

令和 4 年 9 月 2 日現在

機関番号：34506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05445

研究課題名(和文) ヤヌス型分子接合素子による多成分系超分子ポリマーの創製

研究課題名(英文) Development of multicomponent supramolecular polymers composed of Janus-type molecular connecting modules

研究代表者

檀上 博史 (Danjo, Hiroshi)

甲南大学・理工学部・教授

研究者番号：70332567

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：超分子ポリマーは、モノマー同士が可逆的な二次的相互作用によって結びついて形成され、自己修復能や刺激応答能をはじめとする独特の機能を潜在的にもつ優れた物質群である。これまでの研究で我々は表裏二面で分子認識しうる双方向性環状ホストを分子接合素子として用いた超分子ポリマー作製について検討を行ってきたが、本研究課題では多成分系超分子ポリマー創製を念頭に、新たに環状ピリジルパラジウム(II)三核錯体を基本骨格としたヤヌス型分子接合素子を設計・合成するとともに、その精密分子構造と陰イオン認識挙動を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題により、新たに双方向性環状ホストの創製が達成された。これらの新規化合物はその表裏に異なる形状の空孔をもち、それぞれに異なった分子認識挙動を付与することができる。今回の研究では、まず一方の空孔における分子陰イオン認識についての詳細が明らかとなった。陰イオン認識は医薬品や色素をはじめとする水溶性機能分子の検出、捕集、除去などの観点から重要とされているが、本研究ではこの点において一つの候補を提示したと言える。もつ一方の空孔についてはその修飾法が確立したことから、多成分超分子ポリマー作製をはじめ、今後様々な方面への展開が期待されるものとなっている。

研究成果の概要(英文)：Supramolecular polymers are recognized as one of the most promising materials, because they are formed by the reversible secondary interaction between monomers and exhibit particular functions such as self-healing or stimuli-responsiveness. Previously, we have studied the preparation of supramolecular polymers by the use of ditopic cyclic host, so called molecular connecting modules, that exhibit molecular recognition ability at both sides of the compound. In this work, we have newly designed and prepared cyclic tris(pyridyl)palladium(II) complexes as Janus-type molecular connecting modules for the development of multicomponent supramolecular polymers. Precise structure and detailed anion-recognition behavior of those complexes have been elucidated.

研究分野：超分子化学

キーワード：陰イオン認識 ピリジルパラジウム環状三核錯体 ヤヌス型ホスト 分子接合素子

1. 研究開始当初の背景

超分子ポリマーが新たな高分子材料として注目されつつある。これらはモノマー同士が水素結合などの二次的相互作用によって結びついて形成されることから、重合が可逆過程となり、自己修復能や刺激応答能をはじめとする独特の機能をもつ。様々なアプローチによる超分子ポリマー作製が試みられており、Meijerらは四点の水素結合を形成することができるウレイドピリミドンを利用した超分子ポリマーを報告している (*Science* **1997**, 278, 1601)。また灰野らはフラレンやポルフィリンといった機能分子をモノマーに組み込んだ超分子ポリマーを種々作製している (*J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8936 他)。

申請者らも分子接合素子による独自の超分子ポリマー作製法を見だしている。分子接合素子とは表裏二面でゲスト分子を認識し、それらを「貼り合わせる」機能をもつ分子認識分子と定義され、同じく二面性を有するゲスト分子の存在下では、これらを連続的に貼り合わせ、超分子連鎖構造体を自発構築する分子認識分子である (Figure 1)。申請者らが分子接合素子として設計・合成したアニオン性分子認識分子である環状スピロポラート三量体 (Figure 2) は、ゲストであるカチオン性 Ir(III)錯体との間に、主に静電相互作用と CH- π 相互作用による繰り返しの分子認識挙動を示し、超分子ポリマーとなることが確認されている (Figure 3)。

これらの超分子ポリマー作製例はいずれも、単一または二種類のモノマーの重合によるものであり、三種類以上の異なるモノマー種による共重合はほとんど達成されていない。多数種のモノマーを用いた共重合超分子ポリマー作製が可能となれば、構造や機能の多様化にさまざまな恩恵をもたらすものと期待されるが、その実現にはどのようなアプローチが効率的であるかという問いについては、現状で十分な解決策が提示されているとは言えない。

2. 研究の目的

上記の問いに対し、本研究では分子接合素子を用いて多成分系超分子ポリマー構築を実現することで、その解決策を提案する。そのために異なる二種類のゲストを同時認識しうる分子接合素子として、新たにヤヌス型分子接合素子の開発を行う。

