

令和 3 年 4 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05093

研究課題名(和文) 8の字型分子触媒の創製と共有結合性二重鎖の構築

研究課題名(英文) Construction of figure-of-eight shaped catalyst and synthesis of ladder molecules

研究代表者

小野 公輔 (Kosuke, Ono)

東京工業大学・理学院・准教授

研究者番号：30579313

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：8の字分子触媒を利用した共有結合性二重鎖の構築を目指した。まず内部や外部を修飾できるシクロドデカフェニレンを設計し合成経路を確立した。次に2つのシクロドデカフェニレンをアミン配位子を有するスペーサーで連結した8の字分子触媒の合成を達成した。現在、大環状部位への軸分子の導入まで成功し、続く鎖状分子の導入と、ロタキサン構築を検討している。ロタキサンが構築出来次第、8の字分子触媒に対し鎖状分子の導入し、二重鎖の合成を行う。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で目的とした2本の鎖状分子が多数の"共有結合"で連結された二重鎖は、一般的な直鎖状の高分子とは異なる新規材料としての応用が期待される。しかしながら、多数の反応点を有する鎖状分子の架橋反応を試みると、目的的二重鎖ではなく、網目状構造が得られてしまう。「鎖間の反応を、いかに特定の2本の鎖状分子の間に限定できるか」という学術的問いを、どのように解決するかが重要である。その問題を、本研究で合成を達成した8の字分子触媒を利用した手法で解決できれば、意義深いといえる。

研究成果の概要(英文)：We aimed to construct ladder polymer by using a figure-of-eight molecular catalyst. First, we designed cyclododecaphenylenes, which can modify the inside and outside, and established a synthetic route. Next, the synthesis of a figure-of-eight molecular catalyst was achieved in which two cyclododecaphenylenes were linked by a spacer having an amine ligand. Currently, we have succeeded in introducing the axial molecule into the macrocyclic site, and are studying the subsequent introduction of chain molecules and the construction of a rotaxane. As soon as the rotaxane can be constructed, a chain molecule is introduced into the figure-of-eight molecular catalyst to synthesize ladder polymer.

研究分野：超分子化学

キーワード：大環状分子 8の字分子触媒 共有結合性二重鎖

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

DNA に代表される「二重鎖」は、構造・機能ともに魅力的である。これまでに水素結合や配位結合、また pi-pi スタッキングなどの非共有結合を利用した、自己集合による人工二重鎖の構築が数多く報告されている(*Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 363–371.)。しかしながら、これらの二重鎖は非共有結合の有する可逆性のため、材料への応用は限定されている。一方、柔軟な 2 本の鎖状分子が多数の”共有結合”で連結された二重鎖は、その期待される安定性の高さや、大環状構造が連なった特徴的な構造を持つことから、直鎖状の高分子とは異なる新規材料としての応用が望める。これまでに、フェニレン架橋を利用した剛直な二重鎖(はしご状高分子)が実現されている(*J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1853–1864.)が、2 本の鎖状分子が柔軟なリンカーで架橋された”真”に共有結合性二重鎖と呼べる高分子の合成例は申請者の知る限りない。実際、多数の反応点を有する 2 本の柔軟な鎖状分子同士を、共有結合形成反応により架橋しようと試みると、目的の二重鎖ではなく、網目状構造が得られてしまう。

2. 研究の目的

本研究では、8 の字型分子触媒の創製ならびにそれを用いた共有結合性二重鎖の合成を目的とした。

3. 研究の方法

「高分子鎖間の反応を、いかに特定の 2 本の鎖状分子の間に限定できるか」という学術的問いを、どのように解決するかが、共有結合性二重鎖を選択的に合成するために重要である。そこで、問題の解決法として 2 つの環が中央に触媒サイトを介して結ばれた“8 の字型分子触媒”の利用を考えた。すなわち、2 本の鎖状分子が各々の環を通るように工夫を施すことで、特定の 2 本の鎖状分子の反応点だけが近づき、触媒サイトによる連結が有利に進行すると考えた。連結反応終了後、環が鎖状分子上をスライドし、連結反応が順次進行すれば望みの二重鎖が選択的に得られるものと期待した。「共有結合性二重鎖の選択的合成」という未解決の課題に対し、これまでの高分子化学には見られない「8 の字型分子触媒」の利用という、超分子化学的な研究手法を立案した。

4. 研究成果

まず初年度は、大環状部位の合成収率の向上を目指し検討を行った。これまでに大環状部位は、ペンタフェニレンジボロン酸とヘプタフェニレンジプロモ化合物の分子間鈴木カップリングにより単離収率 10%程度で合成することに成功している。そこで反応濃度や反応溶媒、塩基またジボロン酸部位をピナコール保護した出発物質を検討したところ、基質濃度を 1.0 mM 程度、反応溶媒をトルエン、塩基に炭酸セシウム、そしてピナコールエステル保護体を用いた時に単離収率が 33%まで向上することを見いだした。同条件で反応溶媒のみを 1,4-ジオキサンに変更したところ、目的物はトレース量しか得られなかったことから溶媒の影響が大きいことがわかった。この環化条件を用いることで大環状部位の内部を OH 基や NH₂ 基で 2 箇所修飾した一連の化合物を合成することにも成功した。また、8 の字構造の合成には大環状部位の外部修飾も必要となるが、今回大環状部位にある Cl 基を Bpin 部位へと変換させることにも成功した。これらの結果は「内部や外部を修飾可能なシクロデカフェニレンの合成」として学会にて発表を行った。

