

# 超分子相互作用を用いた環境調和型物質変換プロセス

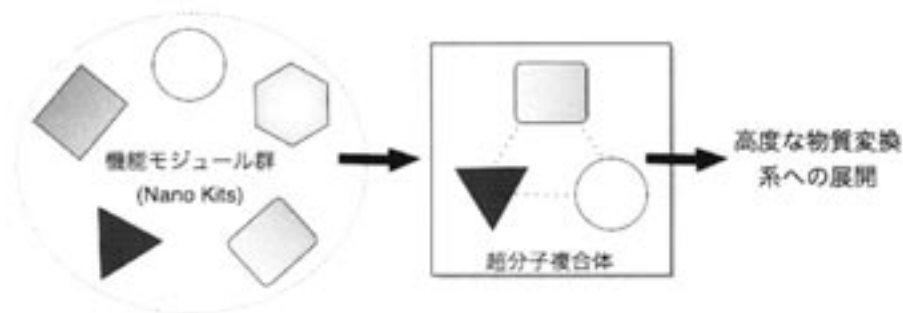
「変換と制御」領域 小西 克明

## 要 旨

物質変換を高効率に行う究極の触媒の合理的設計を目指して、分子間に働く微弱な超分子型の相互作用を利用して、触媒モジュールとなる金属クラスター種と、反応場を形成する有機化合物を分子レベルで組織化した複合体の設計を行った。その結果、(1) Au クラスターを非結合的に内部空間に内包したかご状ポルフィリン構造体、(2) 周辺部に機能性有機ゲストが特異的に集積した半導体性 CdS ナノクラスター複合体、(3) マイクロポーラス構造を初めとする多様な固体高次構造をとるヘテロポリ酸／カリックスアレーン複合体、など将来的に触媒、材料への展開が有望な有機／金属クラスター複合体を作製することに成功した。

## <研究の背景と目的>

限りある資源やエネルギーに配慮した「環境調和型科学技術」は次世代に向けての重要なメッセージであり、その中で人類の永続的な営みに欠かせない「ものづくり」を無駄なく効率的に行う「究極の触媒の設計」は最も重要な課題の一つである。一方、生体内では、水素結合、静電相互作用を初めとするいくつかの弱い分子間相互作用が協同的に働くことにより、複数の機能モジュールが組織化され、クリーンな物質変換機能や生理活性の調節をつかさどっている。こうした生体系の機能発現メカニズムをお手本に、「分子間相互作用」を



人間の手で操り、いくつかの触媒機能モジュールを戦略的に複合化すれば、生体も超越する「高効率、高選択的な物質変換システム」を構築できる可能性がある。

本研究では組み合わせるモジュールとして「有機化合物」と「無機金属種（クラスター種）」

に着目した。無機金属種は、触媒、材料の素材として重要であるのは言うまでもないが、一般に分子レベルでの構造、機能の制御は困難である。しかしながら、柔軟な分子設計が可能な有機化合物と複合化すれば、それぞれ単独ではみられない新しい性質が生み出されるばかりか、有機部位の多様なデザインを通じて、構造、機能の精密チューニングが可能になると期待される。このような観点に立ち、本研究では、分子間力を利用して、Auクラスター、ヘテロポリ酸、半導体ナノクラスターなどの分子状金属クラスター種を有機化合物と分子レベルで複合化することにより、触媒活性種周辺にチューニング可能な有機環境を構築し、それを利用した高度な物質変換系への展開を目指した。

## <研究成果>

### 1. 金属クラスターを内包したかご状有機反応場の構築<sup>1-8</sup>

数十個から数百個の金属原子が集まった金属クラスター類は、サイズにして1 – 5 nm程度であり、高い表面金属%、特異な表面構造に由来する独特の触媒活性や、サイズに由来する特異な電子的性質（量子サイズ効果）を利用したデバイスへの応用が注目されている。しかし、会合してより大きなクラスター、コロイドに転化しやすいという性質を元来持っており、表面を被覆するかさ高い配位子を配しても、触媒反応のようなダイナミックな条件では、表面が露出してしまい分子間衝突で会合してしまう、など問題点も多い。さらに、この表面配位子の存在は、活性点となるクラスター表面を覆い隠しているに他ならない (Fig. 1)。

