

安定な超分子遷移金属錯体の一時的な活性化に基づく材料機能の創成

(東大院総合文化) 正井 宏

Development of material functionalities via temporal activations of stable supramolecular transition-metal complexes (Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo)
○Hiroshi Masai

Polymer materials bearing chemically cleavable bonds can be used for chemical sensing, tunable functionality, and material degradation. The high designability of chemical reactions enables the development of materials with diverse functionalities. However, their cleavable bonds with high reactivity would decrease the long-term stabilities of the materials. In this study, the temporal activation of stable materials under external stimuli was developed using supramolecular transition-metal complexes. A polymer material bearing stabilized platinum complexes with cyclodextrin derivatives exhibited unique reactivity for acid degradation under UV-light irradiation.

Keywords : Metal Complexes, Supramolecular Structures, Cyclodextrins, Kinetic Stability, Polymer Network Materials

有機化学の設計性を高分子材料と組み合わせることで、優れた機能を持つ材料開発が可能となる。特に、化学的な切断反応に基づく機能性を組み込んだ高分子材料は、化学的なセンサ応答や、反応を介した物性・機能性の後天的なチューニング、さらには材料使用後の結合切断に基づく分解・アップサイクルなどにもつながることが期待される。しかし従来、このような化学反応を利用した材料は、優れた反応性を持ち鋭敏に応答する材料であればあるほど、逆に材料としての長期安定性が損なわれることが問題であった。そこで本研究では、通常は安定な材料に対して、一時的に結合を活性化することに着目した。外部刺激によって意図したタイミングで結合を活性化できれば、材料の安定性と反応による機能性の両立が可能になる。

本研究ではこのような特性を持つ結合部位として、環状分子であるメチル化シクロデキストリン (PM α -CD) が π 共役骨格に貫通した超分子構造を配位子とする、遷移金属錯体を利用した (図 1)。配位子上で貫通した環状分子が錯体近傍を立体的に保護することで、金属錯体は高い安定性を有する。さらに、環状分子とゲスト分子を共有結合によって連結することで、環状分子を錯体中心近傍に固定させることが可能である。このような、環状分子が近傍に接近した超分子金属錯体は、金属と他分子からの反応を抑制可能であった。例えば、ニッケルジチオベンゾエート錯体において、その二電子還元体は通常不安定であるものの、超分子構造を持つこと

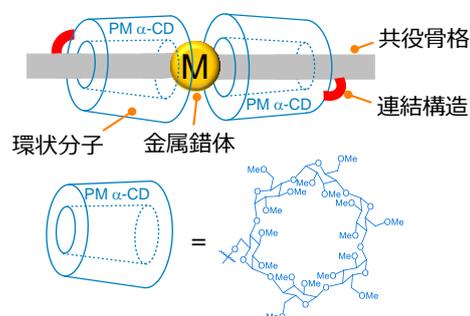


Figure 1. Structure of supramolecular transition-metal complexes

で、サイクリックボルタンメトリーによる二電子還元体の観測に初めて成功した (図 2) ^{1,2}。この結果から、超分子構造による保護は、求核剤や求電子剤などの分子性の反応を速度論的に抑制していることが確認される。同様に、超分子保護を有する白金錯体においては、環状分子が金属錯体近傍に位置することで、錯体の発光性や反応性を制御することが可能となった ³⁻⁵。特に、環状分子の立体は、酸によるプロトン化を経た分解反応を速度論的に抑制した。その一方で、白金錯体に対して塩化水素の存在下で UV 光を照射したところ、塩化水素と光との協働的な作用によって白金-炭素結合における切断反応を生じるといふ、安定化された白金錯体における新しい反応性が明らかとなった (図 3a)。

この光と酸の共存下で進行する新奇な反応に基づき、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) を母材し、白金錯体で架橋されたゲルを合成したところ、この材料は錯体の反応性を反映し、光照射下においては安定でありながら、塩化水素の存在によって一時的に光分解性を獲得する材料であることが示された (図 3b) ⁶。加えて、この光安定な材料は、光を用いたマイクロパターンニングによって微細加工を施した場合、微細なパターンを持つ発光材料として利用可能であることも明らかとなった。従来、光加工性材料はその本質的な分解性のために、光機能材料としての利用が不可能であったのに対して、酸を用いた一時的な光分解が可能な本材料は、光機能を光で加工可能という、例のないインテリジェントマテリアルとして位置づけられる。

謝辞：本研究は東京大学寺尾研究室にて行われました。ご指導いただいた先生方や研究室の皆様は厚く御礼申し上げます。

1) Masai, H.; Terao, J. *et al. Chem. Commun.* **2018**, 54, 2487. 2) Masai, H.; Terao, J. *et al. Tetrahedron Lett.* **2018**, 59, 2930. 3) Masai, H.; Terao, J. Tachibana, Y. *et al. Y. J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 14714. 4) Masai, H.; Terao, J. *et al. Nat. Commun.* **2020**, 8, 408. 5) Masai, H.; Terao, J. *et al. J. Org. Chem.* **2020**, 85, 3082. 6) Masai, H.; Terao, J. *et al. Adv. Funct. Mater.* **2022**, 32, 2205855.

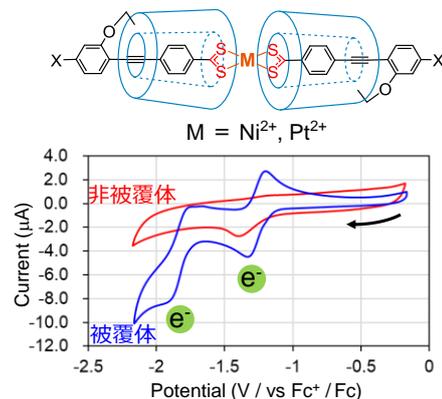


Figure 2. Cyclic voltammogram of supramolecular dithiobenzoate complex

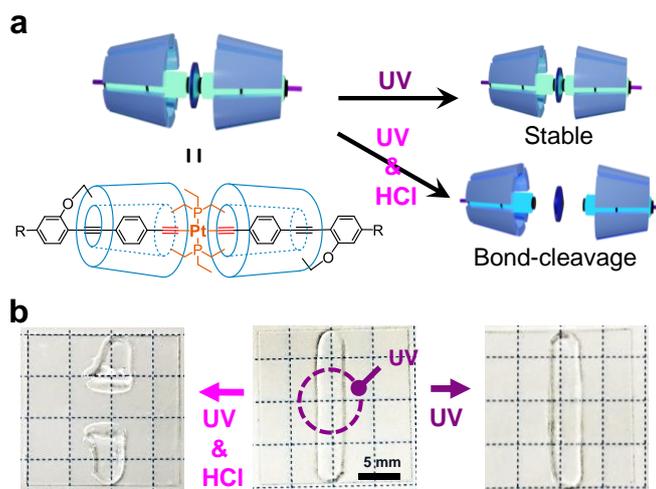


Figure 3. (a) Cooperative reactivity of Pt-complex with UV and acid and (b) the cooperative degradation of the material