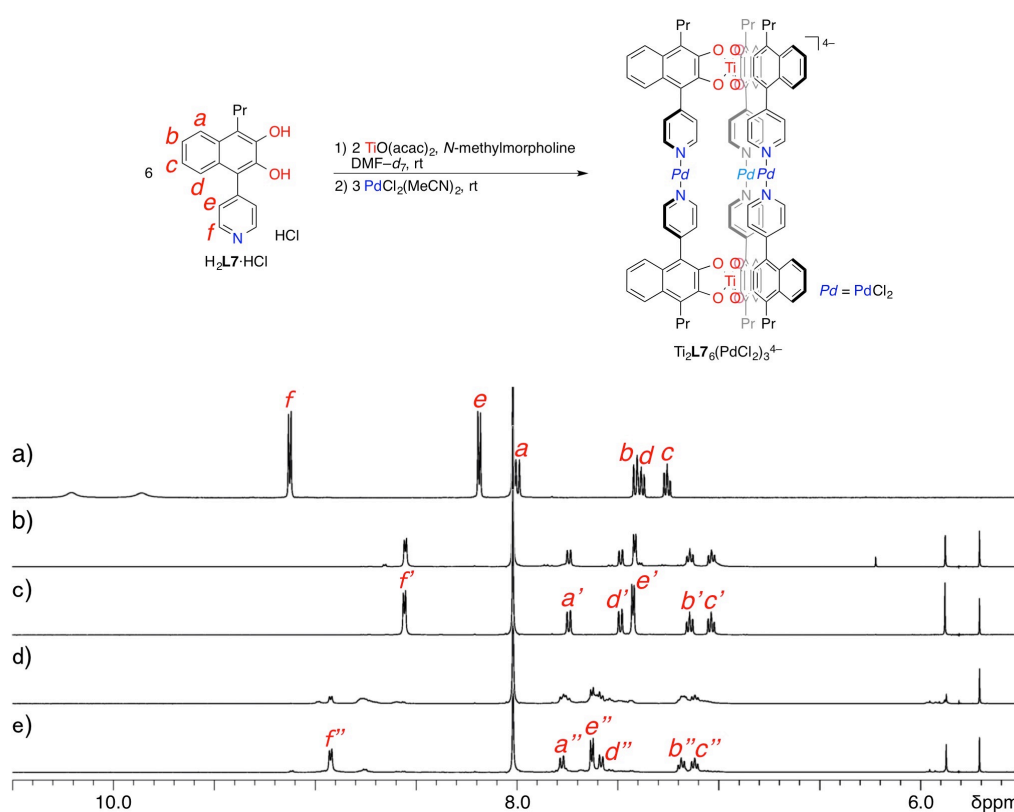


図 4-3.  $^1\text{H}$  NMR 分析(500 MHz, rt, DMF- $d_7$ ), (a)  $\text{H}_2\text{L7}\cdot\text{HCl}$ , (b) (a)に  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  と  $N$ -メチルモルホリンを添加後, (c) (b)を室温で 12 時間静置後, (d) (c)に  $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$  を添加後, (e) (d)を室温で 12 時間静置後

配位子前駆体  $\text{H}_2\text{L7}\cdot\text{HCl}$  を、0.33 当量の  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  および 2.0 当量の  $N$ -メチルモルホリンと室温で 12 時間攪拌して  $\text{TiL7}_3^{2-}$  に変換した。この変換は室温にて速やかに起こり、チタン(IV)–カテコール配位は比較的速い反応であることが示された。配位子のほぼ全てのシグナルが高磁場シフトしたことからも、チタン(IV)

ーカテコールが配位した  $\text{TiL7}_3^{2-}$  のプロペラ状の配位が達成されたことが示唆された。<sup>27)–33)</sup> また、そのスペクトルが単一であることから、チタン(IV)ーカテコール配位は室温において NMR のタイムスケールよりも速く解離・会合していることも示唆された。また、この立体に関しては *N*-メチルモルホリンカチオンが立体的に大きいため、プロペラ状の上下のいずれかを占有することで、ピリジル基は同一方向を向く *syn* 体であることが示唆される。 $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$  (1.5 当量/ $\text{Ti(IV)}$ ) の添加十二時間後、 $\text{TiL7}_3^{2-}$  はほぼ完全に消失し、 $\text{Ti}_2\text{L7}_6(\text{PdCl}_2)_3^{4-}$  へと変換された。添加直後は、多数のオリゴマー形成による複雑なスペクトルであったが、反応が進行するにつれ単一のスペクトルへと収束したことから、この  $\text{Ti(IV)/Pd(II)}$  ケージ構造は他のオリゴマーの形成よりも有利であることが示された。注目すべき点として、 $\text{He}$  および  $\text{Hf}$  のプロトンシグナルは、パラジウム(II)ーピリジル基の金属配位形成によって、大きく低磁場シフトした点である。この挙動により、段階的な構造体形成が達成されたことが示された。この  $\text{Ti}_2\text{L7}_6(\text{PdCl}_2)_3^{4-}$  構造は、全ての形成において室温で進行するため、調製が比較的容易である。また空気に対しても安定であり、窒素雰囲気下である必要がないことからスピロボラート構造体よりも安定で、かつ取り扱いの容易な化合物であることが示された。

$\text{Ti(IV)/Pd(II)}$  ケージの構造は、 $\text{H}_2\text{L6} \cdot \text{HCl}$  から同様の方法で調製した  $\text{Ti}_2\text{L6}_6(\text{PdCl}_2)_3^{4-}$  の単結晶 X 線回折によって明瞭に決定された (図 4-4)。

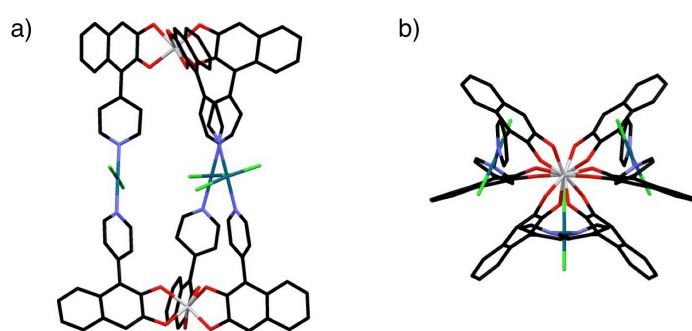


図 4-4. 結晶構造, (a) 側面, (b) 上面, 対カチオンは省略

結晶構造より、カテコール部分は、六配位のチタン(IV)中心に結合し、二つのピリジル部分は、互いにトランス位置で中心のパラジウム(II)に配位し、配位子の部位選択的な配位が確実に達成されていることが確認された。 $\text{Ti}_2\text{L6}_6(\text{PdCl}_2)_3^{4-}$

は、六配位のチタン(IV)中心に誘起されたねじれた三角柱構造をとり、二つのチタン原子間の距離は 15.0 Å である。また、三つのパラジウム原子の内の二原子間の距離は、5.64, 5.64, 7.57 Å であり、平均として 6.28 Å であると決定された。パラジウム(II)中心の塩素原子の片方はケージ内部に位置し、内部空洞を分割していた。

同様に、白金(II)を使用した Ti(IV)/Pt(II)の多元金属系構造体の形成を調査した。パラジウム(II)の場合と同様に、プロペラ状配位  $\text{TiL}_7^{2-}$  に対し室温にて  $\text{PtCl}_2(\text{MeCN})_2$  と反応させることによって目的とする構造体の調製を試みたが、単一のスペクトルを与えることはなかった。また、この反応に関して、反応を 50 °C に加熱して行った場合についても同様の結果を与えた。白金(II)中心はパラジウム(II)と比較し、より置換不活性であるため、目的とする *trans*-のみの配位様式で結合させることが困難であることが予想される (第三章の  $\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{L}_2)_2$  構造の *cis*-および *trans*-の配位により予想される)。以上の結果により、白金(II)を使用した Ti(IV)/Pt(II)の多元金属系構造体は上記手法を用いた場合には達成することはできなかった。

### 第三節 柱状分子を経由した多元金属系構造体の構築

第二節にて述べた多元金属系構造体の形成戦略では Ti(IV)/Pt(II) ケージは得られなかった。そこで、第三章にて調製した柱状配位子  $trans\text{-PtCl}_2(\text{H}_2\text{L7})_2$  および  $trans\text{-PtCl}_2(\text{H}_2\text{L7})_2$  を用いて第二節とは逆の反応順序で Ti(IV)/Pt(II) ケージ構造の構築を試みた。第二節と同様に、溶解性を考慮し  $trans\text{-PtCl}_2(\text{H}_2\text{L7})_2$  を用い、 $\text{TiO}(\text{acac})_2$  との反応を  $^1\text{H}$  NMR 分析によってモニターした (図 4-5)。また、反応温度は第一節にて調製した  $\text{Ti}_2\text{L3}_3^{4-}$  構造の構築で得た知見により  $50^\circ\text{C}$  とした。

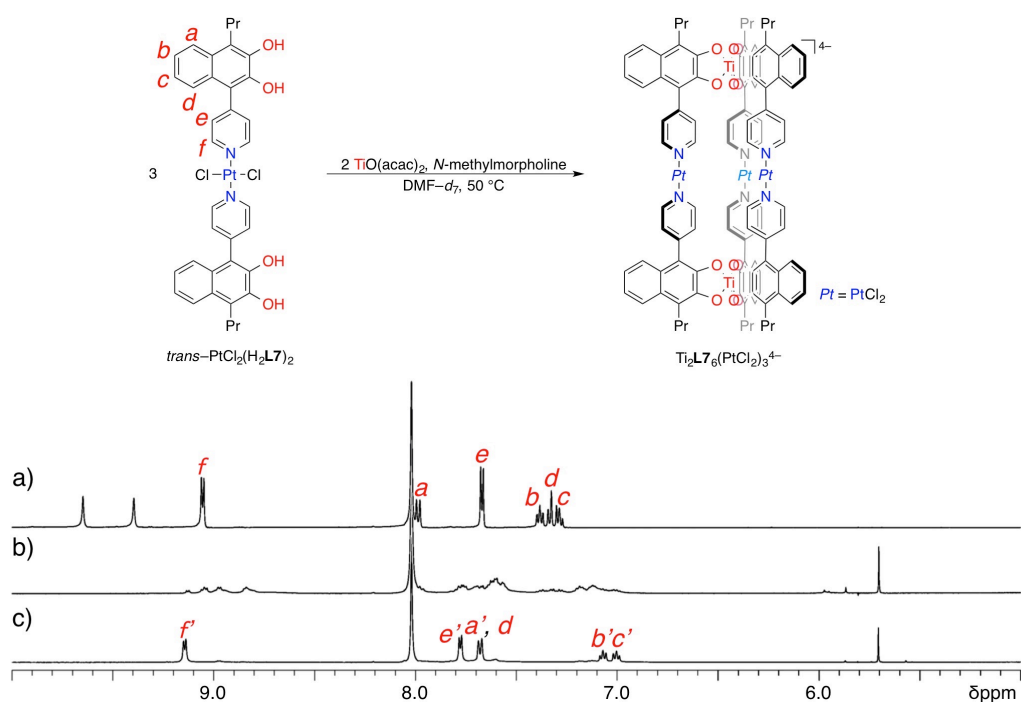


図 4-5.  $^1\text{H}$  NMR 分析(500 MHz, rt,  $\text{DMF-d}_7$ ), (a)  $trans\text{-PtCl}_2(\text{H}_2\text{L7})_2$ , (b) (a)に  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  と  $N$ -メチルモルホリンを添加後, (c) (b)を  $50^\circ\text{C}$  にて 12 時間加熱後