次年度はまず、2 つの大環状部位をスペーサーで連結させ 8 の字構造の構築を目指し検討を行った。スペーサー部位として、触媒部位を導入できると考えられるカルバゾールとベンゼンを選択した。スペーサー部位のジハロ化合物と 2 つの大環状部位を鈴木カップリングさせ 8 の字構造の構築を目指したところ、ベンゼン環で連結された 8 の字構造の構築に成功し、各種 NMR 測定や質量分析により同定することができた。一方で、反応効率は満足のものではなかったが、これは Bpin 周りの嵩高さのためと考えた。Bpin 周りの嵩高さを落とした大環状部位を再度設計し合成することでいくらか反応効率を改善することができた。8 の字構造を構築できたので続いて、触媒部位の探索を行った。まず、アジドとアルキンに付加環化反応やアルキンどうしのホモカップリングを触媒する銅触媒に着目し、8 の字分子の中央にアミン配位子を導入することとした。続いて導入する配位子としてその有無で反応がきれいに ON/OFF できるアミン配位子を探索したところ、目的にあう配位子を見出すことができた。その配位子を有するジハロベンゼン誘導体と大環状部位をカップリングさせることで配位子部位を有する 8 の字分子を合成することに成功した。

共有結合性二重鎖の合成には、あと「大環状部位への鎖状分子の導入」と「鎖状分子間の連結反応」が必要である。最終年度はまず、大環状部位への鎖状分子の導入を検討した。内部に OH 基を持つシクロデカフェニレンを NaH で処理したところに 3 当量のクロロギ酸エステル化された軸分子を加え、THF 中 50 度で 1 日反応させた。その結果、軸分子が大環状部位と炭酸エステル結合により連結された目的生成物を得た。質量分析や ¹H NMR、ROE 測定により、軸分子が大環状構造を貫通した構造をとっているものと推測された。続いて、軸分子の両末端にあるアルキン

に対し、1つの末端にアジド基を有し、逆側の末端に嵩高いエンドキャップ部位を有する鎖状部位を Huisgen 付加環化反応により連結した。最後に炭酸エステル結合を *n*-ブチルアミンで開裂させロタキサン構造の構築を試みた。反応後の粗生成物を GPC により分析したところ、シクロドデカフェニレンとエンドキャップ部が別々に観測された。これは恐らく、エンドキャップ部位の大きさが大環状部位の空孔と同程度であったため、すり抜けてしまったと考えられた。そこで、十分な嵩高さを有するエンドキャップ部位として dendrimer などいくつか試したが、*n*-ブチルアミンで処理した後の結果は、いずれの場合もそれぞれがバラバラに観測され、ロタキサンは得られなかった。これは、一つ目のエンドキャップ部位が連結した後で軸分子が大環状部位から引っ張り出され、その状態で次のエンドキャップ部位が連結されてしまったためと考えられる。現在は、軸分子とエンドキャップ部位の間を長くする分子設計のもと、検討を続けている。ロタキサンが出来次第、8の字分子触媒に対し鎖状分子の導入し、二重鎖の合成を行う。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 馬場浩希・白瀧柳太郎・小野公輔・河合英敏
2. 発表標題 内部に極性官能基を有するオリゴフェニレンケージの合成
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kosuke Ono, Yusei Tanaka, Hiroki Baba, Hidetoshi Kawai
2. 発表標題 Endohedral Functionalized Oligophenylene Rings and Cages
3. 学会等名 14th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMSC2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小野公輔・田中優靖・馬場浩希・河合英敏
2. 発表標題 内部官能基化オリゴフェニレンリングとケージの合成
3. 学会等名 第17回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福本淳也・小野公輔・河合英敏
2. 発表標題 o-ターフェニル骨格を持つジアルデヒド化合物からのベンゾイン生成反応による大環状分子の構築
3. 学会等名 第17回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小野公輔・小野寺悟・河合英敏
2. 発表標題 ポロキシシン形成反応を利用した大環状分子の構築法の開発
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小野寺悟・河合英敏・小野公輔
2. 発表標題 ポロキシシン形成を利用した大環状分子の合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小野公輔・田中優靖・絹張茂実・河合英敏
2. 発表標題 内部と外部を修飾可能なシクロドデカフェニレンの構築
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小野公輔・白瀧柳太郎・河合英敏
2. 発表標題 内部にOMe基を有するオリゴフェニレンケージの合成
3. 学会等名 第76回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 杉本華奈・小野公輔・河合英敏
2. 発表標題 シクロドデカフェニレンに対する軸分子の貫通およびロタキサン構築の検討
3. 学会等名 第16回ホスト・ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中優靖・小野公輔・河合英敏
2. 発表標題 ホスト分子を指向した内部官能基をもつシクロドデカフェニレンの構築
3. 学会等名 第16回ホスト・ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中優靖・小野公輔・河合英敏
2. 発表標題 内部官能基としてNH ₂ 基とOH基を有する新規シクロドデカフェニレンの構築
3. 学会等名 第75回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 杉本華奈・小野公輔・河合英敏
2. 発表標題 新規シクロドデカフェニレンを利用したロタキサンの構築の検討
3. 学会等名 第75回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 馬場 浩希・白瀧 柳太郎・小野 公輔・河合英敏
2. 発表標題 内部官能基を有するオリゴフェニレンケージの合成
3. 学会等名 日本化学会 第99回春季年会(2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小野 公輔
2. 発表標題 内部官能基化されたカーボンリングとカーボンケージの構築と細孔性マテリアルとしての応用
3. 学会等名 近藤記念助成 報告会(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 馬場浩希・水野 裕彬・福原 学・後藤 敬・河合 英敏・小野 公輔
2. 発表標題 内部にOH基を有するオリゴフェニレンケージの分光光学特性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Awards	
2021	Yoshinori Ohsumi Fund for Fundamental Research
2020	Daicel Award in Synthetic Organic Chemistry, Japan
2020	Tokyo Tech Research Award
2020	SHGSC Japan Award of Excellence 2020

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------