

令和元年6月14日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14446

研究課題名(和文) 高次分子マシンを志向したヘテロ[3]ロタキサンの合成と位置変換シャトリングの実現

研究課題名(英文) Synthesis of hetero[3]rotaxanes with noble molecular shuttling directed toward higher-order molecular machines

研究代表者

正井 宏 (Masai, Hiroshi)

東京大学・大学院総合文化研究科・特任研究員

研究者番号：70793149

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：発光部位を有する[3]ロタキサン構造がサーモクロミック応答を示すことを見出した。

[3]ロタキサンにおける二つの環状分子は、室温では発光部位に近接しているものの、加熱によって熱的なシャトリングを生じ、露出した発光部位が周囲の分子と相互作用することで熱的に発光変化が誘起された。この変化は加熱・冷却のサイクルに対して可逆的であったことから、熱によって光学特性が変化するサーモクロミック応答であることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子機械の重要なモチーフであるロタキサン構造において、熱シャトリングは比較的初期から報告されていたものの、停留点(ステーション)の制御が困難であることから、材料の物性を向上させる設計としてはほとんど用いられてこなかった。対して本研究は超分子構造の熱シャトリングを用いて、シャトリングを起こさない材料よりも鋭敏な熱応答性を発現したことから、センサ材料における新しい設計指針を示したと言える。

研究成果の概要(英文)：In this work, a thermochromic response was developed by using a [3]rotaxane structure bearing an emission moiety. The two cyclic molecules covered the luminescent chromophore. Under a heat, the cyclic molecules thermally shuttled, so that the emission behavior of the [3]rotaxane was changed, where the chromophore was exposed to the surrounding other molecules. The luminescent changes could be repeatedly conducted under heating-cooling cycles.

研究分野：超分子化学

キーワード：ロタキサン サーモクロミック

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

軸分子と環状分子がトポロジカルに拘束されたロタキサンは、外部刺激に基づく環状分子の軸上移動(シャトリング)を利用したメモリ・モーター・圧電素子など分子マシンとしての研究が幅広く展開されている。分子マシンに関する研究は2016年に基礎研究としてノーベル化学賞を受賞するまでに至った。その進展を支えたのは、ロタキサンを構築するための合成化学的手法の発展である。多様な合成技術が過去数十年に渡って開発された結果、単純な軸と環から成るロタキサンの合成は比較的容易なものとなるまでに至った。しかしその一方で、複数の環状分子の個数や向きを制御した合成技術に関しては、未だ進展の余地がある。特に、現在のロタキサン分子は複数の環状分子間で互いに位置を入れ替えることが構造上不可能という制限を有している。これによって既存のシャトリングは単純な駆動様式に限られており、分子マシンはその機動性が未成熟となっている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ロタキサンのシャトリングに基づく分子マシンの高次機能化を志向して、複数環状分子の個数や向きを制御したロタキサンの選択的構築法を開発する。特に、複数環状分子間の位置変換シャトリングを実現するべく、大員環が貫通したロタキサン・カテナン構造の新規合成法を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、メチル化シクロデキストリンと、ピピリジン含有環状分子という2つの環構造体に着目し、複数環状分子を有した高次ロタキサン構造の構築法を開発する。これを値実現するために、軸と環との共有結合的な連結と、らせん構造体の構築に着目する。特に一変換シャトリングにおいては、一方の環状分子が他方の環状分子を貫通するために、従来困難とされてきた大環状分子が貫通したロタキサン構築を目指す。これを達成するために、既存のロタキサン合成法と自己組織化に基づく二重らせん構造を組み合わせた環状分子を合成する。らせん構造によって環状分子は従来のサイズまで形式的に縮小され、ロタキサン合成に適した立体を形成する。らせんを解くことによって構築される大員環ロタキサンは、従来手法では達成困難な高次ロタキサン構造体となり得る。