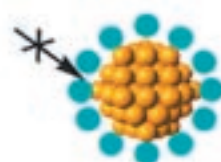


Fig. 1 表面が配位子で覆われており、直接アクセスできない

Auクラスターは、こうした金属クラスター類の中でも、サイズ分布の制御が比較的容易であり、さらに、酸化物などに担持したAu微粒子が、高度な触媒活性をしめすことが見いだされたことから、近年注目されている（例えば *Science*, 1998, 281, 1647）。

我々は、「クラスター表面が露出しても立体的に会合できない」ように、「有機物からなるかご状構造体の内部にAuクラスターを**非結合的に**閉じこめる」ことを考案した (Fig. 2)。最初のアプロー

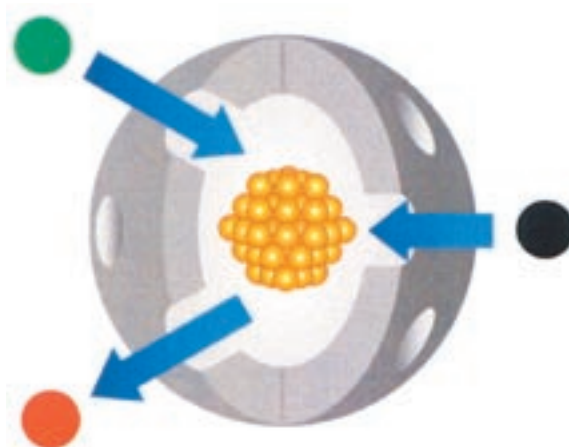
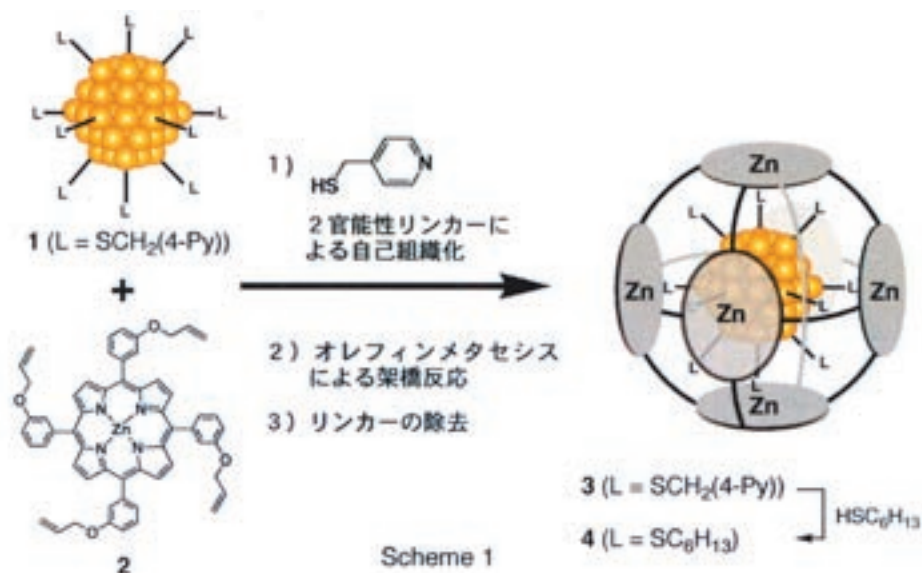


Fig. 2 かご状構造体の内部空間に閉じこめられた金属クラスターの概念図：クラスターは立体的にかご内部に閉じこめられているが、基質、生成物はかごのすきまから自由に入出力できる

チとして、金属クラスターとして14ÅのサイズをもつAu<sub>55</sub>を、有機ユニットとしてポルフィリン錯体を用いた検討を行ったところ、6個のポルフィリンが架橋してできたかご状構造体内部にクラスターを閉じこめた化合物 (Au<sub>55</sub>@(ZnPor)<sub>6</sub>) が得られることを見いだした。

