

ヘテロ原子の特性を活かした分子集合体の設計

村藤俊宏*・藤本直樹*・西尾和純*・杉原美一*

Molecular Design based on the characteristics of heteroatoms

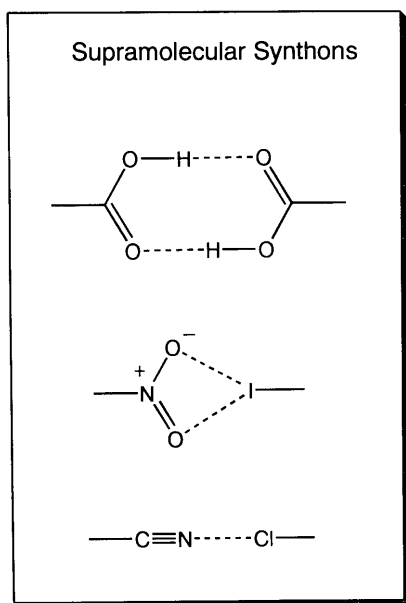
Toshihiro Murafuji*, Naoki Fujimoto*, Kazuyoshi Nishio* and Yoshikazu Sugihara*

Triarylbismuthanes **1a,c** fully substituted with arenes each bearing a p-accepting substituent such as ester and cyano group, which are inaccessible by a conventional Grignard method, were synthesized by using the iodine-magnesium exchange of iodoarenes with isopropylmagnesium bromide. Furthermore, a convenient route to **1d** using the iodine-lithium exchange of 4-iodonitrobenzene with phenyllithium was developed. Bismuthane **1b** was obtained by hydrolysis of **1a** under alkaline conditions. Construction of three-dimensional organometallics based on the supramolecular interaction in the crystalline states was attempted by using **1b, c** and **1d**.

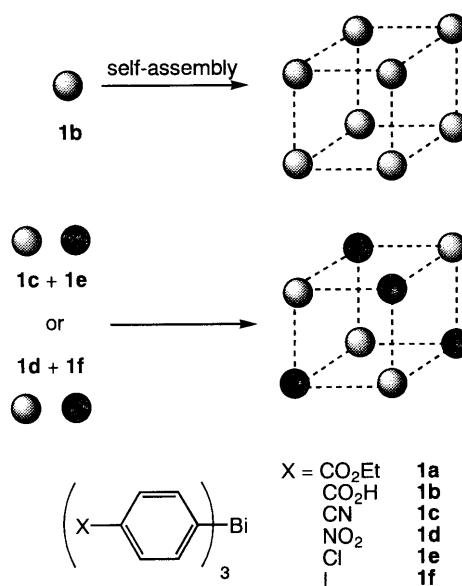
1. はじめに

配位結合，水素結合，静電的相互作用，van der Waals力などのゆるやかな非共有結合性相互作用によって分子間が結ばれ，組織化された分子集合体は，個々の分子を越えた複雑な化学物質という意味から「超分子」と呼ばれる¹⁾。特に，金属中心が鑄型となり，多座配位子がこれを配位結合で

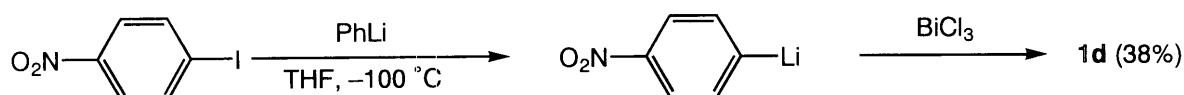
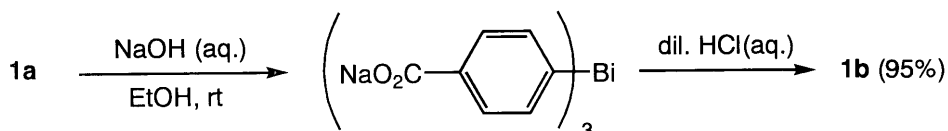
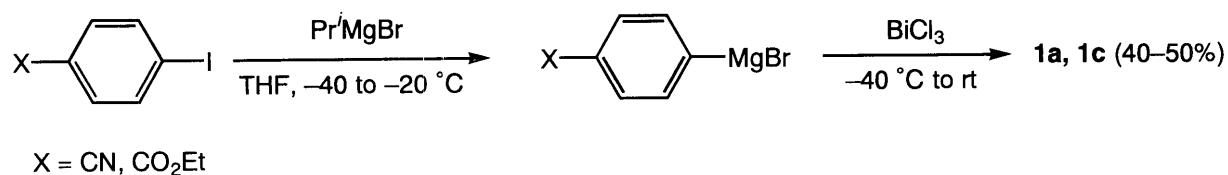
取り囲むように連結した多面体型金属錯体は²⁾，ゲスト分子の包接に十分な大きさの内部空孔を持つことから，ホスト分子として注目を集めている。近年，ホスト機能を有する金属錯体の構築に向け，金属中心と配位子の組み合わせが種々検討されているが，遷移金属中心を有する錯体の例がほとんどであり，典型元素を金属中心に用いた系はこれ



Scheme 1



Scheme 2



Scheme 3

まで知られていない。

本研究では、周期表第15族の最後部に位置し、自然界で安定に存在する最も高原子量の元素である「ビスマス」³⁾を鋳型金属中心とし、有機ビスマス(III)化合物の自己集合に基づく分子集合体の形成を検討した。

