

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K15533

研究課題名(和文)多数のトリプチセンが秩序配列した化合物の合成と回転伝達

研究課題名(英文) Synthesis and rotational transmission of compounds with multiple ordered triptycenes

研究代表者

土戸 良高 (Tsuchido, Yoshitaka)

東京理科大学・理学部第一部化学科・助教

研究者番号：00814344

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、歯車状構造をもつ有機化合物であるトリプチセンを回転子とし、それが複数個噛み合った多連分子ギアの合成と回転伝達の解析・制御を行った。具体的には、1) U字型構造をもつ有機 Spacer を用いることで最大6個の回転子が並列に噛み合った「平歯車型分子ギア」、2) V字型白金錯体を Spacer を用いることで回転子が垂直に噛み合った「傘歯車型分子ギア」、3) 「ブレーキ部位」が組み込まれた分子ギアを合成することに成功した。これらの回転子是有機溶媒中で連動して回転運動しており、その速度は回転子の数に依存することが明らかとなった。3)に関しては外部刺激にตอบสนองして回転速度を変調することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、1) 最大5 nmまで回転運動を伝達する能力を有し、さらに歯車の噛み合いのオンオフを外部刺激によって制御できる平歯車型分子ギア、2) 回転子の噛み合いをホスフィン配位子の構造で制御できる傘歯車型分子ギア、3) 傘歯車と平歯車が連動して回転運動を起こす分子ギア、4) アゾベンゼンの光異性化(光刺激)とエチニル基への銀イオン配位(化学刺激)という2種類の外部刺激を組み合わせることで2段階の回転速度の制御できる分子ギアの合成に成功した。これらの成果は、未だ研究が進んでいない分子間での回転運動の伝達に関する新しい知見であり、複雑な運動挙動を示す分子機械の開発に大きく寄与するものである。

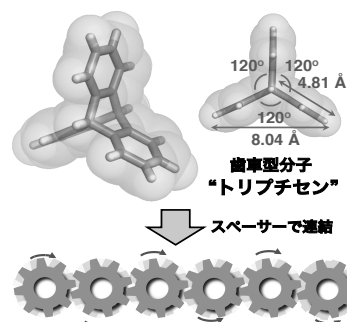
研究成果の概要(英文)：In this study, we synthesized multiple molecular gears consisting of multiple intermeshing rotators of triptycene, an organic compound with a gear-like structure, and analyzed and controlled the transmission of rotation. Specifically, we succeeded in synthesizing 1) a "molecular spur gear" in which up to six rotators arranged in parallel by using a U-shaped organic spacers, 2) a "molecular bevel gear" in which the rotators are vertically intermeshed by using a V-shaped organoplatinum unit as a spacer, and 3) a molecular gear with a "brake component". In the case of 3), we succeeded in controlling the rotation speed in response to external stimuli.

研究分野：構造有機化学，超分子化学，有機金属化学

キーワード：分子ギア 分子機械 分子ブレーキ トリプチセン アゾベンゼン フォトクロミック 回転運動

1. 研究開始当初の背景

分子ギアは2つ以上の歯車状分子(トリプチセンなど)が噛み合った構造体であり、将来の分子機械の回転伝達機構として研究されている。既存の分子機械の多くは、一つの部位を動かしたり回したりするに留まっており、複数のコンポーネントが外部刺激に応答し、連動しながら機能的な運動を起こす分子機械の開発は未だ挑戦的な領域である。しかし、立体的に複雑な構造を有する分子ギアの合成は難しく、歯車が並行に噛み合った「平歯車」は最大2連(J. S. Siegel *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1528 など)、歯車が垂直に噛み合った「傘歯車」は最大6連(M. Shionoya *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *139*, 16470)が既報の回転子数の最大であった。

