

実施課題名: ポルフィリンとトリニトロフルオレノンの超分子錯体形成を利用した分子の配列構造制御

【背景】

我々は、カリックス[5]アレーンとフラレン、ビスポルフィリンとトリニトロフルオレノン、レゾルシンアレーンを基盤としたキャビタンドカプセルとビフェニル誘導体など、様々なホストゲスト錯体を開発してきた。また、これらのホストゲスト錯体を基盤として我々は、配列構造の制御された超分子ポリマーの構築およびそれらが示す特異な性質の解明を行っている。ホストゲスト錯体の構築を帰属するためには、詳細な構造解析を行う必要がある。NMRは溶液中に存在する化学種の構造を詳細に解析することのできる手法のひとつであるが、ホストゲスト錯体のような複雑な化合物の同定のためには、高い分解能が不可欠である。そこでホストゲスト錯体の構造解析のために700MHzのNMRを用いた測定を行った。

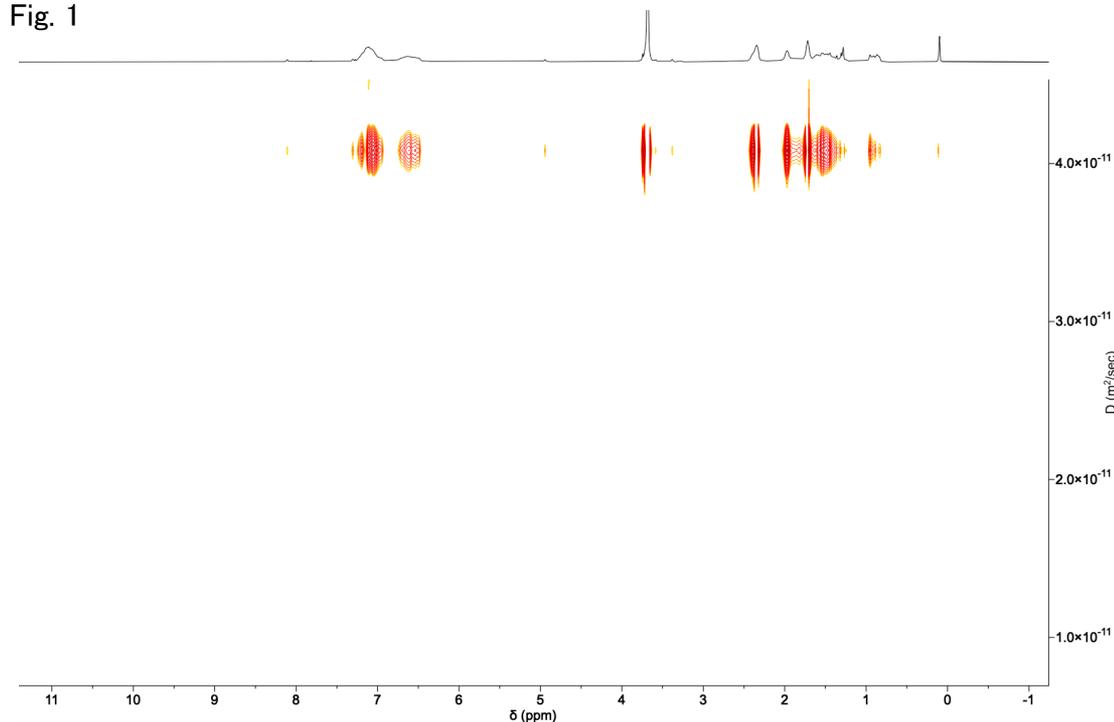
【実施内容】

我々が開発した合成経路に従ってホスト分子とゲスト分子を合成した。合成したホスト分子とゲスト分子を1:1の比で混合し、広島大学所有の700MHzNMR装置を用いて構造解析を行った。

図1に示した2次元DOSYスペクトルからホストゲスト錯体の拡散係数を見積もることができた。拡散係数は分子の大きさと反比例の関係にあるため、1次元NMRスペクトル、SEC、DLS測定の結果から得られた情報に加えて、DOSYの解析によって得られた情報からもホストゲスト錯体の形成を支持する結果が得られた。

700MHzのNMR装置を用いて得られたスペクトルは全て、構造解析が充分可能なS/N比であった。これにより、溶液中においてホストゲスト錯体が形成しているという事実を突き止めた。

Fig. 1



ホストゲスト錯体のサイズを見積もるための2次元DOSYスペクトル

NMR 共用プラットフォーム  
実施課題 利用報告書

課題受付番号	PF22-01-048		
利用課題名	ポルフィリンとトリニトロフルオレノンの超分子錯体形成を利用した分子の配列構造制御		
所属機関	広島大学		
所属部署	大学院先進理工系科学研究科		
役職・氏名	役職	教授	氏名 灰野岳晴
利用実施時期、及び期間	2022年9月13日～2023年1月6日  総利用日数:7.5日  <input type="checkbox"/> 当初計画どおり・ <input checked="" type="checkbox"/> 当初計画変更 (変更理由) 計画時12月末までとしていたが、他研究者の装置の予約状況の都合で1月初旬まで延長した。		

