

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3846522号
(P3846522)

(45) 発行日 平成18年11月15日(2006.11.15)

(24) 登録日 平成18年9月1日(2006.9.1)

(51) Int. Cl. F I
C O 7 F 15/00 (2006.01) C O 7 F 15/00 F
 C O 7 F 15/00 C

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平10-259819	(73) 特許権者	503360115
(22) 出願日	平成10年9月14日(1998.9.14)		独立行政法人科学技術振興機構
(65) 公開番号	特開2000-86683(P2000-86683A)		埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(43) 公開日	平成12年3月28日(2000.3.28)	(74) 代理人	100102668
審査請求日	平成12年10月31日(2000.10.31)		弁理士 佐伯 憲生
審査番号	不服2004-17655(P2004-17655/J1)	(72) 発明者	藤田 誠
審査請求日	平成16年8月26日(2004.8.26)		愛知県岡崎市明大寺字西郷中38 岡崎国立共同研究機構 分子科学研究所内
特許法第30条第1項適用	平成10年3月14日 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第74春季年会1998年講演予稿集11」に発表	(72) 発明者	楠川 隆博
			愛知県岡崎市明大寺字西郷中38 岡崎国立共同研究機構 分子科学研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 三次元かご状遷移金属錯体及びその製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

配位子が、実質的に平面構造であって、遷移金属と配位結合を形成することができる電子対を分子中に3個以上有する化合物であり、6員芳香環の1, 3, 5-位又は2, 4, 6-位に、ピリジン環が置換した配位子、又はポルフィン環系の対称の位置に4個のピリジン環が置換した配位子である三次元かご状白金錯体。

【請求項2】

配位子が、2, 4, 6-トリス(4-ピリジル)-1, 3, 5-トリアジンである請求項1に記載の錯体。

【請求項3】

三次元かご状遷移金属錯体のかごの中に他の化合物をゲスト化合物として含有してなる請求項1又は2に記載の錯体。

【請求項4】

テンプレートの存在下に、実質的に平面構造であって、遷移金属と配位結合を形成することができる電子対を分子中に3個以上有する化合物と、遷移金属塩とを混合して反応させてテンプレート含有した三次元かご状遷移金属錯体を製造し、所望により当該テンプレートを抽出除去することからなる請求項1~3のいずれかに記載の三次元かご状遷移金属錯体を製造する方法。

【請求項5】

テンプレートが、アダマンタンカルボン酸塩である請求項4に記載の製造方法。

10

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、配位子が、実質的に平面構造であって、遷移金属と配位結合を形成することができる電子対を分子中に3個以上有する化合物である、三次元かご状遷移金属錯体、及び、その製造方法に関する。本発明の錯体は、ナノスケールの三次元かご状構造をしており、他の化学物質をその中に選択的に取り込むことができ、化学物質の外界からの保護や、選択的なふるいなどをするのに有用である。

【0002】

【従来の技術】

従来、化学物質などを包み込むものとして、マイクロスフェアやリポソームなどが報告されてきている。しかし、これらのものは直径がマイクロン(10^{-6})のオーダーであり、nm単位の分子を正確に制御することはできなかった。

1985年に、約0.7nmの直径を有する炭素60の化合物である「フラーレン」が発見され、1984年には直径数nm~10nmの「 dendriマー」が報告され、一方、nm単位の測定を可能とする走査型トンネル顕微鏡(ナノメーター)の開発も急速に進み、立体構造がナノスケールで把握できる化学物質の開発が行われてくるようになって、近年ナノ(10^{-9})スケールの化学が急速に進展してきている。ナノスケールの化学により、分子をその大きさなどで正確に制御することができ、21世紀に向けた新しい技術として重要視されている。

【0003】

一方、生体構造の形成にも見られる自己組織化のしくみを人工的な系に利用することで、高次な構造や機能を持った分子を複数の小分子から自発的に組み立てることができる。このようにして組み立てられた熱力学平衡下で自己組織化した構造体は、それを構成する成分との間に平衡があるため、外的条件の変化により簡単に構成成分に壊れてしまう。熱力学平衡下で自己組織化した平衡構造を平衡のない構造に固定化し、高次な構造を非可逆的に組織化させることができれば、共有結合に匹敵する安定性を持った分子を自己組織化でつくることが可能となり、新しい物質構築手段として意義がある。

【0004】

さらに、自己組織化により安定性を持った分子を、適当な刺激、例えば、温度(熱的刺激)や光の照射(光化学的刺激)や電気(電気化学的刺激)などにより可逆的に元の成分に戻すことができれば、自己組織化した分子とそれらを構成する成分とを制御することができることになる。