分子接合素子によって形成された超分子ポリマーの特徴として、ホスト(分子接合素子)とゲストが交互連鎖している点、形成されたポリマー鎖が比較的剛直である点、ポリマー中では隣接したホスト同士、およびゲスト同士が相互作用可能な程度に接近する点、などが挙げられる。そのため柔軟な鎖状骨格をもつ高分子と比較して構造を明確に規定しやすく、官能基化による構造制御や機能発現を行う上で適した物質群であると言える。任意の機能性ゲスト分子を「化学修飾を施すことなく」一次的に連鎖させ、個々の仕切られたナノカプセル内に周期的に閉じ込めることができるのも大きな特徴であり、これにより超分子ポリマーが潜在的に有する自己修復能、刺激応答能に加え、内部ゲストの機能、さらには分子接合素子自身もつ機能が自在に組み合わせることによって、実に多彩な物質群が創造されるものと考えられる。また高い構造規則性と、重合の可逆性に由来する適度な柔軟性を併せもつため、既存の高分子材料にはない力学特性、加工・成形性も期待される。加えて超分子ポリマー中で隣接した分子接合素子を共有結合で結ぶことで、内部ゲストを空間的に閉じ込めたトポロジカル高分子へも変換できる。

これらの利点に加え、表裏二面に異なる分子認識能をもつ分子接合素子を用いることができれば、三成分系超分子ポリマーが簡便に作製できる。用いる二種類のゲストモノマーは化学修飾の必要がなく、その選択範囲は分子接合素子の構造に応じて広がる。これにより構造や機能の多様性が圧倒的に向上し、異種モノマー間の相互作用に基づいた幅広い機能開拓が可能となる。

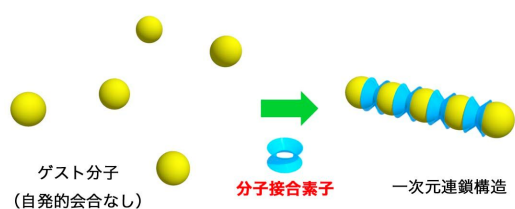


Figure 1. 分子接合素子による一次元連鎖構造構築の概念図。

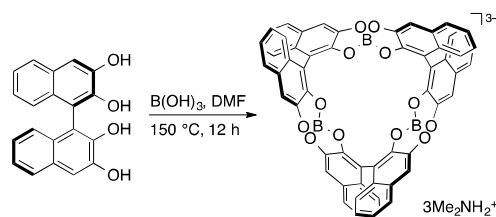


Figure 2. スピロポラート型分子接合素子の合成。

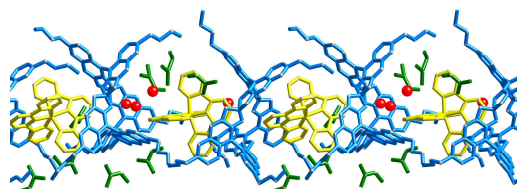


Figure 3. スピロポラート型分子接合素子 (青) と $[Ir(tpy)_2]^{3+}$ (黄) による連鎖構造 (結晶構造)。

3. 研究の方法

本研究では、最終的には多成分系超分子ポリマー構築を目標に、その達成のために必要な環状ピリジルパラジウム三核錯体を基本骨格とするヤヌス型分子接合素子を設計・合成するとともに、その分子認識挙動に関する基礎的な調査を行った。予備検討において、3,5-ジブロモピリジンとテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムとの反応により、電気的中性の環状ピリジルパラジウム(II)三核錯体が得られることを明らかにしている(Figure 4)。結晶構造解析により、この錯体は表裏二面にそれぞれ形状の異なる空孔を有することが確認されている(Figure 5)。三つのピリジル基で形成される「空孔その1」はサイズが小さく、また底の浅いお椀形構造であるが、ピリジル部位の5位に置換基が導入できれば、多様なサイズや形状をもつ空孔を自在に構築しうるものと考えられる。一方逆側の「空孔その2」は、3つのトリフェニルホスフィンからそれぞれ突き出ているフェニル基によって形成されており、特に結晶構造中では二つの錯体が向かい合い、計6つのフェニル基によって取り囲まれた被覆度の高い空間に溶媒分子を包接している様子が確認されている。この構造的特徴を活かし、本課題ではこの環状錯体を新たな分子接合素子として活用するべく、主に以下の点について検討を行った。

