

平成22年 5月28日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19550132

研究課題名 (和文) タンデムクライゼン転位による超分子錯体の構築と機能開発

研究課題名 (英文) Construction of Supramolecular Complexes via Tandem Claisen Rearrangement and Their Functions

研究代表者

平谷 和久 (HIRATANI KAZUHISA)

宇都宮大学・工学研究科・教授

研究者番号：40343082

研究成果の概要 (和文)：アミド基及びフェノール性水酸基、カテコール部位等を有する大環状化合物、非環状化合物をタンデムクライゼン転位 (TCRと略) により収率よく合成することができた。得られた大環状化合物 (アミドクラウンファン) はリン酸二水素イオンやフッ素イオンに対して蛍光発光を示す超分子錯体を生成した。

また、TCR後の非環状ジアミド化合物やアミドクラウンファンが水素化ボロンナトリウムとの反応で定量的にボロン錯体を生成することを見出した。これらのボロン錯体は400-500nm近辺で強い蛍光発光を示すことなどを明らかにした。特に、大環状ボロン錯体はその環の大きさに依存して、アルカリ金属イオンの中でリチウムイオンを添加したとき蛍光強度を増大することを見出した。

一方、非環状型のトリポダンド (三脚型配位子) を合成し、TCRにより複数の水酸基を有する化合物の合成を行った。これらはTi (IV) 金属イオンに対して1:1の錯形成を行い、クリプタンD型の新規な金属錯体の合成を行うことができた。さらに、超分子錯体の空孔内に金属イオンやアンモニウムイオンを選択的に包接することを見出した。また、TCR後のトリポダンド型化合物はアニオンを包接することも明らかにした。

非環状分子中に複数のタンデムクライゼン転位を行う部位を導入し、カテコール部位を発生させた化合物を合成した。カテコール部位を有する非環状化合物はTi (IV) と選択的に反応し、3:1の超分子錯体を形成することをX線構造解析、核磁気共鳴などにより明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：Not only macrocyclic but also noncyclic compounds having plural amide, catechol, and/or phenolic groups were synthesized in good yields via tandem Claisen rearrangement (TCR). Macrocyclic compounds (amidocrownphanes) formed supramolecular complexes with dihydrogen phosphate and fluoride ions exhibiting specific fluorescent emission.

Noncyclic and macrocyclic compounds after TCR formed boron complexes by the reaction with sodium borohydride in high yields. These boron complexes were found to emit strong fluorescence in the range of 400 to 500 nm. In particular, the fluorescence intensity of the macrocyclic boron complexes drastically increased depending upon the ring size of macrocycles when lithium ion was added to the solution.

On the other hand, tripodands having three arms were prepared which can be converted into the compounds having plural hydroxyl groups by TCR. They can react with Ti(IV) metal ions to form cryptand-type 1:1 complex. In addition, the cryptand-type metallo-supramolecular complex can include selectively metal ions and ammonium ions into the cavity. Besides, it was also found that the tripodands after TCR can include anion species. Noncyclic compounds having catechol moiety after TCR were prepared. They can make 3:1 complex with Ti(IV) ion. The structure was successfully clarified by X-ray structural analysis and NMR spectroscopic methods.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合科学・機能物質化学

キーワード：超分子；分子認識；タンデムクライゼン転位；ボロン錯体；蛍光発光；トリポダンド

1. 研究開始当初の背景

超分子とは2分子以上で形成される集合体、会合体であり、単独の分子では発現しない機能、物性を示す分子複合体であると定義されている。超分子の創製には種々の方法論が開発されてきており、今なお新規な構造の合成研究が注目を集めているところである。超分子の中でも、金属イオンが介在する種々の1次元、2次元、3次元構造体はその構造的な興味やこれまでにない性質、機能を発現することから、極めて注目度の高い研究分野となっている。窒素原子の金属イオン配位能やフェノール性水酸基やアミド基等を利用する金属イオンを含む含金属超分子は、自己集成的かつ自己組織的に新規なナノスケールの構造体を形成することで、触媒、物質分離、センサー用感応剤、さらに光学材料、液晶材料等の各種高機能性材料構築のためのキーマテリアルとしてその応用が期待されている。

