

令和 4 年 5 月 9 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05442

研究課題名(和文) ロタキサン構造を有する分子ブレーキの合成とその機能発現

研究課題名(英文) Synthesis and Functional Expression of Molecular Brakes with Rotaxane Framework

研究代表者

齋藤 慎一 (Saito, Shinichi)

東京理科大学・理学部第一部化学科・教授

研究者番号：80283076

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)：ロタキサンは分子マシンの構成要素となる重要な分子の一つであり、環構造とダンベル構造が共有結合を介さず結びつけられている化合物である。ロタキサンに分子ブレーキ機能(回転運動のオン/オフの機能)を付与することを目的とした。

研究代表者らが独自に開発したロタキサン合成法を活用することにより、剛直な軸構造を持ち、巨大なトリアルキルメタン骨格をダンベル部位に含む[2]ロタキサンに成功した。しかしながら合成した[2]ロタキサンの動的挙動について確認したところ、分子ブレーキ機能が発現されていないことがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

研究代表者らの合成手法を活用することにより、高度に官能基化されたロタキサンが合成可能であることを示した。また、分子構造と機能発現の関係について新たな知見を得ることができた。今回合成に成功したロタキサンは分子マシン(分子単位でモーターなどの機能を発現する分子)の開発において有望な化合物群であると考えられており、このような研究を進めることは将来の分子マシン創製に向け、大きな意義を有するものである。

研究成果の概要(英文)：Rotaxane is an important structure for the future development of molecular machine, and it consists of a ring component and an axle component, which are not connected by covalent bond. In this study we synthesized a new rotaxane with a regulated rotation. We previously developed an efficient and unique method for the synthesis of rotaxane. We applied this method for the synthesis of the target molecule, which is a rotaxane with a rigid axle component and bulky triaryl moiety. We succeeded in the synthesis of the target molecule and studied the dynamic behavior of the rotaxane. We found that this molecule does not function as a molecular break under the conditions we studied.

研究分野：有機化学

キーワード：ロタキサン 動的挙動 分子マシン

1. 研究開始当初の背景

分子マシンとは、ナノスケールで制御された機械的な動きを行うことができる分子、あるいは分子集合体のことを指す。2016年のノーベル化学賞の対象となった研究が「分子マシンのデザインと合成」であることからわかるように、分子マシン関連の研究は学術的、社会的に非常に重要な研究分野である。

ロタキサンは分子マシンの構成要素となる重要な分子の一つであり、ダンベル状の構造(軸構造)と環構造から構成されている(図1)。ロタキサンの2つの構成成分は共有結合で結びつけられていないため環構造の運動(シャトリング)をはじめとする特徴的な動的挙動を示す。これまでに研究代表者らはロタキサンにおける環構造の動的挙動を定量的に解明することに成功している(S. Saito, et al. *J. Org. Chem.* 2016, 81, 3479)。研究代表者らはロタキサンにおける分子運動の一つであるダンベル末端の回転に着目した(図2)。研究代表者らはダンベル末端としてトリアリアルメチル基を用いており、これは3枚の羽根として表記できる。ロタキサンに分子ブレーキ機能(回転運動のオン/オフの機能)を付与することにより、ダンベル構造の回転というロタキサンの動的挙動を制御可能になる。このような分子はこれまでにない特徴をもった分子マシンとして機能するが、合成が困難であるためにこれまで報告例はない。そこで研究代表者は「ロタキサン特有の分子構造を活用した分子ブレーキを創出できるのではないかと」着想した。