2. 分子設計

金属中心となる3価ビスマス原子の構造的特徴は、①共有結合半径が非常に大きい(1.46 Å)、②窒素、酸素、硫黄原子に対する親和性が高い⁴⁾、③軌道の混成を伴わないため結合角が直角に近い⁵⁾、の3点に集約されるが、本研究では鋳型中心の観点から③が最も重要である。このような3価ビスマス原子の結合角特性を利用すれば、8個のビスマス原子を鋳型中心とするCube型金属錯体の構築が可能となる。次に、ビスマス原子間の連結であるが、これは、3価有機ビスマスに代表されるトリアリールビスマタンのパラ位に超分子シントン⁶⁾となる官能基を導入し、官能基間の相互作用を用いて行うことにした。超分子シントンとは、結晶中で互いに相互作用が可能な官能基間の組み合わせを指し、例えば電子受容性のカルボキシル基、ニトロ基、シアノ基の場合、それぞれScheme 1に示したような相互作用が特定の官能基との間で可能である。したがって、本研究では

トリアリールビスマタン 1b-dを合成し、超分子相互作用に基づくCube型金属錯体の構築を試みた(Scheme 2)。

3. 結果, 考察

これまでに電子供与性基を有する種々のトリアリールビスマタンが報告されているが、カルボキシル基、エステル基、シアノ基のような電子受容性基を有する1a-cの合成報告例はない。また、ニトロ基を有する1dは、既知化合物であるが、収率が非常に悪く、合成法も一般性に欠けている。このような状況に至った背景として、Grignard試薬、あるいは有機リチウム試薬のようなトリアリールビスマタンの合成に必要な有機金属試薬が電子受容性基と反応するため、これらの官能基を含む有機金属試薬の調製は困難とされて来たことが挙げられる。しかし、近年、Knochelはハロゲン-メタル交換反応を低温で行うことにより、電子受容性基を有するGrignard試薬の調製に成功した⁷⁾。今回、この方法に基づいて調製したGrignard試薬を塩化ビスマス(III)と反応させて1a, 1cを合成することにした。塩化ビスマス(III)は強力なルイス酸であり、カルボニル基やシアノ基のルイス塩基性部に強く配位してGrignard試薬との反応を阻害、あるいは官能基の活性化により副反応を促進することが予想されたが、実際、1a, 1cが生

成し、そのような傾向は見られなかった (Scheme 3)⁸⁾。1aをエタノールと希水酸化ナトリウム水溶液の混合溶液中で加水分解すると、1aのナトリウム塩が直ちに析出し、この塩を希塩酸で中和して目的化合物1bを単離した。酸性および塩基性の条件下では、有機ビスマス化合物はビスマス-炭素結合の開裂を経て分解することが知られているが、今回、希薄な酸性、ならびに塩基性下で反応を速やかに行うことで分解は回避された。続いて、1dを合成するため、4-ヨードニトロベンゼンのハロゲン-メタル交換反応に臭化イソプロピルマグネシウムを用いたが、複雑な混合物しか得られなかった。反応条件を種々検討した結果、フェニルリチウムを用いると、従来法の2倍の収率で1dの合成が可能となった。

1a-1dの同定は、機器分析センターに設置された核磁気共鳴スペクトル(Bruker Avance 400S)、質量分析スペクトル(Waters LC-MS Integrity System)、元素分析(Perkin Elmer)の各装置を用いて行った。

次に1c、1dを用いて1e、1fとの混晶形成を試みた (Scheme 2)。1c、1dのトルエン溶液にそれぞれ1e、1fを当量加え、結晶が析出するまで数日間放置した。析出した結晶の¹H-NMRスペクトルを測定したが、混晶の形成は見られず、1c-fがそれぞれ単独で析出した結果に終わった。今後、新たな系として、1cと1e、あるいは1dと1fをそれぞれ組み合わせた混合型トリアリールビスムタン、(4-NCC₆H₄)_nBi(4-ClC₆H₄)_{3-n}(n=1,2)、(4-O₂NC₆H₄)_nBi(4-IC₆H₄)_{3-n}(n=1,2)を合成し、同様に検討を行いたい。

1bは有機溶媒への溶解性が低く、高融点(300℃以上)を示すことから、固体状態でカルボキシル基間の分子間相互作用により自己集合し、高次の会合構造を形成していると考えられる。1bの結晶構造をX線結晶構造解析により明らかにするため、単結晶の調製を行った。ベンゼン-アセトン

混合溶媒中で良好な単結晶が得られることを見出したが、この結晶は溶液中から取り出すと直ちに白濁するため、解析には至っていない。アセトン中で単結晶が生成しないことを考慮すると、単結晶内にはベンゼン分子が取り込まれており、結晶を取り出した際に気化、消失することが原因であると推測している。今後、トルエンやキシレン、メシチレンのような高沸点溶媒中での結晶化、さらには、アルキル基等の置換基をフェニル基に導入した1bの各種誘導体を合成し、溶解性の向上を図りたい。

参考文献

- 1) J.-M. Lehn 著 竹内敬人訳 超分子化学 (化学同人)
- 2) K. K. Klausmeyer, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1998, **37**, 1694.
- 3) H. Suzuki, T. Ogawa, N. Komatsu, Y. Matano, T. Murafuji, T. Ikegami, *Organobismuth Chemistry* (Edited by H. Suzuki, Y. Matano), Elsevier, 2001.
- 4) T. Murafuji, M. Nagasue, Y. Tashiro, Y. Sugihara, N. Azuma, *Organometallics* 2000, **19**, 1003.
- 5) T. Murafuji, I. Makabe, K. Nishio, Y. Sugihara, Y. Mikata, S. Yano, *J. Organomet. Chem.* 2000, **611**, 100.
- 6) G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, **34**, 2311.
- 7) L. Boymond, M. Rottlander, G. Cahiez, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1998, **37**, 1701.
- 8) T. Murafuji, K. Nishio, M. Nagasue, A. Tanabe, M. Aono, Y. Sugihara, *Synthesis* 2000, 1208.