

ホスト-ゲスト錯体を用いた トポロジカルポリマーの創製

久野 尚之*

Development of Topological Polymers by Host-guest Complexation

Naoyuki HISANO*

Topological polymers incorporating mechanically interlocked motifs (e.g., rotaxanes and catenanes) can exhibit enhanced toughness and elasticity because mechanical bonds provide internal mobility for stress relaxation and energy dissipation. One widely used strategy to construct mechanically interlocked motifs proceeds via a pseudorotaxane intermediate formed by host-guest complexation, where efficient formation relies critically on the complementary design of the macrocyclic host and the axle guest. We have developed porphyrin-based host-guest systems and extended them to higher-order architectures. Here, as a molecular platform toward chiral topological polymer structures, we report the synthesis and chiroptical characterization of chiral macrocyclic tetrakisporphyrin (*R,R*)- and (*S,S*)-**2** designed to adopt a single-handed helical twist. Circular dichroism (CD) spectroscopy revealed distinct Cotton effects in toluene, while solvent-dependent changes were observed in *N,N*-dimethylformamide (DMF). Combined conformational analysis and TD-DFT simulations suggest that (*R,R*)-**2** prefers an *M*-twist in toluene and a *P*-twist in DMF.

1. はじめに

ロタキサンやカテナンに代表されるインターロック分子を導入したポリマーは、機械的結合に基づくトポロジカル構造が付与する分子の運動性と自由度により、伸縮性・靱性・弾性の向上が期待される。代表例として、環動ポリマーが挙げられる^[1]。環動ポリマーは、ポリマー鎖の架橋部位にロタキサン構造を組み込み、複数のポリマー鎖が環状分子を貫通する形で形成される。この特徴により、架橋部位がポリマー鎖に沿って自在に移動可能となり、ロタキサン構造に由来する分子運動性によって、通常は相反関係にある硬さと靱性を同時に向上させることを可能にした。また、主鎖に連続する[2]カテナンをもつポリ[2]カテナンが、カテナン部位の回転や並進運動によってひずみエネルギーを効率的に散逸することで、強靱なポリマー材料となることを示した^[2]。このように、ポリマーにインターロック分子由来のトポロジカル構造を組み込むことで、固有の分子運動性や自由度により従来のポリマーにはない材料物性を付与することができる。

一般的なインターロック分子の合成法としては、超分子相互作用を用いて擬ロタキサンを形成した後、軸分子の両末端に嵩高い置換機を導入することでロタキサンを合成し、軸分子を閉環反応することでカテナンを合成する手法が広く用いられる。高収率でこれらインターロック分子を合成するには、反応条件下でも安定な擬ロタキサン構造を与える環状分子と軸分子の分子設計が重要である。

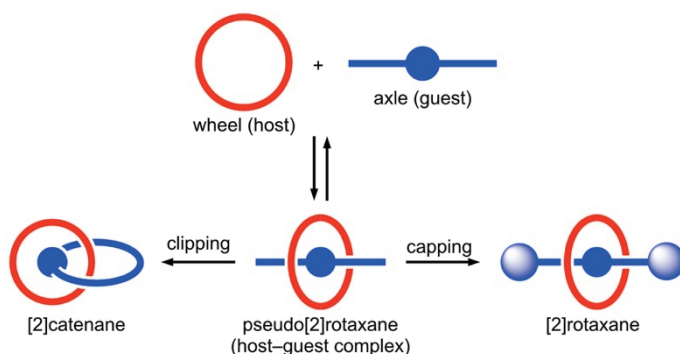


図1 インターロック分子合成の概念図。

2. 研究内容

当研究室ではこれまでに、超分子化学の分野において独自のホスト-ゲスト錯体の開発に取り組んできた。その中で我々は、二つのポルフィリンをピリジンジカルボキサミドで架橋したビスポルフィリン分子を基盤として、相補的な自己二量化、電子不足な芳香族分子の包接によるホスト-ゲスト錯形成を見出してきた^[3,4]。さらに、二つのビスポルフィリン分子を連結したS字型テラキスポルフィリン分子を設計・合成し、ビスポルフィリン部位の自己二量化を駆動力とす

2026年3月1日 受理

* 豊田理研スカラー

広島大学大学院先進理工系科学研究科先進理工系科学専攻化学プログラム

る超分子ポリマーの構築へと展開した^[5]。最近では、S字型テトラキスポルフィリン分子の両末端に自己相補的な水素結合部位を導入することで、分子内水素結合による環状化を介したポリ擬カテナン型のトポロジカル超分子ポリマーが得られることを見出した^[6]。一方で、S字型テトラキスポルフィリン分子の両末端を共有結合で連結して大環状テトラキスポルフィリン**1** (図2) を合成し、そのゲスト包接挙動について報告した^[7]。この研究において、計算構造から大環状テトラキスポルフィリンがP巻きまたはM巻きにねじれた環状構造を取り得ることが示唆された。そこで本研究では、片巻きにねじれた大環状テトラキスポルフィリンを設計・合成することを目的とした^[8]。本研究は将来的に、キラルなトポロジカルポリマーの合成へ展開するための基盤となる知見を与えることを目指す。