## 1. 本課題の概要・目的

2015年「持続可能な開発のための2030アジェンダ」が国連で採択され、具体的な目標値として「持続可能な開発目標(SDGs)」が示された。それに伴い、日本では、政府主導で「SDGs実施指針」が設定された。また、政府は「SDGs実施指針」の優先課題のひとつとして、省エネルギーの推進を掲げている。日本はエネルギー資源の殆どを輸入に頼っており、省エネルギー化への取り組みは極めて重要な課題である。一方、経済産業省が公表している「産業・業務部門におけるエネルギー消費効率」は最近10年間ほぼ横ばいになっている。このことは、現状の科学技術による省エネルギー化が行き詰まりつつあることを意味しており、持続可能な社会の実現に向けて、既存材料の長寿命化、リサイクル性の付与などの省エネルギー化に繋がる技術革新を行うことは急務である。

我々は、カリックス[5]アレーンとフラレーン、ビスポルフィリンとトリニトロフルオレノン、レゾルシンアレーンを基盤としたキャビタンドカップセルとビフェニル誘導体など、様々なホストゲスト錯体を開発した。また、これらのホストゲスト錯体を基盤として我々は、配列構造の制御された超分子ポリマーの構築およびそれらが示す特異な性質の解明を行ってきた。現在では、ホストゲスト錯体は可逆な非共有結合性の相互作用によって連結しているため、結合と解離のプロセスが容易であり、リサイクル性の高い有機材料の基盤分子としての利用を目指している。そのためには、ホストゲスト錯体の形成を詳細に解明することが不可欠であることから、700MHzのNMR装置を用いて上述のホストゲスト錯体形成挙動を調べることを目的とした。

## 2. 成果の概要

### 実施内容

我々が過去に開拓した合成経路に従って、ホスト分子とゲスト分子を合成した。合成したホスト分子とゲスト分子を1:1の比になるよう秤量し、重クロロホルムに溶解させた。ホスト分子とゲスト分子の1:1混合溶液を3mmφのサンプルチューブに移し、広島大学が所有する700MHzのNMR装置を用いて2次元DOSY測定によ

る構造解析を行った。

#### 本課題により得られた成果と当初目標との比較

今回の研究では、700MHz の NMR 装置を用いて溶液中におけるホスト分子とゲスト分子の会合体形成を調べた。DOSY から得られた拡散係数をもとに、溶液中に存在する化学種のサイズを見積もることで、溶液中におけるホスト分子とゲスト分子の会合を突き止めた。複雑な分子構造をもつホストゲスト錯体は、400MHz 以下の NMR 装置による測定では構造の同定のために十分な S/N 比を得られないことがしばしばある。今回は、700MHz の NMR 装置を用いて十分な S/N 比が得られたことから、ホストゲスト錯体の同定に至った。また、これらは、1DNMR, SEC, DLS の結果を支持するものであることから、当初の目的を達成できたと考えている。

#### 成果発表

N. Nitta, S.-i. Kihara, T. Haino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, e202219001.

#### 今後の展開

本研究の結果から、700MHz の NMR 装置がホストゲスト錯体構造の同定に極めて有効であることを明らかにした。今後は、本研究成果をもとに、ホストゲスト錯体の可逆性を基盤とした材料機能の制御を目指した研究を推進したいと考えている。

### **3. 社会・経済への波及効果の見通し**

可逆なホストゲスト錯体は、結合の可逆性のため、有機材料に高いリサイクル性を付与するための鍵部位となりうる重要な分子である。リサイクル性の高い新規有機材料を創り出すためには、ホストゲスト錯体構造の構築が不可欠である。したがって、ホストゲスト錯体構造の生成を詳細に突き止めた本研究課題は、学術的な基盤研究だけでなく有機機能性材料科学分野の発展に寄与できると考えられる。

### **4. 利用における感想(改善要望等を含む)**

広島大学東広島キャンパスの施設は、技官の方と測定条件などを密接に議論しながら測定できる環境を整えてくださっているため、利用がしやすかった。

### **5. 今後の NMR 共用プラットフォームに対する期待**

引き続き NMR 共用プラットフォーム事業の継続を期待する。

### **6. 成果公開延期の希望の有無**

( ) あり : ( ○ ) なし

「あり」の場合理由:

### **7. その他**

特になし

### **8. 利用施設**

広島大学

溶液 700MHz

利用期間: 2022 年 9 月 13 日～2023 年 1 月 6 日

## 9. その他の利用施設

該当しない