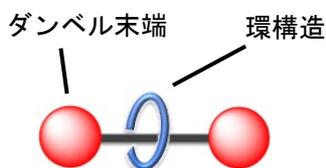


図1 ロタキサンの構造

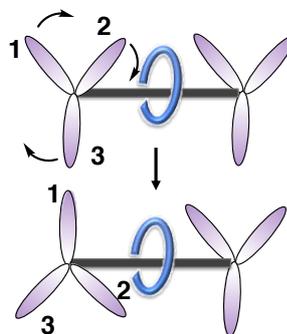


図2 ロタキサンにおける
ダンベル末端の回転運動

2. 研究の目的

本研究では研究代表者らが開発したロタキサン合成法を活用することにより分子ブレーキとして機能するロタキサンを合成すること、さらに酸-塩基反応、光反応を利用した分子ブレーキのオン/オフ制御が可能であることを実験的に示すことを目的とした。

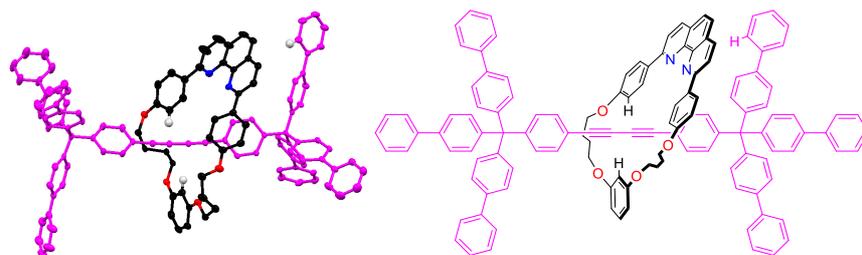
3. 研究の方法

環構造が形づく平面に対して垂直方向に置換基を導入したロタキサンを合成する。具体的にはスピロ骨格を利用し、剛直な置換基を導入した大環状フェナントロリン-銅錯体を合成する。さらに研究代表者らが確立した、フェナントロリン-銅錯体の触媒活性を利用した合成法を用い、剛直なロタキサンへと変換する。ダンベル末端とブレーキ部位の距離を短く保つことにより分子ブレーキとしての機能が発現することを示す。

4. 研究成果

剛直な軸状構造を持つロタキサン **1** の合成に成功した。このロタキサンにおいて環構造はレゾルシノール由来の29員環構造、軸状構造は、ダンベル構造が比較的短いジフェニルブタジイン構造によって接続された構造を持つ。結晶構造において **1** はダンベル部位水素と環状構造炭素の間に相互作用が生じるほどに接近した配座をとっている。以上のことにより剛直な軸状構造を含むロタキサンが合成可能であることを明らかにし、その構造についても知見を得ることができた。

Figure 1. Molecular structure of [2]rotaxane 1.



次に、軸構造に様々な置換基を導入したロタキサンを合成し、軸構造と環構造の相互作用について検討した。 ^1H NMR スペクトルを用いた詳細な検討を行った結果、環構造のフェナントロリン部位に含まれる窒素原子とアミノ基などに含まれる水素原子との間で水素結合が形成していることを明らかにした。さらに低温下では環構造が局在化していることを示した。

さらに、スピロフルオレン骨格を導入したロタキサンの合成について検討した。スピロフルオレン骨格を導入することによって剛直なブレーキ構造を導入可能としている。なお、レゾルシノール構造に代わってスピロフルオレン骨格を導入したことによって環サイズが増大したため、メチレン鎖を短くすることにより環サイズを29員環に維持した。これによってダンベル構造がよりブレーキ構造に接近しやすくなった。軸状構造についてもダンベル構造を構成するジフェニル構造をより嵩高いターフェニル構造とした。このことによりブレーキ構造とダンベル構造との干渉が増大できると考えた。

ダンベル構造の回転運動が停止した場合、3つのターフェニル構造の配座は直接ブレーキ構造からの干渉を受ける。これによって ^1H NMR スペクトルにおける非等価ピークが検出されると予想されるが、合成されるロタキサンを構成する芳香環の数が多く、正確な帰属が困難になることが予想された。このためターフェニル構造末端にトリフルオロメチル基を導入し、 ^{19}F NMR スペクトルを用いてもロタキサンの分子ブレーキ機能を確認できる構造とした。実際に目的とするロタキサンの構造に成功し、さらに数種類のブレーキ構造をスピロフルオレン骨格を導入することにも成功した。