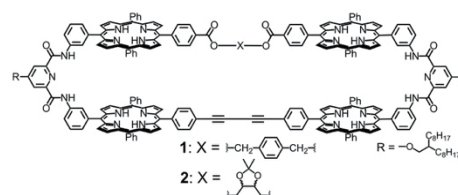
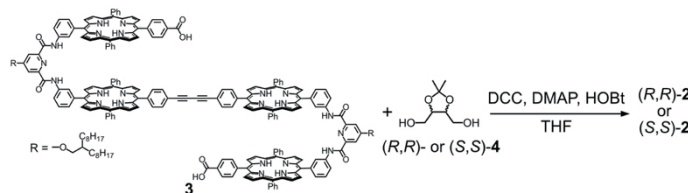


図2 大環状テトラキスポルフィリンの分子構造。

キラルな大環状テトラキスポルフィリンは、文献既知の方法で合成したS字型テトラキスポルフィリン**3**とキラルリンカー**4**を縮合することで合成し、(R,R)-**2**および(S,S)-**2**をそれぞれ14%および19%の収率で得た(スキーム1)。大環状テトラキスポルフィリンのキラルねじれ構造は円二色性(CD)測定により調べた。



スキーム1 大環状テトラキスポルフィリンの合成。

(R,R)-**2**および(S,S)-**2**のトルエン溶液を測定したところ、ポルフィリンに由来する吸収帯において負/正のコットン効果が観測された(図3a)。このCDシグナルは、ビスポルフィリン部位で向かい合う二つのポルフィリン間の励起子カップリングに帰属され、キラルリンカーが大環状テトラキスポルフィリンにキラルねじれ構造を誘導することが示された。一方、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を溶媒としてCD測定を行ったところ、トルエン溶液で得られたCD波形とは異なるスペクトルが観測された(図3b)。この結果は、大環状テトラキスポルフィリンがトルエン中、DMF中で異なるねじれ構造をとることを示唆している。分子力場計算による配座解析および時間依存密度汎関数理論(TD-DFT)計算によるCDスペクトル再現に基づき(R,R)-**2**のねじれ構造を検討したところ、トルエン中ではM巻き、DMF中ではP巻きにねじれた構造をとっていることが示唆された。さらに溶媒依存性を検証するため複数溶媒でCD測定を行ったところ、得られるCD波形はトルエン型とDMF型の二系統に大別された。一方で溶媒極性と単なる相関は認められず、溶媒分子の構造や溶媒和の様式が、ねじれ配座の相対安定性に影響している可能性が示唆された。

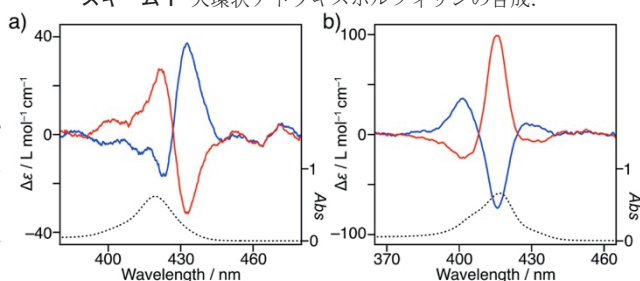


図3 (a)トルエン中、(b)DMF中の(R,R)-**2**(赤実線)および(S,S)-**2**(青実線)のCDスペクトルおよび吸収スペクトル(黒破線)。(文献[8]より許可を得て転載)。

3. おわりに

本研究では、キラルリンカーの導入によりキラルな大環状テトラキスポルフィリンを合成し、CD測定によって大環状体が明確なキラルねじれ構造をとることを示した。さらに、CDスペクトルは溶媒に依存して変化し、計算化学的解析とあわせて、溶媒条件によりP巻き/M巻きの優先性が切り替わり得ることが示唆された。以上の結果は、外部条件(溶媒、温度)をトリガーとしてキラル配座を制御できる可能性を示すものであり、今後、キラルなトポロジカル構造の創出や機能発現へ展開するための基盤的知見を与える。

REFERENCES

- 1) Y. Noda, Y. Hayashi and K. Ito, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131** (2014) 40509.
- 2) R. Bai, Z. Zhang, W. Di, X. Yang, J. Zhao, H. Ouyang, G. Liu, X. Zhang, L. Cheng, Y. Cao, W. Yu and X. Yan, *J. Am. Chem. Soc.*, **145** (2023) 9011.
- 3) T. Haino, T. Fujii and Y. Fukazawa, *Tetrahedron Lett.*, **46** (2005) 257.
- 4) T. Haino, T. Fujii and Y. Fukazawa, *J. Org. Chem.*, **71** (2006) 2572.
- 5) T. Haino, T. Fujii, A. Watanabe and U. Takayanagi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **106** (2009) 10477.
- 6) N. Fujii, N. Hisano, T. Hirao, S. Kihara, K. Tanabe, M. Yoshida, S. Tate and T. Haino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **64** (2025) e202416770.
- 7) K. Tanabe, N. Hisano and T. Haino, *ChemistrySelect*, **9** (2024) e202305211.
- 8) K. Tanabe, N. Hisano and T. Haino, *Asian J. Org. Chem.*, **14** (2025) e00251.