

側鎖にカルボン酸を有するロッド型超分子ポリマーの合成と その金属イオンの取り込み挙動

板 屋 智 之*

Construction of Rod-Shaped Supramolecular Polymers with Pendant Carboxy Groups and Its Inclusion Behavior of Metal Ions

ITAYA Tomoyuki

The self-assembly of hexakis(4-pyridylmethoxy)cyclotriphosphazene (PyPN) with trimesic acid (TMA) gave rise to supramolecular polymers. Two supramolecular polymers were obtained: **1** from MeOH solution, and **2** from DMF solution. ^1H NMR and elemental analysis showed that the stoichiometry was PyPN/TMA = 1:3 for both **1** and **2**. From FT-IR and XRD data, it seems that **1** and **2** have the same structure, an alternating sequence of one PyPN and three TMA molecules through hydrogen bonding between pyridyl unit and carboxylic acid form a rod-shaped polymer with pendant carboxylic groups. In **2**, DMF molecules were included at the ratio of DMF/[repeated unit] = 1:1. In addition, the inclusion behaviors of Eu^{3+} and Tb^{3+} ions into the crystals of the supramolecular polymers are described.

キーワード: supramolecular polymer, hydrogen-bonding, inclusion of metal ions

1. まえがき

近年、複数の分子を水素結合や配位結合で結びつけることによりさまざまな構造を有する超分子が構築され、さらにそれら超分子においては単独の分子を超える機能、例えば触媒機能や包接機能を発現させることが可能となってきた¹⁾。このような超分子の概念を高分子化学に当てはめると、新しい結合様式を含み、かつ精密配列・新物性・新機能を有する高分子の合成が期待できる。

6官能性のヘキサクロロシクロトリホスファゼンは P-Cl 基の置換反応によりホスファゼン環にさまざまな有機基を導入することができる。また、有機基としてフェノキシ基を導入した場合、フェノキシ基がホスファゼン環にほぼ垂直に立った構造をとることが知られている^{2,3)}。著者は、これまでこのようなホスファゼン化合物の構造的特徴を利用して、ピリジル基を有するホスファゼン誘導体(PyPN)とカルボキシル基を有するホスファゼン誘導体が、ピリジル基とカルボキシル基との水素結合による自己集合

によって共有結合では合成し難いロッド構造をもつ超分子ポリマーを形成することを見い出してきた⁴⁾。さらに、このような超分子ポリマー形成は、カルボン酸誘導体としてテレフタル酸や 1,4-ナフタレンジカルボン酸のような芳香族ジカルボン酸を用いた場合にも起こり、PyPN と 1,4-ナフタレンジカルボン酸から形成されるロッド型超分子ポリマーが結晶中で配列するときにナフタレン環の嵩高さによりトンネル状の空間をつくり出し、そのトンネル空間内にヨウ素が取り込まれることも報告した^{5,6)}。このようなロッド構造を有する超分子ポリマー鎖間に特定分子の包接機能を付与することは超分子ポリマーの機能化を図る上で非常に興味深い。さらに、ロッド型超分子ポリマーの側鎖に官能基を導入することができれば、その官能基に基づく包接機能が新たに発現することが期待される。

本研究では、PyPN と自己集合させる芳香族カルボン酸としてトリメリット酸(TMA)を選んだ。PyPN とテレフタル酸から超分子が形成され、カルボキシル基の位置関係が異なるイソフタル酸やフタル酸を用いた場合には超分子が得られないというこれまでの研究結果から、PyPN はパラ位にあるカルボン酸と選択的に水素結合すると考えられる。もし、TMA の 3

* 一般科助教授

原稿受付 2003 年 5 月 16 日

個のカルボキシル基のうちパラ配置にある2つのカルボキシル基のみが PyPN との超分子形成に利用されれば、側鎖にカルボン酸が残ったロッド型超分子ポリマーの形成が期待できる。そこで、PyPN と TMA からなる超分子ポリマーの合成とその超分子ポリマーの固体構造、さらには、側鎖カルボン酸を利用した超分子ポリマー結晶中への金属イオンの取り込み挙動について検討した。

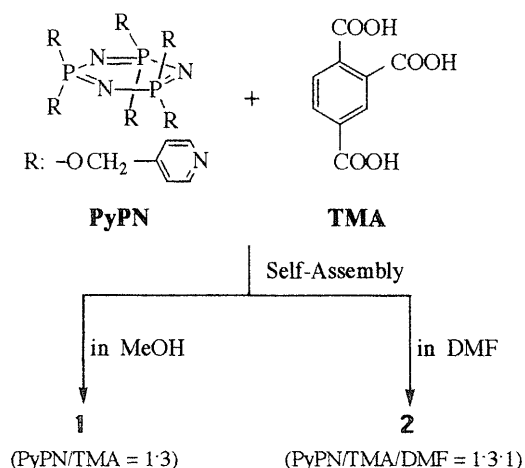


Figure 1. Formation of the self-assemblies composed of PyPN and TMA.