本研究をスタートさせるに当たり、我々はイソブテニルエーテル基を有する化合物が一段階で複数のフェノール性水酸基を有する化合物に変換され、新規な性質を有する化合物となることを見出していた(参考文献 *Tetrahedron Lett.*, **36**, 5567(1995); *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12677(1997))。我々はその反応をタンデムクライゼン転位と呼び、機能性分子の構築の重要なツールとして活用して来た。その研究途上において、合成された大環状化合物が新たな分子認識能を有することを見出し、また、それを出発物質のひとつとして共有結合によるロタキサン超分子の構築という世界的にもこれまで報告例のない新たな方法論を提案し、その成果を論文にしてきた

(科研費基盤研究 (C)14540526)。また、非環状化合物で複数の水酸基を一挙に発生させて、複数の水素結合部位を持つ化合物の合成に成功してきた。

本研究において、カテコール誘導体部位、不斉ピナフトール誘導体部位、ヒドロキシナフトエ酸誘導体部位等、種々の水酸基を伴う複数の官能部位を有する化合物及び金属イオンが介在する新規な超分子の構築を行い、優れた分子認識能を有する含金属超分子錯体の創製、新たな光学的な機能材料の探索を目的として研究課題を提案した。先に述べたように、我々はタンデムクライゼン転位に関連する数多くの成果を発表しており、本研究を遂行するに当たり、極めて有利な立場に立って研究を推進できるものであった。これまで複数の水酸基の導入は保護基を注意深く選択し、その脱保護をいかにうまく行えるかで合成される目的化合物が制限されたり、多くの反応経路を経なくてはならなかった。それに比べて我々の方法は、基本的に最終段階で、タンデムクライゼン転位を行うまで、安定なイソブテニルエーテル基として複数の水酸基が保護された状態を保ち、その反応経路において、いろいろな官能基の導入が容易であるという利点を生かし、分子設計に基づく、種々の高機能性分子の合成ができるところが最大の利点であった。

先ず我々は独自の合成技術(タンデムクライゼン転位)を開発しており、その反応による物質材料の開発は我々の独壇場であり、分子認識能を示す各種化合物の合成を行ってきた技術を含金属超分子への展開に活用しようとするところは、世界に類を見ない独想的なところであると考えた。我々の反応を利用すれば、一分子内に任意の位置に1つのみなら

ず複数のカテコール部位やビナフトール部位等の導入が可能であり、構造的に極めて特徴のある、化合物の構築が可能となり、本研究分野において新しい機能性物質、材料を提供できるものと考えた。

また、カテコールを用いる金属錯体の研究はこれまでも数多くあるが、その合成は保護基の問題、反応経路の煩雑さなどにより、限られたものとなっている。しかしながら、機能的には次々と新規なものが現れており、我々の方法によるさらに幅を広げた合成研究により新規なカテコール型等の含金属超分子の構築の意義はきわめて大きいといえる。これまでも、含ボロン錯体によるアニオン認識、希土類イオンの捕捉等を報告してきたが、本格的にカテコール誘導体やビナフトール誘導体を用いる新規な含金属超分子構築へのアプローチは大きな意義があると考えた。

## 2. 研究の目的

本研究において、カテコール部位や不斉ビナフトール部位の導入とその配位能を利用するボロン超分子錯体、チタン等の遷移金属錯体などの構築と2次元、3次元構造体の機能・構造の解明を行うことを目的とした。また、金属錯体を含む大環状構造体の創製と分子認識能、光学的な応答機能の探索を行位、タンデムクライゼン転位の有用性を明らかにして今後の機能性分子の設計指針を得ることを目的とした。研究の学術的な意義として、我々の開発したタンデムクライゼン転位を活用して、カテコール誘導体をはじめとするフェノール性水酸基を分子内の任意の位置に導入することで、複数の水素結合能や金属配位能を有する化合物の創製技術を開発することであった。この化合物を利用して弱い相互作用によるゲスト分子認識能や光学的な応答機能などを示す超分子を構築することは、種々の分子素子開発に直接結びつくものであり、その意義は大きい。特に、金属イオンの種類により、超分子構造を制御することが出来れば、その機能を制御する技術開発への手がかりになる。また、形成される含金属超分子の3次元空間制御により、特異的なゲスト分子の包接能を構築でき、物質分離やセンシング、さらに新規な光学的機能等を付与することを目的とした。

