

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17818

研究課題名(和文) 動的な8の字型らせん性とこれを単位構造とする縮環型オリゴマー

研究課題名(英文) Fused oligomers of a macrocycle with dynamic figure eight chirality

研究代表者

上遠野 亮 (Katoono, Ryo)

北海道大学・理学研究院・助教

研究者番号：60432142

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：動的な8の字キラリティを有するマクロサイクルを単位構造として、これを同一分子内で縮環により複数化することで、一連の縮環多量体を独自に設計し、実際に合成した。それらの分子運動性や錯形成特性、キロプティカル特性を分光学的手法を通じて明らかにした。以上の諸特性は、多量体において、単に単位構造の倍になるのではないことを見出した。これは、各多量体中における単位構造のねじれ優先性が縮環方法によって変化することを示している。一部の三、四量体に対して、単位構造におけるねじれ優先性が、多量体中で増幅する現象を見出した。これは、従来報告されている、いわゆる、キラリティ増幅とは異なるまったく新たな視点を生み出した。

研究成果の概要(英文)：I have newly designed a series of fused oligomers of macrocycles with dynamic figure eight chirality. Dynamic features in solution of these fused oligomers were investigated through NMR, UV and CD spectroscopy. For fused oligomers, the barrier to dynamic interconversion between two helical conformations with M- or P-helicity followed a specific pattern similar to that of the original unit of a macrocycle. Complexation and chiroptical properties were dependent on the molecular shape, that is a manner of fusion. We found a new perspective on "chiral amplification". In a fused trimer or a tetramer, the helical-sense preference increased with the number of units. These finding was brought about by quantitative observation of the helical-sense preferences through NMR spectroscopy in solution.

研究分野：動的キラル化学

キーワード：動的キラリティ マクロサイクル テレフタルアミド 縮環多量体

1. 研究開始当初の背景

動的らせん性とは、自身の構造とその鏡像との間を動的に相互変換(ラセミ化)する性質をさす。そのキラル構造に由来するキロプティカル特性は、両対掌構造の一方を単離あるいは優先してはじめて観測することができる。このようならせん性は、文字通り"らせん状"の構造を有する(高)分子を足場として広く研究されてきた(Yashima et al. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 6102. 他多数)。そこでは、右巻(*P*)と左巻(*M*)のらせん構造が動的に相互変換するラセミ対として存在し、外部キラリティの超分子的な伝達により一方のらせん構造を優先させる。これは基礎化学の分野のみならず、分子認識に基づく不斉触媒やセンサー、記憶材料を設計する上で重要な機構の一つである。

このような"らせん状"の(高)分子を足場とした多くの研究とは別に、8の字の形をした分子構造に由来するキラリティは、点・軸・面に加え新たな不斉源として長年有機化学者の興味を集めてきたが、その観測には8の字型構造の構築(Staab et al. *Chem. Ber.* **1972**, 105, 2290; Fallis et al. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 4711; Vollhardt et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2052; Baxter *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 4170.)だけでなく、8の字のねじれ優先性(*M* or *P*)の制御を必要とするため、報告例は限られている。先例の多くは炭化水素骨格からなり、溶液中で分子は両対掌配座が50:50の平衡混合物として存在し、結晶として一方を単離する以外にキロプティカル特性を観測する方法はない。

2. 研究の目的

動的らせん性を示す分子のねじれ優先性をキラリティ伝達により制御するための分子足場として、8の字キラリティを有する分子を設計する。8の字キラリティは環状分子に動的なねじれを与えることにより創出し、分子内・分子間でのキラリティ伝達によりこのキラリティのねじれ優先性を制御する。

このような動的な8の字キラリティを有する環状分子を単位構造として、これを同一分子内で複数化してオリゴマーを設計する。この複数化は、単位構造の一部を共有(縮環)することにより行い、縮環の位置によって多様なキラル構造を創り出す。一連の縮環オリゴマーに対して、分子内・分子間キラリティ伝達を通じて各種不斉配座を誘起し、キロプティカル特性を系統的に観測することで、オリゴマーにおけるキラリティの増幅・変調過程を明確な分子構造に基づいて定量的に理解することを目的とする。