4. 研究成果

(1) 複数のメチル化シクロデキストリンと一本の共役軸分子を等差的に伸張するプログラム合成法を開発した。本反応では、逐次反応における溶媒条件を切り替えることで、各伸長段階における包接/非包接構造を選択的に構築し、被覆箇所と共役長が高度に制御された被覆共役分子を選択的に合成した。多様な長さで環状分子数を制御して高次ロタキサン系統的に得る本手法は、配線距離や分子間相互作用を高度に調節可能な配線材料合成法として、分子エレクトロニクスにおける新しいプラットフォームとなる。

(2) 同様の手法を用いて、非対称のロタキサンを得る手法を開発した。シクロデキストリンは非対称な環状分子であり、その貫通方向の制御は通常困難である。本研究では軸分子と連結した完全メチル化 α シクロデキストリンを用い、自己包接させた。反復クロスカップリング反応を用いた段階的伸長法を応用することで、規定された長さで方向性を有する非対称的なロタキサンの合成に成功した。

(3) 相互貫通可能な高次ロタキサンの合成を指向して、らせん構造による形式的環縮小が可能な大環状分子の合成を行った。錯化によって螺旋構造をとるピピリジン骨格を用いて、本設計の妥当性を明らかにするため、錯化による環縮小と脱金属による環拡大を用いた大環状分子の高効率合成を目指した。その結果、複数のピピリジン骨格が導入された大環状分子前駆体は銅イオンの添加によってらせん構造を構築し、続くオレフィンメタセシス反応によって閉環反応が進行することを見出した。引き続き環サイズの拡張や、超分子構造体への展開を検討する。

(4) 発光部位を有する[3]ロタキサン構造がサーモクロミック応答を示すことを見出した。[3]ロタキサンにおける二つの環状分子は、室温では発光部位に近接しているものの、加熱によって熱的なシャトリングを生じ、露出した発光部位が周囲の分子と相互作用することで熱的に発光変化が誘起された。この変化は加熱・冷却のサイクルに対して可逆的であったことから、熱によって光学特性が変化するサーモクロミック応答であることが明らかとなった。ロタキサン構造の熱シャトリングは分子機械領域において比較的初期から報告されていたものの、停留点(ステーション)の制御が困難であることから、材料の物性を向上させる設計としてはほとんど用いられてこなかった。対して本研究は超分子構造の熱シャトリングを用いて、シャトリングを起こさない材料よりも鋭敏な熱応答性を発現したことから、センサ材料における新しい設計指針を示したと言える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8件) 査読有

Synthesis and Acid-Responsiveness of an Insulated π -Conjugated Polymer Containing Spiropyrans in Its Backbone, Hiromichi V. Miyagishi, Takashi Tamaki, Hiroshi Masai and Jun Terao, *Molecules* 2019, 24, 1301.

Doi: 10.3390/molecules24071301

Reversible and stable redox behavior of a Pt(II) bis(dithiobenzoate)-type complex attributed to rotaxane-based stabilization Harada, R.; Hosomi, T.; Masai, H.; Terao, J. *Tetrahedron Lett.* 2018, 59, 2930-2933.

Doi: 10.1016/j.tetlet.2018.06.034

Synthetic Methodology for Structurally Defined and Insulated Molecular Wires Bearing Non-centrosymmetric Conjugated Axle Components via Iterative Intramolecular Slippage Sheng Ying Chou, Hiroshi Masai, Susumu Tsuda, Jun Terao *Chem. Asian J.* 2019, In Press

Doi: 10.1002/asia.201801706

Platinum-acetylide crosslinkers for facile preparation of phosphorescent commodity polymer networks with defect-free chromophores Russell, G. M.; Masai, H.; Terao, J. *Mater. Lett.* 2019, 247, 182-184.

Doi: 10.1016/j.matlet.2019.03.123

Programed Synthesis of Molecular Wires with Fixed Insulation and Defined Length Based on Oligo(phenylene ethynylene) and Permethylated α -Cyclodextrins, H. Masai, T. Fujihara, Y. Tsuji, J. Terao, *Chem. Eur. J.* 2017, 23, 15073-15079.

