

熊谷研究助成表彰報告書

(令和4年度 助成分)

令和6年3月29日

公益財団法人 熊谷科学技術振興財団 御中

代表研究者・所属機関名

西島杏実 東京大学大学院

所属学部学科・所属部課室・役職

工学系研究科応用化学専攻・助教

氏名 西島 杏実

貴財団より助成を受けました件につき下記の通り(中間・最終)報告致します。

1. 研究テーマ及び期間	
研究テーマ: 「切れて広がる」設計に基づく構造拡張型多面体型金属錯体の合成と機能開拓	
研究期間: 令和5年3月～令和6年3月	
2. 共同研究者名	所属機関・職名
氏名	
植村 卓史	東京大学大学院工学系研究科
3. 成果の概要	
<p>(研究背景) 有機配位子と金属イオンから構築される多面体型金属錯体 (Metal-Organic Polyhedra; MOP) は、配位結合を駆動力とした自己集合によって形成される。分子が自ずから構造を定めて形成する自己集合のプロセスによって狙い通りの構造体を得るためには、有機配位子が剛直であること、すなわち、配位方向を定めるようなパーツが必要がある。この考え方の下、剛直な有機配位子を設計し、多様なMOP構造が実現されてきた。一方、有機配位子が剛直であることは構造設計に有利である反面、一度合成したMOPの構造を変換・拡張することは困難であった。例えば、積み木で作った構造物の一つのパーツを引き抜くと簡単に全てが崩れてしまうように、一度作った構造物中の有機配位子を引き抜き、別の長いパーツに変換しようとするとしばしば構造崩壊を引き起こしてしまう。MOPの持つナノ空間の利用可能性を広げるために、MOPの構造を拡張する手法が求められてきた。</p> <p>(研究成果の要約) 本研究では、MOPの結合の繋がり方を維持したまま構造を拡張する「自己拡張」の合成コンセプトを提案し、実証した。自己拡張法によれば、MOPの持つナノ空間を劇的に拡張することができる。そこで、元の空間に取り込むことができなかった分子を自己拡張後の空間には取り込めることを示した。</p> <p>(研究内容) 自己拡張の合成コンセプトを実現するために、「切れて広がる」設計をもつ有機配位子L_1を合成した(図1)。有機配位子L_1は、市販の化合物から5ステップの有機反応を経て、総収率19%で得られた。L_1とトリフルオロ酢酸ロジウム(II)、炭酸ナトリウムをジメチルアセトアミド中で100度3日間攪拌すると、拡張前の三角形MOP (1) が得られた。MOP (1) はRh_6L_6組成の錯体であることを各種分析によって明らかにした。</p>	

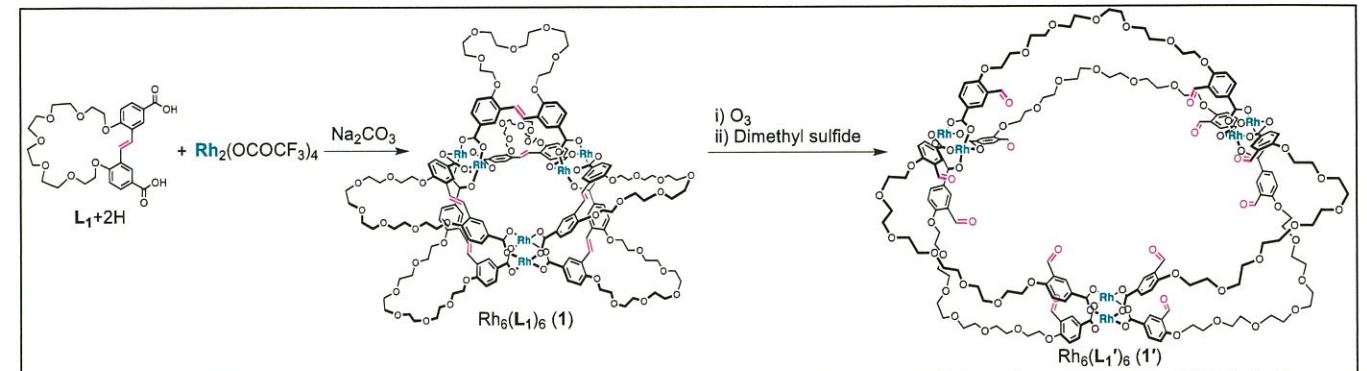


図1 自己拡張型MOPの合成スキーム。三角形MOP (1) の自己拡張により柔軟な三角形MOP (1') が得られる。有機配位子 L_1 の「切れて広がる」設計の鍵は、オゾン分解によって切断できる二重結合を持つスチルベン骨格中のベンゼン環同士を、長いエチレングリコール鎖で連結しておくことである。これによって、二重結合(図1中の構造式、ピンクでハイライトした)を切断することでエチレングリコール鎖が構造に取り込まれ、結合のつながりを維持したまま構造が拡張される。