$N$ -メチルモルホリンの存在下  $\text{DMF-d}_7$  中  $50^\circ\text{C}$  で加熱した後  $trans\text{-PtCl}_2(\text{H}_2\text{L7})_2$  は定量的に  $\text{Ti}_2\text{L7}_6(\text{PtCl}_2)_3^{4-}$  へと変換された。 $\text{TiO}(\text{acac})_2$  と  $N$ -メチルモルホリンを添加した後スペクトルはオリゴマー形成により複雑なスペクトルを示したが、反応が進行するにつれ、 $\text{Ti}_2\text{L3}_3^{4-}$  構造と同様に配位子のナフタレン骨格上のプロトンシグナルの高磁場シフト見られた。配位子のピリジル部位のプロトンシグナル  $\text{H}_e$  および  $\text{H}_f$  は  $\text{Ti}_2\text{L7}_6(\text{PdCl}_2)_3$  構造の場合と同様に低磁場シフトが見られ、

$\text{Ti}_2\text{L7}_6(\text{PtCl}_2)_3^{4-}$  構造の形成が示唆された。以上の  $^1\text{H}$  NMR による解析結果から、 $\text{Ti}_2\text{L7}_6(\text{PtCl}_2)_3^{4-}$  構造の構築が  $50\text{ }^\circ\text{C}$  の条件下で達成されたことが示唆された。

また、 $\text{Ti}_2\text{L6}_6(\text{PtCl}_2)_3^{4-}$  構造に関しても同様に調製を行った。 $\text{Ti}_2\text{L6}_6(\text{PtCl}_2)_3^{4-}$  の単結晶 X 線構造分析により、 $\text{Ti(IV)/Pt(II)}$  ケージ構造体の正確な構造も明らかになった (図 4-6)。

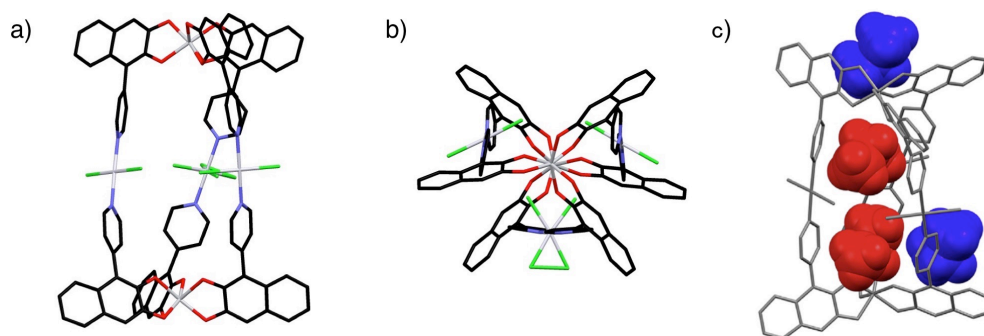


図 4-6. 結晶構造, (a) 側面, (b) 上面, (c) 鳥瞰図 (赤と青の空間充填モデルでジメチルアンモニウムカチオンを示す)

結晶構造より、 $\text{Ti(IV)/Pd(II)}$  ケージと同様に、ねじれた三角柱構造が結晶内に観察された。 $\text{Ti(IV)}-\text{Ti(IV)}$  距離と  $\text{Pt(II)}-\text{Pt(II)}$  距離の平均はそれぞれ  $14.8\text{ }\text{\AA}$  と  $6.83\text{ }\text{\AA}$  であり、このケージでも内部空洞は  $\text{Ti(IV)/Pd(II)}$  ケージと同様に塩素原子の一つで分離されていた。この結晶では、ジメチルアンモニウムカチオンをカウンターカチオンとして割り当てることができ、塩素原子によって分離された二つの分離された内部空洞のそれぞれが、単一のジメチルアンモニウムカチオンによって占有されていることが確認された。このことにより、調製した  $\text{Ti(IV)/Pt(II)}$  ケージはアニオン性ケージの分子認識様式を示すことが期待される (図 4-6, c))。この解析結果により、金属配位の順序を変化させることで、 $\text{Ti(IV)/Pd(II)}$  および  $\text{Ti(IV)/Pt(II)}$  の多元金属系構造体を同じ配位子から調製できることが示され、またその構造は類似していることが確認された。

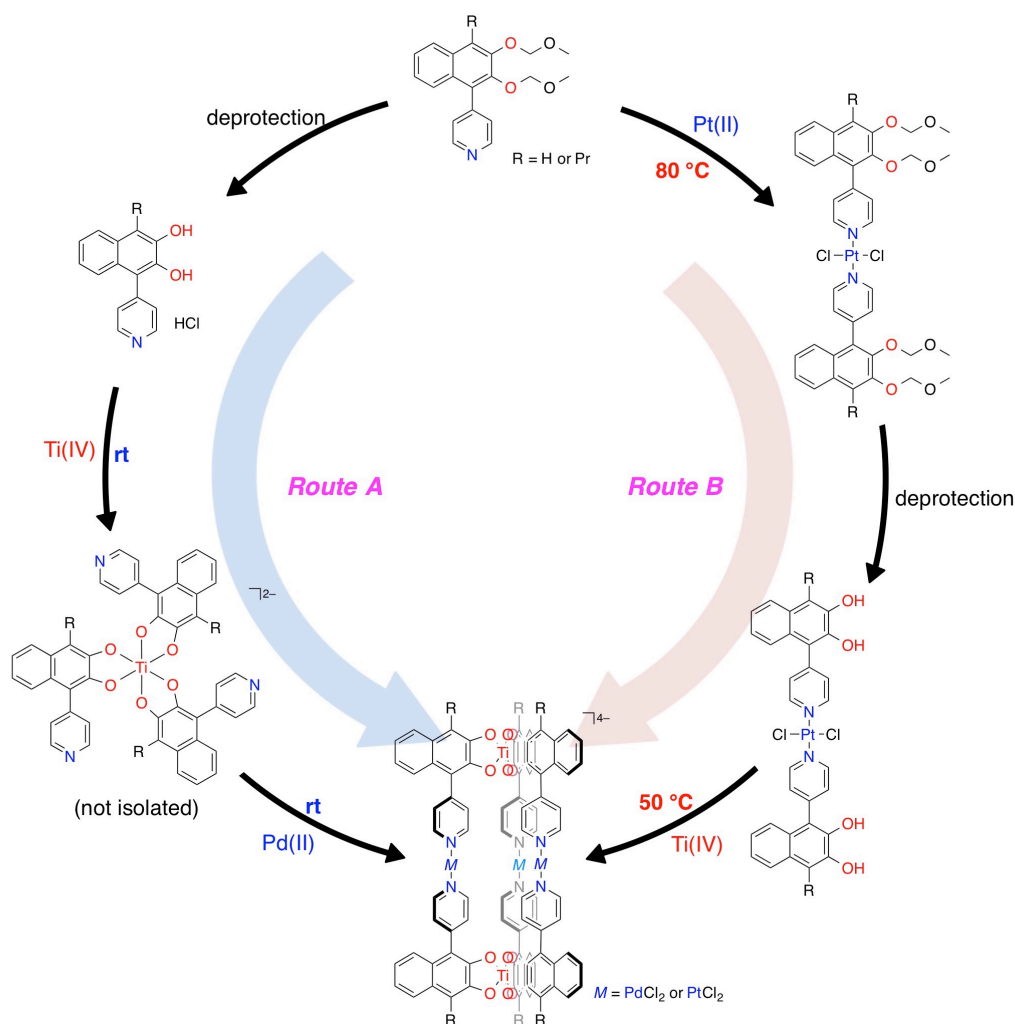


この手法を用いて Ti(IV)/Pd(II)の多元金属系構造体の形成を調査した。白金(II)を用いた場合と同様の条件を用いて調製を行ったところ、構造の収束は見られなかった。これは、パラジウム(II)錯体は加熱に対して安定性が不十分であり、そのため 50 °C での反応ではパラジウム(II)–金属配位が解離し、構造体の収束には至らなかったことが考えられる。つまり、この手法を用いた構造体形成は、配位子の熱安定性が重要であることが示唆された。

#### 第四節 多元金属系構造体構築のまとめ

本章の多元金属系分子ケージの調製を、式 4-2 のように要約した。

式 4-2



ルート A の場合、配位子前駆体のメトキシメチル基を除去した後、室温でカテコール部位とチタン(IV)を配位させ天板状配位子を調製する。その後ピリジル基とパラジウム(II)を配位させることで、室温で自己組織化的に  $\text{Ti}_2\text{L}_6(\text{PdCl}_2)_3^{4-}$  構造を構築できる。しかし、パラジウム(II)を白金(II)へと変更させた場合には、 $\text{Ti}_2\text{L}_6(\text{PtCl}_2)_3^{4-}$  構造は白金(II)ーピリジル基の配位における *cis*-と *trans*-の制御が困難であるため、構築されなかった。

一方でルート B の場合、先にピリジル基と白金(II)と配位させることで、柱状配位子前駆体を調製する。柱状配位子前駆体のメトキシメチル基を除去した後、50 °C でカテコール部位とチタン(IV)と配位させ  $\text{Ti}_2\text{L}_6(\text{PtCl}_2)_3^{4-}$  構造を構築できる。しかし、白金(II)をパラジウム(II)へと変更させた場合には、 $\text{Ti}_2\text{L}_6(\text{PdCl}_2)_3^{4-}$  構造は加熱によるパラジウム(II)ーピリジル基の配位が解離し、目的の構造体は構築されなかった。この  $\text{Ti}_2\text{L}_6(\text{MCl}_2)_3^{4-}$  構造の構築は HSAB 則に従い、パラジウム(II)と白金(II)はピリジル基と、チタン(IV)はカテコール部位と配位し、また、反応温度はパラジウム(II)と白金(II)の置換活性により室温と加熱の選択が必要となる。

この過程を証明するため配位子前駆体のメトキシメチル基を除去した後、 $\text{Ti}_2\text{L}_6(\text{MCl}_2)_3^{4-}$  構造に必要な  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  と  $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$  または  $\text{PtCl}_2(\text{MeCN})_2$  を同時に混合し反応させた。その結果、パラジウム(II)と白金(II)どちらを用いた場合においても  $\text{Ti}_2\text{L}_6(\text{MCl}_2)_3^{4-}$  構造への収束は見られなかった。この結果から、 $\text{Ti}_2\text{L}_6(\text{PtCl}_2)_3^{4-}$  構造の構築には、柱状や天板状の構造要素をある程度の事前に形成しておくことが必要と分かった。

## 第五章 総括

本研究では、含窒素複素環を利用した構造体構築に関する研究を行った。含窒素複素環を配位子に用いることにより、構成要素となる分子を比較的短い合成経路で調製できる。この構造体の結合様式およびその形成手順についての研究を行い、主として二元金属系高次構造体構築法の開発を行った。

第二章では、高次構造体構築に必要な各種含窒素複素環配位子を調製した。調製した配位子には、カテコール部位を導入した。これにより、カテコール部位と窒素原子の二箇所でも構造体を拡張させることが可能となる。まず始めにキノリンを主骨格とした配位子を調製した。この配位子は非常に短い段階で調製出来た。次に、従来までと同様、主骨格にジヒドロキシナフタレンを有する配位子を調製した。側鎖に溶解性の置換基とピリジル基を有し、その用途の幅を広げること成功した。

