

令和 3 年 5 月 13 日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15579

研究課題名(和文)伸縮異方性を示す三重らせん型ポリ[n]カテナンの戦略的合成

研究課題名(英文)Synthesis of triple helical poly[n]catenanes exhibiting stretch anisotropy

研究代表者

松岡 亮太 (Matsuoka, Ryota)

分子科学研究所・生命・錯体分子科学研究領域・助教

研究者番号：80806521

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)：本研究では、伸縮異方性を示す三重らせん型ポリ[n]カテナンの合成を志向し、そのビルディングブロックとなりうる三脚型金属錯体の合成に取り組んだ。その結果、以下の2つの成果を達成した。(1)三脚型トリス(ピリジルピラゾール)錯体のプロトン脱離に伴う二量化。(2)柔軟なピボット部位を有する三脚型トリス(ビピリジル)錯体の溶媒依存的fac/mer異性化と多量化。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ピシクロ型のケージ状構造が三重にインターロックしながら無限に連なった構造体(ポリ[n]カテナン)の合成はチャレンジングな課題である。本研究はこの三重らせん型三脚型ポリ[n]カテナンのビルディングブロックとなりうる三脚型金属錯体を合成し、それらの特異な異性化・多量化挙動をみいだした。これらの挙動はインターロック構造の形成に有用と考えられるだけでなく、その挙動自身が前例の少ない、学術的に意義深いものである。

研究成果の概要(英文)：In this project, the investigator aimed to synthesize triple-helical poly[n]catenanes that exhibit stretching anisotropy. The investigator has synthesized tripodal metal complexes that can serve as building blocks for the poly[n]catenanes. The two major achievements are as follows. (1) Deprotonation-induced dimerization behavior of a helical tripodal tris(pyridylpyrazole) complex. (2) Solvent-dependent fac/mer-isomerization and self-assembly of triply helical complexes bearing a flexible pivot part.

研究分野：超分子化学

キーワード：超分子化学 錯体化学 水素結合 異性化 多量化 溶媒効果

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

空間的にインターロックされた構造(空間的結合)をもつカテナン・ロタキサンは、ユニットの可動性により化学結合で繋がれた分子にはない特異な機能を発現する。中でも複数の空間的結合を有するポリマーは破断耐性と高い構造柔軟性を併せ持つことから、衝撃吸収材や人工筋肉などへの応用が期待され、盛んに研究が行われている。筋肉のような高度な機能の創出には、可動部分を異方的に連ね、応答を一方向に増幅する必要がある。しかし環状分子を用いて作られる空間的結合は、リングユニットの回転により柔軟性を発揮する方向が定まらないという本質的問題点があった。

### 2. 研究の目的

上記にある研究背景に対し、研究代表者はカテナンユニットの構造をリング状からビシクロ型に変更することで、この問題が解決できると考えた。すなわち、ビシクロ型のケージ状構造を三重にインターロックすることで、並進方向の可動性を残しながらユニット間の回転や折れ曲がりや抑制される。この三重インターロック構造を異方的に連ねれば、鎖の伸長方向にのみ異方的な柔軟性を示すポリ[n]カテナンが得られると期待される。これを踏まえ本研究では、ビシクロ型らせん金属錯体が連続的にインターロックした三重らせん型ポリ[n]カテナンを合成し、異方的な柔軟性を示す伸縮性ポリマーとしての機能を実証することを目的とした。

### 3. 研究の方法

研究代表者はビシクロ型構造を構築するための構成ユニットとして、三脚型配位子と金属イオンからなる三重らせん金属錯体を合成し、錯体の各鎖末端に導入したホルミル基をジアミンとの可逆なイミン結合形成により連結することを考えた。本研究では、以下の2種の三脚型金属錯体を設計・合成し、その構造の詳細や多量挙動について検証した。

- (1) 三脚型トリス(ピリジルピラゾール)錯体のプロトン脱離に伴う二量化
- (2) 柔軟なピボット部位を有する三脚型トリス(ビピリジル)錯体の溶媒依存的 *fac/mer* 異性化と多量化

