

整理番号	H28-J-023	報告者氏名	中村 貴志
------	-----------	-------	-------

研究課題名

インターロック三重鎖構造により強度と自己修復性を実現する可逆結合ポリマー材料

<代表研究者> 機関名：筑波大学・数理物質系・化学域 職名：助教 氏名：中村 貴志

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本課題では、ポリマー鎖を三重に束ねた構造をさらに互いにチェーン状に編み込んだ、インターロック三重鎖ポリマーを合成し、強度と自己修復性を兼ね備えた可逆結合ポリマー材料を創製することを目標に研究を行った。ミクロな編み込み構造を実現するため、研究代表者らの先行研究の三脚型ビピリジル錯体の部分構造に着目し、ホルミル基の伸長部位を両方向に有するビピリジル錯体モノマーを新たに考案した。このモノマーは、三本の分子鎖がビピリジンと金属との間の配位結合によって束ねられた部分構造を作る設計となっている。

ジブロモビピリジン誘導体とエチニルベンズアルデヒド誘導体との菌頭カップリング反応により、ホルミル基を両端に有するビピリジン配位子を合成した。その鉄(II)錯体と各種ジアミンとのイミン結合形成を行ったが、溶解性の問題で詳細な検討が困難だった。そこで、分子末端のホルミルベンゼン部位に *n*-オクチルオキシ基を導入したモノマーを、ヘキサプロモトリスビピリジルルテニウム(II)錯体と *n*-オクチルオキシ基を導入したエチニルベンズアルデヒド誘導体との 6 点での菌頭カップリング反応を行うことにより合成した。得られたルテニウム(II)錯体モノマーは各種 NMR および質量分析によりキャラクタリゼーションし、目的の構造の化合物が単離できたことを確認した。

ルテニウム(II)錯体モノマーとエチレンジアミンとのイミン結合形成により、インターロック三重鎖ポリマーの合成検討を行った。得られた生成物の ¹⁹F NMR スペクトルでは、溶液中に相互作用が小さい状態で存在するフリーの PF₆⁻ のシグナルの他に、約 5 ppm 低磁場シフトした位置に別の PF₆⁻ 由来のシグナルが観測された。これは、先行研究で構造がすでに同定されているインターロック三重鎖四量体に内包された PF₆⁻ のシグナルに類似しており、インターロック構造の形成を示唆する重要な結果である。なお、ジアミンとの反応を同配位子の鉄(II)錯体で行うと脱メタル化が起こり、ルテニウム(II)錯体の有用性が示された。

今後、インターロック構造の形成を光散乱や走査型プローブ顕微鏡など他の各種測定で詳細に検討するとともに、得られたポリマーの材料化と力学特性・自己修復性の評価を行う。本研究期間中には材料特性の評価まで行うことはできなかったが、独自の分子トポロジーの観点から、高分子化学の発展に寄与する興味深い成果を挙げる事ができた。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

[口頭発表]

1. “Chiral supramolecules constructed from helical metal complexes”
Takashi Nakamura, Hikaru Kimura, Tatsuya Nabeshima.
Chirality 2017; ISCD-29, OL-3B03, Waseda University International Conference Center,
Tokyo, Japan (July 9th–12th, 2017).
2. 「超分子システムの精密構築と機能開拓」
中村 貴志
第 17 回機能性分子シンポジウム（2017 大饗シンポジウム）、筑波大学筑波キャンパス、つくば、2017 年 4 月 22 日（招待講演）

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

[背景]

近年、材料の長寿命化や省エネルギーの観点から、生じた亀裂や傷を復元することができる自己修復性材料に注目が集まっている。特に、可逆結合を組み込んだポリマー材料は、外からの応力が加わってポリマー鎖が破断しても破断点が再び結合できることから、耐傷性・自己修復性を示すことが知られている。^[1] 自己修復性材料の高機能化に際して、(1) 材料強度の増強、および (2) 自己修復能の向上、が重要課題である。