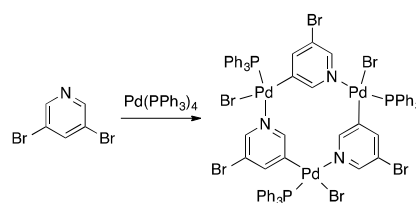


Figure 4. 環状ピリジルパラジウム(II)三核錯体の形成反応。

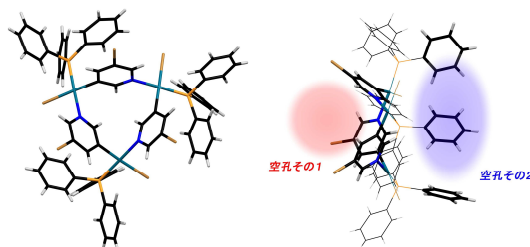


Figure 5. 環状ピリジルパラジウム(II)三核錯体の結晶構造。

この構造的特徴を活かし、本課題ではこの環状錯体を新たな分子接合素子として活用するべく、主に以下の点について検討を行った。

1) 環状ピリジルパラジウム(II)三核錯体の構造多様化の検討

主にピリジル基への置換基導入、ならびにホスフィン部位の交換について検討した。既に得られている錯体ではピリジル部位の5位にプロモ基が導入されているが、これを錯体調製前に各種置換基へと変換することで、この位置に様々な置換基をもつ環状錯体を得ることができる。また3-プロモピリジンの代わりに4-プロモイソキノリンを出発物質として用いることで、環サイズの拡張を試みた。

一方ホスフィン部位の交換については、主にカチオン性パラジウム三核錯体におけるジホスフィンについて、いくつかの候補を用いて錯体合成を行った。

2) カチオン性環状ピリジルパラジウム(II)三核錯体の陰イオン認識能の評価

得られたカチオン性環状錯体について、その基礎物性を明らかにするべく、各種分子陰イオンをゲストとしたイオン認識について、結晶中ならびに溶液中で評価を行った。また官能基導入型の環状錯体について、フラーレン C₆₀をはじめとする芳香族ゲストとの相互作用について調査した。

4. 研究成果

出発物質として様々な3-プロモピリジン誘導体を用いて環状錯体合成を行った。その結果、ピリジン環上に電子求引基の存在が不可欠であることが分かった。さらに検討を進めたところ、エステル基やアミド基の導入によって安定な環状三核錯体が得られることが確認された。この場合出発物質として5-プロモニコチン酸誘導体を用いることができ、この3-位カルボキシル基と任意のアルコール、アミンを脱水縮合させることで、環状錯体における「空孔その1」の外縁部に様々な置換基を導入できることが見出された(Figure 6)。一方4-プロモイソキノリンを用いても、同様に環状三核錯体の調製が可能であることが分かった。その他パラジウムに変えて白金を用いても、同様に環状三核錯体が得られることも確認された。

一方カチオン性環状パラジウム(II)三核錯体を調製する際に用いるジホスフィンについても検討を行った。一般的なジホスフィンである1,1-ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン(DPPE)、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン(DPPE)、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン(DPPP)、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン(DPPB)の他1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)ベンゼン(DPPBenz)、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-2,2'-ピナフチル(BINAP)、2,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン(CHIRSPHOS)を用いてカチオン性環状三核錯体調製を行ったところ、DPPE、DPPBenz、CHIRAPHOSについて安定な環状三核錯体を調製することができた。これらの結果より、二つのジフェニルホスフィノ基間のリンカーの長さは二炭素分であることが安定な錯体形成に重要であることが示唆された。

単結晶X線構造解析より、カチオン性環状パラジウム(II)三核錯体は「空孔その2」側において陰イオンを一つ包接する様子が確認された。そのため各種陰イオンを用いて環状錯体の陰イオン包接挙動について調査したところ、硝酸イオン、テトラフルオロボロ酸イオン、過塩素酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、および硫酸水素イオンはいずれもジメチルスルホキシド-d₆

(DMSO-*d*₆)中で比較的強く包接されたのに対し、より大きなイオンサイズをもつヘキサフルオロアンチモン酸イオンは包接されなかった。このことより環状三核錯体は陰イオンをサイズ選択的に認識していることが分かった。一方ハロゲン化物イオンやカルボン酸イオンなど、パラジウムに対して配位力が高い陰イオンを用いた場合は、環状三核構造から単核構造へと徐々に変化していく様子が見られた。環状三核錯体の陰イオン包接能を利用することで、色素など水溶性の有機陰イオンの抽出が可能となる。モデル系としてアリザリングリーン G およびメチルオレンジを用いた実験では、水に溶解したこれらの色素を、クロロホルムに溶解したカチオン性パラジウム(II)環状三核錯体でほぼ完全に抽出することができた (Figure 7)。

5-ブロモニコチンアミド誘導体から合成した環状パラジウム三核錯体について、「空孔その1」側のゲスト包接に関する調査を行った。アミド窒素上に1-ピレニル基を導入した環状錯体を合成し、その包接挙動を評価したところ、*o*-ジクロロベンゼンなどの低分子芳香族化合物を空孔に1分子のみ取り込んだ様子が結晶中で確認された。この場合アミド基の剛直性のため三つのピレン環の間に十分な空間を形成できなかったと考えられたため、次に1-ピレニルメチル基を導入したものを新たに合成したところ、PCBM など置換フラーレンとの間に相互作用があることが NMR 測定をはじめとする各種溶液評価によって示唆される結果が得られた。