Doi: 10.1002/chem.201701428

Regio- and Stereoselective Synthesis of Triarylalkene-Capped Rotaxanes via Palladium-Catalyzed Tandem Sonogashira/Hydroarylation Reaction of Terminal Alkynes, H. Masai, W. Matsuda, T. Fujihara, Y. Tsuji, J. Terao, *J. Org. Chem.* 2017, 82, 5449-5455.

Doi: 10.1021/acs.joc.7b00442

Stimuli-Responsive Functionalized Insulated Conjugated Polymers, H. Masai, J. Terao, *Polym. J.* 2017, 49, 805-814

Doi: 10.1038/pj.2017.57

Kinetic stabilization of a Ni(II) bis(dithiobenzoate)-type complex achieved using three-dimensional insulation by a [1]rotaxane structure, T. Hosomi, R. Harada, H. Masai, T. Fujihara, Y. Tsuji, J. Terao, *Chem. Commun.* 2018, 54, 2487-2490.

Doi: 10.1039/C8CC00351C

〔学会発表〕(計 13件)

スピロピランを主鎖に含む被覆型分子ワイヤの合成とその物性, 宮岸 拓路・玉木 孝・正井 宏・寺尾 潤 日本化学会第 99 春季年会 2019

Accelerated ligand exchange of metal acetylides by using light-induced structural change, 金子 俊一・正井 宏・玉木 孝・寺尾 潤, 日本化学会第 99 春季年会 2019

求核剤の共存時のみ光刺激応答性を示す発光性ゲルの開発, ラッセル 豪 マーティン, 正井 宏, 玉木 孝, 寺尾 潤, 日本化学会第 99 春季年会 2019

単一方向性被覆型分子ワイヤの段階的合成法の開発とその応用, 周 聖穎・正井 宏・寺尾 潤, 日本化学会第 99 春季年会 2019

規定された配位空間を有するポルフィリンカプセルの合成とその分子認識能, 岡 勇気, 千葉 湧介, 正井 宏, 寺尾 潤, 日本化学会新領域ナノスケール分子デバイス「第 8 回若手セミナー」2019

被覆型金属サレン錯体の合成とその安定性・酸化還元特性に対する被覆効果, 原田 涼佑・正井 宏・寺尾 潤, 日本化学会第 99 春季年会 2019

被覆型白金アセチリドポリマーを用いた塩化水素ガスの固体発光センサの開発 正井 宏, 横山 琢也, 寺尾 潤 第 35 回シクロデキストリンシンポジウム 2018

酸/光励起を利用した架橋ユニットの選択的開裂を伴うゲル-ゾル転移 ラッセル 豪 マーティン, 正井 宏, 玉木 孝, 寺尾 潤 第9回サブウェイセミナー 2018

酸と光の協同効果を利用した C-Pt 結合の選択的開裂を伴うゲルの光加工技術 ラッセル 豪 マーティン, 金子 俊一, 稲森 大貴, 正井 宏, 寺尾 潤 第67回高分子討論会 2018

酸/光によって誘発される白金アセチリド錯体の結合開裂反応を利用したゲル-ゾル変換技術, ラッセル豪マーティン・金子俊一・稲森大貴・正井 宏・寺尾 潤, 第8回 CSJ 化学フェスタ 2018

四角型環状ポルフィリンダイマーの高選択的三量化によるポルフィリンチューブの合成, 岡 勇気, 千葉 湧介, 正井 宏, 寺尾 潤, 第29回基礎有機化学討論会 2018

環状被覆により速度論的に安定化された金属ビスジチオベンゾエート錯体の酸化還元挙動, 原田 涼佑・細見 拓郎・正井 宏・寺尾 潤, 第65回有機金属化学討論会 2018

四角型環状ポルフィリンダイマーの高選択的集積化によるポルフィリンチューブの合成, 岡 勇気, 千葉湧介, 正井 宏, 寺尾 潤, 第8回 CSJ 化学フェスタ 2018

〔図書〕(計 1件)

寺尾 潤・正井 宏、機能性分子ワイヤ、化学同人 CSJ カレントレビュー31 分子アーキテクトゥクス 2018、99-102

6. 研究組織

(1)研究分担者 なし

(2)研究協力者 なし

〔その他〕

ホームページ等

<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/terao/>

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。