

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550151

研究課題名(和文) 相補的な塩橋を利用した3次元有機フレームワークの構築と応用

研究課題名(英文) Construction and Application of Three-dimensional Organic Frameworks Utilizing Complementary Salt Bridges

研究代表者

古荘 義雄 (FURUSHO, Yoshio)

近畿大学・分子工学研究所・准教授

研究者番号：00281270

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：研究成果の概要(和文)：様々な機能団を導入したアミジンポリマーと相補的なカルボン酸ポリマーとの二重らせんを合成し、それらの二重らせん形成の熱力学および速度論的特性を明らかにした。両末端にカルボキシル基をもつテレケリック型ポリブタジエンと主鎖型ポリアミジンから塩橋を介した超分子ポリマーゲルを合成し、その力学的物性が向上するだけでなく、温度変化などの外部刺激にตอบสนองして動的粘弾性が変化することを明らかにした。また、ポリアミジンとPEGからなる均一な二成分系が、効率よく炭酸ガスを捕捉することを見いだした。

研究成果の概要(英文)：We synthesized a number of double helices consisting of amidine polymers and complementary carboxylic acid polymers, in which various functional groups were incorporated, and we disclosed the thermodynamic and kinetic properties of the double helix formation. We also synthesized supramolecular polymer gels from a telechelic polybutadiene having two carboxyl groups at both ends and a main chain-type polyamidine, and found that the gels had better mechanical properties than the component polymers themselves. Interestingly, their rheological properties changed in response to external stimuli such as temperature change. Moreover, we found that a homogeneous binary mixture consisting of the polyamidine and PEG absorbed CO<sub>2</sub> gas efficiently.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：超分子化学

## 1. 研究開始当初の背景

近年、適切な剛直有機配位子と配位方向が規定された金属クラスターの間で錯体形成を行って得られる金属-有機構造体 (Metal-Organic Framework; MOF) が注目を集めている。有機結晶や高分子マテリアルの観点から3次元ネットワークを構築する方法は従来から知られているが、「原子レベルで」制御された設計通りの3次元構造を創り出すことは難しく、ましてや高次に組織化された集合体を構築することは現時点では不可能ともいえる。一方、MOFは、これらの有機材料と比べて高い安定性を示すのみならず、有機配位子と金属錯体のジオメトリーを考慮するだけで、原子レベルで制御された3次元構造を精密に設計することができるため、現在、爆発的な成長と研究競争を見せている材料の一つであり、基礎・応用問わず報告例は指数関数的に増加している。しかしながら、多くの場合、金属錯体としてレアメタルを使用せねばならず、資源、環境、エネルギーという時代の束縛が益々厳しくなっていく現在、レアメタルを用いずに「原子レベル」で制御された3次元ネットワーク(有機フレームワーク)を構築する手法の開発が急務である。

これまでに申請者らは、アミジンとカルボン酸からなる相補的な塩橋を利用することで、従来の方法と比べて格段に精密に有機分子を配列させることのできる方法を見だし、この「相補性」の特徴を最大限に活用したプログラミング自己組織化により、それまで困難であった二重らせんやシリンダー型錯体、さらにはインターロック構造をもつロタキサンやカテナンのような高次に組織化された超分子が容易に構築できることを示した。そこで、相補的な塩橋形成を利用することにより、有機機能団が原子レベルで精密に配置された3次元有機フレームワークをメタルフリーに構築することができるのではないかと考え、本研究を立案した。

## 2. 研究の目的

本研究では、アミジンとカルボン酸から形成される相補的な塩橋を利用して、機能性色素などの有機配位子を原子レベルで精密に配置させた1~3次元構造体を作成する方法を確立することを目的とした。また、ポルフィリンやフラレン等の色素団を精密に超分子組織化させることにより光誘起電子移動効率の向上や電荷分離状態の超寿命化をはかり、薄膜化・デバイス化することにより太陽電池を作成することを狙った。さらに、電子のドナーとアクセプターの関係にある有機色素からなる3次元有機フレームワークを構築し、その特異な内部空間を利用した光触媒の開発へと展開することを目指した。

## 3. 研究の方法

以上の目的を達成するためには、申請者が構築したディスクリートな超分子集合体を単純に1次元~3次元の分子集積体に拡張すればよいというわけではない。分子集積体やバルク中での性質は、希薄溶液中でのそれと大きく異なる場合が多いので、改めて1次元超分子ポリマーから始めて2次元、3次元というように段階的に検討を進めることにした。具体的には以下の項目に関して検討を進めた。  
(1) m-ターフェニル構造を主鎖にもつ共役高分子への不斉誘起及び塩橋を介して形成される相補的な二重らせん高分子における不斉増幅挙動