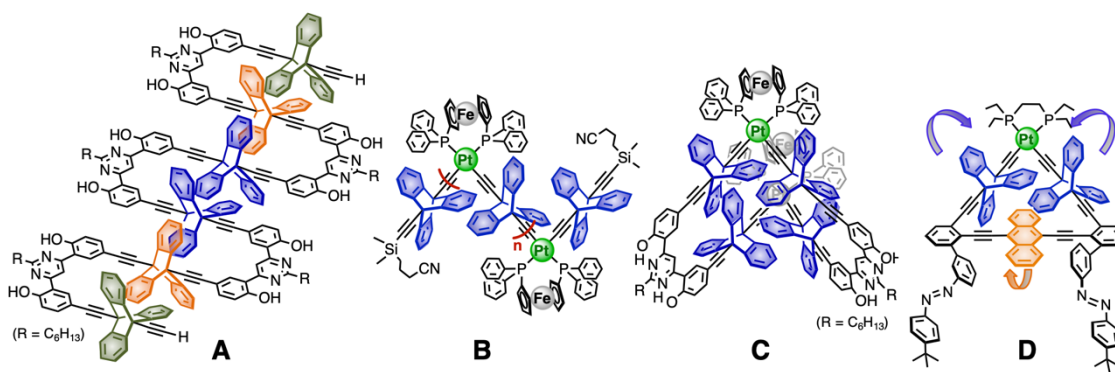


2. 研究の目的

本研究では、6個以上のトリプチセンが近接位置で秩序的に配列した有機化合物を合成し、トリプチセンの回転運動が次々に伝達される多連分子ギアとしての機能解明を主題とした。具体的には、1) 新しく設計したスペーサーを用いることで6個以上のトリプチセン回転子が連続して噛み合った平歯車型分子ギアおよび2) 白金をスペーサーとする6連以上の回転子をもつ傘歯車を合成し、それらの回転運動(特に歯車の数と回転速度の相関)を詳細に評価することを目的とした。さらに3) 傘歯車分子ギアの構造を拡張し、ブレーキ部位が組み込まれた分子ギアを合成し、光照射による回転子の回転運動の可逆なオンオフ制御を目指した。

3. 研究の方法

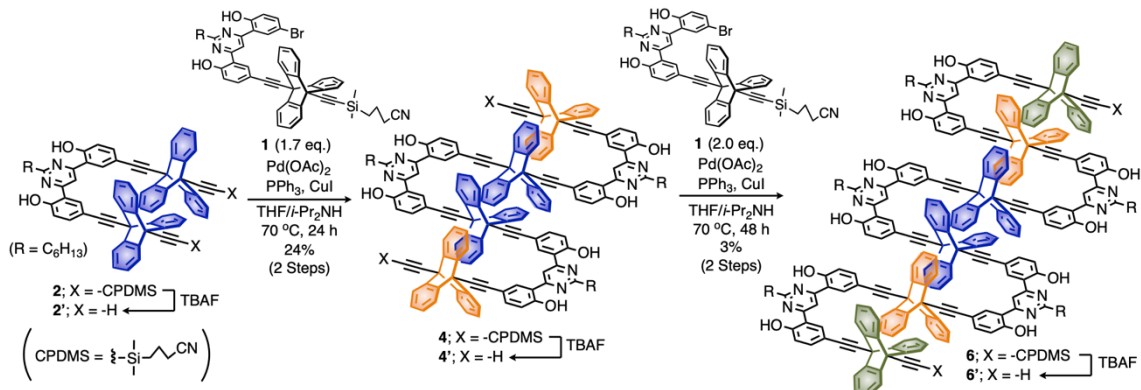
本研究で合成に成功した4種類の新規分子ギア(A, B, C, D)の分子構造を下図に纏めた。Aは、複数のトリプチセン回転子をビス(ヒドロキシフェニル)ピリミジン部位をスペーサーとして連結した「平歯車型」分子ギアである。このスペーサーは申請者が新規に設計したものであり、3つの芳香環が分子内水素結合によって同一平面上に配列した分子構造を有している。回転子を導入できるフェノール環の5,5'位の炭素原子間距離は7.7 Åであり、これはSiegelら(*Chemica* **2009**, *63*, 201)によって提唱されていた平歯車型分子ギアにおいて2つのトリプチセンを噛み合わせるのに最適な距離(約8 Å)である。Bは、複数のトリプチセン回転子を白金(ビスホスフィン)錯体で架橋したとした「傘歯車型」分子ギアである。スペーサーのビスホスフィン配位子は様々な構造が市販されているため、これによってトリプチセン回転子の噛み合いを調整することができる考えた。Cは、上述の平歯車(A)と傘歯車(B)のスペーサーを組み合わせることで、平歯車型と傘歯車型の分子構造が同一分子内に組み込まれた分子ギアである。この化合物では傘歯車と平歯車が連動して回転運動を起こすという前例の無い回転機構を有する分子機械である。Dは、光異性化可能なアゾベンゼンをブレーキ部位が導入された分子ギアである。具体的な分子構造としては、傘歯車分子ギア(B)の構造を拡張したものであり、2つのジエチニルトリプチシル基と1つのジエチニルアンスリル基を含む三角形の大環状構造を主骨格とし、三角形の頂点に位置している2つのフェニル基にはアゾベンゼン部位がそれぞれ導入されている。アゾベンゼンはトランス体が熱的に安定であるが、光照射によってシス体に異性化する。光異性化後のアゾベンゼン部位がアントラセンの回転運動を阻害することで、連動してトリプチセン回転子の回転運動も停止するという分子デザインである。以下では、これらの分子の合成法と回転運動を評価した結果について述べる。



