

# 大学間連携等による共同研究報告書

## 多元素複合分子系構築を基礎とした機能性材料の開発

1. 報告書作成年月日：令和元年12月6日
2. 補助対象年度：平成30年度（平成30年4月1日～平成31年3月31日）
3. 共同研究期間：平成30年4月1日～令和3年3月31日
4. 研究の目的：超分子化学的・錯体化学的手法を基軸とし、様々な元素の特徴を活かした独自の分子設計に基づく複合分子系構築法を創出する。またこれに立脚して新たな機能性材料の開発を行う。
5. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：檀上 博史  
ローマ字氏名：Danjo Hiroshi  
所属研究機関名：甲南大学  
部局名：理工学部  
職名：教授  
研究者番号（8桁）：70332567

研究分担者氏名：岩月 聡史  
ローマ字氏名：Iwastuki Satoshi  
所属研究機関名：甲南大学  
部局名：理工学部  
職名：教授  
研究者番号（8桁）：80373033

研究分担者氏名：内藤 宗幸  
ローマ字氏名：Naito Muneyuki  
所属研究機関名：甲南大学  
部局名：理工学部  
職名：准教授  
研究者番号（8桁）：10397721

研究分担者氏名：片桐 幸輔  
ローマ字氏名：Katagiri Kosuke  
所属研究機関名：甲南大学  
部局名：理工学部  
職名：准教授  
研究者番号（8桁）：90412395

研究分担者氏名：山口 健太郎  
ローマ字氏名：Yamaguchi Kentaro  
所属研究機関名：徳島文理大学  
部局名：香川薬学部  
職名：教授  
研究者番号（8桁）：50159208

研究分担者氏名：川幡 正俊  
ローマ字氏名：Kawahata Masatoshi  
所属研究機関名：昭和薬科大学  
部局名：薬学部  
職名：准教授  
研究者番号（8桁）：00441593

(2) 研究協力者  
研究協力者氏名：  
ローマ字氏名：

## 6. 実施経過：(継続中)

平成30年4月1日より3箇年の予定で、「超分子化学的・錯体化学的手法を基軸とし、様々な元素の特徴を活かした独自の分子設計に基づく複合分子系構築法を創出することを計画した。これを実施するにあたり、有機合成化学による新規物質群の設計・合成については檀上および片桐が、溶液中での挙動評価については岩月が担当し、また得られた物質群および超分子高次構造体の精密構造解析については内藤、山口および川幡が担当するという協力体制を構築した。この共同研究体制のもと、本年度は新たな機能性分子構造体の探索と、それらの固体および溶液中での精密構造解析および高次構造体構築に関する基礎的なデータの収集を行った。特に、スピロボラート型およびチタナート型中空化合物について集中的にスクリーニングを行い、新たに幾つかの候補化合物を発見したほか、より多様な元素を組み合わせることにより、新規な分子認識分子の探索も併せて行った。

## 7. 研究成果：

以下のヘテロ元素含有中空分子について、設計・合成および精密構造解析を実施した。

### 1) サドル型スピロボラート環状四量体

我々はこれまでに、種々のビス(ジヒドロキシナフタレン)誘導体とほう酸より、様々な中空構造をもつスピロボラート型化合物を合成し、これらを利用した高次構造体構築を行ってきた。本共同研究ではこれを応用し、新たに1,2,7,8-テトラヒドロキシ-9,10-アントラキノンを単一構成要素とした新規双方向性分子認識化合物の作製を行った。すなわちこの構成要素分子を等量のほう酸とともに*N,N*-ジメチルホルムアミド中で加熱することにより、スピロボラート環状四量体が定量的に得られた。この化合物は中心に空孔をもつサドル型構造をとることが単結晶X線構造解析により確認されており、また溶液中ではこの化合物の表裏二面でカチオン性金属錯体をゲストとして認識し、超分子ポリマー様の高次会合体を形成することが示唆された。すなわちゲストを連続的に貼り合わせる分子接合素子として機能したことが期待される。また従来型の、ピナフチル骨格からなるスピロボラート環状三量体よりも優れた分子接合能を有することも示唆された。