## 3. 研究の方法

カテコール、2,3-ジヒドロキシナフタレン、ビナフトール誘導体などは出発物質として容易に入手可能であり、それらを3-クロロ

-2-クロロメチル-1-プロペンとの反応により、種々のイソブテニルエーテル誘導体を合成する。特に、2,2'-ビナフトール誘導体は不斉軸を有するキラル化合物が入手可能であり、不斉な部位を導入した複数のイソブテニルエーテル基を有する化合物を合成することを計画した。分子内には1つ以上のカテコール部位を持つことの出来るイソブテニルエーテル基を導入して、最終的にタンデムクライゼン転位により複数の水酸基を持つ化合物へと変換する。カテコール部位を持つ化合物は、分子内、分子間の金属イオンとの反応において、二重らせん構造、ヘアピン構造、クリプタンド構造等の3次元超分子構造体の形成を計画した。

転位反応の最適化は収率や立体化学的な観点などから重要であり、無溶媒での転位反応等、環境負荷を考慮した反応条件の検討も行い、高選択的、高収率での転位生成物の合成を達成する。

独自の方法（タンデムクライゼン転位）で得られた生成物はカテコール部位等のキレート形成能を利用して、各種金属イオン、亜金属イオンであるボロン等との錯体形成を検討した。この際、ボロンは4配位の四面体構造を形成することを利用して、立体構造の制御を行った。また、3つのカテコール構造等を配位子とする6配位金属錯体の合成を、チタン等を用いて構築する。これにより、形成される錯体分子内の空間を利用して、ゲスト分子の選択的な取り込みや捕捉能を検討するとともに、構造と機能との関連性を明らかにすることを考えた。

得られた知見をもとに、さらに選択的な認識能発現を分離・応答機能へ展開することを目指した含金属超分子の設計・合成を行った。すなわち、選択的な捕捉を行うことで、光学的な応答機能を付与して、定量的なセンシングを検討した。

## 4. 研究成果

アミド基、フェノール性水酸基、カテコール部位等を有する大環状化合物、非環状化合物がタンデムクライゼン転位を利用して収率よく合成することができた。特に、アミドクラウノファンと呼ばれる大環状化合物は特殊な実験条件を用いることなく、収率よく合成できる方法を見出すことができ、カチオン、アニオン、中性分子等の種々のゲスト分子に対する認識能を持つ化合物を合成することが可能となった。また、アミドクラウノファンが水素化ボロンナトリウムとの反応で定量的にボロン錯体を生成

すること、そのボロン錯体は強い蛍光発光を示すことなどを明らかにすることができた。

一方、非環状型の三脚型配位子を合成し、タンデムクライゼン転位により複数の水酸基を有する化合物の合成を行うことができた。これらは3価、4価の金属イオンに対して錯形成能を示すことがわかり、クリプタンド型の新規な金属錯体の合成を行うことができた。これらについては、さらに分子認識能等の検討を開始しており、3次元構造体の中にゲスト分子が包接されることがわかってきた。特に、Ti(IV)との反応により1:1の錯体が生成し、その内部にカチオン種を取り込むことを見出した。さらに、合成した複数のフェノール性水酸基を有する3脚型配位子について、イオン認識能を検討し、アニオンに対して選択的な捕捉能を示すことが明らかとなり、その成果を投稿中である。3脚型配位子については、さらに反応を進め、タンデムクライゼン転位により、多数の水酸基を有する3次元構造体などへの合成展開を行っているところである。

ボロン錯体については、これまで、類似した化合物で報告例はなく、発光体となる化合物を新規に合成することができた。今後種々の合成を行う中で、発光挙動の異なる化合物が見つかるものと期待される。非環状三脚型化合物においても、水酸基やアミド基により、金属イオンやアニオンに対して、捕捉能が期待され、希土類などとの錯体形成等により興味深い物性の発現できればその意義は大きい。タンデムクライゼン転位を利用して、複数のアミド基、フェノール性水酸基、カテコール部位等を有する大環状化合物、非環状化合物を合成し、ボロン錯体の構築、アニオン認識能などの検討を行い、選択的なホスト分子となることを見出した。

また、複数のフェノール性水酸基を持つ大環状および非環状化合物の合成をタンデムクライゼン転位により合成し、ボロンを含む化合物の合成を収率よく行なうことができた。アミドクラウンファン類のボロン錯体は450~500nm近辺に蛍光発光性を有することを見出したので、この化合物の環状構造、環員数などによりその性質がどのように変化するかを明らかにした。また、非環状化合物に関しては両末端基に種々の官能基の導入を行い、ボロン錯体の発光挙動の変化を検討した。その結果、官能基により、特に芳香環を有する置換基を導入することでイオン強度が増大することを見出した。ボロン錯体のイオン認識能についての検討も行い、リチウムイオンの存在により、蛍光強度が著しい影響を受ける