### 1.1. Auクラスターを内包したかご状マルチポルフィリン構造体の設計

合成は、AuクラスターとZnポルフィリンのそれぞれに特異的に配位相互作用して、「リンカー」として働く2官能性配位子 (チオレート→Au、ピリジル基→Zn) を利用した。すなわち、Py基を外縁部に持つAu<sub>55</sub>クラスター(1)の周辺に、配位相互作用を介して複数個のZnポルフィリン(2)を集積組織化させ、その後、2の4つのフェニル基上に配した末端olefin官能基間をメタセシス反応で架橋した (Scheme 1)。その結果、興味深いことに、6つのZnポルフィリンから構成された「閉じたかご状構造体」(3)が高収率で得られることが



わかった (元素分析、MS、UV/visで同定)。可逆なPy→Zn配位結合とAuクラスターのテンプレート効果が働いた結果であると考えられる。さらに、3で、両ユニットを結びつけている表面配位子 (L) を単純なアルカンチオール (ex. C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>SH) と交換することにより、クラスターを内部に閉じこめたまま、両者の間に結合を持たない4へと誘導することができた。

### 1.2. [Au<sub>55</sub>(L)<sub>n</sub>]@(ZnPor)<sub>6</sub>の性質

モデリング計算から、「かご」は直径約30Åと見積もられ、その内部でAu<sub>55</sub>クラスターが、文字通り「浮遊」した状態となっている。興味深いことに、「かご」は内包されたクラスターに対して極めて高い閉じこめ能力を示し、溶液中高温 (o-ジクロロベンゼン還流：180℃)

でも、クラスターの脱離は全く観察されなかった。しかしながら、前述の交換反応が容易に進行することから、基質などの小分子は、ポルフィリンの間に生じる「かごのすき間」を自由に通り抜けてクラスター表面近傍に可逆的にアクセスできる（右図）。さらに「かご」は、クラスターの外部試薬に対する安定性を飛躍的に向上させる。例えば、アンモニウム塩共存下では、かごがない表面配位子だけのクラスター (ex.  $\text{Au}_{55}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_n$ ) は容易に会合してサイズの大きいクラスターに転化してしまうが、**4**ではクラスターの会合は全く観察されず、“かご”が閉じこめたクラスターを効果的に保護していることが示された。

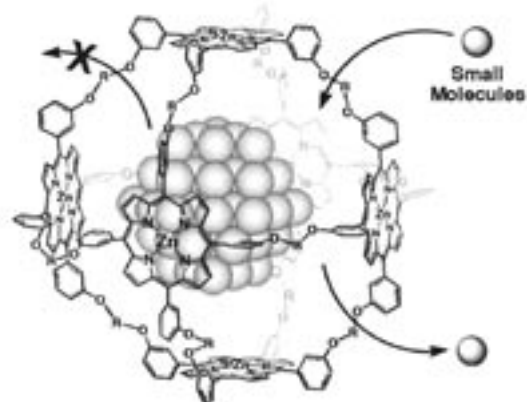
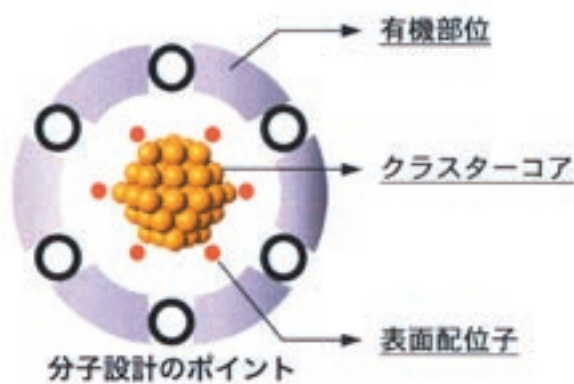


Fig. 3 Schematic representation of the cage cluster with surfaces ligands omitted.