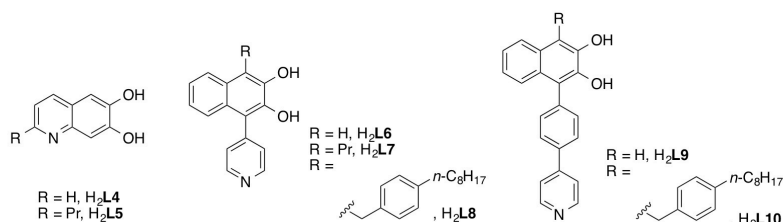


図 5-1. 調製した含窒素複素環型配位子

第三章では、第二章にて調製した配位子を用いてスピロボラート構造体の調製を行った。この配位子はスピロボラート結合を形成しうることが二量体形成により分かり、その後の高次構造体の構築に対し有用であることが<sup>1</sup>H NMR 分析と ESI(-)-MS 分析により示唆された。キノリン骨格を有する配位子を用いた構造体構築では、形成されるスピロボラート結合間が近接し、構造体の収束には至らなかった。しかし、スペーサー分子をさらに添加することにより、反応の進行が見られ秩序立った構造を有する構造を形成したことが示唆された。この知見により、成分数の増加が構造体形成における問題であることが分ったため、次にピリジル基を有する配位子を用い構造体形成を試みた。この配位子をパラジウム(II)および白金(II)と配位させることにより、柱状の二配位および天板状の四配位錯体を作り分けることが可能であり、これらの配位子も高次構造体の構築に対し有用であることが示された。また、これらの錯体については単結晶が得られており、安定にその構造を保持することが示された。さらに、これ

らの配位子のジヒドロキシナフタレンーピリジル間にベンゼン環を一つ導入した配位子についても調製した。これにより、形成される内部空孔をより大きくし、その後の分子認識の幅を広げることが示唆された。ピリジル基を導入した配位子を用いた構造体形成は、スピロボラート構造体を形成する際の温度が不十分であったため、完全に構造体は収束しなかった。しかし、これらの配位子二分子を予め金属と配位させた錯体を事前に調製し、Nanocycle と同様の三成分系とすることで、構造の収束が見られた。用いる金属としては、スピロボラート結合が有利と考えられる高温の反応条件でも構造が崩れない、置換活性の低い白金(II)が最も適していることが示唆された。なお、この構造体の収束は副生成物であるオリゴマーの溶解性が問題となることが示された。四配位型の天板状の構造から、スピロボラート結合形成によるかご型の調製についても検討を行った。この場合、配位子の構造異性化の問題を考えなくてもよいため、比較的高温での反応が可能となる。ピリジル基を有する配位子を用いて反応を行ったところ、構造体に収束が見られた。

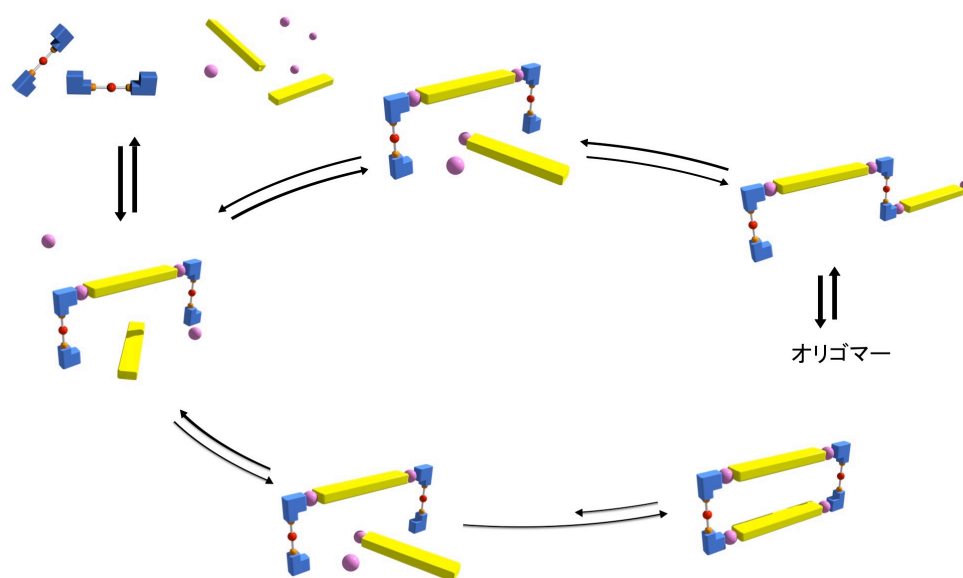


図 5-2. Nanocycle 構造構築の模式図

さらに、ジヒドロキシナフタレンーピリジル間にベンゼン環を一個導入した配位子を用いて反応を行ったことにより、さらに内部空孔を拡張したスピロボラート構造体についても形成が確認された。従来までの Nanocycle や Nanocage よりも更に大きな内部空孔を有しており、更に成分数を増やした、より高度な自

己組織化反応を達成したことを示唆する。含窒素複素環型の配位子として、イソキノリン骨格をキシリレン架橋した配位子についても報告した。従来の Nanocycle は四価のアニオン性であるが、この配位子を用いたスピロボラート構造体はイソキノリン骨格内の窒素原子がプロトン化されることで、中性の Nanocycle となる。そこで、テンプレート合成として中性の分子を共存させ反応を行った場合、テンプレートを添加しない場合よりも収束が見られた。しかしながら、骨格が柔軟なため、完全な構造の収束には至らなかった。

第四章では、スピロボラート型 Twin Bowl 構造を拡張するため、より高配位数をもつ金属を用いた構造体の多次元化を行った。スピロボラートをチタン(IV)による六配位錯体構造に置き換えることにより、形成される構造体が三次元的なかご型構造体となった。第二章および第三章にて調製した含窒素複素環型配位子を用い、Ti(IV)/Pd(II)および Ti(IV)/Pt(II)の多元金属を用いたかご型分子について調製を行ったところ、金属としてパラジウム(II)を用いて調製を行った場合、室温にてワンポットの調製が達成された。配位結合形成の順番を先にチタン(IV)ーカテコール部位とすることで、チタン(IV)に対しカテコール配位子を三つもつ六配位型の錯体を形成させ、その後パラジウム(II)ーピリジル基結合を形成することによって達成された。得られたかご型構造は安定であり、その立体構造は単結晶 X 線回折によって支持された。スピロボラート形構造体と比較し、配位子の合成段階数が少なく、また構造体形成時に高温を必要としないことから、更なる機能性官能基の導入が可能となると考えられる。一方金属として白金(II)を用いて調製を行った場合、同様の手法では調製が達成されなかった。これは、白金(II)の置換不活性な性質によるものであり、構造体を収束させるには配位の順番を逆にする必要があった。先に白金(II)ーピリジル基を反応させて直線配位型の錯体を形成させ、その後チタン(IV)とカテコール部位を反応させることによって構造体の構築が達成された。この構造に関しても単結晶 X 線構造解析によりその構造は支持された。また、この反応には加熱が必要であり、構造体が熱的に安定であることが示された。これらの Ti(IV)/Pd(II)および Ti(IV)/Pt(II)のかご型構造は、配位子と二種類の金属源となる試薬を同時に反応させた場合には観測されなかった。そのことからかご型構造体形成を行う場合、柱状や天板状の構造要素を事前に調製して用いる必要があると考えられた。金属の置換活性の差により、白金(II)架橋の柱状配位子を用いた場合は加熱、チタン架橋の天板状

の配位子を先に調製した場合は非加熱の反応条件が必要であると示唆された。

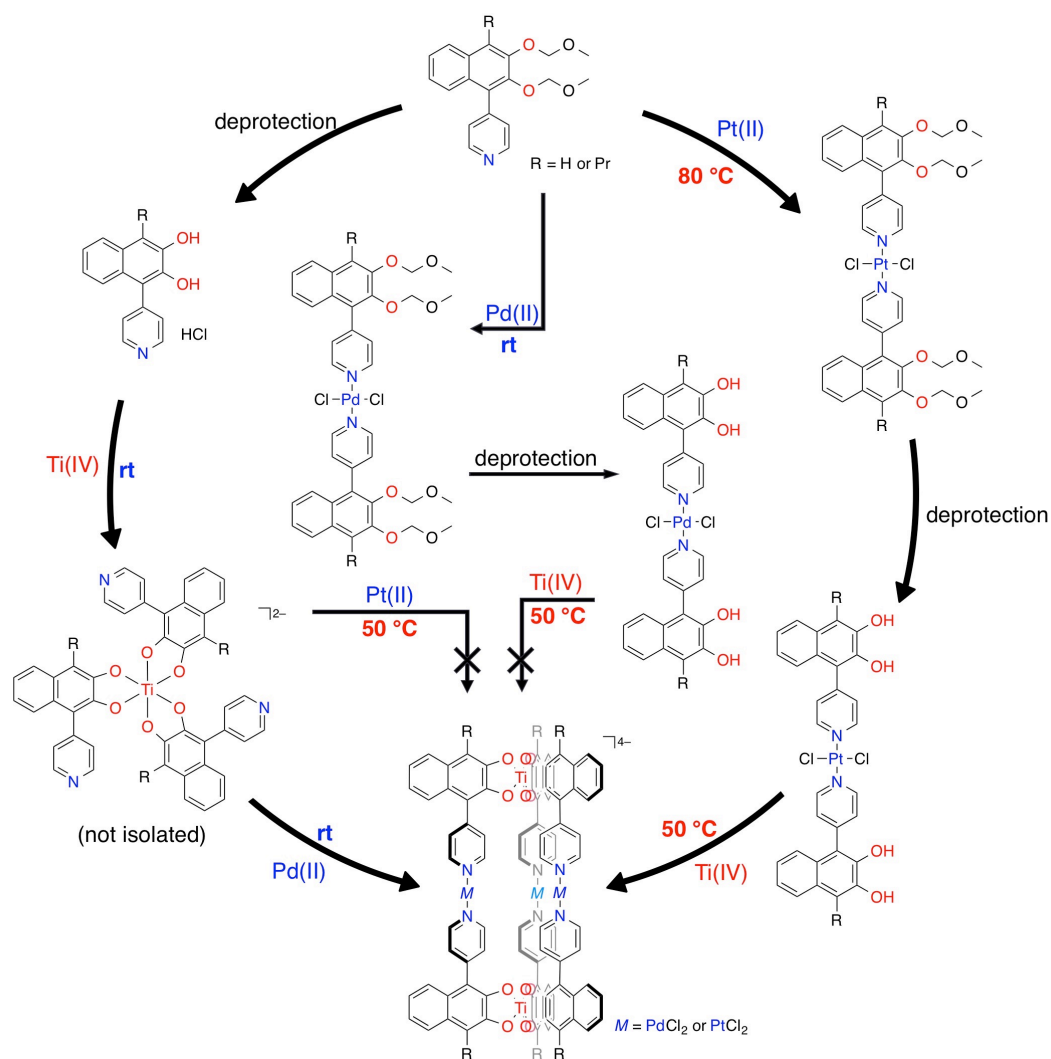


図 5-3. Ti(IV)/Pd(II)および Ti(IV)/Pt(II)のかご型構造構築の概略図

このような金属－配位子における配位の順序や加熱の有無による構造体の構築制御は、新たな分子構造体を構築する際にも応用が可能であり、本研究における構造構築戦略は超分子化学的構造体構築において非常に意義深いと考えられる。

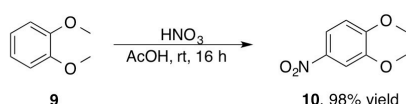


## 実験項

機器分析は以下のように行った。

NMR スペクトルは、Varian UNITY INOVA 500 ( $^1\text{H}$  は 500 MHz、 $^{13}\text{C}$  は 126 MHz) で測定した。 $^1\text{H}$  NMR のケミカルシフトは、重溶媒中のテトラメチルシランを基準として  $\delta$  ppm で記載した。 $^{13}\text{C}$  については、残留クロロホルム ( $\delta$  77.0ppm) を内部基準として使用した。 $^1\text{H}$  および  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルは、特に明記しない限り、25  $^{\circ}\text{C}$  にて  $\text{CDCl}_3$  溶媒中で測定した。IR スペクトルは、JASCO FT/IR-4200 で測定した。JEOL JMS-T100LP にて LRMS および HRMS を測定した。結晶の X 線回折画像は、SPring-8 (兵庫) の BL38B1 ステーションで、回折計の波長 0.8  $\text{\AA}$  でシンクロトロン放射線を用いた Dectris PILATUS3 6M ハイブリッド光子計数検出器を用いて、または Rigaku XtaLAB PRO にて  $\text{CuK}\alpha$  放射線を用いて測定した。