2. 実験

2-1 試料

PyPN は既報にしたがって合成した⁴⁾。その他の試薬はすべて市販のものを用い、溶媒は常法により精製したものを使用した。

2-2 超分子ポリマー合成

PyPN と TMA からなる超分子ポリマーの合成は、以下のように行った。PyPN (0.0500g, 63.8mmol) と TMA (0.0402g, 191mmol) をメタノール(0.4ml)に溶かして混合した後、室温で放置することにより白色固体 1 0.0803g (収率: 8.9%) を析出させた。また、同量の PyPN と TMA を溶媒 DMF (0.2 ml) を用いて、同様に白色固体 2 0.0202g (収率: 2.1%) を析出させた。

1: FT-IR (KBr) 2460, 1925, 1704, 1640, 1564, 1506, 1373, 1239, 1054 cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{63}\text{H}_{54}\text{N}_9\text{O}_{24}\text{P}_3$: C, 53.51; H, 3.85; N, 8.92%. Found: C, 53.21; H, 3.91; N, 8.85%.

2: FT-IR (KBr) 2460, 1925, 1705, 1641, 1565, 1505, 1372, 1239, 1054 cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{66}\text{H}_{61}\text{N}_{10}\text{O}_{25}\text{P}_3$: C, 53.30; H, 4.13; N, 9.42%. Found: C, 53.42; H, 4.04;

N, 9.06%.

2-3 測定

元素分析は Perkin-Elmer 240 C 型元素分析装置, FT-IR スペクトルは日本分光 FT-IR230 赤外分光光度計, ^1H NMR スペクトルは日本電子 JEOL JNM-GSX270 核磁気共鳴装置, DSC は島津 DSC-50, 粉末 X 線回折は理学 RINT2000 X 線回折装置を用いて測定を行った。

超分子ポリマー結晶中への金属イオン(Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Tb^{3+} , Eu^{3+})の取り込みは、以下のように行った。5.00mg の超分子ポリマーを 1.8 mM の金属硝酸塩水溶液(3ml)に一定時間浸したのち、アセトニトリルで洗浄した。さらに、エーテルで繰り返し洗浄した。その後、超分子ポリマー結晶を DMSO に溶解させ、 Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} の場合は吸収スペクトルを用いて、 Eu^{3+} と Tb^{3+} の場合には蛍光スペクトルを用いて定量を行った。

3. 結果・考察

3-1 PyPN と TMA からなる超分子の形成

PyPN と TMA を含むメタノール溶液から析出した白色固体 1 の組成比を元素分析と ^1H NMR スペクトルから求めると、PyPN:TMA = 1:3 であった。1 の FT-IR スペクトルには、TMA の FT-IR スペクトルにおいて 2600 - 3000 cm^{-1} 領域に観測されていたカルボキシル基に由来するピークはほとんど消失し、新たに 2460 cm^{-1} と 1925 cm^{-1} にカルボキシル基とピリジル基の水素結合に由来するピークが観測された (Fig. 2)。これらの結果は、1 が PyPN 1 分子と TMA 3 分子が水素結合により交互につながって形成されていることを示している。