### 1. 3. まとめと今後の展望

以上、本研究ではAuクラスターを6個のポルフィリンからなるかご状構造体の内部空間に「非結合的」に閉じこめることに成功した。現時点では、その基本的物性を中心に検討している段階であるが、**4**のモル吸光係数が、予想されるよりもはるかに小さい（10%程度）、Znポルフィリンの励起エネルギー（蛍光）がAuクラスターでquenchされないなど、分光学的にも異常な挙動が観察されており、従来にない化学環境がクラスター周りに形成されていることが示唆されている。

また上記に示したように、本系では内包されたクラスターは3次的に「かご」で保護されているため、原理的に会合の問題は生じない。しかしながら、小さい基質分子は可逆的にかごの内部に進入できる。今後は、このメリットを活用して、「かごとクラスターの間」への外部ゲストの取込を駆動力とする選択的触媒系やスイッチング材料への展開に注力していく。これに当たっては、1) 外側のかご（有機）部位、2) コアの金属クラスター部位、3) クラスター表面の配位子、の3方向から目的に応じた設計が可能である。例えば、有機部位、表面配位子のデザインによるクラスターとかごの間の空間環境の立体的、電子的チューニングのほか、表面配位子がない「裸のクラスター」や、



クラスター表面への別の金属の被覆化（メッキ）など、「かご」なしでは達成できない柔軟な分子設計が可能であり、広範な展開を期待している。

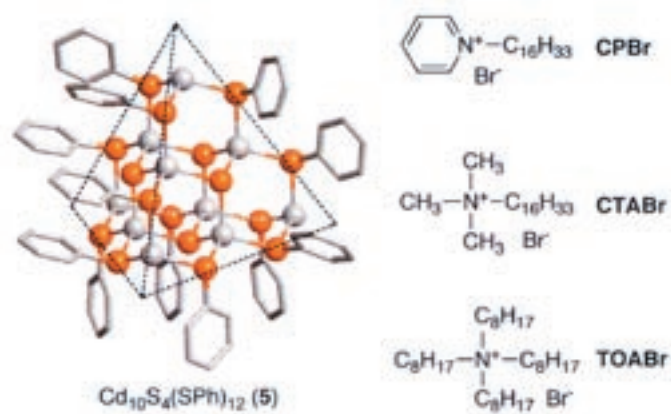
## 2. 半導体性CdSナノクラスターへの有機ゲストの超分子的集積<sup>9-12</sup>

Zn, Cdのカルコゲニド（S, Se）化合物ナノクラスターは半導体的性質をもち、その特徴的な発光能を利用した発光ダイオード、生体プローブへの応用が注目されている。従来、これら半導体ナノクラスターの諸性質は、1) クラスターサイズ、2) 表面の化学/物理的環境に大きく依存することが知られている。このうち、発光波長のサイズ依存性は詳細に検討されているが、クラスター表面と相互作用する外部モジュールの影響については、いまだわかっていないことが多い。

そこで本研究では、分子状CdSクラスターを用い、有機ゲスト類との相互作用を調べたところ、外縁部にフェニル基をもつクラスターを用いた場合には、フェニル基との $\pi$ 相互作用を介して有機カチオンがクラスター表面近傍に超分子的に集積し、さらにそれがクラスターの発光に大きく影響することを見いだした。

### 2.1. 表面フェニル基へのインターカレートによる有機カチオンの集積

クラスターとしては、明確な議論を可能とするため、構造明確（擬正四面体骨格）な分子状CdSクラスター（ $\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SPh})_{12}$ , **5**）を用いた。**5**は、クロロホルムなどの有機溶媒にはほとんど溶解しないが、アンモニウム塩（CTABr, TOABr）、ピリジニウム塩（CPBr）の存在下では、極めて高い溶解性を示し、 $\text{Br}^-$