### 4. 研究成果

- (1) 三脚型トリス(ピリジルピラゾール)錯体のプロトン脱離に伴う二量化

*fac*-トリス(ピリジルピラゾール)錯体は、ピラゾールのNH基の部分的な脱プロトン化によって、同じヘリシティを持った錯体同士が水素結合を介して二量化した状態で結晶化することが報告されている。この二量化を溶液中で定量的に起こすことができれば、ビシクロ型構造形成によって選択的にインターロック構造を得ることができると期待される。そこで本研究では、トリアリールメタン骨格をピボット部位に持つ三脚型トリス(ピリジルピラゾール)配位子  $1H_3$  を新たに設計・合成した(図1)。一般にピリジルピラゾール配位子は金属イオンとの錯形成により *facial* (*fac*) 体と *meridional* (*mer*) 体の2種類の異性体を与えるが、 $1H_3$  はピボットとなるトリアリールメタン部位の存在により、*facial* 体のみを選択的に与えると期待される。また  $1H_3$  は三脚の各末端に溶解性向上のためのヘキシルオキシ基と、イミン結合形成を介したビシクロ型構造形成のためのホルミル基を有する。

合成したピリジルピラゾール配位子  $1H_3$  を用いて亜鉛(II)錯体  $[1H_3Zn]X_2$  ( $X=NTf_2^-$ ,  $CF_3CO_2^-$ ) を合成した。得られた錯体は溶液中、 $^1H$  NMR タイムスケールで  $C_3$  対称性を有することがわかり、このことから *fac* 体が選択的に得られたことが明らかとなった。また、錯体は容易に脱プロトン化し、水素結合や  $\pi-\pi$  相互作用などの分子間相互作用により安定化された二量体  $[1_2H_3Zn_2]^+$  を形成することがわかった(図1)。この二量化挙動における脱プロトン化に着目し、単量体錯体  $[1H_3Zn](CF_3CO_2)_2$  の見かけ上の酸解離定数を求めたところ、TFA やピクリン酸に匹敵するほどの強いブレンステッド酸として働いていることがわかった。これは、共役塩基である二量体が安定化されていることにより、単量体  $[1H_3Zn]^{2+}$  の脱プロトン化が促進されているためであると考えられる。

本研究で合成したトリス(ピリジルピラゾール)三脚型錯体は、結晶中だけでなく溶液中でも安定な二量体構造を形成するため、適切なジアミン分子とのイミン結合形成反応によって、ビシクロ型らせん金属錯体が連続的にインターロックした三重らせん型ポリ[n]カテナンが合成できると期待される。また、プロトンの授受による二量体-単量体間の相互変換を利用すれば、ポリ[n]カテナンの pH 応答伸縮が可能となると期待される。

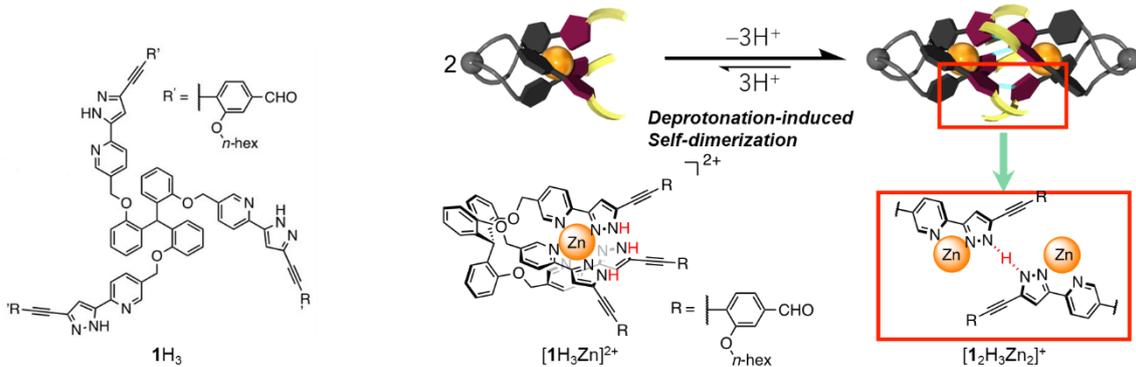


図1：トリス(ピリジルピラゾール)配位子  $1H_3$  およびその亜鉛(II) 錯体  $[1H_3Zn]^{2+}$  と、脱プロトン化により生成した二量体  $[1_2H_3Zn_2]^+$ 。