キラルなアミジン及びカルボキシル基を有する m-ターフェニル誘導体を単位構造に持つ共役ポリマーを合成し、それらの有機溶媒中での二重らせん形成挙動について検討した。  
(2) アミジニウム-カルボキシレート塩橋形成を利用した相補的な二重らせんの熱力学および速度論的安定性

相補的な二重らせん構造の合理的かつ一義的な設計指針を確立することを目的として、リンカー部位に様々な機能団をもつアミジンの2量体を合成し、相補的なカルボン酸2量体との二重らせん形成挙動の熱力学および速度論的特性について詳細に検討した。

(3) 相補的な塩橋形成を利用した新規キラル [1+1]マクロサイクルの合成とその構造制御

アミジンとカルボン酸の2量体からなる二重らせん型分子と、アミジン基とカルボキシル基を分子内に併せもつマクロサイクルを合成し、それらの構造と安定性について検討した。

(4) 末端にカルボキシル基をもつテレケリック型ポリブタジエンとポリアミジンからアミジン-カルボン酸塩橋を介して形成される超分子ポリマーゲル

両末端にカルボキシル基をもつテレケリック型ポリブタジエンと主鎖に N,N'-二置換アセトアミジン構造を有するポリアミジンから、アミジン-カルボン酸塩橋で非共有結合的に架橋された超分子ポリマーゲルを合成し、その物理化学的特性について検討した。

(5) 主鎖型ポリアミジンによる二酸化炭素の可逆的吸脱着

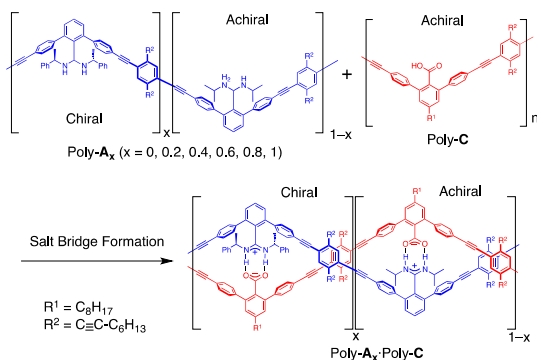
アミジン類がアルコールの存在下で二酸化炭素と可逆的に反応して炭酸モノエステル塩を形成することを利用して、二酸化炭素の吸脱着材料への展開を図った。主鎖に N,N'-二置換アセトアミジン構造を有するポリアミジンとアルコール類の二成分系による二酸化炭素ガスの可逆的な吸脱着反応について検討した。

## 4. 研究成果

(1) m-ターフェニル構造を主鎖にもつ共役

**高分子への不斉誘起及び塩橋を介して形成される相補的な二重らせん高分子における不斉増幅挙動 (スキーム 1)**

アミジンの窒素原子上にキラルなフェニルエチル基もしくはアキラルなイソプロピル基を有する2種類のモノマーを *p*-ジヨードベンゼン誘導体との菌頭クロスカップリング反応によって共重合させることで、種々のキラル/アキラル組成比をもつ poly-**A<sub>x</sub>** ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$ ) を合成した。次に有機溶媒中で等量の poly-**A<sub>x</sub>** と poly-**C** を混合したところ、主鎖のリンカーの吸収帯 (*ca.* 350 nm) が淡色効果を示すとともに、同領域に強いコットン効果が観測されたことから、一方向巻きに片寄った二重らせん構造を形成していることが明らかになった。また、生成した二重らせん高分子 (poly-**A<sub>x</sub>** · poly-**C**) の CD スペクトルおよび旋光度を詳細に検討することにより、poly-**A<sub>x</sub>** と poly-**C** の相補的な二重らせんにおいて不斉増幅が起こっていることが示唆された。

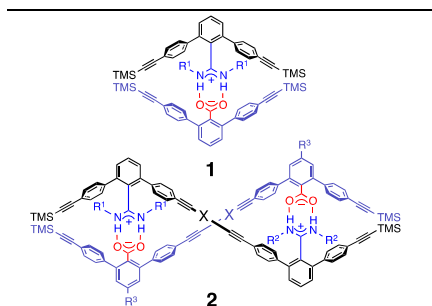


スキーム 1 . キラル/アキラルアミジン鎖とアキラルなカルボン酸鎖からの塩橋形成を介した二重らせんポリマーの形成 .