一方、研究代表者は、超分子化学・高分子化学・構造有機化学・錯体化学のバックグラウンドから、新規な三次元構造を有する機能性分子の開発研究を行っている。特に最近、末端にホルミル基を有する三脚型のトリスビピリジル金属錯体をジアミンとのイミン結合形成により自己組織化させることで、インターロック三重鎖四量体の形成に成功した。^[2] また、金属イオンに応答して接着性を発現する、ビピリジンを組み込んだ機能性ポリマー材料についても報告している。^[3]

研究代表者は、従来の可逆結合ポリマー材料の問題点として、(1) ポリマー鎖の自由度が高いことによる強度不足、(2) 破断末端が材料内で大きく動くことによる低い再結合効率、があると考え（図1a）、以下に記す研究を計画・遂行した。

[研究の目的]

本課題では、ポリマー鎖を三重に束ねた構造をさらに互いにチェーン状に編み込んだ、インターロック三重鎖ポリマーを合成し、強度と自己修復性を兼ね備えた可逆結合ポリマー材料を創製することを目標に研究を開始した（図1b）。三本のポリマー鎖を束ねた構造は、一本のポリマー鎖が分散する構造と比べて応力に対するひずみに強く、これをさらにインターロックさせることで高い剛直性と直線性が実現できると考えた。また、互いに編み込まれた構造の特性を生かすと、応力がかかった際のポリマー鎖の破断末端が動くことを防いで、ポリマー鎖の再結合効率を上げて高い自己修復性が実現できると期待される。

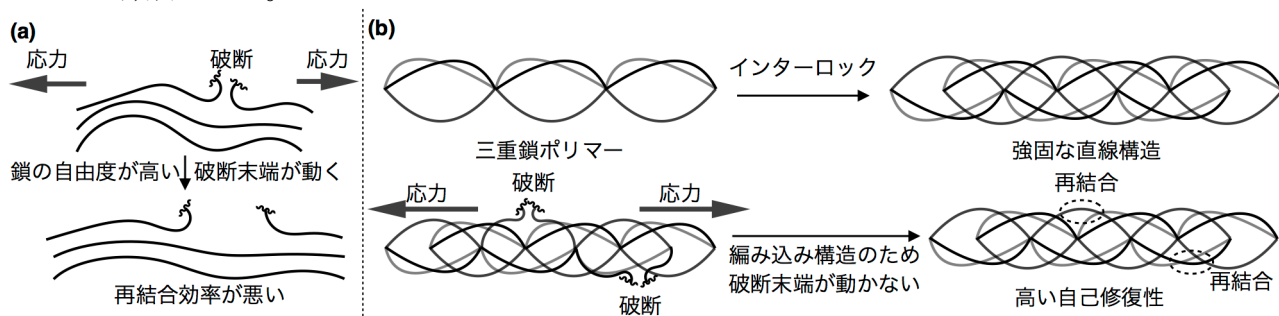


図1 (a) 従来の可逆結合ポリマー材料における破断と自己修復における課題の仮説

(b) 本研究の目標：インターロック三重鎖ポリマーの形成とその構造に基づく高い自己修復性

マクロな現実世界のスケールでは、複数の繊維を撚り合せて強い糸とし、さらに編み込み構造を作って強固な束とすることはよく行われる技法である。しかしミクロな分子スケールで、ポリマー鎖同士を撚り合せ、それらをさらに空間的に編み込むことは極めて困難なことであり、これまで数例が報告されているのみである。^[4,5] 本研究では、ミクロな編み込み構造を実現するため、研究代表者らの先行研究の三脚型ビピリジル錯体の部分構造に着目し、^[2] ホルミル基の伸長部位を両方向に有するビピリジル錯体モノマーを新たに設計した（図2）。先行研究より、片側にホルミル基を有する三脚型ビピリジル金属錯体をモノマーとして用いると、三本の分子鎖がビピリジンと金属との間の配位結合によって束ねられた部分構造を作ることができ、このモノマーとジアミンリンカーとの可逆なイミン結合形成反応によりディスクリートなインターロック三重鎖四量体を得られることがわかっている。^[2]