ことがわかり、センサー用物質として有望であることを見出した。大環状化合物のタンデムクライゼン転位生成物についてはボロン錯体のさらなる展開を行い、環の大きさの変化、カチオンの種類及びその濃度などの検討からリチウムイオン添加による蛍光強度の飛躍的な増大がアニオン性ボロン錯体とのイオン対の接近の度合いによるものであろうという結論を得ることができた。

非環状分子中に複数のタンデムクライゼン転位を行う部位を導入し、カテコール部位を発生させた化合物を合成した。カテコール部位を有する非環状化合物はTi(IV)と選択的に反応し、3:1の超分子錯体を形成することをX線構造解析、核磁気共鳴装置などにより明らかにすることができた。トリポダンド型の化合物では3つの末端基とTi(IV)との反応により1:1の錯体を形成し、錯体の空孔内にカチオンを取り込むことを見出した。また、長鎖アルキル基を持つ非環状アミドの2次元表面への集合構造をSTMにより観察することで、タンデムクライゼン転位前後の構造に大きな変化があることが明らかになり、その自己集積の状態を制御する手段として本研究での転位反応が利用できることを明らかにすることができた。構造変化の主たる原因は水酸基の発生による分子内水素結合であることを核磁気共鳴装置や赤外分光法などにより明らかにした。

我々の開発したタンデムクライゼン転位の成果は、インパクトファクターが17を超える英国化学会のChem. Soc. Reviewsにまとめたものを投稿し、掲載され、その重要性を世界的に認めてもらえるような成果として発表することができた。

これらの結果は、タンデムクライゼン転位により発生する複数の水酸基の特性を利用して高度な機能を有する化合物を構築する手段としてこの方法が極めて有効であるということを示すことができた。また、含金属超分子をタンデムクライゼン転位により構築することの利点を明確に示し、本研究が多数の水酸基を有する化合物をベースとする新たな超分子創製へのアプローチとして、有用であることを示すことができた。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計13件)

1. W.-t. Gong, K. Hiratani, T. Oba, S. Ito, A convenient and efficient route for the synthesis of amidecrownphanes via 1:1 macrocyclization

of di(acid chloride) with diamine derivatives, *Tetrahedron Letters*, 48, 2007, 3073-3076.

2. 亀田直弘、平谷和久、超分子ボロン錯体の合成と分子認識、*有機合成化学協会誌*、58, 2007, 959-968.

3. W.-t. Gong, J. Harigae, J. Seo, S. S. Lee, K. Hiratani, Controllable synthesis, structures of amidecrownophane-type macrocycles and their binding ability toward anions, *Tetrahedron Letters*, 49, 2008, 2268-2271.

4. J. Seo, S. S. Lee, W.-t. Gong, K. Hiratani, Novel sulfur-containing amidecrownophanes: synthesis via tandem Claisen rearrangement and an unpredicted mercuration, *Tetrahedron Letters*, 49, 2008, 3770-3774.

5. W.-t. Gong, K. Hiratani, T. Oba, S. Ito, Convenient Synthesis of Macrocycles with Catechol-type Moiety and Their Neutral Boron Complexes with Pyrene Fluorophore for Anion Sensing, *Journal of Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 61, 2008, 179-185.

6. S. Burk, M. Albrecht, K. Hiratani, Selective inclusion of cesium ion in a cryptand-type Ti(IV) complex with a tripodal tris-2,3-dihydroxynaphthalene ligand, *Journal of Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 61, 2008, 353-359.

7. W.-t. Gong, K. Hiratani, Macrocyclic bis(amidonaphthols) for anion sensing: Tunable Selectivity by Ring-size in Proton Transfer Process, *Tetrahedron*, 64, 2008, 11007-11011.

8. W.-t. Gong, K. Hiratani, A novel amidepyridinium-based tripodal fluorescent chemosensor for phosphate ion via binding-induced excimer formation, *Tetrahedron Letters*, 49, 2008, 5655-5657.

9. K. Hiratani, M. Albrecht, The tandem Claisen rearrangement in the construction of building blocks for supramolecular chemistry, *Chemical Society Reviews*, 37, 2008, 2413-2421.