### 2) チタン(IV)-パラジウム(II)およびチタン(IV)-白金(II)二元金属系かご型化合物

チタン(IV)は正八面体構造の六配位錯体を形成する。この性質を利用することで、我々がこれまでに合成してきた三つのビス(ジヒドロキシナフタレン)誘導体から、より被覆性の高いナノ空間構築について検討を行った。二当量のTiO(acac)<sub>2</sub>錯体と三当量のピフェニレンビス(ジヒドロキシナフタレン)をDMF中で混合することで、金属中心二つに対して配位子三つで構築されるM<sub>2</sub>L<sub>3</sub>型のかご型化合物を構築しうることを見出した。またジヒドロキシナフタレンにピリジル部位を導入した配位子と、チタン(IV)およびパラジウム(II)または白金(II)を組み合わせることにより、Ti<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>L<sub>6</sub>またはTi<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>L<sub>6</sub>型の二元金属系かご型中空化合物を作製することに成功した。得られたかご型化合物については、単結晶X線構造解析を行い、その精密構造について評価を行った。その結果これらの二元金属系かご型化合物は内部にハロゲン原子で区切られた二つの空孔を有し、その中に対イオンであるジメチルアンモニウムカチオンをそれぞれ一つずつ内包している様子が観察された。

### 3) ヤヌス型パラジウム(II)環状三核錯体

分子接合素子による超分子ポリマー作製研究の一環として、多成分系からなる超分子ポリマー形成について検討を行った。ここでは表裏二面で異なる分子認識能を有する分子接合素子、すなわちヤヌス型分子接合素子として、新たにパラジウム(II)環状三核錯体を調製するとともに、まずはその基礎的な分子認識能について評価した。テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)と3-プロモピリジン誘導体を混合することで、炭素-パラジウム(II)結合をもつ単核錯体を合成した後、これをビス(ジフェニルホスフィン)エタン(DPPE)で処理することで、DPPE配位子をもつ単核錯体へと変換した。これを硝酸銀(I)で処理して臭化物イオンを除去することで、トリカチオン性のパラジウム(II)環状三核錯体を作製した。この錯体は一方の面に、三つのピリジン環で形成されたお椀型の空孔をもつとともに、もう一方の面に六個のベンゼン環で囲まれた狭い空孔をもつ。この狭い方の空孔には、硝酸イオンやほうふっ化イオンといった比較的小さな陰イオンを強力で包接することが単結晶X線解析より示唆された。この二面性を利用することで、二種類の異なるゲストを組み合わせた多成分系超分子ポリマー作製が可能となると期待される。

8. 主な発表論文等  
〔雑誌論文〕(計19件)