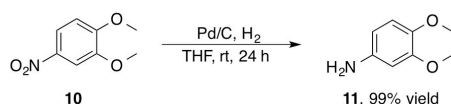
#### 10 の調製<sup>34)</sup>



反応容器に酢酸、**9** (0.38 mL, 3.0 mmol)を加えた。氷水浴につけ、 $\text{HNO}_3$  (0.37 mL, 3.5 mmol)を滴下した後、氷水浴から取り出し 16 時間撹拌させた。水を加えて反応を停止させ、酢酸エチルで抽出、水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄し、硫酸ナトリウムを用いて脱水した。乾燥剤を濾別後、溶媒留去を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル = 5/1) にて精製した。

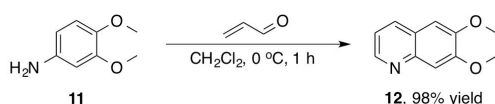
**10** : 538 mg, 98%, 黄色固体

#### 11 の調製<sup>34)</sup>



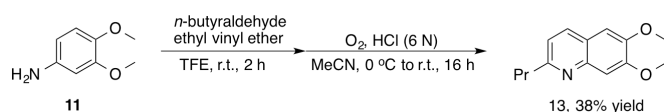
反応容器に **10** (1.71 g, 9.4 mmol)、Pd/C (129 mg, 0.94 mmol)を加え窒素置換し、テトラヒドロフラン (18.7 mL)を加えて基質を溶解させた。反応容器を液体窒素浴につけ反応系を凍結させた後、水素置換を行い、液体窒素浴を取り外し 24 時間撹拌した。反応系を解放し、セライトを用いて Pd/C を濾別後、溶媒留去を行った。**11** : 1.44 g, 99%, 淡赤色固体

## 12 の調製<sup>34)</sup>



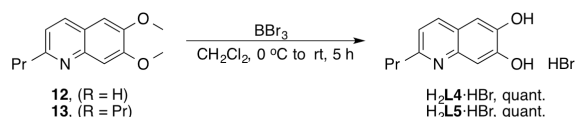
反応容器に **11** (76.6 mg, 0.5 mmol)を加え窒素置換し、ジクロロメタン (1.5 mL)を加え溶解させた。反応容器を氷水浴につけ、アクロレイン (0.1 mL, 1.5 mmol)を滴下後、氷浴を取り外し 1 時間撹拌した。反応終了後、溶媒留去を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル = 1/1)の後 GPC (CHCl<sub>3</sub>) にて精製した。**12** : 92 mg, 98%, 白色固体

## 13 の調製<sup>34)</sup>



反応容器に **11** (153.2 mg, 1.0 mmol)を加えトリフルオロエタノール (1.0 mL)に溶解させた。ブチルアルデヒド (0.14 mL, 1.5 mmol)、エチルビニルエーテル (0.29 mL, 3.0 mmol)を加えて 2 時間撹拌した。反応終了後、溶媒留去を行った。反応容器を窒素置換し、アセトニトリル (1.0 mL)を加えて基質を溶解させ、氷水浴に浸けた。12 M 塩酸 (0.5 mL, 3.0 mmol)を滴下後、氷浴を取り外し、酸素置換を行い室温で 16 時間撹拌させた。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で反応を停止させ、クロロホルムで抽出、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄、硫酸マグネシウムを用いて脱水した。乾燥剤を濾別後、溶媒留去を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル = 1/1)の後 GPC (CHCl<sub>3</sub>) にて精製した。**13** : 88 mg, 38%, 白色固体

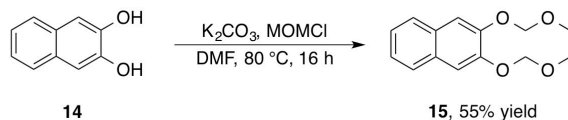
## H<sub>2</sub>L4·HBr および H<sub>2</sub>L5·HBr 調製



反応容器に **12** (5.0 mg, 21.6 μmol)を加え窒素置換し、ジクロロメタン (0.2 mL)を加え溶解させた。氷水浴に浸け、三臭化ホウ素 (33 μL, 86.4 μmol)を滴下後、氷水浴を取り外し 5 時間撹拌させた。反応系を開放し、メタノールを加えて反

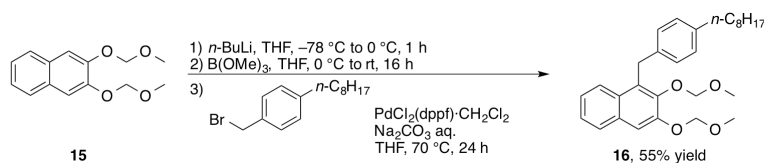
応を停止させ、溶媒留去を行った。生成物はそのまま次の反応に用いた。  
 $\text{H}_2\text{L5}\cdot\text{HBr}$  についても同様に調製した。

### 15 の調製<sup>35)</sup>



反応容器に **14** (3.20 g, 20 mmol)、炭酸カリウム (27.6 g, 200 mmol)を加え窒素置換し、*N,N*-ジメチルホルムアミド (40 mL)およびクロロメチルメチルエーテル (3.8 mL, 50 mmol)を加えた。80 °C にて 16 時間加熱攪拌した後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させた。酢酸エチルにて抽出、水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄、硫酸ナトリウムにて脱水した。乾燥剤を濾過後、溶媒留去を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル = 5/1)にて精製した。**15** : 2.72 g, 55%, 無色油状

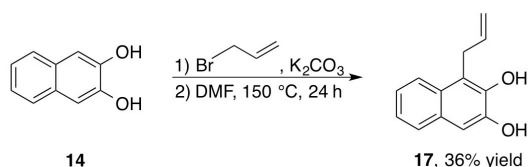
### 16 の調製



反応容器に **15** (1.52 g, 6.1 mmol)を入れ窒素置換し、テトラヒドロフラン (12 mL)を加え溶解させた。反応容器をドライアイス/メタノール浴に浸け、*n*-ブチルリチウム (7.4 mL, 7.3 mmol)を滴下した後、氷水浴に浸け 1 時間攪拌した。ホウ酸トリメチル (0.9 mL, 8.0 mmol)を滴下後、氷水浴を取り外し、16 時間攪拌した。反応系を解放し、溶媒留去を行った。反応容器にパラオクチルベンジルブロミド (2.1 mg, 7.4 mmol)、 $\text{PdCl}_2(\text{dppf})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (148 mg, 0.2 mmol)を加え窒素置換し、テトラヒドロフラン (12 mL)を加え溶解させた。2 M の炭酸ナトリウム水溶液 (6.2 mL)を加えた後、70 °C にて 16 時間加熱攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液で反応を停止させ、酢酸エチルで抽出、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄、硫酸ナトリウムにて脱水した。乾燥剤を濾過後、溶媒留去を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル = 5/1)にて精製した。**16** : 1.51 g, 55%, 無色油状;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz);  $\delta$  (ppm) 7.82 (1H, d,  $J$  = 8.5 Hz), 7.71 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz), 7.43 (1H,

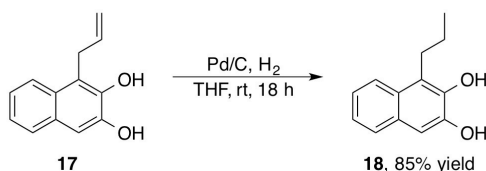
s), 7.35 (1H, t,  $J = 7.0$  Hz), 7.29 (1H, t,  $J = 6.5$  Hz), 7.08 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.01 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 3.36 (2H, s), 5.15 (2H, s), 4.53 (2H, s), 3.56 (3H, s), 3.53 (3H, s), 2.51 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz), 1.57-1.29 (2H, m), 1.29-1.24 (10H, m), 0.86 (3H, t,  $J = 7.0$  Hz).

## 17 の調製 <sup>36)</sup>



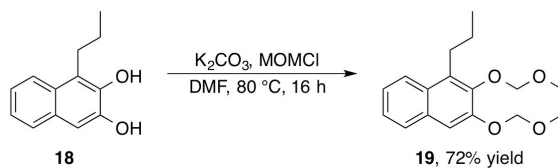
反応容器に **14** (1.6 g, 10 mmol)、炭酸カリウム (13.8 g, 100 mmol)を加え窒素置換し、*N,N*-ジメチルホルムアミド (20 mL)を加えた。臭化アリル (0.94 mL, 11 mmol)を滴下し、80 °C で 16 時間加熱撹拌した。反応系を解放し、セライトを用いて炭酸カリウムを濾別後、溶媒留去を行った。反応容器に再び *N,N*-ジメチルホルムアミドを加え、150 °C で 24 時間加熱撹拌した。酢酸エチルで抽出し、水、飽和塩化アンモニウム水溶液にて洗浄し、硫酸ナトリウムで脱水した。乾燥剤を濾過後、溶媒留去を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル = 20/1)にて精製した。**17** : 721 mg, 36%, 白色固体

## 18 の調製 <sup>37)</sup>



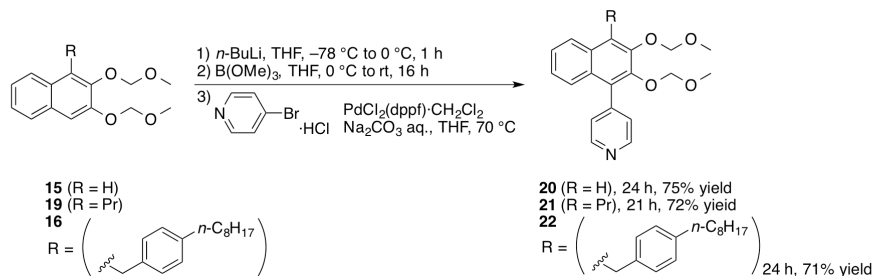
反応容器に **17** (1.1 g, 5.4 mmol)、Pd/C (82.0 mg)を加え窒素置換し、テトラヒドロフラン (11 mL)を加えて基質を溶解させた。反応容器を液体窒素浴につけ反応系を凍結させた後、水素置換を行い、液体窒素浴を取り外し 18 時間撹拌した。反応系を解放し、セライトを用いて Pd/C を濾別後、溶媒留去を行った。**18** : 936 mg, 85%, 白色固体

## 19 の調製<sup>37)</sup>



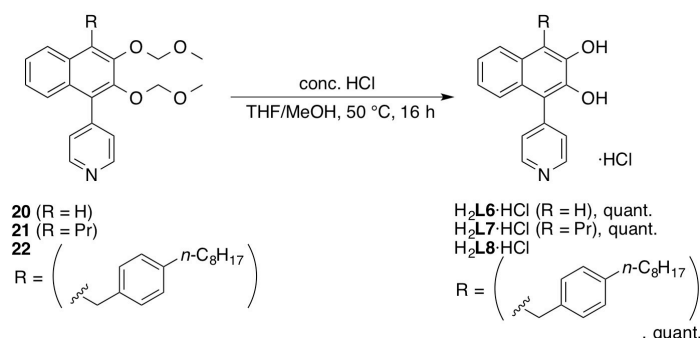
反応容器に **18** (826 mg, 0.41 mmol)、炭酸カリウム (5.64 g, 40.8 mmol)を加え窒素置換し、*N,N*-ジメチルホルムアミド (41 mL)を加えた。80 °C にて 16 時間加熱撹拌した後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させた。酢酸エチルにて抽出、水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄、硫酸ナトリウムにて脱水した。乾燥剤を濾過後、溶媒留去を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル = 5/1)にて精製した。**19** : 852 mg, 72%, 白色固体