そこで、先行研究の知見を基に、両側にホルミル基を有するらせん型ビピリジル錯体をモノマーとして用いることで、ジアミンリンカーとのイミン結合形成により、1次元に伸長した繰り返し構造をもつインターロック三重鎖ポリマーを作る計画を立てた (図2)。

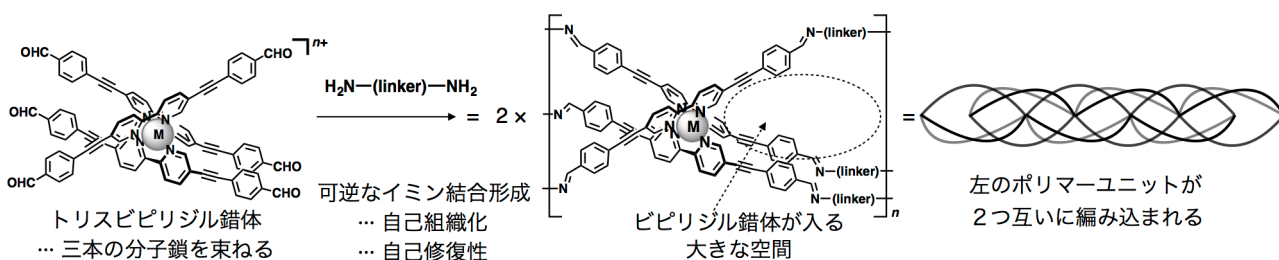


図2 インターロック三重鎖ポリマーのためのトリスビピリジル金属錯体モノマーの分子デザイン

[結果]

インターロック三重鎖ポリマーのためのトリスビピリジル錯体モノマーの合成について図3に示す。ジブロモビピリジン **1** とエチニルベンズアルデヒド **2** との菌頭カップリング反応により、ホルミル基を分子の両端に有するビピリジン **3** を合成した。**3** と鉄(II)塩との金属錯体形成により、トリスビピリジル錯体 $[\text{Fe}_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ を得た。 $[\text{Fe}_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ と各種ジアミンとのイミン結合形成反応を検討したが、両者を混合した直後に不溶な固体が得られるのみで、さらなる合成検討・同定が困難であった。

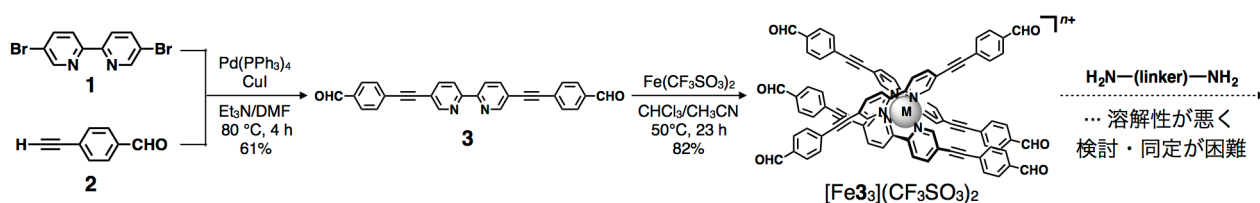


図3 トリスビピリジル鉄(II)錯体 $[\text{Fe}_3]^{2+}$ の合成とイミン結合形成検討

溶解性の向上を目的として、分子末端のホルミルベンゼン部位に *n*-オクチルオキシ基を導入した $[\text{M}_5]^{2+}$ (*M* は金属原子) を設計し、図4に示すスキームの通り合成した。3-ブロモフェノールを出発原料として4段階で *n*-オクチルオキシ基を導入したエチニルベンズアルデヒド **4** を得た。この **4** を用いて、ジブロモビピリジン **1** とルテニウム(II)塩から得たヘキサブロモトリスビピリジル錯体 $[\text{Ru}_1_3](\text{PF}_6)_2$ との6点での菌頭カップリング反応を行うことにより、金属錯体モノマー $[\text{Ru}_5_3](\text{PF}_6)_2$ を合成した。得られた $[\text{Ru}_5_3](\text{PF}_6)_2$ は各種 NMR および質量分析によりキャラクタリゼーションし (図5)、目的の構造の化合物が単離できたことを確認した。なお、ジブロモビピリジン **1** とエチニルベンズアルデヒド **4** との菌頭カップリング反応で得られるビピリジン誘導体と鉄(II)塩を反応させることによって、 $[\text{Fe}_5_3](\text{BF}_4)_2$ の合成にも成功した。