【0005】

この概念を実現するためには、外的刺激により可逆性を制御できる結合が必要である。すでに、本発明者は白金-ピリジン核結合(Pt(II)-Py結合)の可逆性が容易に制御できることを見出し、このような結合に対して、「分子錠」の概念を創出してきた(M. Fujita, et al., J. Am. Chem. Soc., 117, 4175(1995); M. Fujita, et al., Chem. Lett., 1031(1991))。すなわち、Pt-Py結合でできた分子錠は、室温では不可逆(施錠状態)であるが、塩を添加して加熱することで可逆(開錠状態)となる。

【0006】

自己組織化により安定性を持った分子を三次元的に閉じた構造(三次元かご状)にし、かつ、前記の「分子錠」の概念を導入することができれば、ナノスケールの三次元かご状分子を分子錠により任意に制御することができることになる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、自己組織化により安定性を持った分子を三次元的に閉じた構造(三次元かご状)を有する化合物を提供するものである。

本発明は、遷移金属配位場を分子が数と方向を規制され、自発的に集合する特異場として捉えた新概念に基づくものであり、この配位場における分子集合を分子・物質の新しい構

10

20

30

40

50

築原理として活用するものである。すなわち、有機分子の遷移金属への配位を駆動力として、遷移金属の配位様式と適度に設計された有機小分子との細み合わせにより、熱力学平衡下で安定かつ明瞭な精密分子構造を自発的に組織化させる上記概念に基づいてなされたものである。

【0008】**【課題を解決するための手段】**

本発明は、配位子が、実質的に平面構造であって、遷移金属と配位結合を形成することができる電子対を分子中に3個以上有する化合物である、三次元かご状遷移金属錯体に関する。より詳細には本発明は、配位子が、2, 4, 6 - トリス(4 - ピリジル) - 1, 3, 5 - トリアジンである前記の錯体に関する。

10

また、本発明は、テンプレートの存在下に、実質的に平面構造であって、遷移金属と配位結合を形成することができる電子対を分子中に3個以上有する化合物と、遷移金属塩とを混合して反応させてテンプレートを含む三次元かご状遷移金属錯体を製造し、所望により当該テンプレートを抽出除去することからなる三次元かご状遷移金属錯体を製造する方法に関する。

【0009】

本発明の三次元かご状遷移金属錯体の遷移金属としては、配位結合により錯体を形成できる遷移金属が好ましく、より好ましくは白金、パラジウムなどが挙げられる。

これらの遷移金属は、各種の酸化状態のものが使えるが、可逆性を考慮するならば、0価のものよりも酸化されているものが好ましく、例えば、II価のものが好ましい。また、これらの遷移金属は、他の小さな配位子を有するものが好ましく、より好ましくは立体的にある程度固定された配位子が好ましい。

20

好ましい配位子としては、中心の遷移金属と環を形成するものが挙げられる。好ましい配位子の具体例としては、例えばエチレンジアミンなどのジアミン系の2座配位子が挙げられる。このような、他の配位子を有する遷移金属は、キラルなものであっても、アキラルなものであってもよい。

【0010】

本発明の錯体の配位子における、遷移金属と配位結合を形成することができる電子対としては、窒素原子や酸素原子などの孤立電子対、 π -アリル系の電子などが挙げられるが、窒素原子の孤立電子対が好ましい。このような電子対としては、例えば、ピリジン環の窒素原子の電子対などが挙げられる。

30

【0011】

本発明の錯体の配位子は、配位子が実質的に平面構造を有するものであり、遷移金属に配位結合する3個以上の電子対を有する部分が実質的にひとつの平面上にあるものであるが、より好ましくは配位子全体が実質的に平面構造となるものが挙げられる。

【0012】

本発明の錯体の配位子は、前記したように実質的に平面構造を有するものであれば鎖状のものでもよいが、好ましくは環構造を有するものである。この環構造は、単環状であっても、多環状であっても、縮合環状であっても、これらの組合せであってもよい。より好ましくは、配位結合を形成する3個以上の電子対が幾何学的に規則的に配置されたものである。

40

【0013】

より具体的には、例えば、中心にベンゼン環、1, 3, 5 - トリアジン環などの6員芳香環を有し、その1, 3, 5 - 位又は2, 4, 6 - 位にピリジン環などの電子対を有する環が置換したものが挙げられ、より具体的には、2, 4, 6 - トリス(4 - ピリジル) - 1, 3, 5 - トリアジン、1, 3, 5 - トリス(4 - ピリジル)ベンゼンなどが挙げられる。また、他の例としては、中心にポルフィンのような縮合環系を有し、ポルフィン環系の対称の位置に4個のピリジン環が置換したものが挙げられる。