**(2) アミジニウム-カルボキシレート塩橋形成を利用した相補的な二重らせんの熱力学的および速度論的安定性 (表 1)**

様々な構造をもつ相補的なアミジン鎖とカルボン酸鎖を合成し、CHCl<sub>3</sub> 中における会合定数を見積もった。その結果、芳香環や白金アセチリド錯体を組み込んでも、安定な二重らせんを形成することが明らかになった。また、アミジン基上に導入したキラルな置換基により、二重らせんの巻き方向を制御することができることも分かった。リンカー部位に導入した機能団とアミジン上の置換基の構造を系統的に変えていき、それぞれの二重らせん分子の安定性 (2つの互いに相補的な分子鎖の会合定数) を見積もり、リンカー部位の構造とアミジン上の置換基の二重らせん形成挙動に及ぼす影響を明らかにすることができた。

表 1 . 様々な二重らせんの構造と会合定数 .



Cmpd.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	K <sub>a</sub> /M <sup>-1</sup> <sup>a</sup>
1a	( <i>R</i> )-phenylethyl	—	—	2.82 × 10 <sup>6</sup>
1b	<i>i</i> Pr	—	—	1.34 × 10 <sup>6</sup>
1c	<sup>o</sup> Hx	—	—	1.26 × 10 <sup>6</sup>
2a	( <i>R</i> )-phenylethyl	= R <sup>1</sup>	none	6.43 × 10 <sup>13</sup>
2b	<i>i</i> Pr	= R <sup>1</sup>	none	2.66 × 10 <sup>12</sup>
2c	<sup>o</sup> Hx	= R <sup>1</sup>	none	3.17 × 10 <sup>14</sup>
2d	( <i>R</i> )-phenylethyl	= R <sup>1</sup>	Pt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.08 × 10 <sup>7</sup>
2e	( <i>R</i> )-phenylethyl	= R <sup>1</sup>	Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5.10 × 10 <sup>8</sup>
2f	( <i>R</i> )-phenylethyl	<i>i</i> Pr	Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.20 × 10 <sup>8</sup>

(a) Estimated in CHCl<sub>3</sub> at 25 °C

**(3) 相補的塩橋形成を利用した新規キラル [1+1] マクロサイクルの合成とその構造制御 (図 1)**

アミジンとカルボキシル基を併せもつマクロサイクル (*m*-MC, *p*-MC) を合成し、その動的な構造変換について検討した。このマクロサイクルは有機溶媒中では、アミジンとカルボキシル基が塩橋を形成することにより、8の字型にねじれた構造を取っている。このねじれの方法はアミジン上に導入したキラルな置換基によって制御されていることが分かった。このマクロサイクルに酸や塩基を加えることで可逆的に塩橋の解離・再結合を行うことができることが示された。また、この動的な構造変換は蛍光の大きな変化を伴うことが明らかになった。

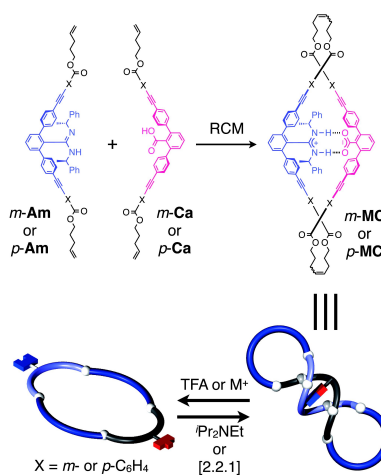


図 1 . 相補的塩橋形成を利用したキラルマクロサイクルの合成と動的構造変換 .