1. Nakagawa, T.; Danjo, H.; Kawahata, M.; Yamaguchi, K. "Construction and structural analysis of mono- and heterobimetallic bis(titanate) molecular cages" *Tetrahedron* **2019**, *75*, 315–323  
DOI: 10.1016/j.tet.2018.11.072
2. Wakamatsu, H.; Sasaki, Y.; Kawahata, M.; Yamaguchi, K.; Yoshimura, Y. "Synthesis of various heterocycles having a dienamide moiety by ring-closing metathesis of ene-ynamides" *Synthesis* **2018**, *50*, 3467–3486  
DOI: 10.1055/s-0037-1609857; Art ID: ss-2018-f0202-op
3. Tominaga, M.; Iekushi, A.; Ohara, K.; Kawahata, M.; Itoh, T.; Yamaguchi, K.; Azumaya, I. "Crystallization processes through self-assembled materials dependent on the substituents of tetrapodal adamantanes" *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 1279–1281  
DOI: 10.1246/cl.180572
4. Kawahata, M.; Matsui, K.; Hyodo, T. Tominaga, M.; Yamaguchi, K. "Inclusion and selectivity of amides by *p*-terphenyl derivative bearing adamantanecarboxylic acid" *Tetrahedron* **2018**, *74*, 7089–7094  
DOI: 10.1016/j.tet.2018.10.043
5. Kawahata, M.; Hyodo, T.; Tominaga, M.; Yamaguchi, K. "Separation of *p*-xylene from aromatic compounds through specific inclusion by acyclic host molecule" *CrystEngComm* **2018**, *20*, 5667–5671  
DOI: 10.1039/c8ce01101j
6. Kawahata, M.; Tominaga, M.; Kawanishi, Y.; Yamaguchi, K. "Co-crystal screening of disubstituted adamantane molecules with *N*-heterocyclic moieties for hydrogen-bonded arrays" *J. Mol. Struct.* **2019**, *1177*, 511–518  
DOI: 10.1016/j.molstruc.2018.09.093
7. Fujishima, T.; Suenaga, T.; Kawahata, M.; Yamaguchi, K. "Synthesis and characterization of 20-hydroxyvitamin D<sub>3</sub> with the A-ring modification" *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* **2019**, *187*, 27–33  
DOI: 10.1016/j.jsbmb.2018.10.019
8. Otani, Y.; Liu, X.; Ohno, H.; Wang, S.; Zhai, L.; Su, A.; Kawahata, M.; Yamaguchi, K.; Ohwada, T. "Amide nitrogen pyramidalization changes lactam amide spinning" *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 461  
DOI: 10.1038/s41467-018-08249-9
9. Hyodo, T.; Kawahata, M.; Hikami, Y.; Komatsu, A.; Tominaga, M.; Yamaguchi, K. "Cycloalkanes and cycloalkenes in dispersive force oriented inclusion crystals by a functionalized acyclic host molecule" *CrystEngComm* **2019**, *21*, 1548–1554  
DOI: 10.1039/c8ce01990h
10. Yamada, M.; Matsumura, M.; Sakaki, E.; Yen, S.; Kawahata, M.; Hyodo, T.; Yamaguchi, K.; Murata, Y.; Yasuike, S. "Copper-catalyzed three-component reaction of ethynylstibanes, organic azides, and selenium: A simple and efficient synthesis of novel selenides and diselenides having 1,2,3-triazole rings" *Tetrahedron* **2019**, *75*, 1406–1414  
DOI: 10.1016/j.tet.2019.01.056
11. Tominaga, M.; Kawahata, M.; Itoh, T.; Yamaguchi, K. "Self-assembly behavior shifting to crystal formation of chiral macrocyclic tetraamines" *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 1118–1124  
DOI: 10.1021/acs.cgd.8b01617
12. Kusuhara, S.; Kojima, K.; Suzuki, Y.; Morita, Y.; Sugaya, T.; Iwatsuki, S.; Ishihara, K.; Matsumoto, K. "Axial ligand substitution reactions of head-to-head  $\alpha$ -pyridonato-bridged Pt(III) binuclear complexes bearing various equatorial ligands with chloride ion and olefin" *J. Mol. Liq.* **2018**, *262*, 556–564  
DOI: 10.1016/j.molliq.2018.04.024
13. Mikata, Y.; Kaneda, M.; Konno, H.; Matsumoto, A.; Sato, S.; Kawamura, M.; Iwatsuki, S. "Methoxy-substituted tetrakisquinoline analogs of EGTA and BAPTA for fluorescent detection of Cd<sup>2+</sup>" *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 3840–3852  
DOI: 10.1039/c8dt04735a