【0014】

本発明の錯体の配位子の大きさには特に制限はないが、余り小さいと三次元かご状構造を

50

形成することが困難となり、また、余り大き過ぎるとかご状構造の中が大きくなり過ぎることから、通常は0.5 nm～数nm程度のものが好ましい。

【0015】

本発明の錯体は、実質的に平面構造を有する配位子により形成されるものであることから、実質的に正多面体構造とすることができる。例えば、電子対が3個以上の3座配位子を用いて実質的に正四面体構造(図1参考)とすることができ、また、電子対が4個以上の4座配位子を用いて実質的に正六面体構造のキューブのように(図2参照)することもできる。

さらに、複数種の配位子を組合せて使用することも本発明は包含している。

【0016】

本発明の錯体の製造方法としては、遷移金属塩と配位子とを、配位結合を形成させる条件下で反応させることにより行うことができる。より好ましくは、三次元かご状構造の中に収納され得る大きさを有する物質(テンプレート)の存在下に行われる。テンプレートとしては、生成される三次元かご状構造の大きさに応じて種々のものを使用されるが、例えば、配位子として2, 4, 5-トリス(4-ピリジル)-1, 3, 5-トリアジンを用いて実質的に正四面体の錯体を形成させる場合には、アダマンタンカルボン酸塩が好ましい。

【0017】

本発明の錯体を製造する際に使用されたテンプレートは、三次元かご状構造を有する錯体が生成した後に、クロロホルムなどの溶剤を用いて抽出などの操作によりこれを取り出すことができる。

【0018】

本発明の錯体を製造する際に使用される遷移金属の塩としては、硝酸塩、ハロゲン化物、硫酸塩などの無機塩や、酢酸塩などの有機酸塩などが挙げられる。好ましい塩としては、硝酸塩が挙げられる。

遷移金属の塩は、前述したように他の配位子を有していてもよく、例えば、エチレンジアミンのようなジアミンで配位されていてもよい。より好ましくは、キラルな配位子で配位されていてもよい。