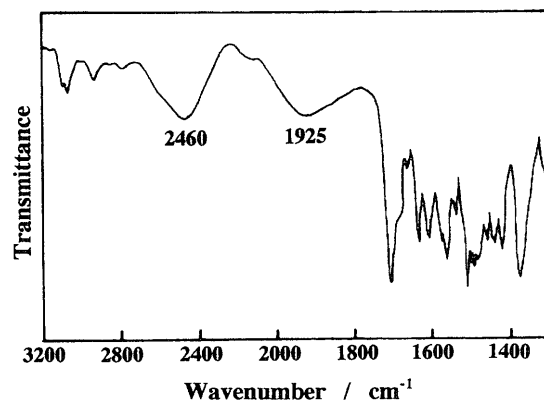


Figure 2. FT-IR spectrum of 1

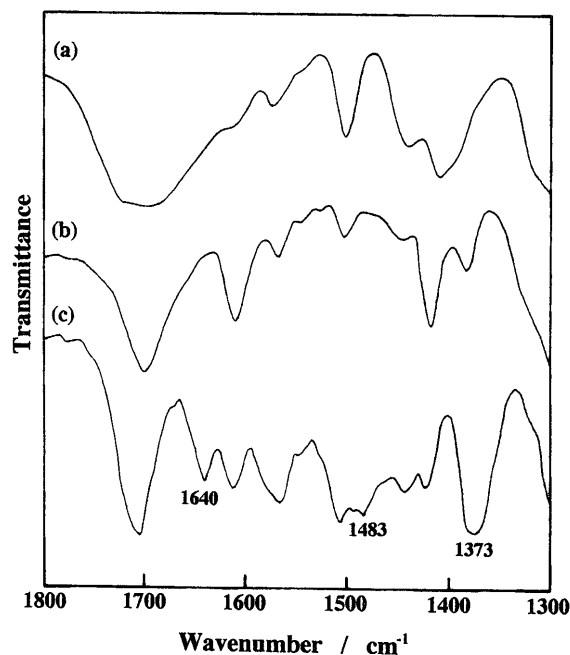


Figure 3. FT-IR spectra of (a) TMA, (b) PyPN-TPA and (c) 1 in the 1300–1800 cm^{-1} region.

1 の FT-IR スペクトルと以前に報告した PyPN とテレフタル酸からなる超分子ポリマーのスペクトルを比較すると, 1 の FT-IR スペクトルには, TMA 自身や PyPN とテレフタル酸からなる超分子にはみられなかったカルボキシル基に由来すると考えられるピークが 1640, 1483, 1373 cm^{-1} に観測された (Fig. 3). このスペクトルパターンは, F. Jones ら⁷⁾ が pH=7 の条件でヘマタイトへ吸着したカルボン酸化合物の拡散反射 FT-IR スペクトルのパターンに非常に似ている. この場合, カルボキシル基に特有な 1731 cm^{-1} のピークの他に 1674, 1458, 1382 cm^{-1} にピークが観測されており, ヘマタイトに吸着した隣接するカルボン酸同士の -C=O 基と -OH 基の間に水素結合が働いているためであると報告されている. この結果から, 1 中には PyPN のピリジル基と水素結合したカルボキシル基以外に, お互いに水素結合したカルボキシル基のペアも存在していると推測される.

PyPN と TMA を含む DMF 溶液から得られた白色固体 2 の FT-IR スペクトルは 1 の FT-IR スペクトルとほとんど等しく, それらの間には顕著な違いが見られなかった. しかし, 2 の ^1H NMR は 1 のものとは異なり, PyPN と TMA のピーク以外に溶媒として用いた DMF のピークも観測され, 2 の固体中への DMF の包接挙動が認められた. ^1H NMR スペクトルの積分強度比と元素分析値から組成比を求めると, $\text{PyPN:TMA:DMF} = 1:3:1$ であったことから, 2 は 1 と同様に水素結合によって PyPN 1 分子と TMA 3 分子

Table 1. Stoichiometry of the PyPN-TMA supramolecular polymers included solvent molecules.

Solvent	Stoichiometry
Formamide	PyPN:TMA:Solvent = 1 : 3 : 0.2
N,N-Dimethylformamide	PyPN:TMA:Solvent = 1 : 3 : 1
N,N-Diethylformamide	PyPN:TMA:Solvent = 1 : 3 : 0.2
N,N-Dimethylacetamide	PyPN:TMA:Solvent = 1 : 3 : 0.2

が交互につながった構造を有しており, さらに繰り返し単位当たり, 1 分子の DMF を包接していると考えられる.

