

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2年11月5日
2. 補助対象年度：令和元年度（平成31年4月1日～令和2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：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、本年度は昨年度に見出された新規多元素系中空型化合物の精密構造解析と、それらの構造多様化に関する検討を行った。また固相および液相中における基礎的な分子認識挙動評価についても併せて実施した。

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・合成および各種構造・挙動評価を実施した。

1) 中空型スピロボラートピーポッドポリマー

我々が以前に開発したスピロボラートピーポッドポリマーの構造・機能多様化の一環として、調製したピーポッドポリマーの内部に包接されたゲスト錯体を「壊して取り除く」ことで、ポリマー鎖内部に連続的にナノサイズの空孔を有する中空型ピーポッドポリマーの合成について検討した。この目的のため、適度な安定性をもつカチオン性ゲスト錯体のスクリーニングを行ったところ、超分子ポリマー研究において以前に報告しているランタニド(III)-DMF 錯体が有効であることが予備検討において明らかとなった。すなわちイットリウム(III)塩をDMFに溶解することで系内で $[Y(dmf)_8]^{3+}$ を発生させ、この錯体をカチオン性ゲストとするピーポッドポリマーを作製した。得られたピーポッドポリマーをジメチルアミン塩酸塩溶液で処理することで、ピーポッドポリマー内部に包接された $[Y(dmf)_8]^{3+}$ を除去し、中空型ピーポッドポリマーを調製した。現在のところ得られた中空型ポリマーは重合度が低く、また構造評価が不十分であるため、次年度は引き続き重合条件の検討とさらなる構造評価を行う予定である。

2) サドル型スピロボラート環状四量体

昨年度より引き続き、サドル型環状スピロボラートの合成検討を行った。これまでのところ、本環状スピロボラートの構成要素となる1,2,7,8-テトラヒドロキシ-9,10-アントラキノンの効率的合成について検討を行ってきたが、アントラセン骨格構築反応が低収率に留まり、さらなる改良が必要であった。今年度は骨格をアントラキノロンからアントラセンへと変更し、合成経路の探索を行った。その結果、原料となる市販の1,2-ジメトキシベンゼンより二段階で、前駆体となる1,2,7,8-テトラメトキシアントラセンを得ることができた。ただし現状では収率が10%程度と低いことから、収率向上のための条件検討を引き続き行う予定である。このほかアントラセン骨格の段階的合成などについても検討を行った。

3) ヤヌス型パラジウム(II)環状三核錯体

昨年度より引き続き、ヤヌス型パラジウム(II)環状三核錯体について、合成法の確立と構造多様化について探索を行った。この錯体には構造多様化部位が多く、様々な構造・機能的拡張が可能であるが、今年度は特に、三つのピリジン環で囲まれたお椀型の空孔について、主にキャビティーサイズの拡大を目的に検討を行った。はじめに核となるピリジン環に対する置換基導入の可能性を調査したところ、フェニル基などの単純なアリール基やアルキル基などは安定な炭素-パラジウム(II)結合が形成できないことが確認された。このことより、ピリジン環上にブロモ基などの電子求引性置換基の存在が必須であることが示唆された。一方ピリジン環の代わりにイソキノリン環を用いて同様の合成を行ったところ、環状三核錯体が形成可能であることが確認された。

4) ドナー-アクセプター型スピロボラート超分子ポリマー

機能性超分子ポリマー開発の一環として、ジアルコキシナフタレン部位をもつ環状スピロボラートをあらたに開発した。このツインボウル型環状ホストは表裏二面のお椀型キャビティーでカチオン性の $[Ir(tpy)_2]^{3+}$ をはじめとする機能性の球状錯体を連続的に認識して超分子ポリマーを形成するとともに、キャビティーのリム部位に導入されたドナー性のジアルコキシナフタレン部位がポリマー鎖に沿って連続的に配置するため、その隙間にナフタレンジイミドをはじめとするアクセプター性の芳香族化合物を取り込み、ドナー-アクセプター型の連鎖構造を構築することが期待される。現在のところクロロホルムやDMFといった有機溶媒中ではドナー-アクセプター会合が顕著でなかったため、新たにジアルコキシナフタレンの末端側鎖としてオリゴエチレングリコール鎖を導入すること検討している。

8. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 14 件)