とCd原子との配位相互作用により複合体が形成されることがわかった。興味深いことに、CTABr、CPBrとの複合体の<sup>1</sup>H NMRスペクトルを測定したところ、カチオン部位のシグナルに大きな高磁場シフトが観察され、表面のフェニル基のすき間にインターカレートしていることがわかった。これとは対照的に、**5**のフェニル基をアルキル基にした $\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{12}$  (**6**)を用いた場合、カチオン部位の高磁場シフトは全く観察されなかった。同様に、カチオン近傍の立体障害が大きいTOABrを用いたときにも、高磁場シフトは観察されない。し

たがって、立体障害の小さいCTA<sup>+</sup>、CP<sup>+</sup>は、表面フェニル基との $\pi$ 相互作用によって、インタカレーション型の複合体を形成するのに対し、立体障害の大きいTOA<sup>+</sup>は、表面フェニル基のすきまに入り込めず、電荷の中和のために、クラスターの外側に位置した複合体 (outside-cation complex) を形成するものと考えられる。TOA<sup>+</sup>との錯体にCPBr, CTABrを加えても、上記と同様の $\pi$ 錯体の形成が観察された。この錯形成をJob's plotsにより検討したところ、フェニル基とゲストカチオンが1 : 1の比率、すなわちクラスター1分子あたり12個のカチオンが集積することが示された。<sup>1</sup>H NMRの滴定でこの会合定数を見積もったところ、おおよそ100 M<sup>-1</sup>という結果が得られた。

## 2.2. 有機カチオンインターカレートに誘起される発光特性の変化

5をTOABr存在下、クロロホルム中で、クラスターの吸収が存在する350 nmで励起したところ、550 nmに緑色発光を示した。ここに、電子アクセプターとして働くCP<sup>+</sup>をインターカレートさせたところ、予想通り効率的な電子移動 (蛍光消光) が観察された。一方、アルキルアンモニウムカチオンCTA<sup>+</sup>を用いた場合には、興味深いことに、著しい緑色発光の増大が観察された (Fig. 5)。例えば、5に対して200当量のCTABrを加えたところ、蛍光極大は560 nmにシフトし、その強度は6倍以上増大した。これとは対照的に、CTA<sup>+</sup>がインターカレート相互作用しない6を用いたところ、蛍光強度の変化は全く観察されなかった。現在、この現象の詳細を検討しているが、クラスターコアと直接相互作用しないゲストが、周辺部に集積するだけでクラスターの発光に大きな摂動をもたらすことを示すものであり、興味を持たれる。

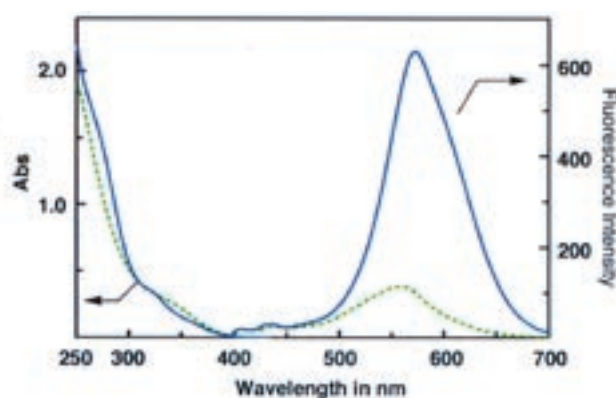


Fig. 5 Absorption and fluorescence ( $\lambda_{\text{ex}}=360$  nm) spectra of 1/TOABr (6.7/268  $\mu\text{M}$ ) in the absence (dotted line) and presence (solid line) of CTABr (1.3 mM) in degassed  $\text{CHCl}_3$  at 25  $^{\circ}\text{C}$ .