14. Kawakami, S.; Nishida, S.; Nobe, A.; Inagaki, M.; Nishimura, M.; Matsunami, K.; Otsuka, H.; Aramoto, M.; Hyodo, T.; Yamaguchi, K. "Eight *ent*-Kaurane Diterpenoid Glycosides Named Diosmariosides A-H from the Leaves of *Diospyros maritima* and Their Cytotoxic Activity" *Chem. Pharm. Bull.*, **2018**, *66*, 1057-1064.  
DOI: 10.1248/cpb.c18-00529
15. Tsurunaga, M.; Inagaki, Y.; Momma, H.; Kwon, E.; Yamaguchi, K.; Yoza, K.; Setaka, W. "Dielectric Relaxation of Powdered Molecular Gyrotops Having a Thiophene Dioxide-diyl as a Dipolar Rotor" *Org. Lett.*, **2018**, *20*, 6934-6937.  
DOI: 10.1021/acs.orglett.8b03087
16. Wakamatsu, H.; Sasaki, Y.; Kawahata, M.; Yamaguchi, K.; Yoshimura, Y. "Synthesis of Various Heterocycles Having a Dienamide Moiety by Ring-Closing Metathesis of Ene-ynamides" *Synthesis*, **2018**, *50*, 3467-3486.  
DOI: 10.1055/s-0037-1609857
17. Takashima, H.; Inagaki, Y.; Momma, H.; Kwon, E.; Yamaguchi, K.; Setaka, W. "Ferrocene-diyl Bridged Macrocages: Steric Effects of the Cage on the Redox Properties of Ferrocene Moiety" *Organometallics*, **2018**, *37*, 1501-1506.  
DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00154
18. Hayashi, Y.; Ohara, K.; Taki, R.; Saeki, T.; Yamaguchi, K. "Combined analysis of 1,3-benzodioxoles by crystalline sponge X-ray rystallography and laser desorption ionization mass spectrometry" *Analyst*, **2018**, *143*, 1475-1481.  
DOI: 10.1039/c7an01906h
19. Hirao, T.; Kim, D-S.; Chi, X.; Lynch, V-M., Ohara, K.; Park, J-S.; Yamaguchi, K.; Sessler, J-L. "Control over multiple molecular states with directional changes driven by molecular recognition" *Nat. Commun.*, **2018**, *9*, 823.  
DOI: 10.1038/s41467-018-03220-0

[学会発表] (計 21 件)

「招待講演・依頼講演」

1. Spiroborate Cyclophanes for Supramolecular Polymerization  
Hiroshi Danjo  
International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018 (平成30年10月30日～11月2日、Langkawi, Malaysia)
  2. Reaction analyses for chelate complex formations of boronic acids: Kinetic reactivities of boronic acid and boronate ion  
Satoshi Iwatsuki  
International Conference on Coordination Chemistry (ICCC) 2018 (平成30年7月31日～8月4日、Sendai, Japan)
- 「一般講演」
1. サドル型環状スピロボラートの調製と分子認識挙動評価  
檀上博史、北居貴史、銅金創、阪口悠、川幡正俊、山口健太郎  
第16回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム (平成30年6月2日～3日、東京理科大学野田キャンパス)
  2. カリックス[4]フランの誘導化による環状ホストの調製  
桑原惇也、川幡正俊、檀上博史  
日本化学会第99春季年会 (平成31年3月16日～19日、甲南大学岡本キャンパス)
  3. キャビティー拡張型環状スピロボラートの調製  
小杉紘輝、檀上博史、小椎尾悠輝、橋本祐希、森田健太郎、川幡正俊  
日本化学会第99春季年会 (平成31年3月16日～19日、甲南大学岡本キャンパス)
  4. サドル型環状スピロボラートの開発