1. Kikkawa, S.; Masu, H.; Katagiri, K.; Okayasu, M.; Yamaguchi, K.; Danjo, H.; Kawahata, M.; Tominaga, M.; Sei, Y.; Hikawa, H.; Azumaya, I. "Characteristic Hydrogen Bonding Observed in the Crystals of Aromatic Sulfonamides: 1D Chain Assembly of Molecules and Chiral Discrimination on Crystallization" *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 2936–2946
DOI: 10.1021/acs.cgd.9b00159
2. Tominaga, M.; Kunitomi, N.; Ohara, K.; Kawahata, M.; Itoh, T.; Katagiri, K.; Yamaguchi, K. "Hollow and Solid Spheres Assembled from Functionalized Macrocycles Containing Adamantane" *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 5109–5117
DOI: 10.1021/acs.joc.9b00069
3. Kanda, M.; Urushibara, K.; Park, S.; Fujii, S.; Masu, H.; Katagiri, K.; Azumaya, I.; Kagechika, H.; Tanatani, A. "Spontaneous chiral resolution of *N,N'*-diarylsquaramides: Formation of various types of one-handed helical networks during crystallization" *Tetrahedron* **2019**, *75*, 2771–2777
DOI: 10.1016/j.tet.2019.03.049
4. Katagiri, K.; Yamamoto, Y.; Takahata, Y.; Kishibe, R.; Fujimoto, N. "Photoreaction of anthracenyl phosphine oxides: Usual reversible photo- and heat-induced emission switching, and unusual oxidative P-C bond cleavage" *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 2026–2029
DOI: 10.1016/j.tetlet.2019.06.063
5. Saito, Y.; Satake, M.; Mori, R.; Okayasu, M.; Masu, H.; Tominaga, M.; Katagiri, K.; Yamaguchi, K.; Kikkawa, S.; Hikawa, H.; Azumaya, I. "Synthesis and chiroptical properties of cylindrical macrocycles comprising two calix[3]aramide moieties" *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *18*, 230–236
DOI: 10.1039/c9ob02022e
6. Kobayashi, Y.; Naito, M.; Sudoh, K.; Gentils, A.; Bachelet, C.; Bourçois, J. "Formation of Crystallographically Oriented Metastable Mg_{1.8}Si in Mg Ion-Implanted Si" *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 7138–7142
DOI: 10.1021/acs.cgd.9b01002
7. Chayama, K.; Hirooka, T.; Iwatsuki, S. "Thermosensitive gels incorporating cyclic monoazatetrahydroether units for the selective extraction of class *b* metal ion" *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2019**, *94*, 211–218
DOI: 10.1007/s10847-019-00928-4
8. Kusuyama, D.; Samukawa, Y.; Sugaya, T.; Iwatsuki, S.; Inamo, M.; Takagi, H. D.; Ishihara, K. "Detailed Reaction mechanisms of 4-Pyridylboronic Acid and (*N*-Methyl)-4-Pyridinium Boronic Acid with D-Sorbitol in Aqueous Solution" *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 4944–4951
DOI: 10.1002/slct.201900275
9. Mikata, Y.; Kaneda, M.; Konno, H.; Matsumoto, A.; Sato, S.; Kawamura, M.; Iwatsuki, S. "Methoxy-substituted tetrakisquinoline analogs of EGTA and BAPTA for fluorescence detection of Cd²⁺" *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 3840–3852
DOI: 10.1039/c8dt04735a
10. Matsumura, M.; Kawahata, M.; Muranaka, A.; Hiraiwa, M.; Yamaguchi, K.; Uchiyama, M.; Yasuike, S. "Efficient Synthesis, Structural Characterization, and Optical Properties of 6*H*-Dibenzo[*b,h*]carbazole and Its Derivatives" *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 3788–3793
DOI: 10.1002/ejoc.201900464
11. Matsumura, M.; Kitamura, Y.; Yamauchi, A.; Kanazawa, Y.; Murata, Y.; Hyodo, T.; Yamaguchi, K.; Yasuike, S. "Synthesis of benzo[*d*]imidazo[2,1-*b*]benzoseleazoles: Cs₂CO₃-mediated cyclization of 1-(2-bromoaryl)benzimidazoles with selenium" *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 2029–2035
DOI: 10.3762/bjoc.15.199

12. Wang, S.; Otani, Y.; Zhai, L.; Su, A.; Nara, M.; Kawahata, M.; Yamaguchi, K.; Sada, A.; Ohki, R.; Ohwada, T. "Overall Shape Constraint of Alternating α/β -Hybrid Peptides Containing Bicyclic β -Proline" *Org. Lett.* **2019**, *21*, 7813–7817
DOI: 10.1021/acs.orglett.9b02799
13. Kawahata, M.; Tominaga, M.; Fujimaru, K.; Hyodo, T.; Yamaguchi, K. "Inclusion abilities toward hexyne isomers by co-crystallization with extended V-shaped host molecule" *Tetrahedron* **2019**, *75*, 130576
DOI: 10.1016/j.tet.2019.130576
14. Ishizuka, T.; Kogawa, T.; Makino, M.; Shiota, Y.; Ohara, K.; Kotani, H.; Nozawa, S.; Adachi, S.; Yamaguchi, K.; Yoshizawa, K.; Kojima, T. "Formation of a Ruthenium(V)-Imido Complex and the Reactivity in Substrate Oxidation in Water through the Nitrogen Non-Rebound Mechanism" *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 12815–12824
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b01781