10. H. Tokuhisa, J. Liu, K. Omori, M. Kanetsato, K. Hiratani, L.A. Baker, Efficient Biosensor Interfaces Based on Space-Controlled Self-Assembled Monolayers, *Langmuir*, 25, 2009, 1633-1637.

11. J. Hao, K. Hiratani, N. Kameta, T. Oba, Synthesis of a novel tripodand having 3-hydroxy-2-naphthoic amide groups and its anion recognition ability, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 65, 2009, 257-262.

12. K. Omori, Y. Kikkawa, H. Tokuhisa, M. Kanetsato, K. Hiratani, Transformation of two-dimensional structures of noncyclic

isobutenyl diamide compounds by tandem Claisen rearrangement, *Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 356, 2010, 58-62.

13. 平谷和久, 共有結合を経由するロタキサンの合成とその機能、*有機合成化学協会誌*、*有機合成化学協会誌*, 68, 2010, in press.

[学会発表] (計54件)

1. Gong, Wei-tao, 平谷和久, Hao Jie, アミドクラウンファン類の効率的合成—ジ酸クロリドとジアミンとの1:1環化反応—, 第53回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、横浜国大(2007.5)

2. Gong Wei-tao, Kazuhisa Hiratani, Toru Oba, Satoshi Ito, Synthesis of novel amidecrownophanes and their molecular recognition, 第68回分析化学討論会、宇都宮大学(2007.5)

3. 平谷和久, タンデムクライゼン転位による分離・分析を目指した超分子の創製, 第68回分析化学討論会(招待講演), 2007年5月19日, 宇都宮大学

4. 張替淳一, 平谷和久, 名川吉信, 金里雅敏, 大庭亨, 伊藤智志, [2]ロタキサン—[2]カテナン相互変換系の構築—軸構造の影響と金属イオンの関与—, 第2回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、大阪市大(2007.5)

5. 金里雅敏, 石部聡子, 永原啓子, 吉川佳広, 小山恵美子, 徳久英雄, 平谷和久, らせん構造を有する単核及び複核金属錯体の合成と機能, 第2回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、大阪市大(2007.5)

6. 中山勝壽, HaoJie, 平谷和久, 大庭亨, 伊藤智志, 金里雅敏, キラル部位を持つ三脚型配位子の合成と錯体形成能, 日本化学会第1回関東支部大会, 首都大学東京(2007.9)

7. 張替淳一, Hao Jie, Gong Wei-tao, 平谷和久, Seo Joobeom, Lee Shim Sung, 含窒素クラウンファン類の合成とその分子認識能, 日本化学会第1回関東支部大会, 首都大学東京(2007.9)

8. 寺田憲章, 伊藤智志, 荒牧晋司, 大庭亨, 平谷和久, メソフッ素化ベンゾポルフィリン類の合成と物性, フッ素化学討論会, 弘前大学(2007.10)

9. Gong Wei-tao, 平谷和久, Synthesis of Noncyclic Host Molecules Having Two Pyridinium Moieties and Their Structural Effect on Anion Recognition, 第54回有機合成化学協会関東支部シンポジウム, 新潟薬大(2007.12)

10. 張替淳一, Gong Wei-tao, Hao Jie, 平谷和久, Seo Joobeom, Lee Shim Sung, ジヒドロベンゾフラン構造を分子内に持つクラウンファン類の合成, 第54回有機合成化学協会関東支部シンポジウム, 新潟薬大(2007.12)

11. 中山勝壽, 平谷和久, 金里雅敏, 後藤みどり, キラルピナフトール部位を持つ三脚型配位子を経由するクリプタンド型化合物の合成とその性

質, 第 54 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム, 新潟薬大(2007.12)

1 2. 鈴木理恵, 平谷和久, 希土類イオン膜輸送分離用イオノフォアの研究開発, 第 4 回学生&企業研究発表会, 作新学院大学(2007.12)

1 3. 中山勝壽, Hao Jie, 平谷和久, 金里雅敏, ナノスケール 3 次元かご型分子の構築とゲスト分子包接能, 第 7 回界面ナノアーキテクニクスワークショップ, つくば産総研(2007.12)

1 4. 張替淳一, 平谷和久, 名川吉信, 金里雅敏, 共有結合を経由するロタキサン超分子の合成とカテナンへの光変換反応, 第 7 回界面ナノアーキテクニクスワークショップ, つくば産総研(2007.12)