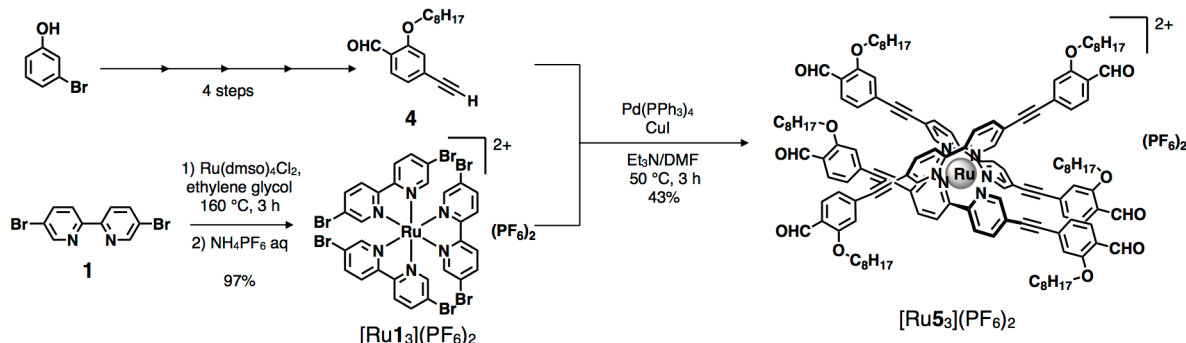


図4 *n*-オクチルオキシ基を導入したトリスビピリジル錯体 $[\text{Ru}_5_3](\text{PF}_6)_2$ の合成

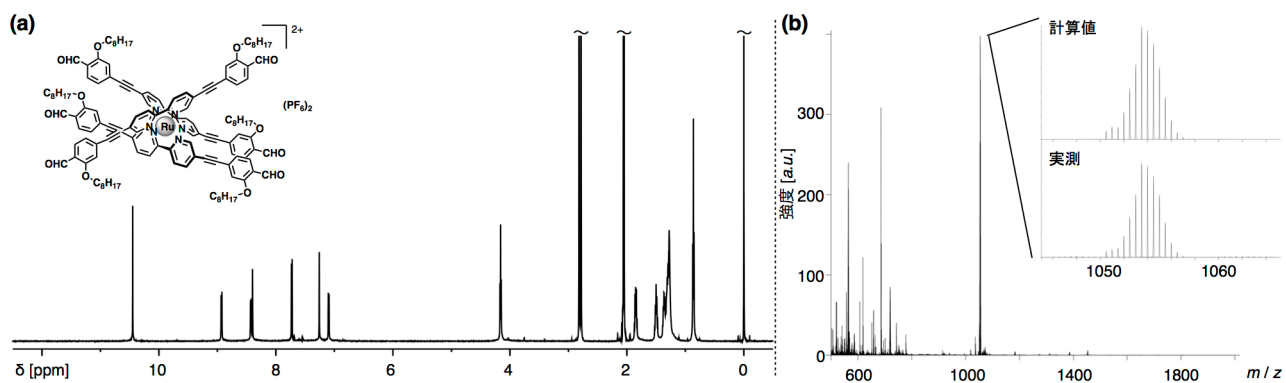


図5 $[\text{Ru}_{53}](\text{PF}_6)_2$ のキャラクタリゼーション (a) ^1H NMR スペクトル (600 MHz, acetone- d_6) (b) ESI TOF-Mass スペクトル (positive, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O} = 4:1$) (拡大図は $[\text{Ru}_{53}]^{2+}$ のシグナル)