## 2.3 まとめと今後の展望

ここでは、表面にフェニル基を有するCdSクラスターの周辺に有機カチオンが、 $\pi$ -カチオン相互作用を通じて、集積することを見いだした。さきにも述べたゲストの集積に誘起される蛍光強度の増大は、基礎的見地から興味を持たれるだけでなく、コリンなどアンモニウ

ム塩をもつ生体物質へのセンシングへと利用できる可能性がある。また、このホスト・ゲスト的相互作用を戦略的に用いることにより、光触媒系への展開や、その反応場の構築への応用も期待できる。

### 3. ヘテロポリ酸とへの有機ホストからなる超分子複合固体<sup>13-21</sup>

前周期遷移金属の酸化物クラスターであるポリ酸化化合物は、ユニークな酸・塩基触媒能、酸化還元・光化学特性と関連して、触媒や材料への応用が活発に行われている。この化合物は、分子状クラスターアニオンであるが、固体中では対カチオンを介した無限構造を取り、その構造形態が触媒活性や物性に大きく影響する。従って有機物と分子レベルで均一に複合化して、ポリ酸アニオン周りに有機物から構成された化学環境を戦略的にデザインできれば、それらの性質を大きくチューニングできる可能性がある。本研究では有機物と複合化するためのアプローチとして、ホスト・ゲスト相互作用の利用に着目した。すなわちポリ酸アニオンの対カチオンの有機ホスト（カリックスアレーン誘導体）による包接相互作用を利用して、両者を複合化させさらに得られた複合体の結晶構造を調べたところ、有機ホスト側の構造、有機／無機ユニットの当量比に依存して多様な固体高次構造を与えることを見いだした。

#### 3.1. カリックスアレーンとヘテロポリ酸の複合化

ヘテロポリ酸化化合物はクラスターアニオン部位と対カチオンから構成される。ここでは、*cone*型のカリックス [4] アレーン誘導体（**7**, **8**）に包接される  $\text{Na}^+$  をヘテロポリ酸アニオンの対カチオンとして用い、そのホスト・ゲスト相互作用を介した複合化を検討した (Fig. 6)。

複合化は、有機ホスト（**7**, **8**）の  $\text{CHCl}_3$  溶液と、Keggin 型のアニオン部位をもつヘテロポリ酸塩  $\text{Na}_n\text{H}_{3-n}[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]$  ( $X = \text{P}, M = \text{Mo}, \text{W}, n = 2, 3$ ) の  $\text{MeOH}$  or  $\text{EtOH}$  溶液を混合することによって行った。<sup>1</sup>H NMR, IR による解析から、いずれの場合にも有機ホストは  $\text{Na}^+$  と定量的に錯形成することすることがわかった。また、IR においては、 $\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$  の M-O-M 振動のピークの形状の変化（シャープ化）に加え、ピーク位置が高波数側に  $10\text{cm}^{-1}$

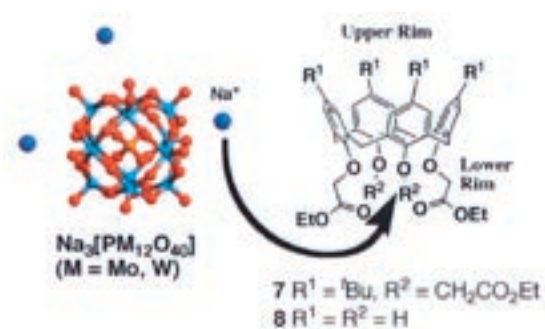


Fig. 6 Structures of Keggin polyoxometalates and calix[4]arenes (**7**,**8**)

ほどシフトし、複合化によりアニオン周囲の環境が変化したことが示唆された。これらの複合体を上記溶液中から再結晶させ、単結晶が得られたものについて、X線結晶解析を行い、その固体構造を調べた。

### 3.2. 複合体の構造

#### ・ 3Dポーラス構造 (7-Na)<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]

7とNa<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]の3:1複合体は、7-Na<sup>+</sup>包接錯体とポリ酸アニオンの静電相互作用により、cubicな無限イオン結晶を形成することがわかった (Fig. 7)。7-Na<sup>+</sup>は、お互いに約9 Åの間隔でhead-to-tail型で1次元的に配列し、カラム状構造を形成していた。このカラムは、3つの結晶軸にそって配向し、互いに交差することなく垂直に交互に重なり、[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>アニオンはこれらのカラムの間で、6個の7-Na<sup>+</sup>からなる正八