9,9'-スピロビフルオレン-2,2'-ジカルボン酸 (BFDC) や 1,1'-ビナフチル-2,2'-ジカルボン酸 (BNDC) は, アルコール, カルボン酸, アミド化合物のように BFDC や BNDC のカルボキシル基と水素結合可能な極性溶媒から再結晶を行うと, 化学量論的に溶媒を取り込んだクラスレート化合物をつくることが知られている^{8,9)}. PyPN と TMA から形成された 2 の場合においてもカルボキシル基が作用して DMF を包接していると推測される. しかしながら, 1 中にはメタノールが包接されていなかったことから, 溶媒分子のサイズも包接に影響していると考えられる. そこで, DMF とは異なるサイズをもつアミド化合物を溶媒として用いて超分子を形成させたところ, DMF 以外の溶媒ではほぼ $\text{PyPN:TMA:溶媒} = 1 : 3 : 0.2$ の比で溶媒が超分子固体中に取り込まれており, DMF に比べて包接される分子数が減少することがわかった (Table 1). これらの結果は, 官能基や大きさの異なる種々の化合物とクラスレート化合物をつくる BFDC や BNDC とは異なり, PyPN と TMA から形成される超分子ポリマー結晶中には DMF のサイズに適合した空間が存在していることを示唆している.

3-2 超分子ポリマー構造

PyPN と TMA からなる超分子ポリマーの単結晶を得ることはできず, 単結晶 X 線構造解析から構造を決定することはできなかった. そこで, 構造に関する知見を得るため, 粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行った (Fig. 4). 2 に比べて, 1 のピークはややブロードになっているもののシャープな回折ピークが得られたことから, 1 と 2 いずれもランダムな構造ではなく, 規則的な周期構造を有していると考えられる. また, 2 には DMF が包接されているにもかかわらず, 1 と 2 の回折パターンには違いは認められなかった. このことは, 両者が類似した構造をしていることを示している.

既に報告したように, PyPN とテレフタル酸 (TPA)

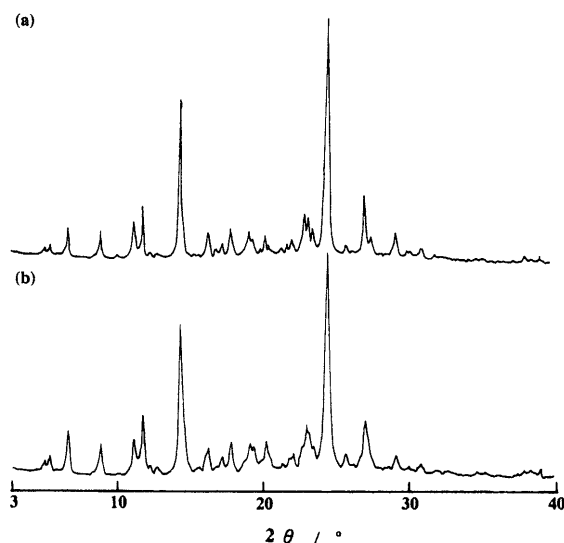
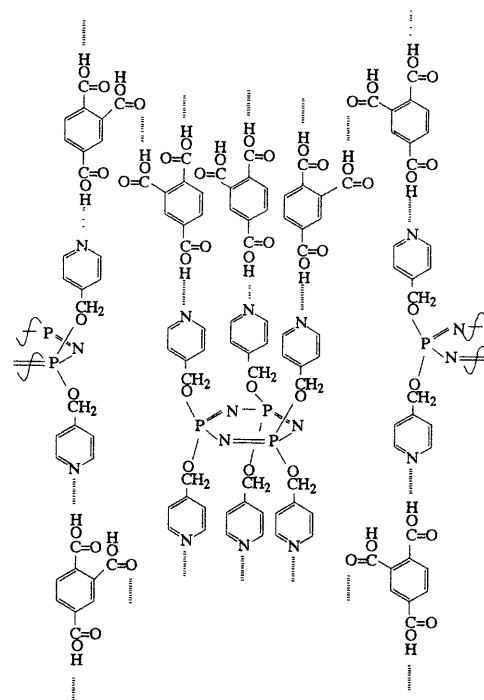


Figure 4. X-ray diffraction patterns of (a) 2 and (b) 1.