1 5. 大森和宏, 徳久英雄, 金里雅敏, 平谷和久, 金属錯体形成による dendrimer 分子ワイヤの創製と物性, 第 7 回界面ナノアーキテクニクスワークショップ, つくば産総研(2007.12)

1 6. 赤木雅幸, 伊藤智志, 石田真由美, 伊藤直次, 佐藤剛史, 大庭亨, 平谷和久, イソインドール誘導体の新規合成法の開発, 日本化学会第 88 春季年会, 立教大学(2008.3)

1 7. 寺田憲章, 伊藤智志, 荒牧晋司, 大庭亨, 平谷和久, Selectfluor を用いたフッ素化ポリリンの新規合成, 日本化学会第 88 春季年会, 立教大学(2008.3)

1 8. 張替淳一, 平谷和久, Seo Joobeom, Lee Shim Sung, クラウノファン類のジドロベンゾフラン環を有する環状化合物への可逆的変換, 日本化学会第 88 春季年会, 立教大学(2008.3)

1 9. Gong Wei-tao, 平谷和久, 複数のピリジニウム部位を有する非環状アミド誘導体の合成とそのアニオンセンシング能, 日本化学会第 88 春季年会, 立教大学(2008.3)

2 0. 桐生真志, 張替淳一, Gong Wei-tao, 平谷和久, Seo Joobeom, Lee Shim Sung, イソブテニル基及び水酸基を有するクラウノファンと酢酸水銀, 水素化ホウ素ナトリウムとの反応, 日本化学会第 88 春季年会, 立教大学(2008.3)

2 1. 金子琢磨, 中山勝壽, Hao Jie, 平谷和久, 大庭亨, 後藤みどり, 金里雅敏, フェノール誘導体を末端部位に有する三脚型分子を経由するケージ型化合物の合成とその包摂挙動, 日本化学会第 88 春季年会, 立教大学(2008.3)

2 2. Hao Jie, 平谷和久, 大庭亨, 金里雅敏, 複数のアミド基を有する三脚型配位子の合成と分子認識能, 日本化学会第 88 春季年会, 立教大学(2008.3)

2 3. 平谷和久・張替淳一・桐生真志・Wei-Tao Gong, デヒドロベンゾフラン環誘導体部位を環内に有する大環状化合物の合成, 第 55 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム(野田シンポジウム), 2008 年 5 月 9 日, 東京理科大学

2 4. 平谷和久・張替淳一・名川吉信・金里雅敏, 光と熱を利用する可逆的ロタキサン-カテナン変換系の構築, 第 3 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2008 年 5 月 31 日, 上智大学

2 5. ハオ ジェ, 金子琢磨, 平谷和久, 大庭 亨, カルボン酸基やカテコール部位を末端に持つ三脚型配位子の合成とその錯形成能, 第 3 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2008 年 5 月 31 日, 上智大学

2 6. 桐生真志, 平谷和久, 大庭 亨, 石部聡子, 金里 雅敏, ボロン酸エステルを含むクラウノファン類の合成とその機能, 第 3 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2008 年 5 月 31 日, 上智大学

2 7. 大森和宏, 吉川佳広, 徳久英雄, 金里雅敏, 平谷和久, 複数の長鎖アルキル基を有する非環状イソブテニル化合物の自己集合構造とアルカリ金属イオン添加の影響, 第 3 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2008 年 5 月 31 日, 上智大学

2 8. 桐生真志, 平谷和久, 大庭 亨, 金里雅敏, ボロン錯体形成能を持つアミドクラウノファン類の環サイズの影響, 第 19 回基礎有機化学討論会, 2008 年 10 月 3 日, 大阪大学

2 9. 中山勝壽, 平谷和久, 名川吉信, 金里雅敏, 後藤みどり, 新規三脚型配位子誘導されるキラルクリプタン型化合物の合成とゲスト分子包接挙動, 第 19 回基礎有機化学討論会, 2008 年 10 月 3 日, 大阪大学

3 0. 黒澤淳雄, 平谷和久, 大庭 亨, 金里雅敏, タンデムクライゼン転位による 2 つの水酸基を有する非環状アミド化合物およびそのボロン錯体の合成, 第 19 回基礎有機化学討論会, 2008 年 10 月 3 日, 大阪大学

3 1. 桐生真志, 黒澤淳雄, 平谷和久, 大庭 亨, 金里雅敏, 複数の水酸基を有するアミノクラウノファンのホウ素錯体の合成とその性質, 第 56 回有機合成化学関東支部シンポジウム(新潟シンポジウム), 2008 年 11 月 29 日, 新潟大学