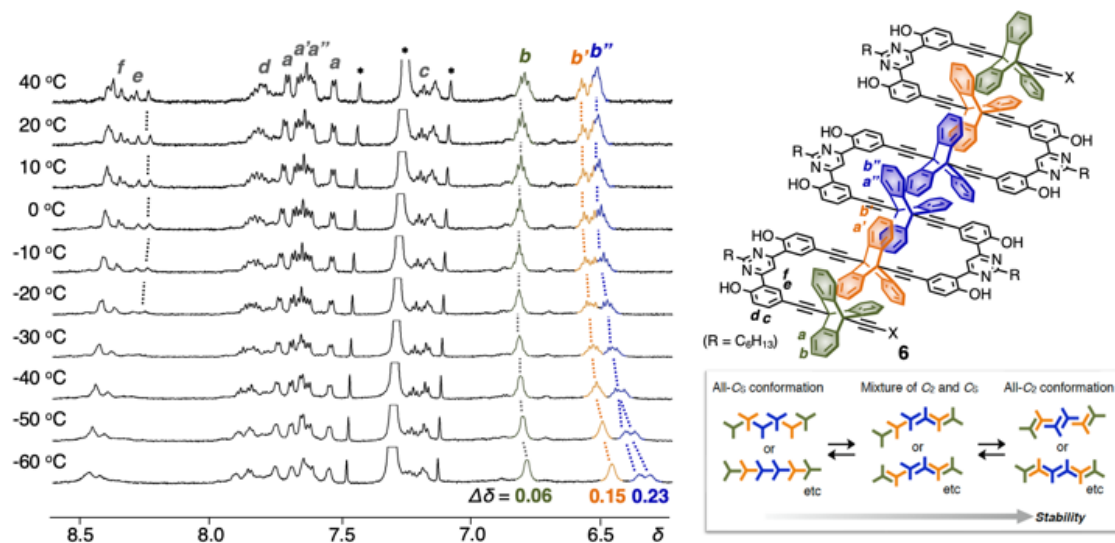
4. 研究成果

(1) 「平歯車」型分子ギアの合成と回転挙動の評価

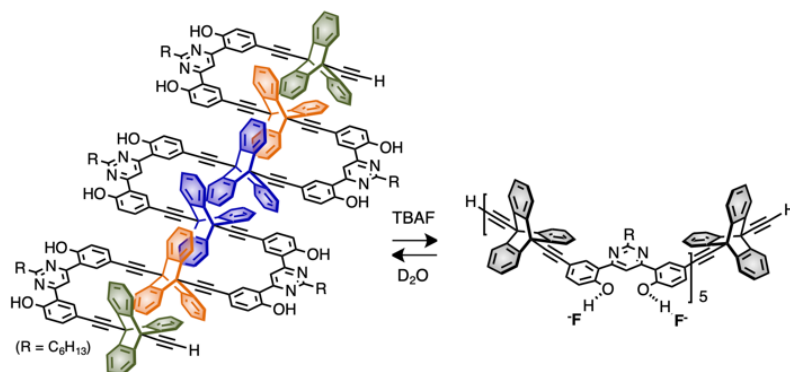
新しく設計した「U字」型構造をもつ有機スペーサーを用いることで最大6個のトリプチセン回転子が連続して並列に噛み合った「平歯車型分子ギア (A)」を合成した。化合物の合成は、菌頭カップリング反応と末端のシリル基の脱保護反応を繰り返し、歯車の数を順々に増やす逐次的手法によって達成した。



それらの回転運動の詳細を NMR をプローブとして評価した結果、有機溶媒中でトリプチセン回転子は運動して回転運動しており、その回転速度は回転子の数が増えるにつれて遅くなることが明らかとなった。室温において分子ギアのトリプチセン部位は、¹H NMR タイムスケールよりも速く回転していた。低温領域では六量体で回転運動の減速が確認された。これは複数のトリプチセン部位が連続的に噛み合っているため、回転に必要なエネルギーが大きくなったためである。