(4) 末端にカルボキシル基をもつテレケリック型ポリブタジエンとポリアミジンからアミジン-カルボン酸塩橋を介して形成される超分子ポリマーゲル(図2)

両末端にカルボキシル基をもつテレケリックな低分子量のポリブタジエン( $\text{PBD}(\text{CO}_2\text{H})_2$ ,  $M_n$  4,200)を、主鎖にアミジン基を有するポリアミジン( $\text{PAmd}$ )を混合することで、アミジン基とカルボキシル基間の水素結合性の塩橋を介した超分子ネットワーク構造をもつ無色透明のゴム状の超分子ポリマーゲル( $\text{A}_{1/x}$ )を合成した。小角 X 線散乱解析から、このゲルはラメラ状のマイクロドメイン構造をもつことがわかった。

動的粘弾性による解析から、この超分子ポリマーゲルは構成成分ポリマー単体に比べて力学的物性が向上していることが明らかになった。例えば、 $\text{PBD}(\text{CO}_2\text{H})_2$ は室温では損失弾性率( $G''$ )の方が貯蔵弾性率( $G'$ )より大きく、溶液として性質を示すが、 $\text{A}_{1/x}$ は-55~30の幅広い温度領域で、 $G'$ が1 MPaに達するゴム状平坦領域を示した。また、温度変化などの外部刺激に応答して動的粘弾性が可逆的に著しく変化することもわかった。

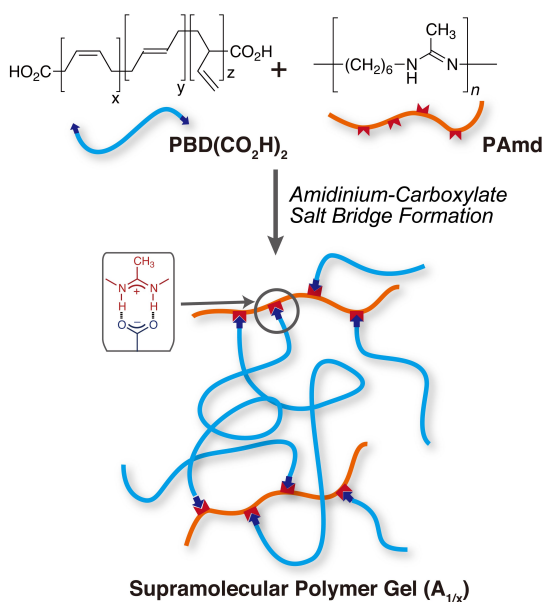
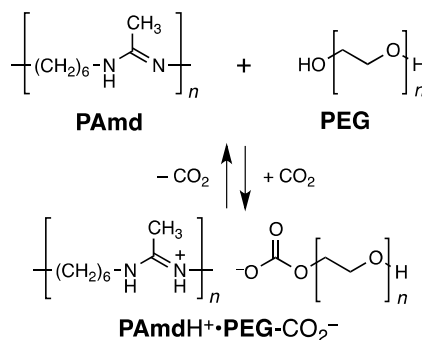


図2 . 両末端にカルボキシル基をもつポリブタジエンと主鎖型ポリアミジンからの超分子ポリマーゲルの生成 .

(5) 主鎖型ポリアミジンによる二酸化炭素の可逆的吸脱着(スキーム2)

主鎖に  $N,N'$ -二置換アセトアミジン構造を有するポリアミジン( $\text{PAmd}$ )は固体状態では二酸化炭素ガスをほとんど捕捉しないが、比較的分子量(MW 400)のポリエチレングリコール( $\text{PEG}$ )と均一な二成分系を形成

すると効率よく二酸化炭素ガスを捕捉することが分かった。80 °C、二酸化炭素気流下(200 mL/min)では、アミジン基に対する二酸化炭素ガスのトラップ効率率は66%に達した。一方、汎用のポリエチレンジアミン( $\text{PEI}$ )と  $\text{PEG}$ も無色透明の均一二成分系を形成するが、 $\text{PAmd}/\text{PEG}$ 系と同じ条件下では、アミノ基に対してわずか6%程度しか炭酸ガスを捕捉できなかった。一方、二酸化炭素を捕捉した  $\text{PAmd}/\text{PEG}$  二成分系を窒素気流下で加熱すると、効率よく炭酸ガスを放出した。この吸脱着サイクルは繰り返し行うことが可能であった。以上のように、ポリアミジンと  $\text{PEG}$  からなる二成分系が優れた炭酸ガス捕捉材料となりうることが示された。



スキーム2 . 主鎖型ポリアミジン ( $\text{PAmd}$ ) とポリエチレングリコール( $\text{PEG}$ )の均一二相系による二酸化炭素ガスの可逆的吸脱着 .