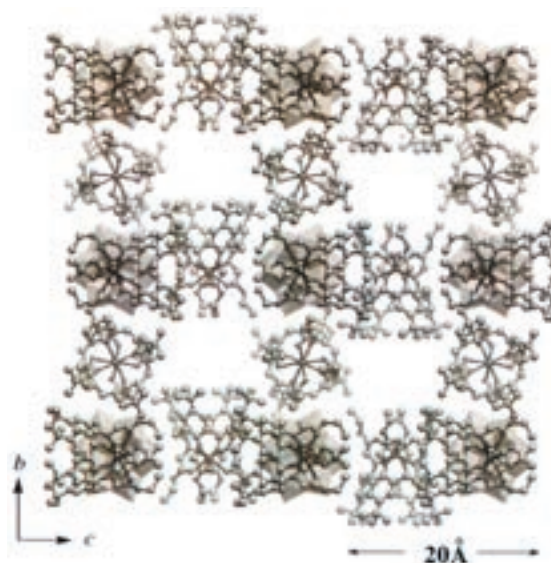


Fig. 7 Crystal Packing of (7-Na)<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

面体に囲まれてお互いに孤立していた。興味深いことに、こうして組み上げられた結晶構造中には、6 × 9 Å程度のマイクロポアが形成されていた。このマイクロポアは結晶軸にそって3次元的に伸びており、カリックスアレンカラムの切れ目で互いに交差している。マイクロポアは体積にして結晶全体の約34%を占め、溶媒分子をゲストとして取り込んでいた。一方、ポリ酸アニオンを構成する金属をWからMoに変えた(7-Na)<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>も、ほぼ同じ結晶構造を示した。

#### ・ 1Dポーラス構造 (8-Na)<sub>3</sub>[PM<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]

0のupper rim側の置換基 ('Bu基)がなく、lower rim側の4つのエステル基のうち2つがフェノール水酸基に置き変わった8とNa<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]の3:1複合体は、上記の、(8-Na)<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]とは全く異なった構造を示した。Fig. 8に示すように、8-Na<sup>+</sup>包接錯体、[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>アニオンは、ac平面上でそれぞれ層を形成し、交互に重なって積層構造をとっていた。アニオン層内で、アニオン同士は電荷反発のため離れて存在し、その結果、溶媒分子をとりこんだ5 × 7 Å程度のマイクロポアが1次元方向に形成されていることがわかった。上の(7-Na)<sub>3</sub>[PM<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]とは異なり、アニオンは有機ホストで完全に被覆されておらず、ポアに直接接している。



### ・ Mixed Monolayer 構造 $(7\text{-Na})_2[\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}]$

$7$  と  $\text{Na}_2[\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}]$  の 2 : 1 複合体  $[(7\text{-Na})_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}]$  は、 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  と  $7\text{-Na}^+$  のそれぞれが、 $b$  軸方向に配列して 1 次元的なカラムを形成し、アニオン部位とカチオン部位がドメイン的に完全に分離していた (Fig. 9)。すなわち、 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  からなる 1 次元カラムと、 $7\text{-Na}^+$  が head-to-tail で配列した 1 次元カラムが、平行に並んで 2 次元的に広がっていた。一本の  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  カラムは、6 本の  $7\text{-Na}^+$  カラムに hexagonal に囲まれ、カチオンカラムから形成されるハニカム様の構造体の各六角形の中央にアニオンカラムが充填されており、有機マトリックスの中にヘテロポリ酸のカラムが規則正しく埋め込まれた、island-sea 型の mixed monolayer 構造を取っていた。

### 3.3. まとめと今後の展望

ここではヘテロポリ酸とカリックスアレーン誘導体の複合体が多様な固体構造をとることを見いだした。見いだされたポラス構造は物質の選択的吸着や触媒反応へ、またカリックスアレーンの 1 次元カラムは人工イオンチャンネルへの展開が期待できる。

### <総括と今後の予定>

以上のように本研究では、3 方向から金属クラスター種と有機化合物の複合化を検討し、分子レベルで構造が明確な複合体を新たに作製することに成功した。しかしながら、現状では造っただけのレベルであり、触媒活性をはじめとする機能の検討が今後に残された大きな課題である。

