

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410128

研究課題名(和文)放射状段階的錯形成を鍵とする超分子構造体の構築

研究課題名(英文)Construction of supramolecular structures based on the stepwise radial complexation

研究代表者

山下 建(アルブレヒト建)(Yamashita(Albrecht), Ken)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：50599561

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、これまでに多く報告されている配位結合や水素結合などを利用した一般的な超分子構造体には難しい、超分子構造体内に配位サイトを持ち多様な形状の超分子構造体を構築することを目的とした。トリフェニルメチリウムカチオンを両端に持つ直線型架橋分子と多数の配位サイトを持ち放射状段階的錯形成挙動を示すフェニルアゾメチン dendrimer を組み合わせることで空き配位サイトを有する直線やシート状の超分子構造体を得ることが出来た。

研究成果の概要(英文)：In this research, we have developed a supramolecular structures that have additional coordination sites for Lewis acid binding. A linear molecule that has triphenylmethyl cation (Lewis acid) at both ends were synthesized and used as a linker to bind the dendrimers. By mixing 2-substituted 4th generation phenylazomethine dendrimer and the linker, a linear supramolecular structure was obtained. On the other hand, by mixing four substituted phenylazomethine with the linker, a 2-dimensional sheet-like supramolecular structure was obtained. These supramolecular structures could bind additional Lewis acid such as SnCl₂ to its excess binding sites.

研究分野：高分子化学

キーワード：樹状高分子 超分子ポリマー フェニルアゾメチン トリフェニルメチリウム

1. 研究開始当初の背景

配位結合や水素結合など種々の相互作用を利用した様々な超分子構造体が報告されている。しかし、そうした超分子構造体に金属を錯形成する配位座を導入することは超分子ポリマーの形成と競合することが多く容易ではない。フェニルアゾメチン dendリマー(DPA、図1) [Nature, 2002, 415, 509]は多数の同一なアゾメチン構造からなるにも関わらず種々のルイス酸と内層から外層へと放射状段階的に錯形成することが知られている。これは内層が電子リッチな電子密度勾配が分子内に生じているためである。このような性質を利用すれば同じルイス塩基(イミン)でありながら超分子形成用の配位サイトと金属配位用の配位サイトとして使い分けことが可能になると考えられる。また、 dendリマーを構成単位とした超分子ポリマーの研究はこれまでにいくつかあるものの機能性の付与という観点ではほとんどなされておらず、金属集積などの機能性を付与した超分子構造体の創製が期待される状況であった。

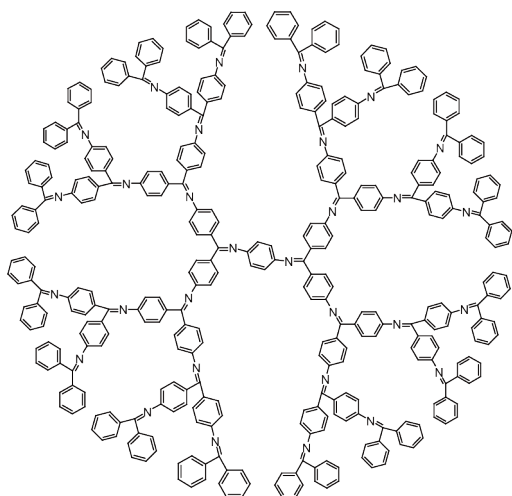


図1 2分岐型第4世代フェニルアゾメチン dendリマーの構造

2. 研究の目的

同じ配位座を多数有するにも関わらず配位が段階的に起きるフェニルアゾメチン dendリマーを利用すれば始めに内層へのルイス酸の配位を利用して超分子構造体を形成し、その超分子構造体に別のルイス酸(金属)を集積可能となることが期待される。このように異なるルイス酸を同一分子内に精密に配置できる分子やポリマーは他に例がない。本研究では様々な金属集積超分子構造体という概念を提案し、様々な形状の超分子構造体を創製する。さらに、これらの性質の解明をすると共に有用性を実証することを目的とした。

3. 研究の方法

実際にフェニルアゾメチン dendリマー(図1)を架橋して超分子構造体を構築するた

めには両端にアゾメチンへと配位可能なルイス酸部位を有し、同一 dendリマー内へと両端が配位することを防ぐために剛直な骨格で接続する必要がある。こうした観点から有機合成的に修飾が出来るルイス酸としてトリフェニルメチリウムカチオンを選択し、接続骨格としてはフェニレンエチニレンを選定した。このような分子を架橋分子と呼ぶこととし、フェニレンエチニレン骨格の長さは dendリマー同士を架橋するのに十分な長さにした(図2)。また、架橋の確認は UV-vis タイトレーションや光散乱測定を用いて行い、超分子構造体の形状に関しては主に原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察した。