さらにトリプチセン部位に嵩高い置換基を導入した分子ギアを合成し、この温度可変 NMR の挙動を比較したところ、六量体の中央のトリプチセン部位は回転運動が優先的であり、末端のトリプチセン部位は振動 (Back and forth) が優先的に起こっていることが示唆された。



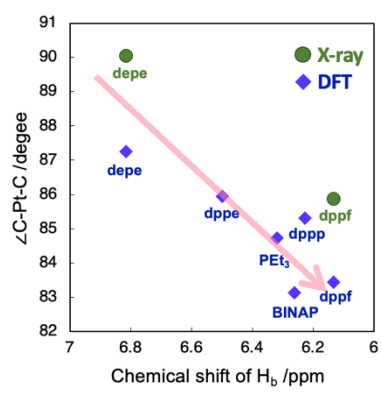
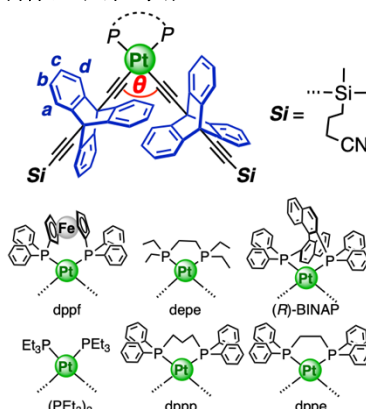
平歯車型分子ギアに化学的な刺激 (フッ素アニオン) を加えることによって、トリプチセン部位の噛み合いがなくなる現象 (クラッチング挙動) を見出した。これはフッ素アニオンによってスペーサーの分子内 OH...N 水素結合が切断され、配向が U 字型から W 字型に変化したことに起因している。



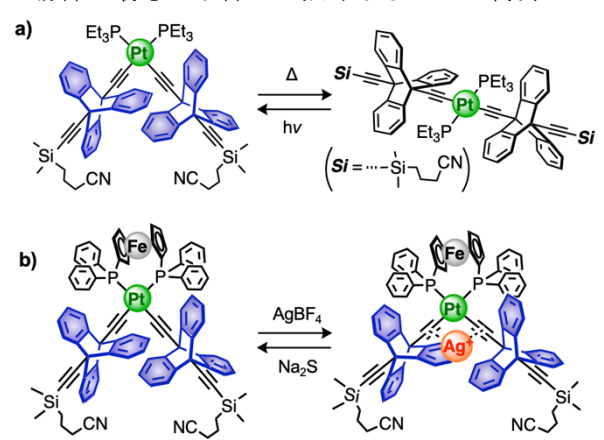
本研究で合成した平歯車型分子ギア六量体は、6 個のトリプチセン回転子が並行に連結した構造であり、最大 5 nm まで回転運動を伝達する能力があることがわかった。さらに歯車の噛み合いのオンオフを外部刺激によって制御できる機能も有していたため、将来の分子機械の構成要素として有望であるといえる。