【0019】

遷移金属の塩としては、例えば、エチレンジアミン白金(II)ジ硝酸塩、エチレンジアミンパラジウム(II)ジ硝酸塩などが挙げられる。

本発明の錯体の製造例を化学反応式で示すと次式、

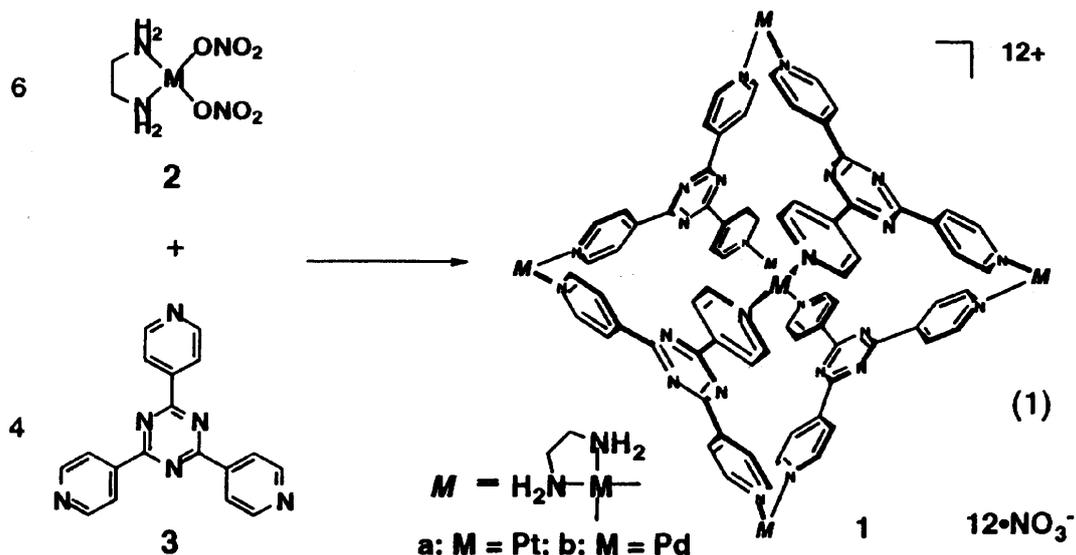
【0020】

【化1】

10

20

30



10

【0021】

で示すことができる。

三次元的に閉じた分子（クリプタンド、カルセランド、球状クラスター、フラレン等）の内部空間では、分子や原子（イオン）が極めて特異な挙動を示す。通常このような内部空間は、小分子1個で完全に満たされてしまい、複数個の小分子、あるいは単独の巨大分子を包含できる三次元分子は合成例がなかった。本発明の自己組織性三次元Pd(II)六核錯体は、ナノサイズの内部空間を持ち、アダマンタンを4分子包接することができる。さらに、錯体内ナノ空間を三次元的に拡張したかご構造やピリジル置換カリックスアレーンを二量化したC₄対称構造を自己組織化させ、これらの錯体のナノ空間を利用し、C₆₀やカルボラン、置換ポルフィリン等の巨大分子の包接を試みる事が可能となる。このような巨大分子はナノ空間からの脱出ができず外界から孤立するため、新規な物性の発現が期待できる。

20

【0022】

さらに自己組織化により得られる錯体の三次元空間には複数個の小分子が包接されることから、三次元空孔内では既存の単一分子系、分子集団系のいずれにも属さない「極小数分子系」の化学が展開できる。例えば極小数分子を空孔内で特異的に配列させ、新規な物性を発現させる。また、モノマー分子を孤立空間内で反応させ特定することにより、極小数分子からなる単一オリゴマーを選択的につくることも可能となる。さらには、極小数分子から巨大分子やクラスターを“ship-in-a-bottle”合成し、生成物を内部空孔に閉じ込めることも可能となる（図3参照）。

30

【0023】

【実施例】

次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

40

【0024】

参考例1

重水(D₂O)18mlに、配位子2, 4, 6-トリス(4-ピリジル)-1, 3, 5-トリアジン0.06mmol、及び、エチレンジアミン白金(II)ジ硝酸塩0.09mmolを加えて処理した。生成物のNMRを図4の(a)に示す。

上記の混合液を24時間、100℃に加熱しても、NMRは図4の(b)に示されるように本発明の錯体のピークを示さなかった。

【0025】

実施例1

50

アダマンタンカルボン酸ナトリウム塩 0.06 mmol を加えて、参考例 1 の方法と同様に 24 時間、 100°C に加熱した。その結果の NMR を図 4 の (c) に示す。ゲストのアダマンタ化合物のシグナルは、包接により高磁場側にシフト (; $-0.6 \sim -2.1 \text{ ppm}$) するが、目的の錯体のシグナルは、ずっと低磁場側に表れた。ホスト-ゲストのシグナル比から、ホスト-ゲスト比は 1 : 4 であった。

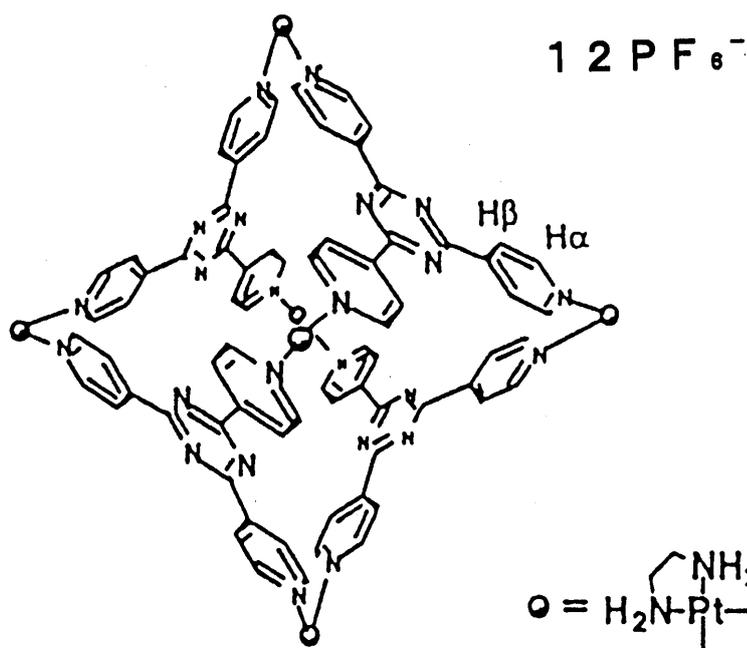
【0026】

反応混合液に硝酸水溶液を加えて酸性にして、クロロホルムで抽出して、ゲストのアダマンタンカルボン酸を除去した。その結果の NMR を図 4 の (d) に示す。

残った水溶液に、 KPF_6 水溶液 (0.27 M , 3 mL) を加えると、目的の錯体の PF_6^- 塩が沈殿し、これを濾別して、次式で示される純粋な錯体の PF_6^- 塩を得た (収率 68 %)。融点 225°C (分解)。