の組み合わせから、1分子の PyPN と3分子の TPA が水素結合によって交互に繋がって伸びたロッド構造をもつ超分子ポリマーが形成される⁵⁾。このロッド型超分子ポリマー中、PyPN のピリジル基はホスファゼン環平面に対してほぼ垂直にたった構造をとっていると考えられる。本研究で得られた PyPN と TMA からなる超分子ポリマー中においても PyPN が同様な構造をとっていると仮定するならば、1, 2 いずれの構造もロッド型であると考えられる。このことは X 線回折の結果に矛盾せず、ロッド構造をもつ超分子ポリマーが配列することにより、規則的な周期構造が生まれているものと思われる。元素分析値、FT-IR スペクトルの結果も考慮に入れると、1 と 2 は PyPN(1分子)のピリジル基と TMA(3分子)のバラの位置関係にあるカルボキシル基の水素結合によって、PyPN と TMA が交互に繋がったロッド構造を形成しているものと推測される(Scheme 1)。現在のところ、詳細な構造については明確ではないが、PyPN と TMA がロッド構造を有する超分子ポリマーを形成した場合、TMA には PyPN のピリジル基と水素結合していないカルボキシル基が1個残ることになり、ロッド構造を有するポリマーの側鎖には多数のカルボキシル基が存在していると考えられる。これらカルボキシル基はすべてフリーな状態で存在しているのではなく、近傍に存在するカルボキシル基と水素結合しているカルボキシル基、さらに、2 においては繰り返し単位当たり、1分子の DMF が規則的に包接されていることから、DMF のアミド基と水素結合しているカルボキシル基も存在しているものと推定できる。



Scheme 1. Schematic representation of the structure of 1.

3-3 超分子ポリマー結晶への金属イオンの取り込み挙動

PyPN と TMA からなる超分子ポリマーは側鎖にカルボン酸を有していると考えられる。メタノール溶液から得られた 1 は 2 と類似の固体構造をしているにもかかわらず、メタノールは 2 中に包接されていないことから、1 の結晶中には側鎖カルボキシル基の近傍に DMF の分子サイズ程度の隙間が存在することが期待される。そこで、超分子ポリマー結晶 1 の遷移金属イオン(Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+})や希土類金属イオン(Eu^{3+} や Tb^{3+})の取り込み能について調べた。

Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} の硝酸塩のアセトニトリル溶液に 1 を浸し、繰り返しエーテルで洗浄した後、1 を DMSO に溶解させ可視吸収スペクトルにより金属イオンの定量を行ったところ、それぞれの金属イオンに由来するピークは観測されず、 Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} の 1 への取り込みは確認されなかった。一方、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ のアセトニトリル溶液に 1 を浸し、エーテルを用いて繰り返し洗浄した後、1 の固体を 280nm の光で励起して蛍光スペクトルを測定したところ、 Eu^{3+} に特有の赤色発光を示した(Fig. 5)。また、1 を DMSO に溶かした溶液においても Eu^{3+} に特有の発光($\lambda_{\text{ex}} = 396 \text{ nm}$)が観測された。 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ に浸した場合も同様に Tb^{3+} に特有な緑色の発光を示した。これらの結果は Eu^{3+} や Tb^{3+} が 1 へ取り込まれ、1 から Eu^{3+} や Tb^{3+} へエネルギー移動が起こることを意味している¹⁰⁾。

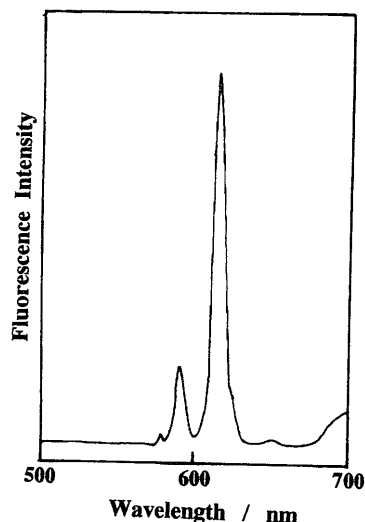


Figure 5. Fluorescence spectrum of 1 after immersing in CH_3CN solution of $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$.

Eu^{3+} 溶液に浸した後の 1 の FT-IR スペクトルを測定したところ、ピリジル基とカルボキシル基間の水素結合に基づくピークに Eu^{3+} の取り込みのともなう変化は観測されなかった。さらに、 Eu^{3+} の取り込みによって、PyPN と TMA の組成比や X 線回折パターンにおいても変化が見られなかった。これらのことは、超分子結晶中のピリジル基とカルボキシル基との水素結合や超分子ポリマー同士の配列が Eu^{3+} によって影響を受けないことを示している。また、 Eu^{3+} 溶液に浸した後の 1 の FT-IR スペクトルにおいて、 1380cm^{-1} 付近のピークがもとのスペクトルに比べて大きくなり、 NO_3^- に由来するピークの存在が示された。このことから、超分子結晶 1 に Eu^{3+} や Tb^{3+} が取り込まれると同時に NO_3^- も一緒に取り込まれていると考えられる。