得られた鉄(II)錯体 $[\text{Fe}_{53}](\text{BF}_4)_2$ とジアミンとのイミン結合形成反応を試みたが、 Fe^{II} がピピリジルから脱メタル化されることが示唆され、イミン結合によるポリマー形成にはルテニウム(II)錯体 $[\text{Ru}_{53}](\text{PF}_6)_2$ が適することがわかった。 $[\text{Ru}_{53}](\text{PF}_6)_2$ とエチレンジアミンとのイミン結合形成反応により得られた生成物の ^{19}F NMR スペクトルを図6に示す。溶液中に相互作用が小さい状態で存在するフリーの PF_6^- のシグナルの他に、約 5 ppm 低磁場シフトした位置に別の PF_6^- 由来のシグナルが観測された。これは、先行研究のインターロック三重鎖四量体構造に内包された PF_6^- のシグナルに類似しており、インターロック構造の形成を示唆する重要な結果である。

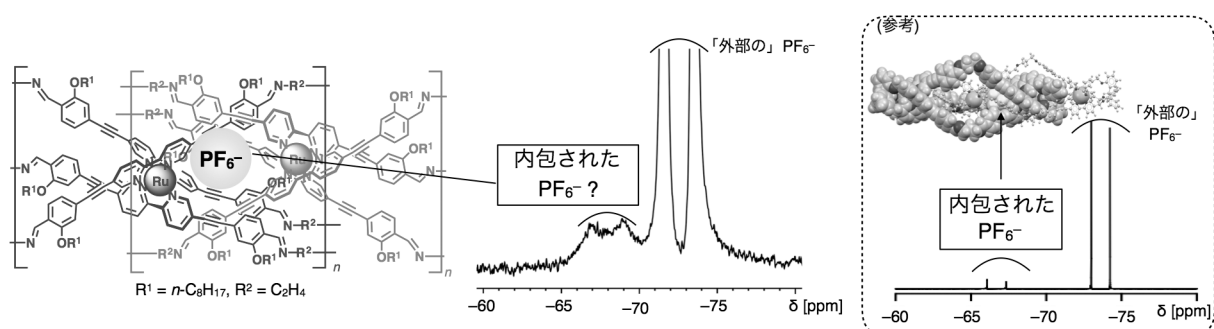


図6 $[\text{Ru}_{53}](\text{PF}_6)_2$ とエチレンジアミンとの反応生成物の ^{19}F NMR スペクトル (376 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN} = 1/1$) (右図点線内:インターロック三重鎖四量体の構造と内包された PF_6^- を示す ^{19}F NMR スペクトル (545 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN} = 1/1$)^[2])

[まとめ・展望]

インターロック三重鎖ポリマー形成のためのモノマーとしてトリスピピリジル錯体 $[\text{Ru}_{53}](\text{PF}_6)_2$ の合成に成功した。ジアミンとのイミン結合形成により、インターロック三重鎖構造の形成を示唆する結果が NMR より得られた。今後、インターロック構造の形成を光散乱や走査型プローブ顕微鏡など他の各種測定で詳細に検討するとともに、得られたポリマーの材料化と力学特性・自己修復性の評価を行う。本研究期間中には材料特性の評価まで行うことはできなかったが、独自の分子トポロジーの観点から、高分子化学の発展に寄与する興味深い成果を挙げる事ができた。

[参考文献]

- [1] R. J. Wojtecki, M. A. Meador, S. J. Rowan, *Nature Mater.* **2011**, *10*, 14.
- [2] T. Nakamura, H. Kimura, T. Okuhara, M. Yamamura, T. Nabeshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 794.
- [3] T. Nakamura, Y. Takashima, A. Hashidzume, H. Yamaguchi, A. Harada, *Nature Commun.* **2014**, *5*, 4622.
- [4] Y. Liu et al., *Science* **2016**, *351*, 365.
- [5] U. Lewandowska et al., *Nature Chem.* **2017**, *9*, 1068.
- [6] W. B. Austin, N. Bilow, W. J. Kelleghan, K. S. Y. Lau, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2280.
- [7] H. Iranmanesh et al., *Supramol. Chem.* **2015**, *27*, 854.