

## 実施課題名: ふたつの異なるゲスト分子を包接する積層型ポルフィリンホスト分子の合成

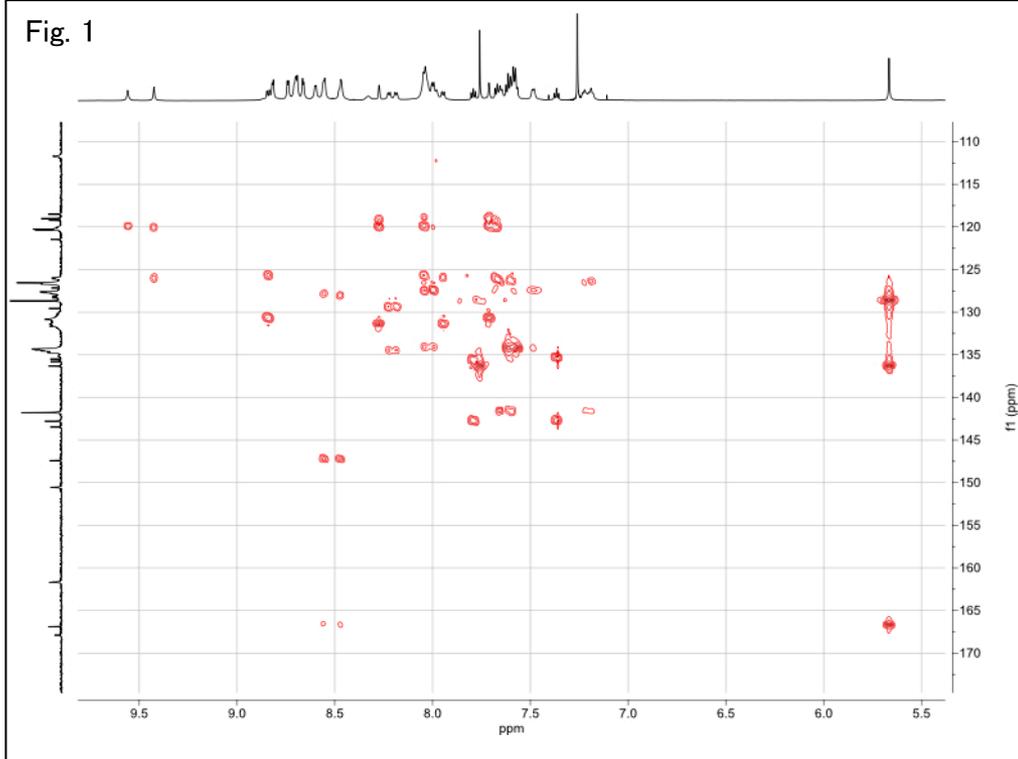
### 【背景】

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。これらの複雑な化合物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、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。そこでホスト分子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】

我々が過去に開拓した合成経路を経て、ホスト分子を合成した。合成したホスト分子の構造を帰属するために、ホスト分子を重クロロホルムに溶解し、5mmφのサンプルチューブに移し、広島大学が所有する700MHzのNMR装置を用いて一次元及び二次元NMR測定による構造解析を行った。一次元および二次元NMRから得られた情報をもとに、シグナルの帰属を行い、ホスト分子の構造決定を行った。複雑な分子構造をもつホスト分子は、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、ホスト分子の同定に至った。

Fig. 1



ホスト分子のHMBCスペクトル

NMR プラットフォーム  
実施課題 利用報告書

課題受付番号	PF99-01-099		
利用課題名	ふたつの異なるゲスト分子を包接する積層型ポルフィリンホスト分子の合成		
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	2023年8月18日～2024年3月25日  総利用日数: 8日  <input checked="" type="checkbox"/> 当初計画どおり・ <input type="checkbox"/> 当初計画変更 (変更理由)		

## 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を経て、ホスト分子を合成した。合成したホスト分子の構造を帰属するために、ホスト分子を重クロロホルムに溶解し、5mmφ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<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C、DGF-COSY、NOESY、HSQC、HMBC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 装置を用いて合成したホスト分子の構造決定を行った。一次元および二次元 NMR から得られた情報をもとに、シグナルの帰属を行い、ホスト分子の構造決定を行った。複雑な分子構造をもつホスト分子は、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、ホスト分子の同定に至った。また、この結果をもとに本研究が遂行されたため、当初の目的を達成できたと考えている。

## 成果発表

K. Tanabe, N. Hisano, T. Haino, *ChemistrySelect*, **2024**, *9*, e202305211.

## 今後の展開

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、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: 2023 年 8 月 18 日～2024 年 3 月 25 日

### 9. その他の利用施設

該当しない