[学会発表] (計 18 件)

「招待講演・依頼講演」

1. Diverse Construction of Spiroborate Hollow Structures

Hiroshi Danjo

International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2019(令和元年8月6日～9日、Yangon, Myanmar)

2. 結晶スポンジレーザー脱離イオン化質量分析(CS-LDIMS)

山口健太郎

大阪大学ナノ構造量子解析ソリューション成果報告会10周年記念セミナー(令和元年 6 月 27 日、大阪大学)

「一般講演」

1. Pd錯体配位子の合成および複核金属有機構造体の構築

高木翼、片桐幸輔

錯体化学会第69回討論会(令和元年 9 月 21 日～23 日、名古屋大学東山キャンパス)

2. 結晶構造から見るオキサホスファシクロファン分子認識

片桐幸輔、大原将弘、池原将広、東村一慧

日本化学会第28回有機結晶シンポジウム(令和元年 11 月 9 日～10 日、香川大学創造工学部林町キャンパス)

4. 銅(II)-salen 錯体の二電子酸化体によるベンジルアルコール酸化反応機構

竹山知志、岩月聡史、島崎優一

錯体化学会第 69 討論会(令和元年 9 月 21 日～9 月 23 日、名古屋大学)

5. β -diketonato BF₂ 錯体の発光特性を利用したボロン酸型糖センサーの合成と D-fructose との反応性の評価

齋藤仁美、菅谷智明、岩月聡史、稲毛正彦、高木秀夫、石原浩二

錯体化学会第 69 討論会(令和元年 9 月 21 日～9 月 23 日、名古屋大学)

6. 強い酸解離能を有する N-メチル-3-ピリジニウムボロン酸と D-フルクトースの錯形成反応機構

岩月聡史、村岡沙紀、石原 浩二

錯体化学会第 69 討論会(令和元年 9 月 21 日～9 月 23 日、名古屋大学)

7. イオン液体生成反応を利用する色素の共抽出挙動

川西莉咲、外山真理、岩月聡史、茶山健二

第 38 回溶媒抽出討論会(令和元年 11 月 20 日～11 月 21 日、佐賀大学)

8. イオン液体生成平衡を用いる色素の抽出

宇野綾、大下宏美、岩月聡史、茶山健二

第 38 回溶媒抽出討論会(令和元年 11 月 20 日～11 月 21 日、佐賀大学)

9. イオン液体生成を用いた金属イオンの抽出と定量
井上優輝、大下宏美、岩月聡史、茶山健二
第38回溶媒抽出討論会(令和元年11月20日～11月21日、佐賀大学)
10. 結晶スポンジレーザー脱離イオン化質量分析による微量構造解析法の開発
林侑加子、小原一朗、山口健太郎
第67回質量分析総合討論会(令和元年5月15日～17日、茨城)
11. ハロゲン化インドール類への結晶スポンジレーザー脱離イオン化法の適用
伊東和平、林侑加子、小原一朗、山口健太郎
第67回質量分析総合討論会(令和元年5月15日～17日、茨城)
12. チオアセトアニリドのシス-トランス異性化における置換基効果
宋舒禕、湯玉欄、尾谷優子、池田博隆、山口健太郎、稲垣都士、大和田智彦
第63回日本薬学会関東支部退会(令和元年9月14日、東京)
13. 環状化合物の多孔性結晶による緑の香り成分の包装結晶構造解析
兵藤直、富永昌英、川幡正俊、山口健太郎
第28回有機結晶シンポジウム(令和元年11月9日、香川)
14. 環状イミドを活用した環状エーテル加工物の包装と結晶構造解析
富永昌英、水野皓介、山本陽香、兵藤直、山口健太郎
第28回有機結晶シンポジウム(令和元年11月9日、香川)
15. V型分子を用いた脂肪族化合物の選択的共結晶化とその単結晶X線構造解析
川幡正俊、富永昌英、藤丸滉輔、兵藤直、山口健太郎
第28回有機結晶シンポジウム(令和元年11月9日、香川)
16. 結晶スポンジ-1,3-benzodioxole間相互作用とレーザー脱離イオン化生成イオン
小原一朗、林侑加子、山口健太郎
第28回有機結晶シンポジウム(令和元年11月9日、香川)

[図書] (計1件)

1. 環状スピロボラート型分子接合素子を利用した超分子ポリマー作製
檀上博史
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～
(P.75～81)、化学同人

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)