(2) 「傘歯車」型分子ギアの合成と回転挙動

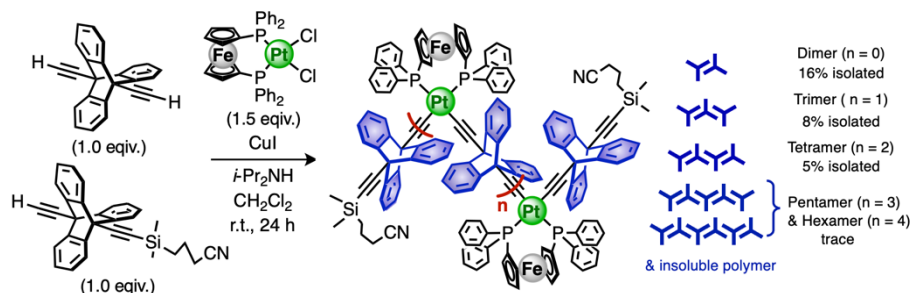
種々のホスフィン配位子を有する白金アセチリドをスペーサーとした傘歯車型分子ギア (B) を合成した。ホスフィン配位子の構造がトリプチセン回転子の噛み合いに及ぼす影響を評価した。その結果、ホスフィン配位子によってトリプチセンの¹H NMR ケミカルシフトが大きく変化することが明らかとなった。これはホスフィン配位子によって、炭素-白金-炭素間の角度 ($\angle C-Pt-C$) が変化するため、これに付随して2つのトリプチセン間距離が変化することで、反対側のトリプチセンのフェニル環からの遮蔽効果に変化したためであると考えられる。実際、 $\angle C-Pt-C$ とトリプチセンのケミカルシフト値を用いてトリプチセン同士のかみ合いの強さを推し量ることが可能であり、ジフェニルホスフィノフェロセン (dppf) を配位子にもつ場合に最もかみ合いが強くなることが判明した。



分子のかみ合いを外部刺激によって制御する「クラッチ機能」を付与することにも成功した。具体的には、a) 単座配位子である PPh_3 を配位子とした分子ギアの用いた場合、光と熱によるシス-トランス異性化を利用した機構。b) 分子ギアのエチニル基に Ag イオンを配位されることで $\angle C-Pt-C$ が押し広げられ、歯車の噛み合いが弱くなる機構である。後者のクラッチ機構は、銀錯体の形成によるわずかな構造変化によるものであり、大きな構造変化を伴わないという利点がある。

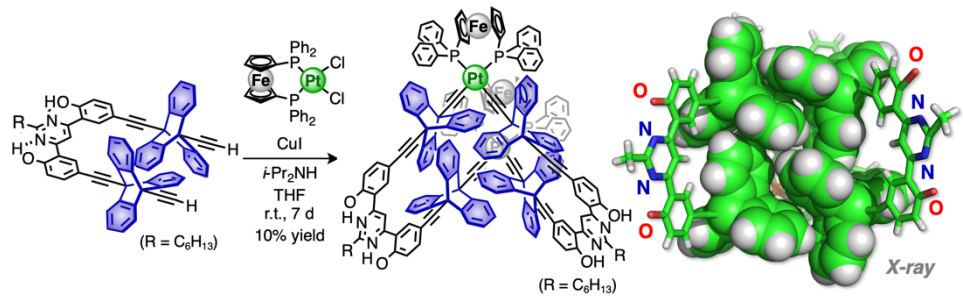


さらに 3~6 個のトリプチセン回転子が鎖状に連結した分子ギアの合成にも成功した。合成は原料を一定の割合で混合して反応させることで多量体を一挙に得た後、それらを HPLC で分離するワンポット法によって行った。温度可変 NMR 測定の結果、これらの分子ギアは ¹H NMR のタイムスケールよりも非常に早く回転しており、回転速度の詳細な比較はできなかった。これはトリプチセンのフェニル環同士の $\pi-\pi$ および $CH-\pi$ 相互