合成したロタキサンの ^1H NMR スペクトルにおいて、ダンベル構造を構成する三対のジフェニル構造のプロトンはいずれも等価なシグナルを示した。このことから、ダンベル構造は環状構造に対してNMR タイムスケールよりも速く回転運動を示していると考えられる。この結果は ^{19}F NMR スペクトルの測定結果とも一致した。また、低温下におけるロタキサンの回転運動についても解析を行ったが、分子ブレーキ機能の発現は確認できなかった。

分子ブレーキ機能が発現しなかった理由としては、ブレーキ構造のかさ高さが不十分であり、そのため回転障壁がNMRにより測定可能な大きさに達していなかった可能性が考えられる。そのためブレーキ構造を改変することにより分子ブレーキ機能を発現できる可能性があるものと考察している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yamazaki Yukari, Mizuma Risa, Abe Haruka, Aoki Rino, Mutoh Yuichiro, Saito Shinichi	4. 巻 49
2. 論文標題 Synthesis of Helical 3,3 -Bridged-2,2 -bibenzo[g]quinolines	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 133 ~ 136
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190803	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kawasaki Yusuke, Rashid Showkat, Ikeyatsu Katsuhiko, Mutoh Yuichiro, Yoshigoe Yusuke, Kikkawa Shoko, Azumaya Isao, Hosoya Shoichi, Saito Shinichi	4. 巻 87
2. 論文標題 Conformational Control of [2]Rotaxane by Hydrogen Bond	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 5744 ~ 5759
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.2c00086	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Rashid Showkat, Yoshigoe Yusuke, Saito Shinichi	4. 巻 12
2. 論文標題 Phenanthroline based rotaxanes: recent developments in syntheses and applications	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 11318 ~ 11344
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2RA01318E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 永山 晶、海老沢 優弥、武藤 雄一郎、吉越 裕介、斎藤 慎一
2. 発表標題 ヨウ化アリールとアルキニルホウ素化合物のカップリング反応を利用した[2]ロタキサン合成とその動的挙動
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川崎 祐介、小金澤 寛、武藤 雄一郎、吉越 裕介、斎藤 慎一
2. 発表標題 [2]ロタキサンの回転運動の制御
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 奥田 綾乃、武藤 雄一郎、斎藤 慎一
2. 発表標題 大環状ジベンゾフェナントロリン誘導体を用いた[2]ロタキサンの合成
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 川崎 祐介、池谷 克彦、武藤 雄一郎、斎藤 慎一
2. 発表標題 弱い相互作用を利用した[2]ロタキサンの配座制御
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 斎藤 慎一、山下 義明、齋藤 裕喜、吉川 晶子、武藤 雄一郎、細谷 祥一、東屋 功
2. 発表標題 [2]ロタキサンのシャトリングを利用した置換基サイズの新評価法：従来法との比較
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 奥田 綾乃、武藤 雄一郎、吉越 裕介、斎藤 慎一
2. 発表標題 立体障害の小さい大環状フェナントロリンを用いる [2] ロタキサンの合成
3. 学会等名 第18回ホスト&-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shinichi Saito, Yoshiaki Yamashita, Yusuke Matsuoka, Yusuke Kawasaki, Yuichiro Mutoh
2. 発表標題 Synthesis and shuttling behavior of [2]Rotaxanes with macrocyclic phenanthroline ring
3. 学会等名 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ayano Okuda, Shinichi Saito, Yuichiro Mutoh
2. 発表標題 Synthesis of [2]rotaxanes from a macrocyclic dibenzophenanthroline derivative
3. 学会等名 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Showkat Rashid, Takashi Murakami, Yusuke Yoshigoe, Shinichi Saito
2. 発表標題 Spirofluorene Based Novel [2]rotaxanes: Synthesis and NMR Studies
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------