- 銅金創、北居貴史、阪口悠、川幡正俊、檀上博史  
日本化学会第99春季年会（平成31年3月16日～19日、甲南大学岡本キャンパス）
5. 芳香族求核置換反応によるオキサシクロファンおよびその[2]カテナンの合成と結晶構造  
富永昌英、川幡正俊、山口健太郎  
第29回基礎有機化学討論会（平成30年9月6日～8日、東京工業大学大岡山キャンパス）
6. 官能基化V型分子による脂環式化合物の包接結晶作製と構造解析  
兵頭直、川幡正俊、小松愛、氷上優也、富永昌英、山口健太郎  
第27回有機結晶シンポジウム（平成30年10月27日～28日、近畿大学東大阪キャンパス）
7. 官能基化V型分子による脂環式化合物の包接結晶作製と構造解析  
氷上優也、川幡正俊、富永昌英、兵頭直、弘瀬由香里、山口健太郎  
2018年日本化学会中国四国支部大会（平成30年11月17日～18日、愛媛大学城北キャンパス）
8. V型分子を活用した環状アルケンの包接と結晶構造解析  
小松愛、川幡正俊、富永昌英、兵頭直、弘瀬由香里、山口健太郎  
2018年日本化学会中国四国支部大会（平成30年11月17日～18日、愛媛大学城北キャンパス）
9. 拡張V型分子を用いたゲスト包接結晶の作製と構造解析  
藤丸滉輔、川幡正俊、富永昌英、兵頭直、弘瀬由香里、山口健太郎  
2018年日本化学会中国四国支部大会（平成30年11月17日～18日、愛媛大学城北キャンパス）
10. 共結晶化によるアミド化合物の包接と選択性  
松井貴世恵、川幡正俊、富永昌英、兵頭直、弘瀬由香里、山口健太郎  
2018年日本化学会中国四国支部大会（平成30年11月17日～18日、愛媛大学城北キャンパス）
11. 非環状分子を用いた共結晶化による*p*-キシレンの高選択的包接と分離  
兵頭直、川幡正俊、富永昌英、山口健太郎  
2018年日本化学会中国四国支部大会（平成30年11月17日～18日、愛媛大学城北キャンパス）
12. Synthesis and Biological Evaluation of Novel 20-Hydroxyvitamin D Analogues with Cleaved Side-Chain  
Fujishima, T.; Suenaga, T.; Yamasuge, M.; Onishi, S.; Kawahata M.; Yamaguchi, K.  
21st Workshop on Vitamin D (Barcelona, Spain, 2018, February 12)
13. Spherical Aggregation and Crystallization of Naphthalenediimide-Based Macrocyclic bearing Adamantane Moieties  
Tominaga, M.; Kawahata, M.; Itoh, T.; Yamaguchi, K.  
Asian Crystallization Technology Symposium 2018 (Biopolis, Singapore, 2018, June 20～22)
14. Substituent effect on kinetics and mechanisms of benzyl alcohol oxidation by one-electron oxidized Cu(II)-salen complexes  
T. Takeyama, M. Kikuchi, M. Kobayashi, H. Oshita, S. Iwatsuki, Y. Shimazaki  
International Conference on Coordination Chemistry (ICCC) 2018 (平成30年7月31日～8月4日、Sendai, Japan)
15. Equilibrium analysis and product characterization for chelate complex formation of 3-nitrophenylboronic acid with triols in aqueous solution  
S. Muraoka, K. Kishi, S. Iwatsuki, K. Ishihara  
International Conference on Coordination Chemistry (ICCC) 2018 (平成30年7月31日～8月4日、Sendai, Japan)
16. Characterization of one- and two-electron oxidized Cu(II)-salen complexes: Stabilization of the methylthiophenoxy radical by the  $\pi$ - $\pi$  stacking interaction  
T. Takeyama, M. Kikuchi, M. Kobayashi, H. Oshita, S. Iwatsuki, Y. Shimazaki  
The 99th CSJ Annual Meeting（平成31年3月16日～19日、甲南大学岡本キャンパス）
17. SiO<sub>2</sub> 薄膜への Ni ナノ粒子の分散とナノポア形成

立溝優羽, 内藤宗幸

第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 (平成 30 年 9 月 18 日～21 日、名古屋国際会議場)

18. 熱酸化 Si への金属ナノ粒子分散に伴うナノポア形成

立溝優羽, 内藤宗幸

第 66 回応用物理学会春季学術講演会 (平成 31 年 3 月 9 日～12 日、東京工業大学大岡山キャンパス)

19. 金属ナノ粒子を用いた固体ナノポアの作製とサイズ制御

立溝優羽, 内藤宗幸

第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 (平成 31 年 9 月 18 日～21 日、北海道大学札幌キャンパス)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)