## 20, 21, 22 の調製<sup>37)</sup>

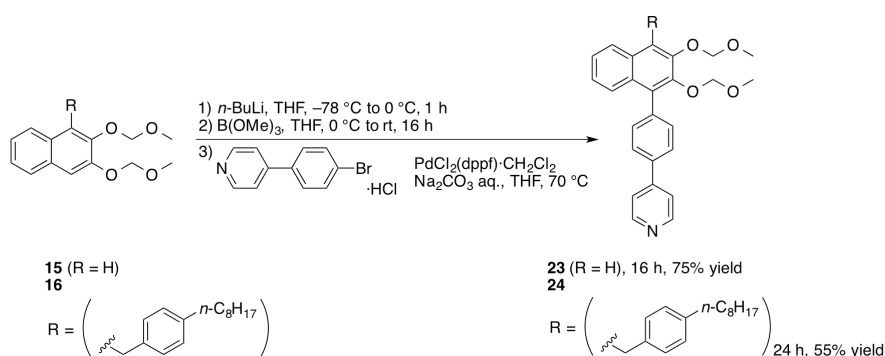


反応容器に **15** (718 mg, 2.47 mmol)を入れ窒素置換し、テトラヒドロフラン (5.0 mL)を加え溶解させた。反応容器をドライアイス/メタノール浴に浸け、*n*-ブチルリチウム(1.9 mL, 3.0 mmol)を滴下した後、氷水浴に浸け 1 時間撹拌した。ホウ酸トリメチル (0.36 mL, 3.21 mmol)を滴下後、氷水浴を取り外し、16 時間撹拌した。反応系を解放し、溶媒留去を行った。反応容器に 4-ブロモピリジン塩酸塩 (721 mg, 3.71 mmol)、PdCl<sub>2</sub>(dppf)·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (102 mg, 0.12 mmol)を加え窒素置換し、テトラヒドロフラン (5.0 mL)を加え溶解させた。2 M の炭酸ナトリウム水溶液 (5.0 mL)を加えた後、70 °C にて 24 時間加熱撹拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液で反応を停止させ、酢酸エチルで抽出、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄、硫酸ナトリウムにて脱水した。乾燥剤を濾過後、溶媒留去を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル = 5/1)にて精製した。**20** : 612 mg, 75%, 白色固体, **21** : 72%, 白色固体, **22** : 71%, 白色固体; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz); δ (ppm) <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz); δ (ppm) 9.05 (4H, dd, *J* = 1.5, 5.5 Hz), 7.94 (2H, d, *J* = 9.0 Hz),

$\text{H}_2\text{L6}\cdot\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{L7}\cdot\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{L8}\cdot\text{HCl}$  の調製<sup>37)</sup>



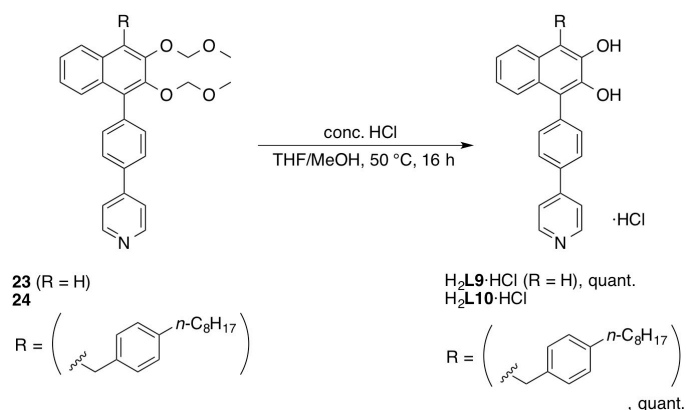
23, 24 の調製<sup>37)</sup>



72

を加え窒素置換し、テトラヒドロフラン (2.0 mL)を加え溶解させた。2 M の炭酸ナトリウム水溶液 (1.0 mL)を加えた後、70 °C にて 24 時間加熱撹拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液で反応を停止させ、酢酸エチルで抽出、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄、硫酸ナトリウムにて脱水した。乾燥剤を濾過後、溶媒留去を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル = 20/1)にて精製した。**23** : 301 mg, 75%, 白色固体;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz);  $\delta$  (ppm) 8.71 (2H, d,  $J = 5.5$  Hz), 7.79 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz), 7.78 (2H,  $J = 9.5$  Hz), 7.61 (2H, d,  $J = 6.0$  Hz), 7.57 (2H, d,  $J = 9.5$  Hz), 7.56 (1H, s), 7.51 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz), 7.41 (1H, t,  $J = 7.5$  Hz), 7.28 (1H, t,  $J = 8.0$  Hz), 5.40 (2H, s), 4.96 (2H, s), 3.58 (3H, s), 3.00 (3H, s), **24** : 55%, 白色固体;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz);  $\delta$  (ppm) 8.71 (2H, d,  $J = 5.5$  Hz), 7.93 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz), 7.80 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.62-7.57 (5H, m), 7.36 (1H, t,  $J = 5.5$  Hz), 7.28 (1H, t,  $J = 7.0$  Hz), 7.14 (2H, d,  $J = 7.5$  Hz), 7.06 (2H, d,  $J = 7.5$  Hz), 5.20 (2H, s), 4.95 (2H, s), 4.60 (2H, s), 3.52 (3H, s), 2.96 (3H, s), 2.54 (2H, t,  $J = 8.5$  Hz), 1.60-1.55 (2H, m), 1.28-1.25 (10H, m), 0.87 (3H, t,  $J = 7.0$  Hz).

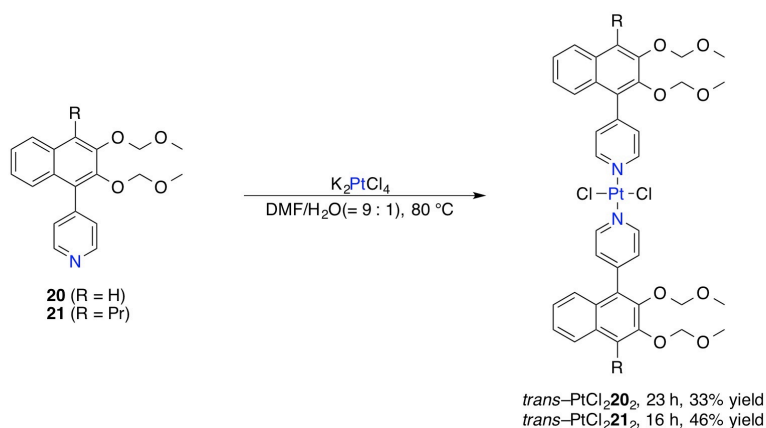
#### $\text{H}_2\text{L9}\cdot\text{HCl}$ , $\text{H}_2\text{L10}\cdot\text{HCl}$ の調製



反応容器に **23** (5.0 mg, 12.4  $\mu\text{mol}$ )を加え、テトラヒドロフラン (0.1 mL)、メタノール (0.1 mL)を加えて溶解させた。塩化水素水溶液 (11  $\mu\text{L}$ , 124  $\mu\text{mol}$ )を滴下後、50 °C にて 16 時間加熱撹拌した。反応系を開放し、溶媒留去を行った。生成物はそのまま次の反応に用いた。

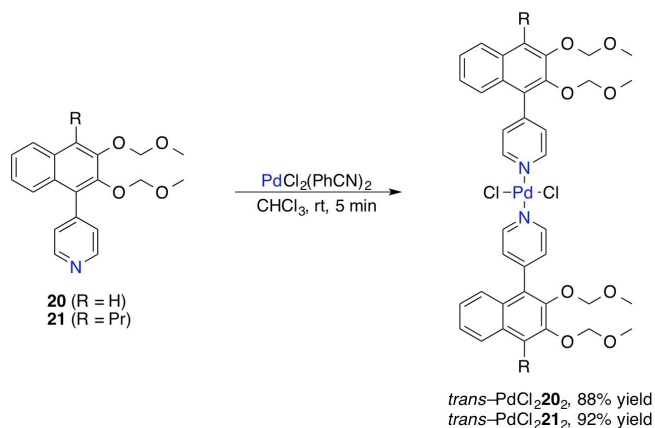


*trans*-PtCl<sub>2</sub>**20**<sub>2</sub>, *trans*-PtCl<sub>2</sub>**21**<sub>2</sub> の調製<sup>37)</sup>



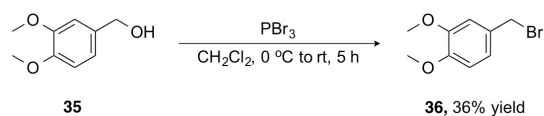
反応容器に **20** (50.2 mg, 0.15 mmol)とテトラクロロ白金酸カリウム (31.1 mg, 75  $\mu\text{mol}$ )を加え、*N,N*-ジメチルホルムアミド (0.7 mL)、水 (0.7 mL)に溶解させた。80  $^\circ\text{C}$  にて 23 時間加熱撹拌を行った。反応系を解放し、セライトを用いて塩化カリウムを濾別後、溶媒留去を行った。反応物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム)にて精製した。*trans*-PtCl<sub>2</sub>**20**<sub>2</sub> : 45.3 mg, 33%, 白色固体, *trans*-PtCl<sub>2</sub>**21**<sub>2</sub> : 33%, 白色固体

*trans*-PdCl<sub>2</sub>**20**<sub>2</sub>, *trans*-PdCl<sub>2</sub>**21**<sub>2</sub> の調製<sup>37)</sup>



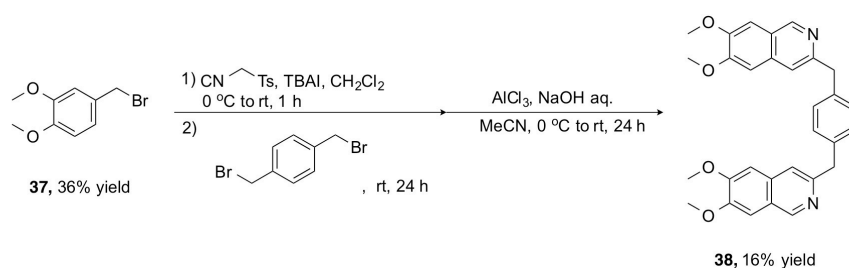
反応容器に **20** (50.4 mg, 0.16 mmol)、PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub> (30.6 mg, 80  $\mu\text{mol}$ )を加え、クロロホルム (1.6 mL)に溶解させた。50  $^\circ\text{C}$  で 5 分加熱撹拌した後、ジエチルエーテルで再沈殿し白色固体を得た。固体を遠心分離で回収し、減圧乾燥した。*trans*-PdCl<sub>2</sub>**20**<sub>2</sub> : 58 mg, 88%, 白色固体, *trans*-PdCl<sub>2</sub>**21**<sub>2</sub> : 92%, 白色固体

### 36 の調製



反応容器を窒素置換し **35** (1.43 mL, 10.0 mmol)、ジクロロメタン (20 mL)を加えた。反応容器を氷水浴に浸け三臭化リン (1.1 mL, 11.26 mmol)を滴下後、氷水浴を取り外し 5 時間撹拌した。メタノールを加えて反応を停止させ、クロロホルムで抽出、飽和亜硫酸ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水にて洗浄、硫酸ナトリウムで脱水した。乾燥剤を濾過後、溶媒留去を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル = 5/1)にて精製した。**36** : 825.1 mg, 36%, 白色固体;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz);  $\delta$  (ppm) 6.96 (1H, dd,  $J = 2.0$  and 8.0 Hz), 6.92 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz) 6.81 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz), 4.51 (2H, s), 3.90 (3H, s), 3.88 (3H, s).

