

A3-03

水素結合と配位結合を駆使した超分子的アプローチに基づく水圏機能材料の創出

中村貴志（筑波大数理物質）

水素結合は官能基選択性と可逆性をもつことから機能性超分子ユニットを創製する上での有用な手段だが、水分子が相互作用部位に競合するため水圏での利用には不適と考えられてきた（図 a）。我々は以前、アミド基をピラノース環の 5 位に直接導入したシクロデキストリン(CD)誘導体¹⁻³⁾が、多数のアミド基の多点水素結合でアニオンを認識するレセプターとして機能することを報告した。例えば、*p*-トリルアミド基を 7 つ導入した β CD 誘導体は様々な有機溶媒中でホスホン酸水素アニオンを選択的に包接する（図 b）¹⁾。しかし、含水（ $\sim 10\%$ ）溶媒中では、認識能は失われてアニオンを放出することがわかっている。

本研究では、アミド置換基の適切な設計により、競争的にはたらく溶媒中でもアニオン認識能を発現する CD 誘導体の開発を目指した。検討の結果、CD のカルボン酸誘導体 **3** と 3-ピリジルアミンの縮合反応が効率よく進行することを見出し、さらに 3-ピリジルアミド体 **2** のピリジル基を全てメチル化することでピリジニウムアミド CD **1**⁷⁺ をトリフルオロメタンスルホン酸(TfO)塩として得ることに成功した。**1**(OTf)₇ は水溶液中でフェニルリン酸水素イオンを包接して 1:1 会合体を与えることが ¹H NMR 測定により明らかとなった。一方で、**1**(OTf)₇ は安息香酸イオンやフェニルスルホン酸イオンとは結合せず、顕著な選択性が示された（図 c）。発表では、共同研究により進めているアニオン包接過程および水和/脱水過程の解析と考察について議論する。

また我々は、金属-配位子間の配位結合の方向性と可逆性を活かした機能性分子をこれまで開発してきた³⁻⁵⁾。発表では、配位結合の形成/解離の制御に基づく水圏機能材料の開発についても紹介する。

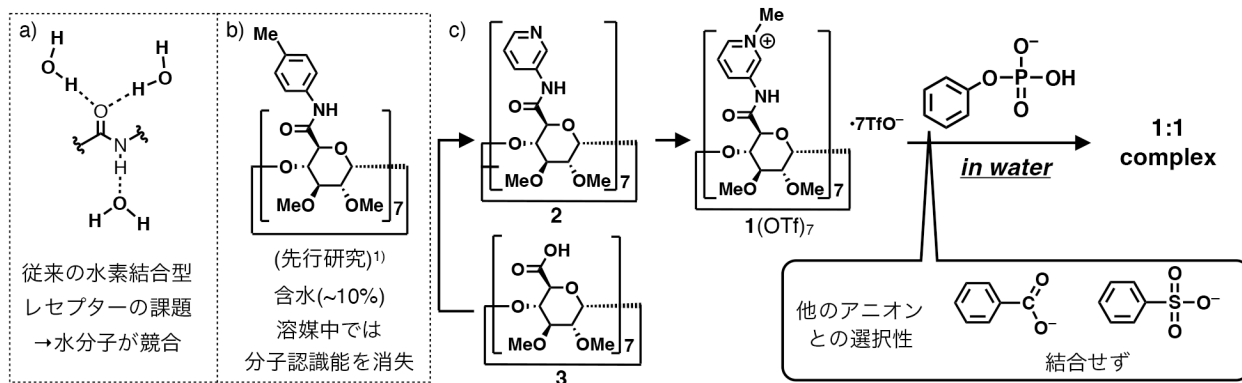


図. 水溶液中でアニオンを選択的に捕捉するピリジニウムアミドシクロデキストリン誘導体 **1**⁷⁺

- 1) T. Nakamura, S. Yonemura, T. Nabeshima, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 3872.
- 2) S. Yonemura, T. Nakamura, T. Nabeshima, *Chem. Lett.* **2020**, 49, 493.
- 3) T. Nakamura, S. Yonemura, S. Akatsuka, T. Nabeshima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 3080.
- 4) T. Nakamura, Y. Kaneko, E. Nishibori, T. Nabeshima, *Nat. Commun.* **2017**, 8, 129.
- 5) T. Nakamura, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 1822. (Highlight Review)

PROFILE

中村貴志（筑波大学数理物質系 助教）

2013年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了。2013年大阪大学大学院理学研究科特任研究員。2014年より筑波大学数理物質系助教。また2021年より筑波大学ツクバ・トップ・ランナー教員。専門は超分子化学・構造有機化学・錯体化学。主な受賞歴は、第33回若い世代の特別講演会 日本化学会（2019年）、日本化学会 第70回進歩賞（2021年）、科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞（2022年）など。