三角形MOP (1) をオゾン酸化することで、自己拡張を行った。二重結合の切断は、質量分析、NMRなどの各種分光学的分析によって確認され、自己拡張前後で錯体中の配位結合が切断されていないことをUV-vis測定によって確認した。このことにより、自己拡張に成功し、柔軟な三角形MOP (1') を得た。なお、自己拡張の手法は、三角形のMOPだけでなく、他の構造を持つMOPにも適用可能であることも実証している。

柔軟な三角形MOP (1') を直接合成しようとする、複数の柔軟鎖が自己集合の過程で大環状化合物を作ることになるが、それはエントロピー的不利のために起こり得ない。したがって、1'は自己拡張のアプローチによってしか得られない。実際に、対照実験として、拡張後のMOP 1'に含まれる「広がったあと」の有機配位子(L_1')の類縁体(安息香酸メチルで末端修飾したヘキサエチレングリコール)を準備し、同様にロジウム錯体を形成しようとする、目的の錯体は得られず、配位結合によりネットワーク化した溶媒に不溶性化合物を得た。

以上により、自己拡張によって、ユニークな柔軟性ナノ空間を持つMOP 1'の合成に成功した。1'は、3つのRh(II)二核錯体が柔軟鎖で連結されたような構造を持ち、それぞれのRh(II)上には、配位可能な結合サイトがある。これを利用して、複数の配位可能部位を有する有機分子である1,3,5-tris[(1*H*-imidazol-1-yl)methyl]-benzene (timb) や 2,4,6-(tri-4-pyridinyl)-1,3,5-triazine (tpt) の1および1'への包接実験を試みた。図2に示すように、空孔が拡張された1'へはtimbが分子レベルで包接され溶解しているのに対し、空孔の小さい1に対してはtimbは包接されず1同士を連結して不溶性成分が析出した。また、1'のtpt包接錯体からは単結晶が得られ、X線構造解析により1'がtptを配位結合によって包接することを明らかにした。

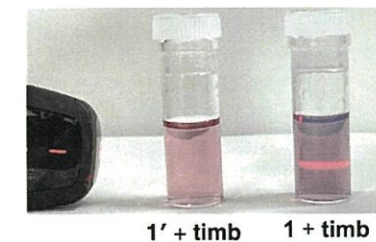


図2. 1'と1に対するtimbの包接実験。

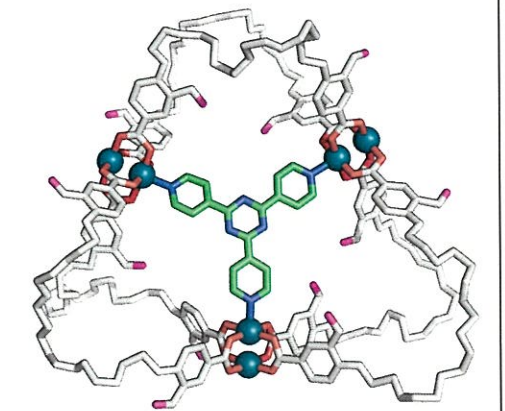


図3. 1'のtpt包接体の単結晶X線構造

(結論・今後の展望) 自己拡張法によってMOPの構造を劇的に拡張できることを示した。拡張後の構造が、環状高分子としてもユニークなトポロジーを有することに着目し、今後は環状高分子としての性質を探究し材料としての機能も見出したい。

4. 研究成果の発表状況(予定を含む)

<論文>

Ami Nishijima, Yuto Osugi, Takashi Uemura, Fabrication of Self-Expanding Metal-Organic Cages Using a Ring Openable Ligand, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2024, e202404155. DOI: [10.1002/anie.202404155](https://doi.org/10.1002/anie.202404155) (Very Important Paperに選出, Editor's choice: Spotlight研究に選出)

<学会発表>

○大相 悠斗, 西島 杏実, 植村 卓史「自己拡張する金属錯体多面体の創製」, 日本化学会 第103回春季年会, 2023年3月22日~25日, 東京理科大学野田キャンパス(口頭).

○大相 悠斗, 西島 杏実, 植村 卓史「自己拡張するケージ型錯体の創製」, 錯体化学若手研究会 錯体化学若手の会夏の学校2023, 2023年8月2日~4日, 九州大学西新プラザ(ポスター).

○大相 悠斗, 西島 杏実, 植村 卓史「自己拡張する金属錯体ケージの合成とゲスト包接能」, 日本化学会 第104回春季年会, 2024年3月18日~21日, 日本大学理工学部 船橋キャンパス(口頭).