(2) 柔軟なピボット部位を有する三脚型トリス(ビピリジル) 錯体の溶媒依存的 *fac/mer* 異性化と多量化

ビスクロ型構造をもつ金属錯体ケージ構築のためのビルディングブロックとして、トリス(3-(2-(メチレンオキシ)エトキシ)フェニル)メタン部位をピボットに持つ三脚型トリス(ビピリジン)配位子 **L** (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**) を新規に設計・合成した(図2)。 $1H_3$  や所属グループで過去に報告された三脚型配位子はトリフェニルメタンピボットのオルト位にメチレンオキシ基を挟んで配位ユニットが導入されていたのに対し、**L** はピボットのメタ位により柔軟な2-(メチレンオキシ)エトキシ基を挟んでビピリジル部位が導入されている。 $1H_3$  と同様に、**1b** および **2b** にはイミン結合形成を介したビスクロ型構造形成のために4-ホルミルフェニルエチニル部位を導入した。

配位子 **L** を鉄(II)イオンと反応させてトリス(ビピリジル)錯体  $[LFe]^{2+}$  としたところ、*fac* 体のほかに *mer* 体も生成していることが  $^1H$  NMR から明らかとなった。 $^1H$ - $^1H$  ROESY 測定により、*mer* 体の構造は2本のビピリジン鎖と金属イオンで構成される環を残り1つのビピリジン鎖が自己貫通している構造であることがわかった。

興味深いことに、 $[LFe]^{2+}$  の溶液中での *fac* 体と *mer* 体の比率が溶媒によって大きく異なることがわかった。配位子、金属イオン、カウンターアニオンなど種々の条件を変えて検討を行った結果、この異性化現象の発現にはトリフェニルメタン骨格のピボット部位の存在が重要な役割を果たしていることが明らかとなった。また、*fac/mer* 比から導かれる両異性体間のギブズエネルギー差と様々な溶媒パラメーターとの多重回帰分析を行った結果、物質の溶解度の指標として用いられる Hansen 溶解度パラメーターと非常によい相関を示すことが明らかとなった。すなわち、錯体の溶媒和が *fac/mer* 異性化平衡を支配する重要な要素となっていることが示唆された。

さらに、錯体ユニット  $[2bFe]^{2+}$  を用いて、イミン結合形成を介した自己集積体の構築を試みた。錯体ユニットに対して1,3-プロパンジアミンを1.5当量反応させたところ、錯体2分子とジアミン3分子がイミン結合を形成し架橋したビスクロ型二量体を選択的に形成した。同様の構造がカルボヒドラジドをリンカーとして用いても形成した。また、*trans*-1,4-シクロヘキサンジアミンを1.5等量反応させることで、錯体4分子とジアミン6分子がイミン結合を形成し架橋した正四面体型四量体を選択的に形成した。いずれの場合においても、*fac/mer* 異性体の平衡混合物から *fac* 体のみで構成された単一の集積体が得られており、自己集合の過程で異性化平衡を完全に *fac* 体に偏らせることに成功したと言える。