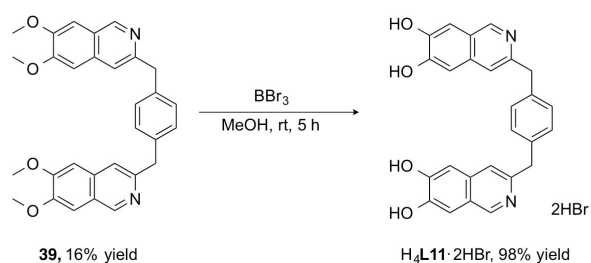
### 38 の調製



反応容器に **37** (1.64 g, 9.11 mmol)、臭化テトラブチルアンモニウム (672.3 mg, 1.82 mmol)、パラトルエンスルホンルメチルイソシアニド (1.78 g, 9.11 mmol)を加え、窒素置換しジクロロメタン (36 mL)に溶解させた。反応容器を氷水浴に浸けた後、水酸化ナトリウム水溶液 (36 mL)を加え 1 時間撹拌した。氷水浴を取り外し、ジブロモパラキシレン (1.20 g, 4.55 mmol)を加え 24 時間撹拌した。水を加えて反応を停止させ、クロロホルムで抽出、水、飽和食塩水の順に洗浄、硫酸ナトリウムで脱水した。乾燥剤を濾別し、溶媒を留去した後減圧乾燥した。反応容器に生成物、三塩化アルミニウム (380.1 mg, 2.85 mmol)を加え、窒素置換しジクロロメタン (71 mL)に溶解させ、24 時間撹拌した。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止させ、クロロホルムで抽出、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄、硫酸ナトリウムで脱

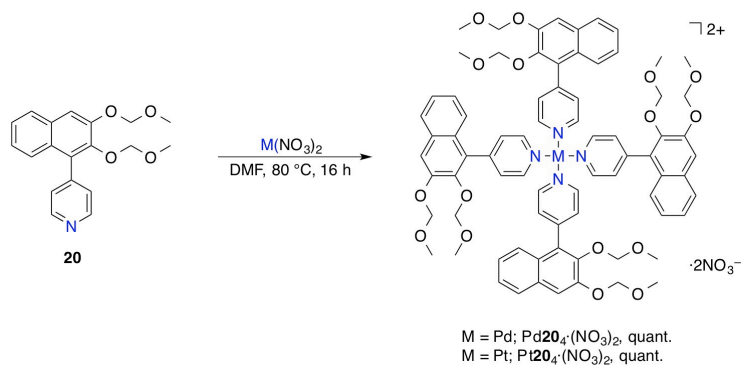
水した。乾燥剤を濾別し、溶媒を留去した後減圧乾燥した。精製はシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル = 3/1)で行った。**38** : 314.5 mg, 16%, 黄色油状;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz);  $\delta$  (ppm) 9.00 (2H, s), 7.29 (2H, s), 7.27 (4H, s), 7.16 (2H, s), 6.97 (2H, s) 4.25 (4H, s), 4.00 (6H, s), 3.99 (6H, s).

#### $\text{H}_4\text{L11} \cdot 2\text{HBr}$ の調製



反応容器に **39** (5.0 mg, 10.4  $\mu\text{mol}$ )を加え窒素置換し、ジクロロメタン (0.1 mL)を加え溶解させた。氷水浴に浸け、三臭化ホウ素 (32  $\mu\text{L}$ , 83  $\mu\text{mol}$ )を滴下後、氷水浴を取り外し 5 時間攪拌した。反応系を開放し、メタノールを加えて反応を停止させ、溶媒留去を行った。生成物はそのまま次の反応に用いた。

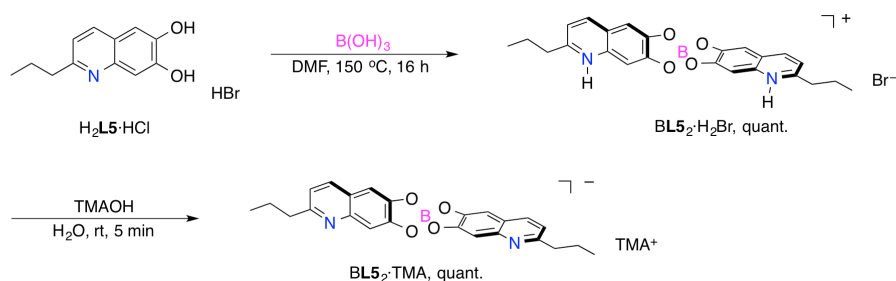
#### $\text{Pd20}_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$ , $\text{Pd21}_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$ の調製



反応容器に **20** (50.0 mg, 0.15 mmol)、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (9.2 mg, 40  $\mu\text{mol}$ )を加え、クロロホルム (1.5 mL)に溶解させた。80 °C で 16 時間加熱攪拌した後、ジエチルエーテルで再沈殿し白色固体を得た。固体を遠心分離で回収し、減圧乾燥した。 $\text{Pd20}_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$  : 57.4 mg, quant.;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz);  $\delta$  (ppm) 9.90 (8H, d,  $J = 7.0$  Hz), 7.77 (4H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.65 (8H, d,  $J = 5.0$  Hz), 7.60 (4H, s), 7.42 (4H, t,  $J = 8.0$  Hz), 7.30 (4H, t,  $J = 8.0$  Hz), 7.18 (4H, d,  $J = 9.0$  Hz), 5.35 (8H, s), 4.92 (8H, s), 3.54 (12H, s), 2.56 (12H, s), 白色固体,  $\text{Pd21}_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$  : quant., 白色固体;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz);  $\delta$  (ppm) 9.83 (8H, d,  $J = 6.5$  Hz), 7.78 (4H, d,  $J = 5.0$  Hz), 7.70 (8H,

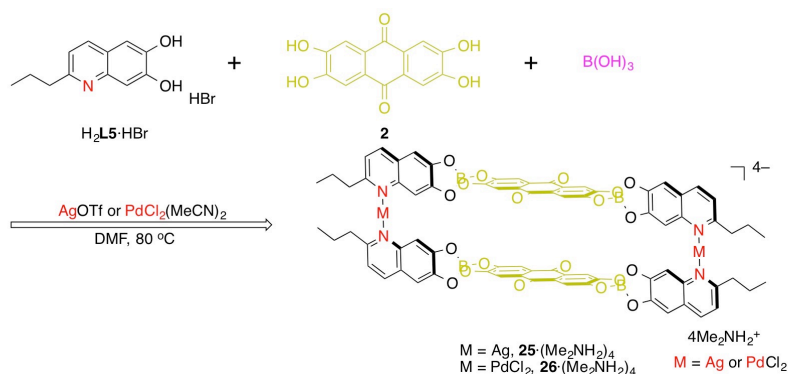
d,  $J = 7.0$  Hz), 7.61 (4H, s), 7.44 (4H, t,  $J = 7.5$  Hz), 7.33 (4H, t,  $J = 5.0$  Hz), 7.21 (4H, d,  $J = 8.0$  Hz), 5.36 (8H, s), 4.96 (8H, s), 3.55 (12H, s), 2.65 (12H, s).

### BL5<sub>2</sub>·TMA の調製



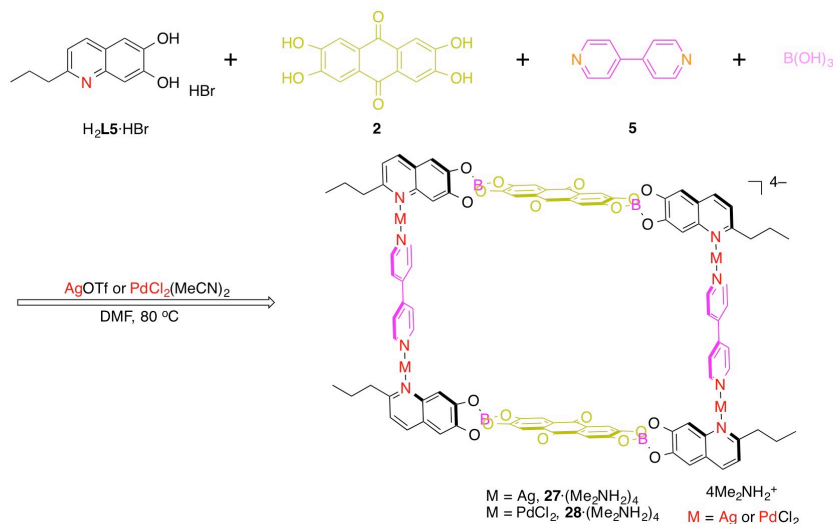
反応容器に  $\text{H}_2\text{L5} \cdot \text{HBr}$  (20 mg, 70.4  $\mu\text{mol}$ )、ホウ酸 (2.1 mg, 35.2  $\mu\text{mol}$ )を加え窒素置換し、*N,N*-ジメチルホルムアミド (5.3 mL)に溶解させた。150  $^\circ\text{C}$  にて 16 時間加熱攪拌した後、反応系を解放し、ジエチルエーテルで再沈殿させた。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (2.8 mL, 0.7 mmol)を加えた後、沈殿を濾取し、減圧乾燥させた。

### 25<sup>4-</sup>, 26<sup>4-</sup> の調製



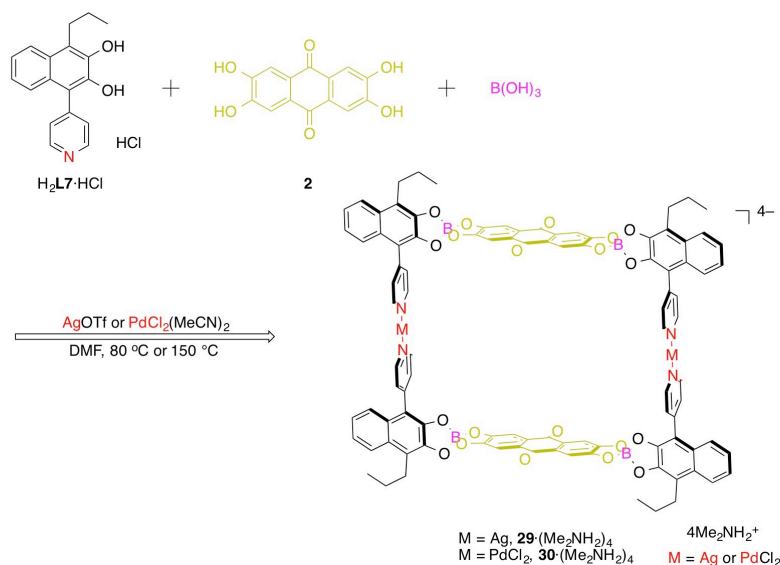
反応容器に  $\text{H}_2\text{L5} \cdot \text{HBr}$  (5.0 mg, 17.6  $\mu\text{mol}$ )、**2** (2.4 mg, 8.8  $\mu\text{mol}$ )、ホウ酸 (1.1 mg, 17.6  $\mu\text{mol}$ )、トリフルオロメタンスルホン酸銀 (2.3 mg, 8.8  $\mu\text{mol}$ )を加え窒素置換し、*N,N*-ジメチルホルムアミド (1.3 mL)に溶解させた。80  $^\circ\text{C}$  にて 24 時間加熱攪拌した後、反応系を解放し、ジエチルエーテルで再沈殿させた。その後、沈殿を濾取し減圧乾燥させた。

## 27<sup>4+</sup>, 28<sup>4+</sup>の調製



反応容器に  $\text{H}_2\text{L5}\cdot\text{HBr}$  (5.0 mg, 17.6  $\mu\text{mol}$ )、**2** (2.4 mg, 8.8  $\mu\text{mol}$ )、**5** (1.4 mg, 8.8  $\mu\text{mol}$ )、ホウ酸 (1.1 mg, 17.6  $\mu\text{mol}$ )、トリフルオロメタンスルホン酸銀 (2.3 mg, 8.8  $\mu\text{mol}$ )を加え窒素置換し、*N,N*-ジメチルホルムアミド (1.3 mL)に溶解させた。80  $^\circ\text{C}$ にて24時間加熱攪拌した後、反応系を解放し、ジエチルエーテルで再沈殿させた。その後、沈殿を濾取し減圧乾燥させた。