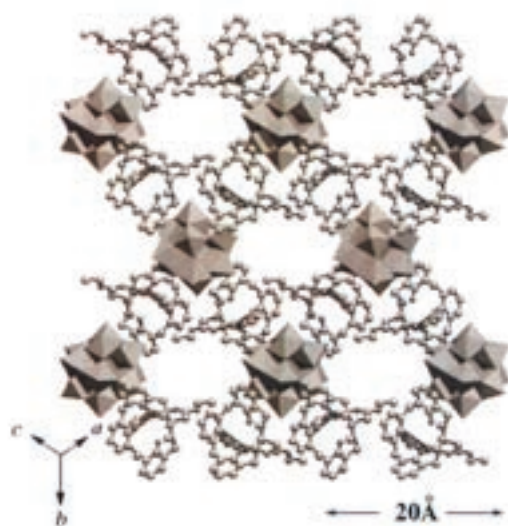


Fig. 8 Crystal Packing of  $(8\text{-Na})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

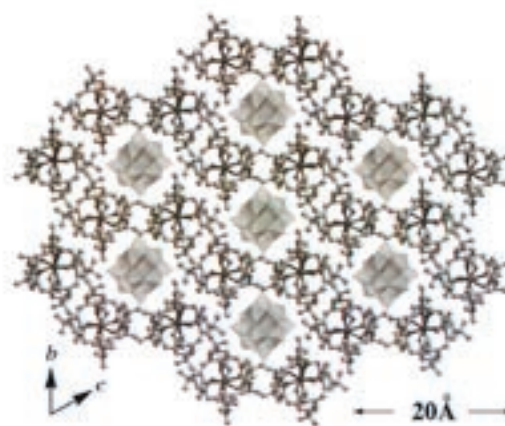


Fig. 9 Crystal Packing (top view) of  $(7\text{-Na})_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$

## < 発表論文・学会発表 >

1. Tomohiko Inomata and Katsuaki Konishi, *Chem. Commun.*, 2003, 1282.
2. 猪股智彦, 小西克明 第51高分子学会年次大会 (2002)
3. 猪股智彦, 小西克明 日本化学会第81春季年会 (2002)
4. 猪股智彦, 小西克明 2002年電気化学会秋季大会 (2002)
5. 猪股智彦, 北本隆志, 小西克明 日本化学会第83春季年会 (2003)
6. 北本隆志, 猪股智彦, 小西克明 第51高分子学会年次大会 (2003)
7. 小西克明, 北本隆志, 猪股智彦 第53錯体化学討論会 (2003)
8. 小西克明, 北本隆志, 猪股智彦 第33構造有機化学討論会 (2003)
9. Takayuki Hiratani and Katsuaki Konishi, *J. Am. Chem. Soc.*, submitted
10. 平谷卓之, 小西克明 日本化学会第83春季年会 (2003)
11. 平谷卓之, 小西克明 第51高分子学会年次大会 (2003)
12. 平谷卓之, 小西克明 第53錯体化学討論会 (2003)
13. Yasumasa Takenaka, Yuusuke Ishii, and Katsuaki Konishi, *J. Am. Chem. Soc.*, submitted
14. 竹中康将, 小西克明 日本化学会第81春季年会 (2002)
15. 竹中康将, 小西克明 第51高分子学会年次大会 (2002)
16. 竹中康将, 小西克明 第17回生体関連化学シンポジウム (2002)
17. 竹中康将, 小西克明 日本化学会第83春季年会 (2003)
18. 石井悠輔, 竹中康将, 小西克明 日本化学会第83春季年会 (2003)
19. 石井悠輔, 竹中康将, 小西克明 第51高分子学会年次大会 (2003)
20. 竹中康将, 小西克明 第51高分子学会年次大会 (2003)
21. 石井悠輔, 竹中康将, 小西克明 第33構造有機化学討論会 (2003)