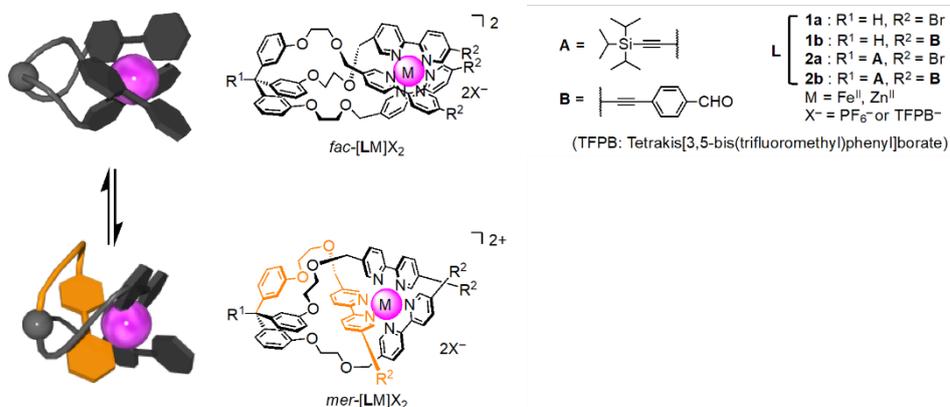


図2：溶媒依存的 *fac/mer* 異性化挙動を示す三脚型トリス(ビピリジル)錯体  $[LM]^{2+}$ 。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7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 Toyoda Ryojun, Sakamoto Ryota, Fukui Naoya, Matsuoka Ryota, Tsuchiya Mizuho, Nishihara Hiroshi	4. 巻 5
2. 論文標題 A single-stranded coordination copolymer affords heterostructure observation and photoluminescence intensification	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 eaau0637
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1126/sciadv.aau0637	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 Sumiyoshi Akinobu, Chiba Yusuke, Matsuoka Ryota, Noda Takumu, Nabeshima Tatsuya	4. 巻 48
2. 論文標題 Efficient luminescent properties and cation recognition ability of heavy group 13 element complexes of N2O2- and N2O4-type dipyrrens	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 13169 ~ 13175
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C9DT02403D	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 Matsuoka Ryota, Himori Sou, Yamaguchi Gento, Nabeshima Tatsuya	4. 巻 22
2. 論文標題 Kinetic and Thermodynamic Behaviors of Pseudorotaxane Formation with C3v Macrocyclic BODIPY Trimers and the Remarkable Substituent Effect on Ring-Face Selectivity	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 8764 ~ 8768
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.orglett.0c02840	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 Chiba Yusuke, Nakamura Takashi, Matsuoka Ryota, Nabeshima Tatsuya	4. 巻 31
2. 論文標題 Synthesis and Functions of Oligomeric and Multidentate Dipyrren Derivatives and their Complexes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Synlett	6. 最初と最後の頁 1663 ~ 1680
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1055/s-0040-1707155	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 Kimura Shun, Matsuoka Ryota, Kimura Shojiro, Nishihara Hiroshi, Kusamoto Tetsuro	4. 巻 143
2. 論文標題 Radical-Based Coordination Polymers as a Platform for Magnetoluminescence	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 5610 ~ 5615
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c00661	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 Morozumi Takuma, Matsuoka Ryota, Nakamura Takashi, Nabeshima Tatsuya	4. 巻 -
2. 論文標題 Solvent-dependent fac/mer-isomerization and self-assembly of triply helical complexes bearing a pivot part	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1SC01529J	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 Matsuoka Ryota, Kimura Shojiro, Kusamoto Tetsuro	4. 巻 -
2. 論文標題 Solid State Room Temperature Near Infrared Photoluminescence of a Stable Organic Radical	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemPhotoChem	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cptc.202100023	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27件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 住吉 昭信・千葉 湧介・松岡 亮太・鍋島 達弥
2. 発表標題 N2O4型ジピリンインジウム錯体によるアルカリ土類金属イオン認識
3. 学会等名 第17回ポスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム (SHGSC2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 青木孝介・松岡亮太・鍋島達弥
2. 発表標題 トリアゾリウムを集積させた三脚型らせん金属錯体によるイオン認識