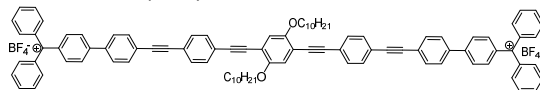


図2 両端にルイス酸部位を有する架橋分子の構造

4. 研究成果

設計した架橋分子の実際の合成に際しては菌頭カップリングによる骨格の伸長とアセチレン部位の保護基であるトリメチルシリル(TMS)基の脱保護を繰り返し、最後にトリフェニルメタノールと結合した。水酸基の塩素化の後にカチオン化することで目的とする架橋分子を合成した。

得られた架橋分子と第1世代フェニルアゾメチン dendリマーとの UV-vis タイトレーションよりアゾメチンと架橋分子のトリフェニルメチリウムカチオンが定量的に錯形成を起こすことを明らかとした。

2分岐型第4世代フェニルアゾメチン dendリマーに対して1当量の架橋分子を加えた後に塩化スズ(SnCl₄)を滴下する UV-vis タイトレーションを行った。フェニルアゾメチン dendリマー-塩化スズ錯体に特有のスペクトル変化が観察され、等吸収点が3つ観測された(図3)。この等吸収点の変化に要した塩化スズの当量数が dendリマーの2層目、3層目、4層目の配位座数と一致したことから最内層に架橋分子が配位し、その外側に塩化スズが配位していることが示された。

架橋分子の配位によって生じている超分子構造体についての情報を得るために動的な光散乱及び静的な光散乱測定による評価を行った。その結果 dendリマーと架橋分子のみを測定した場合には見られない分子量が数十万に達する超分子構造体が形成されていることと一次元的(異方的)な構造を取っていることが示唆された。

超分子構造体の形状を直接的に観察するために AFM による観察を行った。 dendリマーと架橋分子の1:1混合溶液を HOPG 基板上にドロップキャストして観察した。その結果、光散乱測定と同様に異方性の高い直線状の超分子構造体が観察された。構造体の高さはおよそ dendリマーの計算モデルの高さと一致したが横方向にはバンドル化しているとみられる幅であった(図4)。

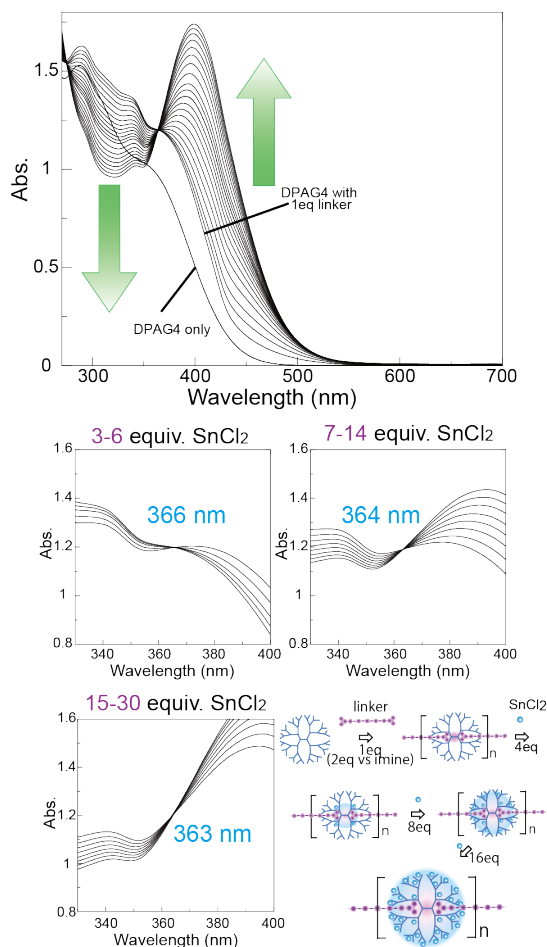


図3 2分岐型第4世代フェニルアゾメチン dendリマーと架橋分子と混合溶液への塩化スズ()の UV-vis タイトレーション

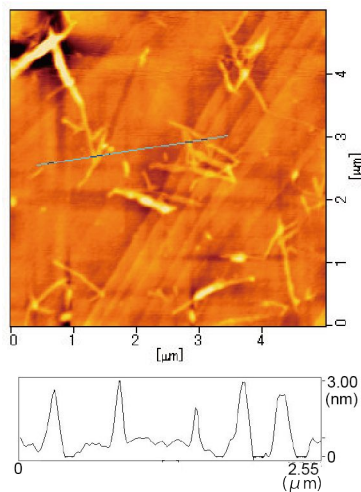


図4 2分岐型第4世代フェニルアゾメチン dendリマーと架橋分子からなる超分子構造体の AFM 像

この超分子構造体は先述の UV-vis タイトレーションから示されているように塩化スズ()を集積可能である。実際に 12 当量の塩化スズを混合した状態での光散乱測定を行った所、塩化スズ混合前と同様に超分子構造体を形成していることが明らかとなった。さらに、AFM 測定も塩化スズ混合前と同一条件で行った所同じように異方的な超分子構造