3. 研究の方法

(1)動的な8の字キラリティを有する環状分子

大きさや柔軟性を任意に調節可能な一連の8の字型分子群を設計・合成し、それぞれ

の分子構造及び動的特性、キラリティ伝達により誘起されるキロプティカル特性を系統的に明らかにする。

(2)動的な8の字キラリティを有する環状分子の複数化(縮環オリゴマー)

(1)で、ラセミ化のみの構造変化を許容する動的な環状分子を適切に選択し、これを単位構造とする各種縮環オリゴマーを独自に提案する。 m 個の単位構造からなるオリゴマー分子は、 2^m 通りの配座をとりうる。アミド窒素上に不斉補助基を導入することにより、分子内キラリティ伝達を通じて多様な不斉配座を誘導できるか検討する。また、キラルなゲスト分子との錯形成を通じて、多重不斉配座へ収束させられるか検討する。 $m = 2$ から検討を開始し、より環数の大きなオリゴマー($m = 3, 4, 5, 6$)を合成する経路を確立する。これらの縮環オリゴマーに対して、分子内または分子間でのキラリティ伝達を通して明確な分子構造とキロプティカル特性の相関を考察する。

4. 研究成果

動的な8の字キラリティを有する環状分子を、環の大きさが異なるようにして系統的に4種設計・合成した。それら一連の分子構造や動的特性、錯形成特性、キロプティカル特性を結晶構造解析及び分光学的手法を用いて詳細に明らかにすることにより、縮環により同一分子内で複数化するのに適した環状分子の一つを選択した。

この環状分子を単位構造として、同一分子内で縮環により複数化することで、二量体を六種、三量体を三種、四量体を二種、五量体、六量体をそれぞれ一種設計し、実際にそれらを合成し、溶液中における動的特性、錯形成特性、キロプティカル特性を調査した。

各縮環二量体は、縮環位置の違いによってキロプティカル特性(旋光度・円二色性)に違いを生じる、すなわち、単位構造の性質が二量体において単に二倍になるのではないことを見出した。これは、各二量体中における単位構造のねじれ優先性が縮環方法によって変化することを示している。一部の三量体、および四量体に対して、単位構造におけるねじれ優先性が、多量体中で増幅する現象を見出した。これは、従来報告されているキラリティ増幅とは異なる、まったく新たな視点を生み出した。これらの観測は、動的に相互変換可能な擬鏡像対のジアステレオマー比を分光学的手法を用いて定量的に見積もることによって実現できた。このオリゴマーにおけるねじれ優先性の増幅は、ある動的にキラルな縮環四量体に対して、著しく大きな錯形成誘起コットン効果をもたらした。

追加的なトピックとして、これら一連の縮環オリゴマーで、錯形成を引き金としたねじれ優先性の反転現象を定量的に観測した。すなわち、分子内に不斉補助基を導入した環状分子が示すねじれ優先性が、アキラルゲスト

との錯体中で反転した。これは、系内唯一の不斉源が、状況に応じてキラリティの伝達方向を選択(二方向キラリティ伝達)したことになる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 7 件)

上遠野亮、日下慶一、田中優貴、藤原憲秀、鈴木孝紀、Supramolecular chiroptical switching of helical-sense preferences through the two-way intramolecular transmission of a single chiral source, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, 16(7), 1167–1171. 査読有 DOI: 10.1039/c7ob03057f

上遠野亮、小原優大、藤原憲秀、鈴木孝紀、Enhanced circular dichroism at elevated temperatures through complexation-induced transformation of a three-layer cyclophane with dualistic dynamic helicity, *Chem. Sci.* **2018**, 9(8), 2222–2229. 査読有 DOI: 10.1039/c7sc05242a

上遠野亮、小原優大、日下慶一、鈴木孝紀、Dynamic or undynamic chirality generated by helical arrangement of a shape-persistent ring and rod doubly bridged in a molecule, *Chem. Commun.* **2018**, 54(7), 735–738. 査読有 DOI: 10.1039/c7cc09485j

上遠野亮、河合駿佑、鈴木孝紀、Dynamic helical cyclophanes with two quadruply-bridged planes arranged in an "obverse and/or reverse" relation, *Chem. Sci.* **2016**, 7(5), 3240–3247. 査読有 DOI: 10.1039/c5sc04673d

上遠野亮、鈴木孝紀、Planar chiral desymmetrization of a two-layered cyclophane and control of dynamic helicity through the arrangement of two nonstereogenic centers, *Chem. Commun.* **2016**, 52(5), 1029–1031. 査読有 DOI: 10.1039/c5cc09069e