## 5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計10件)

1. "Supramolecular Polymer Gels Formed from Carboxy-Terminated Telechelic Polybutadiene and Polyamidinium Through Amidinium-Carboxylate Salt Bridge"; Furusho, Y. and Endo, T. *J. Polym. Sci., Part A; Polym. Chem.* 2014, 52, 1815-1824 (doi: 10.1002/pola.27187)
2. "Supramolecular organogels formed through complementary double-helix formation"; Banno, M., Wu, Z.-Q., Makiguchi, W., Furusho, Y. and Yashima, E. *ChemPlusChem* 2014, 79, 35-44 (doi: 10.1002/cplu.201300108)
3. "Formation of a homo double helix of a conjugated polymer with carboxy groups and amplification of the macromolecular helicity by chiral amines sandwiched between the strands"; Makiguchi, W., Kobayashi, S., Furusho, Y. and Yashima, E. *Angew. Chem.,*

- Int. Ed.* 2013, 52, 5275-5279 (doi: 10.1002/anie.201301005)
- "Photocontrolled template-directed synthesis of complementary double helices assisted by amidinium-carboxylate salt bridge formation"; Tanabe, J., Taura, D., Yamada, H., Furusho, Y. and Yashima, E. *Chem. Sci.* 2013, 4, 2960-2966 (doi: 10.1039/c3sc50833a)
  - "Capture and release of CO<sub>2</sub> by polyamidine"; Furusho, Y. and Endo, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2013, 51, 3404-3411 (doi: 10.1002/pola.26737)
  - "Synthesis of helically twisted [1 + 1]macrocycles assisted by amidinium-carboxylate salt bridges and control of their chiroptical properties"; Nakatani, Y., Furusho, Y. and Yashima, E. *Org. Biomol. Chem.* 2013, 11, 1614-1623 (doi: 10.1039/c2ob27054d)
  - "Diastereoselective imine-bond formation through complementary double-helix formation"; Yamada, H., Furusho, Y. and Yashima, E. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 7250-7253 (doi: 10.1021/ja301430h)
  - "Thermodynamic and kinetic stabilities of complementary double helices utilizing amidinium-carboxylate salt bridges"; Yamada, H., Wu, Z.-Q., Furusho, Y. and Yashima, E. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 9506-9520 (doi: 10.1021/ja303701d)
  - "Chiral amplification in double-stranded helical polymers through chiral and achiral amidinium-carboxylate salt bridges"; Makiguchi, W., Kobayashi, S., Furusho, Y. and Yashima, E. *Polym. J.* 2012, 44, 1071-1076 (doi: 10.1038/pj.2012.70)
  - "Synthesis of complementary double-stranded helical oligomers through chiral and achiral amidinium-carboxylate salt bridges and chiral amplification in their double-helix formation"; Ito, H., Ikeda, M., Hasegawa, T., Furusho, Y. and Yashima, E. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 3419-3432 (doi: 10.1021/ja108514t)

[学会発表](計 20 件)

2013 年度

- 第 63 回ネットワークポリマー講演討論会 (2013/10/21-23, 千葉大学, 千葉県)  
アミジン塩構造を持つ架橋ポリスチレン触媒による常温常圧下での二酸化炭素とエポキシドからの環状カーボナート合成  
青柳直人・古荘義雄・遠藤剛
- 第 62 回高分子討論会 (2013/9/11-13, 金沢大学, 石川県)  
m-ターフェニル誘導体を単位構造とす

るカルボン酸二量体およびポリマーの二重らせん形成と不斉選択的な会合体形成

- 第 45 回構造有機化学若手の会夏の学校 (2013/8/4-6, 道後プリンスホテル, 愛媛)  
アミジンを用いた超分子構築と反応開発～構造有機化学と分子工学  
古荘義雄 (招待講演)
- 第 62 回高分子学会年次大会 (2013/5/29-30, 京都国際会館, 京都府)  
アミジンとオキソ酸の水素結合を基盤とするネットワークポリマーの合成と物理化学的特性  
水谷 美菜, 青柳 直人, 古荘 義雄, 遠藤 剛
- 第 62 回高分子学会年次大会 (2013/5/29-30, 京都国際会館, 京都府)  
アミジンとカルボン酸の塩橋形成を利用したらせん構造を有する新規[1+1]マクロサイクルの合成とその刺激応答挙動  
中谷 裕次, 古荘 義雄, 八島 栄次