3 2. Hao Jie, 金子琢磨, 平谷和久, 大庭 亨, 金里雅敏, 後藤みどり, アミド基を有するトリポッドを経由するクリプタン型化合物の合成とその性質, 第 56 回有機合成化学関東支部シンポジウム(新潟シンポジウム), 2008 年 11 月 29 日, 新潟大学

3 3. Anil S. Kuwar, K. Hiratani, Synthesis of Host Molecules Having Four Hydroxyl Groups via Tandem Claisen Rearrangement, 第 56 回有機合成化学関東支部シンポジウム(新潟シンポジウム), 2008 年 11 月 29 日, 新潟大学

3 4. 平谷和久, タンデムクライゼン転位の利用による新規機能分子, 超分子の創製, 第 5 回機能性分子シンポジウム(招待講演), 2009 年 2 月 21 日, 筑波大学

3 5. A.S. Kuwar, J. Hao, K. Hiratani, Synthesis of Novel Compounds having plural Urea Units and Their Anion Selectivity, 日本化学会, 第 89 春季年会, 2009 年 3 月 28 日, 日本大学習志野キャンパス

3 6. 桐生真志, Anil S. Kuwar, 平谷和久, 大庭 亨, タンデムクライゼン転位生成物から誘導されるボロン錯体の合成と蛍光発光挙動に及ぼすゲスト分子の影響, 第 89 春季年会, 2009 年 3 月

29日, 日本大学習志野キャンパス  
37. 大友博暁、平谷和久、大庭 亨, 水酸基及びピリジル末端基を有する非環状化合物の合成とゲスト分子認識能, 第89春季年会, 2009年3月29日, 日本大学習志野キャンパス  
38. 黒澤淳雄、平谷和久、大庭 亨、金里雅敏, 非環状アミドボロン錯体の蛍光挙動に及ぼす末端置換基の影響, 第89春季年会, 2009年3月29日, 日本大学習志野キャンパス  
39. 岩田潔周、平谷和久、大庭 亨, クラウノファンをローターとするロタキサン合成と酢酸水銀及び水素化ホウ素ナトリウム添加による可逆的環サイズの変換, 第89春季年会, 2009年3月29日, 日本大学習志野キャンパス  
40. 大森和宏、吉川佳広、徳久英雄、金里雅敏、平谷和久, 基板界面における複数の長鎖アルキル基を有する非環状イソブテニル化合物の自己集合構造とアルカリ金属イオン添加の影響, 第89春季年会, 2009年3月30日, 日本大学習志野キャンパス  
41. 大森、徳久、吉川、金里、平谷, 基板海面における非環状イソブテニル化合物の自己組織化構造及びアルカリ金属イオンによるその制御, 第5回ホストゲスト化学シンポジウム, 2009.5.29, 宇都宮大学陽東キャンパス  
42. Hao Jie, 平谷、大庭、名川、金里, イソブテニル基を有する三脚型分子の合成と性質, 第5回ホストゲスト化学シンポジウム, 2009.5.29, 宇都宮大学陽東キャンパス  
43. A.S. Kuwar, 桐生、J. Hao, 平谷, Synthesis of macrocyclic compounds containing hydroxyl and amide groups and their anion recognition, 第5回ホストゲスト化学シンポジウム, 2009.5.29, 宇都宮大学陽東キャンパス  
44. 大友、本田、平谷, 非環状ビス-N-(9-アンスリルメチル)ピリジニウム塩型レセプターによるアニオン認識, 第58回有機合成化学協会関東支部シンポジウム, 2009.11.29, 長岡技科大  
45. 岩田、長島、平谷, ベンゾジドロフラン環やベンゾオキサゾール環を有する大環状化合物の合成, 第58回有機合成化学協会関東支部シンポジウム, 2009.11.29, 長岡技科大  
46. 金子、Hao、平谷, トリポーダンド型レセプターの合成とそのゲスト分子に対する錯体形成能, 第58回有機合成化学協会関東支部シンポジウム, 2009.11.29, 長岡技科大  
47. 泉、Hao、Kuwar、平谷, 複数のヒドロキシル基を有する三脚型化合物の合成とそのゲスト分子包接能, 第58回有機合成化学協会関東支部シンポジウム, 2009.11.29, 長岡技科大  
48. 大森、吉川、徳久、金里、平谷, タンデムクライゼン転位前後によるイソブテニル化合物の二次元構造体のSTM観察, 日本化学会第90年会, 2010.3.27, 大阪、近畿大学  
49. Kuwar、平谷、後藤、金里、名川、Hao, Synthesis and structure of Ti(IV) complexes of noncyclic compounds having catechol moiety, 日