【0027】

【化 2】



20

30

【0028】

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , TMS (外部標準)) δ :

9.16(d-like, $J = 6.8$ Hz, 24 H),

8.63(d-like, $J = 6.8$ Hz, 24 H),

2.82(s, 24 H);

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, D_2O , TMS (外部標準)) δ :

170.5(Cq), 153.9(CH), 146.1(Cq), 126.7(CH), 48.7(CH);

IR (KBr, cm^{-1}) 3401, 3060, 1622, 1575, 1527, 1377, 833, 813, 680, 559;

ESIMS(CH_3CN) m/z 1361.8 $[\text{M}-(\text{PF}_6)_3]^3+$, 984.9 $[\text{M}-(\text{PF}_6)_4]^4+$,

759.0 $[\text{M}-(\text{PF}_6)_5]^5+$;

元素分析: $\text{C}_{84}\text{H}_{84}\text{F}_{72}\text{P}_{12}\text{Pt}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_8 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$

計算値: C 22.28; H 2.38; N 10.63;

実測値: C 22.36; H 2.69; N 10.34;

【0029】

参考例 2

遷移金属塩としてエチレンジアミンパラジウム(II)硝酸塩を用いて、実施例 1 と同様に、目的のパラジウム(II)錯体を得た。

【0030】

【発明の効果】

これまで分子の自己組織化に基づく機能発現は、生体分子やミセル・二分子膜等の人工的分子集合系など、いずれも「有機的」組織体における現象であった。本発明では、このような系で遷移金属を活用することにより、初めて「無機的」分子集合系を構築したものであり、無機元素の特性に基づくさまざまな機能を待った安定な構造体を容易に設計かつ構築することができる。このような着想に基づく発明は、既存の有機および無機化学の思考の延長にはなく、未知領域を開拓するものであり、また広範な物質科学分野への波及が期待できる。

【図面の簡単な説明】

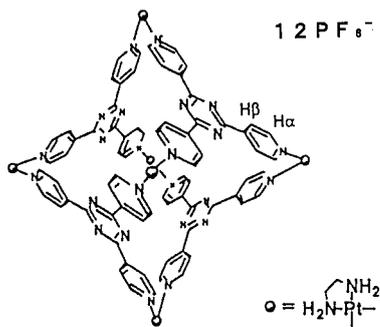
【図 1】図 1 は、中心に 1, 3, 5 - トリアジン を有する配位子を用いた本発明の錯体を示す。

【図 2】図 2 は、中心にポルフィン骨核を有する配位子を用いた本発明の錯体を示す。

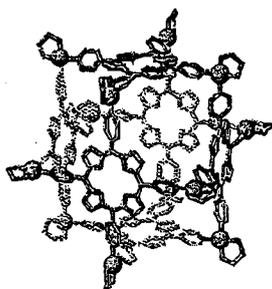
【図 3】図 3 は、本発明の錯体内部での化学反応を模式的に示したものである。

【図 4】図 4 は、本発明の実施例における反応中の NMR チャートを示したものである。測定条件は、500 MHz、 D_2O 、25、外部標準として TMS である。

【 図 1 】



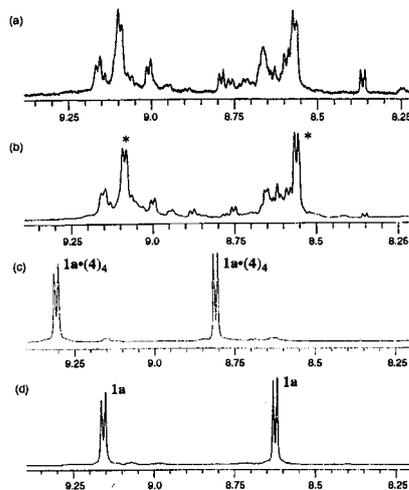
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

合議体

審判長 西川 和子

審判官 岩瀬 眞紀子

審判官 木村 敏康

- (56)参考文献 NATURE, 1995年, Vol. 378, p. 469 - 471
平成9年度研究成果報告書 文部省科学研究費 重点領域研究 「新高分子 ナノ組織体」 総括班, 1998年3月10日発行, p. 297 - 300
J. Am. Chem. Soc., 1995年, Vol. 117, No. 5, p. 1649 - 1650

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F15/00

CAP(STN)

REGISTRY(STN)

JICSTファイル(JOIS)