2012 年度

- 第 3 回 PHOENICS 国際シンポジウム (2013/3/7-8, 熊本大学, 熊本県)  
ヒネリを活かした超分子の構築と機能  
古荘 義雄 (招待講演)
- 分子ナノシステムの創発化学 終了公開シンポジウム (2013/2/1-2 東京国際フォーラム, 東京都)  
超分子化学的アプローチによる動的ナノ構造の創発  
古荘義雄・八島栄次 (招待講演)
- 錯体化学会第 62 回討論会 (2012/9/21-23, 富山大学, 富山県)  
Construction of Supramolecular Assemblies by Twisting Organic Molecules  
Yoshio Furusho (Invited)
- 第 61 回高分子討論会 (2012/9/19-21, 名古屋工業大学, 愛知)  
相補的な塩橋形成を利用した人工二重らせんのテンプレート合成  
牧口 航・山田 英和・古荘 義雄・田邊 純樹・田浦 大輔・八島 栄次
- 第 61 回高分子討論会 (2012/9/19-21, 名古屋工業大学, 愛知)  
アミジニウム-カルボキシレート塩橋形成を利用したキラル[1+1]マクロサイクルの設計と合成およびその構造制御  
中谷 裕次・古荘 義雄・八島 栄次
- 分子ナノシステムの創発化学 第 4 回

- 全体会議(2012/8/17-18, ホテル志賀サンバレー(長野志賀高原), 長野県)  
キラルなテンプレートを用いた不斉選択的イミン結合形成  
古莊 義雄・山田 英和・牧口 航・八島 栄次(招待講演)
12. 第 61 回 高分子学会年次大会(2012/5/29-31, パシフィコ横浜, 神奈川県)  
キラルなテンプレートを用いた不斉選択的イミン結合形成  
牧口航・山田英和・古莊義雄・八島栄次
- 2011 年度
13. 第 60 回 高分子討論会(2011/9/28-30, 岡山大学津島キャンパス, 岡山県)  
カルボキシ基を有する m-ターフェニル骨格を単位構造とする共役高分子の二重らせん形成とキラルアミンによるらせん誘起  
牧口 航・小林 晋三・古莊 義雄・八島 栄次
14. 新学術領域「分子ナノシステムの創発化学」第三回全体会議(2011/8/19-20, 大分県別府市(亀の井ホテル), 大分県)  
相補的塩橋形成を利用した新規キラル[1+1]マクロサイクルの合成とその構造制御  
古莊 義雄・中谷 裕次・八島 栄次(招待講演)
15. 第 76 回 高分子若手研究会 [関西] ~次世代機能性材料に向けた新高分子サイエンス(2011/8/5-6, 京都府立ゼミナールハウス, 京都市右京区)  
ヒネリを活かした超分子組織体の構築と機能  
古莊義雄(招待講演)
16. 第 5 回 超分子若手懇談会 ~次世代超分子の応用と展開(2011/7/7-8, 戸倉上山田温泉 ホテル園山荘, 長野県)  
ヒネリを制御した超分子組織体の構築と機能  
古莊義雄(招待講演)
17. 第 60 回 高分子学会年次大会(2011/5/25-27, 大阪国際会議場, 大阪府)  
m-ターフェニル骨格を単位構造とするアキラルなカルボン酸二量体の二重らせん形成とキラルアミンによるらせん誘起  
牧口航・小林晋三・古莊義雄・八島栄次
18. Symposium on Molecular Chirality 2011(2011/5/20-21, 東京工業大学(大岡山キャンパス), 東京都)  
アミジニウム-カルボキシレート塩橋形成を利用した新規キラル[1+1]マクロサイクルの合成とその構造制御

- 中谷裕次・三輪和弘・古莊義雄・八島栄次
19. Symposium on Molecular Chirality 2011(2011/5/20-21, 東京工業大学(大岡山キャンパス), 東京都)  
m-ターフェニル誘導体を単位構造とするカルボン酸オリゴマーの二重らせん形成とらせん誘起  
牧口航・小林晋三・三輪和弘・古莊義雄・八島栄次
20. 11-1 超分子研究会~生物に迫る超分子(2011/5/16, 東京工業大学大岡山キャンパス, 東京都)  
人工二重らせん超分子の構築と機能  
古莊義雄(招待講演)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計0件)  
取得状況(計0件)

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://www.moleng.fuk.kindai.ac.jp/index.html>

## 6. 研究組織

- (1) 研究代表者  
古莊 義雄 (FURUSHO, Yoshio)  
近畿大学・分子工学研究所・准教授  
研究者番号: 00281270
- (2) 研究分担者  
なし
- (3) 連携研究者  
なし