3. 学会等名 第17回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム (SHGSC2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akinobu Sumiyoshi, Yusuke Chiba, Ryota Matsuoka, Tatsuya Nabeshima
2. 発表標題 Synthesis and Functions of Indium Complexes of N2O4-type Dipyrins
3. 学会等名 The 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-18) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryota Matsuoka, Tomohiro Hojo, Tatsuya Nabeshima
2. 発表標題 A Luminescent Zn(II) Complex of Oligodipyrrin Macrocyclic with an Unsymmetrically Twisted Structure
3. 学会等名 錯体化学会 第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 芹澤航平・千葉湧介・松岡亮太・鍋島達弥
2. 発表標題 2,2'-ピピリジンスペーサーを持つ新規環状ジピリン多量体の合成
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 住吉昭信・松岡亮太・千葉湧介・鍋島達弥
2. 発表標題 発光性N2O4型ジピリン-インジウムおよびガリウム錯体の合成とイオン認識
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 青木孝介・松岡亮太・鍋島達弥
2. 発表標題 トリアゾリウムを集積させた三脚型らせん金属錯体による水中アニオン認識
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石原拓磨・松岡亮太・千葉湧介・鍋島達弥
2. 発表標題 複数のピピリジンを集積させたキラル三重らせん超分子の合成
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 増本正輝・千葉湧介・松岡亮太・鍋島達弥
2. 発表標題 m-フェニレンをスペーサーとする環状ジピリン多量体の合成と錯化挙動
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 両角拓磨・松岡亮太・鍋島達弥
2. 発表標題 四級炭素ピボットを持つ三脚型ピリジン配位子の金属錯形成と自己集積
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松岡亮太・檜森宗・鍋島達弥
2. 発表標題 C3v型BODIPY環状三量体による擬口タキサン形成の速度論的向き選択性と置換基効果
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 芹澤航平・千葉湧介・松岡亮太・鍋島達弥
2. 発表標題 2,2'-ピリジンをスペーサーとする新規大環状ジピリン多量体の合成
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 住吉昭信・松岡亮太・千葉湧介・鍋島達弥
2. 発表標題 N2O4型ジピリン-インジウムおよびガリウム蛍光錯体の合成とイオン認識
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 青木孝介・松岡亮太・鍋島達弥
2. 発表標題 トリアゾリウムを集積させた三重らせん金属錯体によるイオン認識
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石原拓磨・松岡亮太・千葉湧介・鍋島達弥
2. 発表標題 ビビリジンスペースを有するキラル三重らせん超分子の合成
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 増本正輝・千葉湧介・松岡亮太・鍋島達弥
2. 発表標題 m-フェニレンスペースをもつ大環状ジピリンオリゴマーの合成と錯化挙動
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 両角拓磨・松岡亮太・鍋島達弥
2. 発表標題 四級炭素ピボットを持つ含ビビリジルトリポダンドの金属錯形成と自己集積体の合成
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 青木孝介・松岡亮太・鍋島達弥
2. 発表標題 トリアゾリウムを集積させた三重らせん金属錯体による水中アニオン認識
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 タン テンセイ・松岡 亮太・鍋島 達弥
2. 発表標題 C3v型BODIPY環状三量体の擬口タキサン形成における置換基効果
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 青木 孝介・松岡 亮太・鍋島 達弥
2. 発表標題 トリアゾリウムを集積させた三脚型らせん金属錯体の水中におけるアニオン認識
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 増本 正輝・松岡 亮太・鍋島 達弥
2. 発表標題 C3v対称ジピリン環状三量体の非対称的錯体形成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 両角 拓磨・松岡 亮太・鍋島 達弥
2. 発表標題 トリボダンド型トリスピリジン錯体の溶媒依存的fac/mer異性化
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松岡 亮太・檜森 宗・鍋島 達弥
2. 発表標題 C3v対称BODIPY環状三量体の擬口タキサン形成における速度論的向き選択性と置換基効果
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 増本 正輝・松岡 亮太・鍋島 達弥
2. 発表標題 ジピリン環状三量体の非対称錯体の合成と分子認識能
3. 学会等名 錯体化学会 第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田原 航太・松岡 亮太・鍋島 達弥
2. 発表標題 強いブレンステッド酸性を示すトリス(ピリジルピラゾール)亜鉛(II)錯体の合成
3. 学会等名 錯体化学会 第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田原 航太・松岡 亮太・鍋島 達弥
2. 発表標題 三脚型ピリジルピラゾールらせん錯体の脱プロトン化を伴う二量化挙動
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松岡 亮太・木村 尚次郎・草本 哲郎
2. 発表標題 室温で固体発光を示す安定有機ラジカルの合成
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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