上遠野亮、河合駿佑、藤原憲秀、鈴木孝紀、Controllability of dynamic double helices: quantitative analysis of the inversion of a screw-sense preference upon complexation, *Chem. Sci.* **2015**, 6(11), 6592–6600. 査読有 DOI: 10.1039/c5sc02614h

上遠野亮、田中優貴、日下慶一、藤原憲秀、鈴木孝紀、Dynamic Figure Eight Chirality: Multifarious Inversions of a Helical Preference Induced by Complexation, *J. Org. Chem.* **2015**, 80(15), 7613–7625. 査読有 DOI: 10.1021/acs.joc.5b01206

[学会発表](計 12 件)

上遠野亮、河合駿佑、石垣侑祐、鈴木孝紀、1,3,5-トリス(フェニルエチニル)ベンゼンをテンプレートとする大環状分子の合成と錯形成誘起キロプティカル特性、日本化学会第 98 春季年会(2018) (船橋) 1F2-25

上遠野亮、青木洸則、石垣侑祐、鈴木孝紀、動的な 8 の字キラリティを有するマクロサイクルの縮環多量体における超分子キラリティ(1): *o*-フェニレンエチニレン骨格を足場とする縮環二量体、日本化学会第 98 春季年会(2018) (船橋) 4F4-11

上遠野亮、坂本和生、石垣侑祐、鈴木孝紀、動的な 8 の字キラリティを有するマクロサイクルの縮環多量体における超分子キラリティ(2): *o*-フェニレンエチニレン骨格を足場とする縮環三量体、日本化学会第 98 春季年会(2018) (船橋) 4F4-12

上遠野亮、小原優大、齊藤将生、石垣侑祐、鈴木孝紀、動的な 8 の字キラリティを有するマクロサイクルの縮環多量体における超分子キラリティ(3): ヘキサキス(フェニルエチニル)ベンゼンを足場とする縮環四量体、日本化学会第 98 春季年会(2018) (船橋) 4F4-13

上遠野亮、小原優大、河合駿佑、日下慶一、石垣侑祐、鈴木孝紀、フェニルアセチレンマクロサイクル(PAM)の分子集合と架橋により創り出されるヘリカルキラリティ、第 28 回基礎有機化学討論会(福岡) 3C-05

上遠野亮、石垣侑祐、鈴木孝紀、A New Approach to Controlling a Helical-Sense Preference of Dynamic Helicity, Chirality 2017 ISCD-29 (東京) P-124

上遠野亮、石垣侑祐、鈴木孝紀、キラリティ伝達によらない動的らせん性制御、第 27 回基礎有機化学討論会(広島) 3A-07
上遠野亮、小原優大、石垣侑祐、鈴木孝紀、三層構造を有するシクロファンの錯形成誘起 CD における特異な温度依存性、第 27 回基礎有機化学討論会(広島) 2P-132

上遠野亮、日下慶一、鈴木孝紀、Phenylacetylene Macrocycle (PAM) を利用したキラリティ創出、日本化学会第 96 春季年会(2016) (京都) 2F1-08

上遠野亮、河合駿佑、工藤隆晃、梅澤優、藤原憲秀、鈴木孝紀、動的な 8 の字型キラリティを有するマクロサイクルの縮環型二量体: 設計、合成および超分子キラリティ、第 26 回基礎有機化学討論会(松山) 1P-102

上遠野亮、日下慶一、藤原憲秀、鈴木孝紀、二つの *m*-フェニレンエチニレン Spacer を有するテレフタルアミドマクロサイクルにおける動的なキロプティカル特性、第 26 回基礎有機化学討論会(松山) 1P-103

上遠野亮、工藤隆晃、藤原憲秀、鈴木孝紀、テレフタルアミドを利用した動的な三環性分子プロペラのキロプティカル特性、第26回基礎有機化学討論会（松山）1P-104

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上遠野 亮 (KATOONO, Ryo)
北海道大学・大学院理学研究院・助教
研究者番号：60432142

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

田中 優貴 (TANAKA, Yuki)
河合 駿佑 (KAWAI, Shunsuke)
日下 慶一 (KUSAKA, Keiichi)
小原 優大 (OBARA, Yudai)