本研究課題では、これら環状錯体をヤヌス型分子接合素子として利用した多成分系超分子ポリマー作製を目的としており、今回の研究ではそれに向けて環状錯体の合成法ならびに基本的な包接挙動に関する知見が得られた。今後は特に「空孔その1」における効率的なゲスト包接に対する手法を確立し、連続的な分子認識による超分子ポリマー作製の早期実現を目指す。

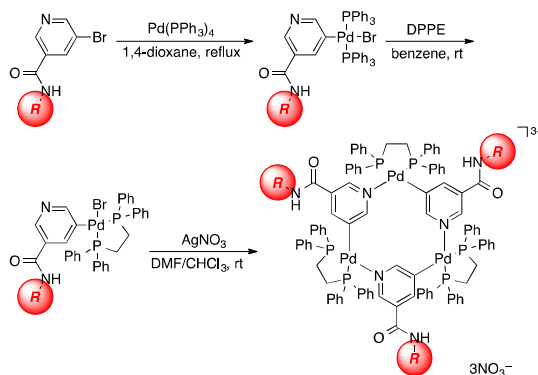


Figure 6. 5-ブロモニコチンアミド誘導体を原料とした環状三核錯体の調製。

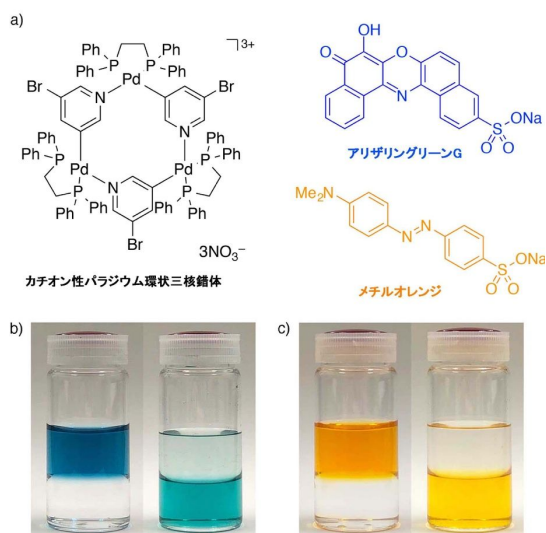


Figure 7. カチオン性パラジウム環状三核錯体を用いた抽出実験。a)は環状三核錯体と水溶性色素の構造、b)およびc)はいずれも上が水層、下がクロロホルム層であり、左写真が色素のみ、右写真は色素と環状三核錯体を加えたもの。いずれも環状三核錯体によって、色素が水層からクロロホルム層に抽出されている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shoko Kikkawa, Hyuma Masu, Kosuke Katagiri, Misaki Okayasu, Kentaro Yamaguchi, Hiroshi Danjo, Masatoshi Kawahata, Masahide Tominaga, Yoshihisa Sei, Hidemasa Hikawa, Isao Azumaya*	4. 巻 19
2. 論文標題 Characteristic Hydrogen Bonding Observed in the Crystals of Aromatic Sulfonamides: 1D chain Assembly of Molecules and Chiral Discrimination on Crystallization	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Cryst. Growth Des.	6. 最初と最後の頁 2936-2946
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.9b00159	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hiroshi Danjo,* Yuhki Masuda, Yuki Kidena, Masatoshi Kawahata, Kazuaki Ohara, Kentaro Yamaguchi	4. 巻 18
2. 論文標題 Preparation of cage-shaped hexakis(spiroborate)s	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Org. Biomol. Chem.	6. 最初と最後の頁 3717-3723
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ob00518e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Danjo Hiroshi,* Asai Kohei, Tanaka Tomoya, Ono Daiki, Kawahata Masatoshi, Iwatsuki Satoshi	4. 巻 58
2. 論文標題 Preparation of tricationic tris(pyridylpalladium(<sc>ii</sc>)) metallacyclophane as an anion receptor	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 2196-2199
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1cc05563a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Hiroshi Danjo
2. 発表標題 Diverse Construction of Spiroborate Hollow Structures
3. 学会等名 ICPAC Yangon 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松本和虹、近藤恵理子、檀上博史
2. 発表標題 発光性ゲスト内包型スピロポラートピーポッドポリマーの作製
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 檀上博史(分担執筆)	4. 発行年 2019年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 212
3. 書名 CSJカレントレビュー33 超分子ポリマー～超分子・自己組織化の基礎から先端材料への応用まで～	

〔産業財産権〕

〔その他〕

甲南大学理工学部機能分子化学科有機合成化学研究室 http://www.chem.konan-u.ac.jp/SOC/

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------