本化学会第90年会, 2010.3.28, 大阪、近畿大学  
50. J. Hao, K. Izumi, K. Hiratani, Synthesis of novel tripodal compounds via tandem Claisen rearrangement exhibiting molecular recognition, 5th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, 2010. 6. 6 – 10.  
51. A. Kurosawa, M. Kiryu, K. Hiratani, Y. Nagawa, M. Kanesato, Fluorescent emission behaviors of boron complexes prepared via tandem Claisen rearrangement – Effect of cationic additives –, Post 5<sup>th</sup> International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, 2010.6.11,12.  
52. 平谷 (招待講演), 共有結合法によるロタキサン合成と超分子としての機能, 日本化学会第4回関東支部シンポジウム, 2010.8.30,31, つくば  
53. 平谷 (招待講演), 応答機能を付与した、タンデムクライゼン転位を経由する分析試薬の開発, 日本分析化学会第59年会, 2010.9.15-17, 仙台  
54. K. Hiratani(invited), A.S.Kuwar, J. Hao, Novel amide compounds via tandem Claisen rearrangement exhibiting molecular recognition, 環太平洋化学会議 (Pacifichem 2010), 2010.12.15-20, ハワイ、ホノルル  
55. J. Hao, A.S. Kuwar, K. Izumi, M. Goto, Y. Nagawa, M. Kanesato, K. Hiratani, Synthesis of noncyclic amide compounds via tandem Claisen rearrangement and their structures and functions, 環太平洋化学会議 (Pacifichem 2010), 2010.12.15-20, ハワイ、ホノルル  
56. K. Omori, Y. Kikkawa, M. Kanesato, K. Hiratani, Scanning tunneling microscopic study of noncyclic isobutenyl compounds: Effects of hydrogenbond and tandem Claisen rearrangement, 環太平洋化学会議 (Pacifichem 2010), 2010.12.15-20, ハワイ、ホノルル

〔図書〕(計1件)

1. K. Hiratani, Y. Nagawa, N. Kameta (分担執筆), American Scientific Publishers, Construction of Supramolecular Systems via Tandem Claisen Rearrangement, in “BOTTOM-UP NANOFABRICATION: Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films”, 2008.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計7件)

1.  
名称: ビスベンゾオキサゾール及びその製造方法  
発明者: 徳久、楊、小山、平谷  
権利者: 産総研

種類：特許

番号：第 3975263 号

取得年月日：2007.6.29

国内外の別：国内

2.

名称：二重らせん型複核錯体およびその製造方法

発明者：北條、平谷、岩崎、萩原

権利者：産総研

種類：特許

番号：第 4016097 号

取得年月日：2007.9.28

国内外の別：国内

3.

名称：希土類の複核かご型錯体及びその製造方法

発明者：金里、北條、名川、平谷

権利者：産総研

種類：特許

番号：第 022612 号

取得年月日：2007.10.12

国内外の別：国内

4.

名称：ロタキサンの、モノエステル共有結合を經由するロタキサンの製造方法及びその用途

発明者：名川、平谷、小山

権利者：産総研

種類：特許

番号：第 4065941 号

取得年月日：2008.1.18

国内外の別：国内

5.

名称：活性塩素を有する複素環化合物

発明者：田口、樋口、平谷

権利者：産総研

種類：特許

番号：第 4174588 号

取得年月日：2008.8.29

国内外の別：国内

6.

名称：クラウンファン、クラウンファンの製造法および二酸化炭素固定化法

発明者：平谷、名川、金里

権利者：産総研

種類：特許

番号：第 4264508 号

取得年月日：2009.2.27

国内外の別：国内

7.

名称：金属イオン輸送剤

発明者：金森、新保、S. P. クスモチャハヨ、平谷、亀田

権利者：産総研

種類：特許

番号：第 4478784 号

取得年月日：2009.3.26

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.utsunomiya-u.ac.jp/lab/yuuki2/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平谷 和久 (ヒラタニ カズヒサ)

宇都宮大学・工学研究科・教授

研究者番号：40343082