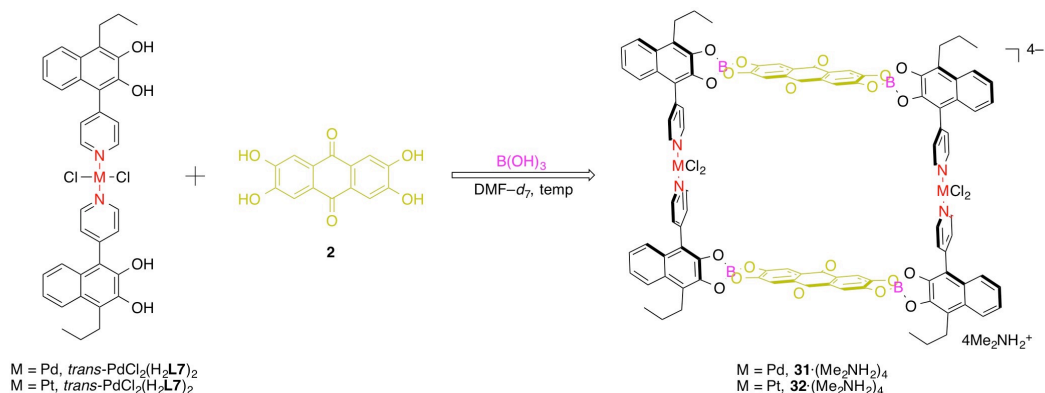
## 29<sup>4+</sup>, 30<sup>4+</sup>の調製



反応容器に  $\text{H}_2\text{L7}\cdot\text{HCl}$  (5.0 mg, 15.8  $\mu\text{mol}$ )、**2** (2.1 mg, 7.9  $\mu\text{mol}$ )、ホウ酸 (0.96 mg, 15.8  $\mu\text{mol}$ )、トリフルオロメタンスルホン酸銀 (2.0 mg, 7.9  $\mu\text{mol}$ )を加え窒素置換し、*N,N*-ジメチルホルムアミド (1.2 mL)に溶解させた。80  $^\circ\text{C}$  ( $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ )を

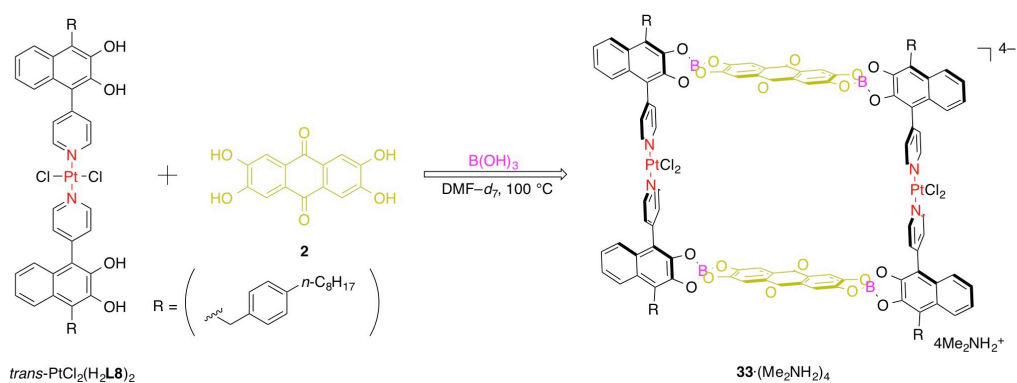
用いた場合は 150 °C)にて 24 時間加熱撹拌した後、反応系を解放し、ジエチルエーテルで再沈殿させた。その後、沈殿を濾取し減圧乾燥させた。

### 31<sup>4+</sup>, 32<sup>4+</sup>の調製



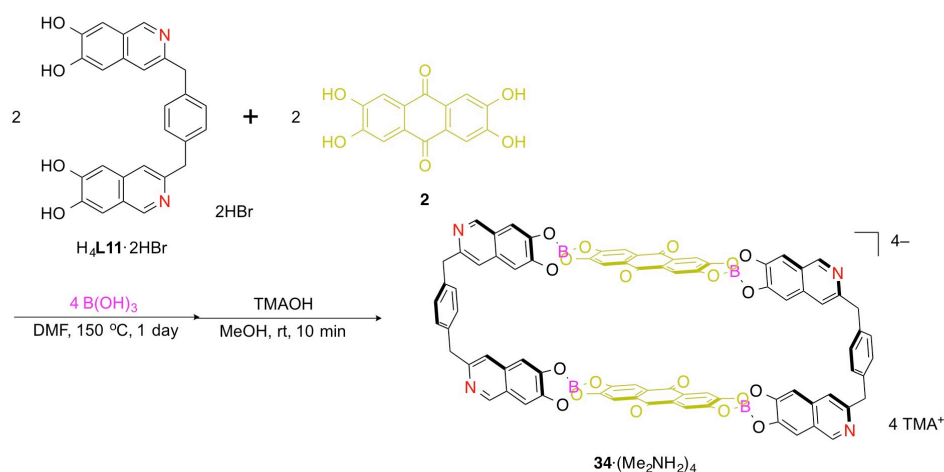
反応容器に *trans*-PdCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L7)<sub>2</sub> (5.0 mg, 6.8 μmol)、**2** (1.8 mg, 6.8 μmol)、ホウ酸 (0.8 mg, 13.6 μmol)を加え窒素置換し、*N,N*-ジメチルホルムアミド (0.5mL)に溶解させた。80 °C (PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>を用いた場合は 100 °C)にて 24 時間加熱撹拌した後、反応系を解放し、ジエチルエーテルで再沈殿させた。その後、沈殿を濾取し減圧乾燥させた。

### 33<sup>4+</sup>の調製



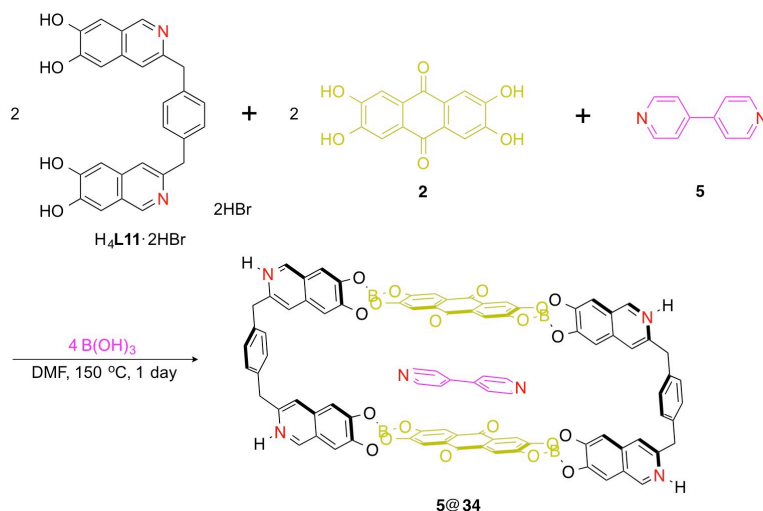
反応容器に *trans*-PtCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L8)<sub>2</sub> (5.0 mg, 4.3 μmol)、**2** (1.2 mg, 4.3 μmol)、ホウ酸 (0.5 mg, 8.6 μmol)を加え窒素置換し、*N,N*-ジメチルホルムアミドに (0.35 mL)溶解させた。100 °C にて 24 時間加熱撹拌した後、反応系を解放し、ジエチルエーテルで再沈殿させた。その後、沈殿を濾取し減圧乾燥させた。

### 34<sup>4-</sup>の調製



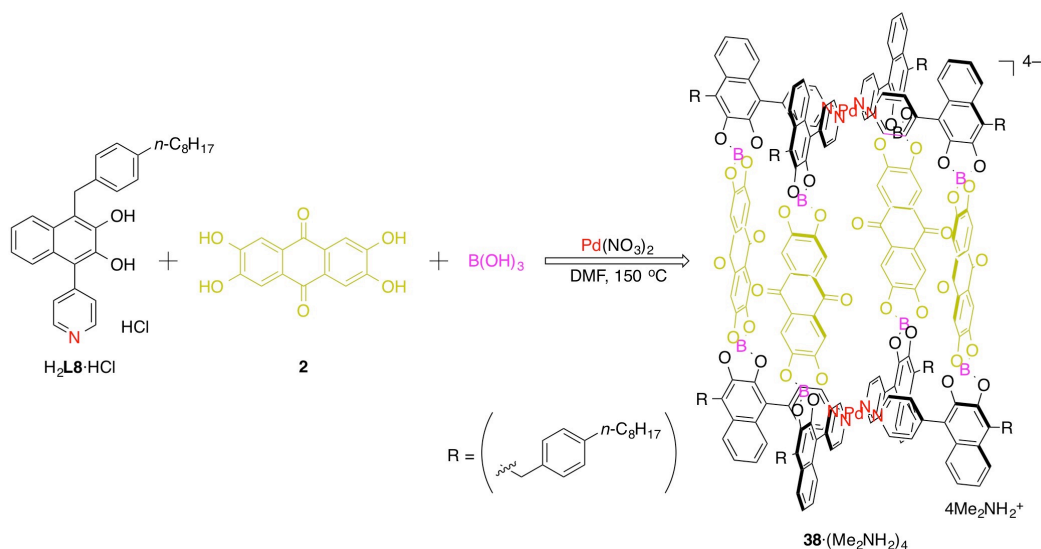
反応容器に H<sub>4</sub>L11·2HBr (5.0 mg, 11.8 μmol)、**2** (3.2 mg, 11.8 μmol)、ホウ酸 (1.4 mg, 23.6 μmol)を加え窒素置換し、*N,N*-ジメチルホルムアミド (0.9 mL)に溶解させた。100 °C にて 24 時間加熱撹拌した後、反応系を解放し、ジエチルエーテルで再沈殿させた。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (0.47 mL, 118 μmol)を加えた後、沈殿を濾取し、減圧乾燥させた。

### 5@34 の調製



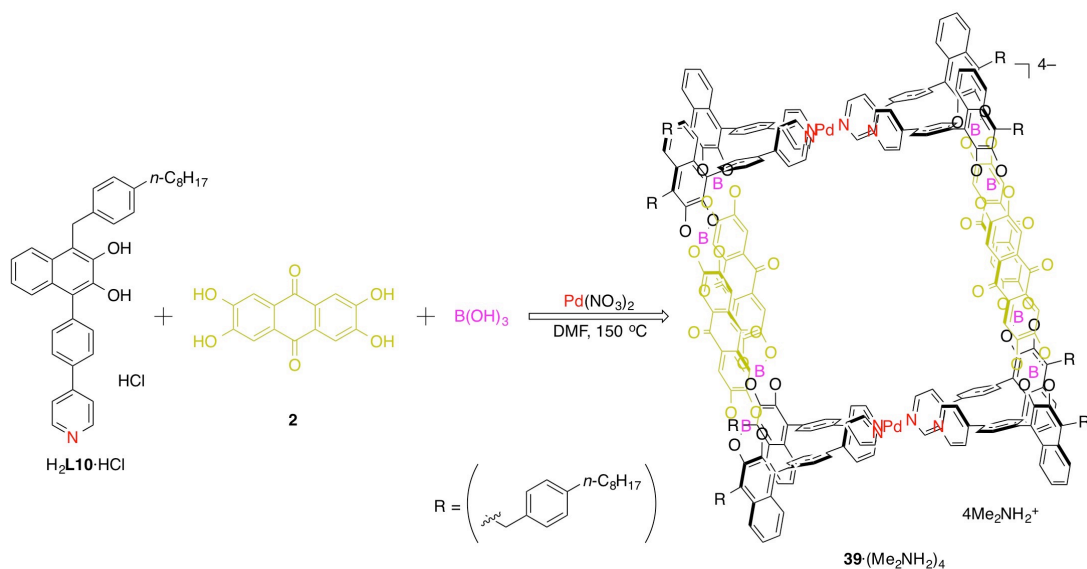
反応容器に H<sub>4</sub>L11·2HBr (5.0 mg, 11.8 μmol)、**2** (3.2 mg, 11.8 μmol)、**5** (0.9 mg, 5.9 μmol)、ホウ酸 (1.4 mg, 23.6 μmol)を加え窒素置換し、*N,N*-ジメチルホルムアミド (0.9 mL)に溶解させた。100 °C にて 24 時間加熱撹拌した後、反応系を解放し、ジエチルエーテルで再沈殿させた。その後、沈殿を濾取し減圧乾燥させた。