体が観測された(図 5)。超分子構造体の高さは塩化スズを集積に伴って増加しており、集積によって dendリマーの立体構造が変化していることが示唆された。

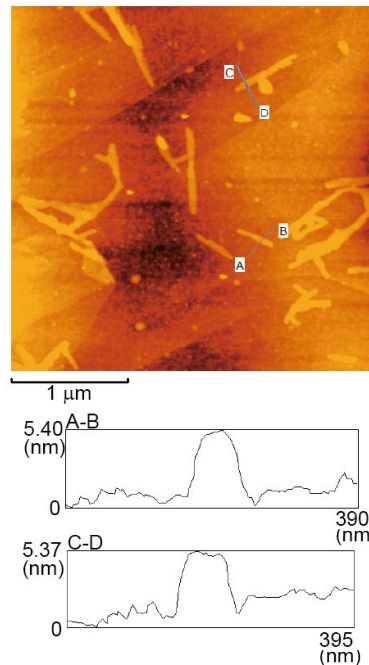


図5 2分岐型第4世代フェニルアゾメチン dendリマーと架橋分子からなる超分子構造体の AFM 像

2分岐型第4世代フェニルアゾメチン dendリマーに続いて4分岐型第4世代フェニルアゾメチン dendリマーについても超分子構造体構築の検討を行った。実際に使用した dendリマーが中心部にテトラフェニル亜鉛ポルフィリンをコアを持つ dendリマーである。この dendリマーと架橋分子を 1:2 の割合で混合することで最内層を架橋した超分子構造体が構築できるものと考えられる。

実際に4分岐型第4世代フェニルアゾメチン dendリマーと架橋分子を混合してから塩化スズを加える UV-vis タイトレーションを行った所2分岐型 dendリマーと同様に外層への段階的な塩化スズを集積が観測され、最内層に架橋分子が配位していることが示された。

光散乱測定や AFM 観察からは2分岐型とは違って2次元的なシート状の超分子構造体が形成していることが明らかとなった。また、この超分子構造体に塩化スズを集積可能であることも見出した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

Ken Albrecht, Noriko Sakane, Kimihisa Yamamoto, Stepwise radial complexation from the outer-layer to the inner-layer of the dendritic ligand: Phenylazomethine dendrimer with an inverted coordination sequence,

Chemical Communications, 査読有,
Vol.50, 2014, 12177-12180
DOI: 10.1039/C4CC05007J
Ken Albrecht, Yuki Hirabayashi, Masaya
Otake, Shin Mendori, Yuta Tobari,
Yasuo Azuma, Yutaka Majima, Kimihisa
Yamamoto, Polymerization of a
divalent/tetravalent metal-storing
atom-mimicking dendrimer, Science
Advances, 査読有, Vol.2, 2016,
e1601414
DOI: 10.1126/sciadv.1601414

〔学会発表〕(計14件)

平林勇輝, フェニルアゾメチンデンドリ
マーの配位架橋による超分子型金属配列
テンプレートの創製, 第63回高分子討
論会, 2014年09月24日, 長崎大学 文
教キャンパス
Shin Mendori, Supramolecular polymer
of metal accumulating dendrimer, The
International Chemical Congress of
Pacific Basin Societies 2015, 2015年
12月16日, Hawaii convention center,
Honolulu, Hawaii, USA
戸張優太, サブナノクラスターの配列制
御を目指した超分子テンプレートの開発,
日本化学会第96春季年会, 2016年03月
24日, 同志社大学 京田辺キャンパス
戸張優太, デンドリマーを単位ユニット
とする金属集積テンプレートとして利用
可能な超分子ポリマーの開発, 第65回
高分子討論会, 2016年09月15日, 神奈
川大学 横浜キャンパス
宮田成実, 屈曲型架橋部位を有するデン
ドリマー超分子ポリマーの創製, 日本化
学会第97春季年会, 2017年03月19日,
慶應義塾大学 日吉キャンパス

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.res.titech.ac.jp/~inorg/yamamoto/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山下(アルブレヒト) 建
(YAMASHITA(ALBRECHT), KEN)
東京工業大学・科学技術創成研究院・助教
研究者番号: 50599561