Fig. 6 に超分子ポリマー結晶への Eu^{3+} の取り込み量(超分子ポリマーの繰り返し単位に対する取り込み量)の経時変化を示す。メタノール溶液から得られた 1 へは Eu^{3+} 溶液に浸すと同時に Eu^{3+} が結晶中へ取り込まれ、約 2 h で平衡に達した。このとき取り込まれた Eu^{3+} の mol 量は 1 の繰り返し単位に対して約 1/4 程度であった。一方、DMF から得られた 2 へは Eu^{3+} はほとんど取り込まれなかった。また、以前に報告した PyPN とテレフタル酸からなる超分子ポリマー結晶へは全く Eu^{3+} が取り込まれなかった。これらの結果は、PyPN と TMA からなる超分子ポリマー結晶内には金属イオンを取り込むだけの空間が存在していることを示している。しかし、2 の場合、既に DMF が包接されているために、 Eu^{3+} が取り込まれにくいものと考えられる。一方、二価の遷移金属イ

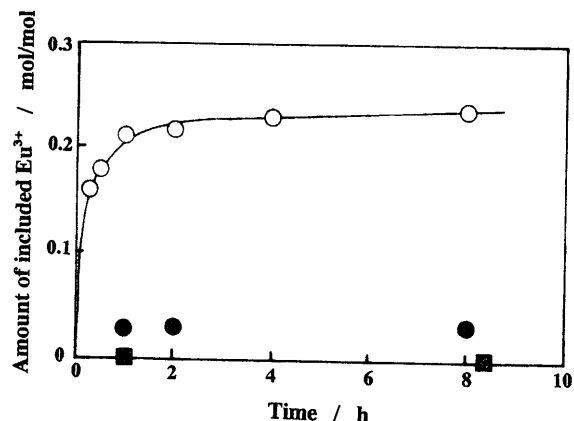


Figure 6. Time course of the amount of Eu^{3+} included into the supramolecular polymers. ○: 1, ●: 2, ■: the PyPN-TPA assembly.

オンが超分子ポリマー結晶に取り込まれなかったことは、金属イオンの取り込みにはカルボキシル基が影響していることを示唆している。ステアリン酸単分子膜と金属イオンとの相互作用においては $\text{Mn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} \ll \text{Tb}^{3+}$ の順番で金属イオンが吸着し、2 価の金属イオンに比べて著しく 3 価の金属イオンの吸着が強いことが報告されている¹¹⁾。したがって、本研究の場合もカルボン酸との親和性が大きい Eu^{3+} や Tb^{3+} が超分子結晶に取り込まれたものと考えられる。

4. 結論

PyPN と TMA から側鎖にカルボン酸を有するロッド型超分子ポリマーが得られた。この超分子ポリマー結晶には DMF が包接されるのに対し、MeOH は包接されなかった。また、超分子ポリマー結晶は、二価の遷移金属イオンを取り込まず、三価の希土類金属イオンである Eu^{3+} や Tb^{3+} を取り込むことがわかった。したがって、PyPN と TMA からなる超分子ポリマー結晶は希土類金属イオンの選択的吸着材料として期待される。

参考文献

- 1) M. Fujita, N. Fujita, K. Ogura, K. Yamaguchi, *Nature*, **400**, 52 (1999).
- 2) W. Marsh and J. Trotter, *J. Chem. Soc. A*, 169 (1971).
- 3) A. P. Primrose, M. Parvez, H. R. Allcock, *Macromolecules*, **30**, 670 (1997).
- 4) K. Inoue, T. Itaya, N. Azuma, *Supramol. Sci.*, **5**, 163 (1998).
- 5) T. Itaya, N. Azuma, K. Inoue, *Supramol. Chem.*, **9**, 121 (1998).

- 6) T. Itaya, K. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 2829 (2000).
- 7) F. Jones, J. B. Farrow, W. van Bronswijk, *Langmuir*, **14**, 6512 (1998).
- 8) E. Weber, I. Csoregh, B. Stensland, M. Czugler, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3297 (1984).
- 9) E. Weber, I. Csoregh, J. Ahrendt, S. Finge, M. Czugler, *J. Org. Chem.*, **53**, 5831 (1988).
- 10) T. Itaya, Y. Sasaki, T. Tanigaki, A. Matsumoto, K. Inoue, *Chem. Lett.*, 305 (1996).
- 11) D. J. M. Linden, J. P. K. Peltonen, J. B. Rosenholm, *Langmuir*, **10**, 1592 (1994).