### 38<sup>4+</sup>の調製



反応容器に  $\text{H}_2\text{L8}\cdot\text{HCl}$  (5.0 mg, 10.5  $\mu\text{mol}$ )、**2** (1.4 mg, 5.3  $\mu\text{mol}$ )、ホウ酸 (0.6 mg, 10.5  $\mu\text{mol}$ )、硝酸パラジウム (0.6 mg, 2.7  $\mu\text{mol}$ )を加え窒素置換し、*N,N*-ジメチルホルムアミド (0.8 mL)に溶解させた。100  $^\circ\text{C}$  にて 24 時間加熱攪拌した後、反応系を解放し、ジエチルエーテルで再沈殿させた。その後、沈殿を濾取し減圧乾燥させた。

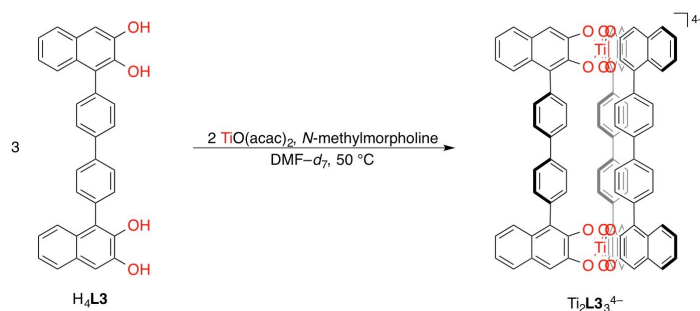
### 39<sup>4+</sup>の調製





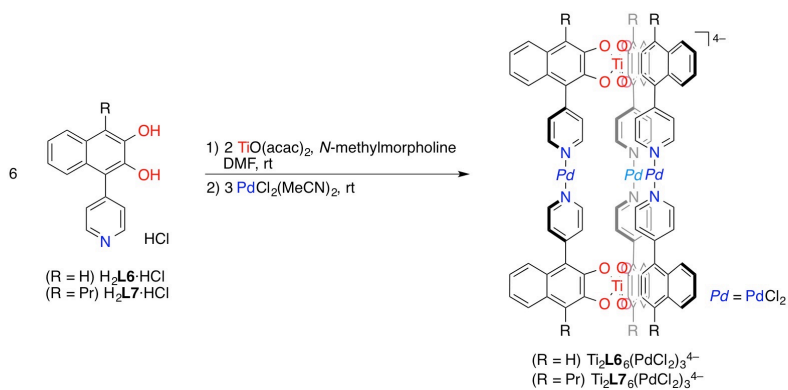
反応容器に  $\text{H}_2\text{L10}\cdot\text{HCl}$  (5.0 mg, 9.0  $\mu\text{mol}$ )、**2** (1.2 mg, 4.5  $\mu\text{mol}$ )、ホウ酸 (0.55 mg, 9.0  $\mu\text{mol}$ )、硝酸パラジウム (0.5 mg, 2.3  $\mu\text{mol}$ )を加え窒素置換し、*N,N*-ジメチルホルムアミド (0.7 mL)に溶解させた。100  $^{\circ}\text{C}$  にて 24 時間加熱攪拌した後、反応系を解放し、ジエチルエーテルで再沈殿させた。その後、沈殿を濾取し減圧乾燥させた。

### $\text{Ti}_2\text{L}_3^{4-}$ の調製<sup>37)</sup>



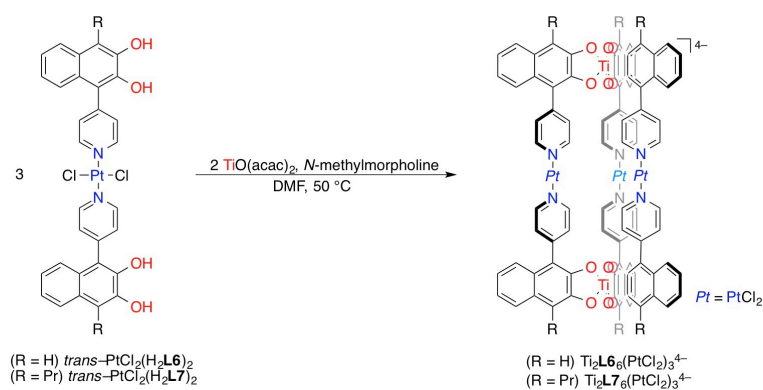
反応容器に  $\text{H}_4\text{L}_3$  (3.54 mg, 7.5  $\mu\text{mol}$ )を加え、*N,N*-ジメチルホルムアミド- $d_7$  (0.75 mL)に溶解させた。*N*-メチルモルホリン (0.8  $\mu\text{L}$ , 7.5  $\mu\text{mol}$ )を加え、50  $^{\circ}\text{C}$  で 12 時間加熱した。

### $\text{Ti}_2\text{L}_6(\text{PdCl}_2)_3^{4-}$ , $\text{Ti}_2\text{L}_7(\text{PdCl}_2)_3^{4-}$ の調製<sup>37)</sup>



反応容器に  $\text{H}_2\text{L6}\cdot\text{HCl}$  (14.9 mg, 54.4  $\mu\text{mol}$ )を加え、*N,N*-ジメチルホルムアミド (4.2 mL)に溶解させた。 $\text{TiO}(\text{acac})_2$  (4.7 mg, 18.1  $\mu\text{mol}$ )、*N*-メチルモルホリン (12.1  $\mu\text{L}$ , 108.8  $\mu\text{mol}$ )を加え、12 時間静置した。 $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$  を添加し、再び 12 時間静置した。ジエチルエーテルで再沈殿させた。その後、沈殿を濾取し減圧乾燥させた。

$\text{Ti}_2\text{L}_6(\text{PtCl}_2)_3^{4-}$ ,  $\text{Ti}_2\text{L}_7(\text{PtCl}_2)_3^{4-}$  の調製<sup>37)</sup>



反応容器に *trans*- $\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{L}_6)_2$  (7.6 mg, 10.3  $\mu\text{mol}$ )を加え、*N,N*-ジメチルホルムアミド (0.8 mL)に溶解させた。*N*-メチルモルホリン (2.3  $\mu\text{L}$ , 20.6  $\mu\text{mol}$ )を加え、50 °C で 12 時間加熱した。

## 参考文献

- 1) Jean-Marie Lehn, 竹内敬人 ”超分子化学”. 化学同人, **1997**
- 2) 妹尾学, 荒木孝二, 大月穰 ”超分子化学”. 化学同人, **1998**
- 3) B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams *Angew. Chem. Int. Ed. Ed.* **1988**, 27, 1547.
- 4) G. H. Yuan, Rambo, B. M. Karnas, Elizabeth, Lynch, M. Vincent, Keller, M. Karin J. L. Sessler *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1526.
- 5) T. Ogashi, S. Takashima, T. Yamagishi *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(34), 10962.
- 6) F. Hof, S. L. Craig, C. Nuckolls, J. Rebek Jr. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1488.
- 7) J. W. Steed, J. L. Atwood *Supramolecular Chemistry*, second ed. *John Wiley & Sons Ltd.*, **2009**.
- 8) P. A. Gale, J. W. Steed (Eds.) *Supramolecular Chemistry, from Molecules to Nanomaterials*, John Wiley & Sons Ltd., **2012**, 3 and 5.
- 9) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 853.
- 10) M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, M. Fujita *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 3418.
- 11) R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 6810.
- 12) M. D. Ward, P. R. Raithby *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 1619.
- 13) T. R. Cook, P. J. Stang *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 7001.
- 14) C. J. Brown, F. D. Toste, R. G. Bergman, K. N. Raymond *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 3012.
- 15) S. Zarra, D. M. Wood, D. A. Roberts, J. R. Nitschke *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 419.
- 16) W. M. Bloch, G. H. Clever *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 8506.
- 17) M. Whitehead, S. Turega, A. Stephenson, C. A. Hunter, M. D. Ward *Chem. Sci.*, **2013**, 4, 2744.
- 18) C. Browne, S. Brenet, J. K. Clegg, J. R. Nitschke *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, 52, 1944.
- 19) W. Meng, B. Breiner, K. Rissanen, J. D. Thoburn, J. K. Clegg, J. R. Nitschke *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, 50, 3479.
- 20) E. G. Percastegui, J. Mosquera, J. R. Nitschke *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2017**, 56, 9136.

- 21) W. J. Ramsay, F. T. Szczypinski, H. Weissman, T. K. Ronson, M. M. Smulders, B. Rybtchinski, J. R. Nitschke *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2015**, *54*, 5636.
- 22) S. Hiraoka, Y. Satake, M. Shionoya *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 10058.
- 23) H. Danjo, K. Hirata, M. Noda, S. Uchiyama, K. Fukui, M. Kawahata, I. Azumaya, K. Yamaguchi, T. Miyazawa *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 15556.
- 24) H. Danjo, N. Mitani, Y. Muraki, M. Kawahata, I. Azumaya, K. Yamaguchi, T. Miyazawa *Chem. Asian J.*, **2012**, *27*, 61.
- 25) H. Danjo, Y. Hashimoto, Y. Kiden, A. Nogamine, K. Katagiri, M. Kawahata, T. Miyazawa, K. Yamaguchi *Org. Lett.*, **2015**, *17*, 2154.
- 26) 修士論文, 増田, **2012**
- 27) X. Sun, D. W. Johnson, D. L. Caulder, K. N. Raymond, E. H. Wong *J. Am. Chem. Soc.*, **2001** *123*, 2752.
- 28) M. Albrecht, S. Mirtschin, M. de Groot, I. Janser, J. Runsink, G. Raabe, M. Kogej, C.A. Schalley, R. Frohlich *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10371.
- 29) A. V. Davis, T. K. Firman, B. P. Hay, K. N. Raymond *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 9484.
- 30) A. V. Davis, D. Fiedler, M. Ziegler, A. Terpin, K. N. Raymond *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 15354.
- 31) M. D. Pluth, D.W. Johnson, G. Szigethy, A.V. Davis, S. J. Teat, A. G. Oliver, R. G. Bergman, K. N. Raymond *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 111.
- 32) C. Zhao, Q. F. Sun, W. M. Hart-Cooper, A. G. Dipasquale, F. D. Toste, R. G. Bergman, K. N. Raymond *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 18802.
- 33) Y. Sakata, S. Hiraoka, M. Shionoya *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 3318.
- 34) C. Venkateswarlu, P. V. Balaji, Kavita De, B. Crousse, Figadere, J. Legros *J. Fluorine Chemistry*, **2013**, *152*, 94.
- 35) P. Nanjan *Letters in Organic Chemistry*, **2017**, *14*, 1570.
- 36) D. Qunshan, Z. Yan, S. Zhenhua, S. Chuanjun, C. Junbiao *Helvetica Chimica Acta* **2015**, *98*, 128.
- 37) T. Nakagawa, H. Danjo, M. Kawahata, K. Yamaguchi *Tetrahedron*, **2019**, *75*, 315.

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、時に厳しく時に温かくご指導、ご助言下さいました、甲南大学理工学部機能分子化学科 檀上博史教授に深く感謝致します。

長年にわたる学生生活を理解頂き、終始温かく見守って頂いた両親に心より感謝致します。

2019 年 3 月

中川 十志