作用によって回転伝達を起こす「平歯車」に比べて $CH-\pi$ 相互作用のみの「傘歯車」の方が活性化エネルギーが低くなり、回転運動が高速化していることを意味しており、これは未だ研究が進んでいない「分子間での回転運動の伝達」に関する新しい知見である。

4-1 で述べた平歯車分子ギアのスペーサーと組み合わせることで、平歯車型と傘歯車型の分子構造が同一分子内に

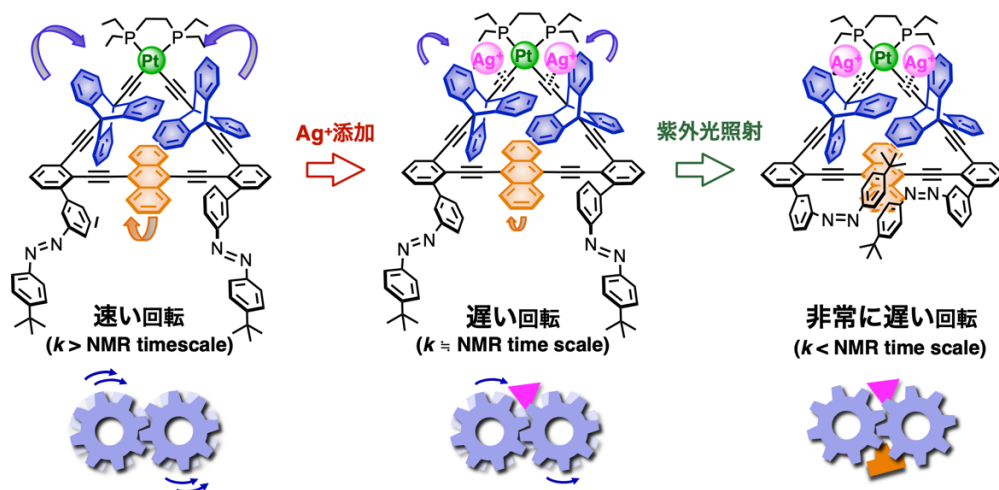


組み込まれた分子ギア (C) の合成にも成功した。この化合物では傘歯車と平歯車が連動して回転運動を起こすという前例の無い回転機構を有する分子機械である。

(3) ブレーキ部位が導入された分子ギアの外部刺激による回転速度の変調

既存の分子機械の多くは、一つの部位を動かしたり回したりするに留まっており、複数のコンポーネントが外部刺激に応答し、連動しながら機能的な運動を起こす分子機械の開発は未だ挑戦的な領域である。分子ギアに外部刺激を与えることで回転運動の速度を制御する分子ブレーキは、化学刺激（有機金属塩の添加）を用いた例が報告されている。本研究では、化学刺激と物理刺激を組み合わせることで、3段階の回転速度を可逆に変調できる分子ギアを開発した。

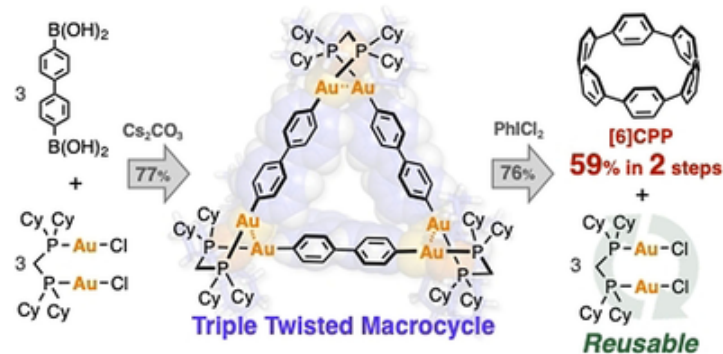
本研究で設計した分子ギア (**D**) は、2つのジエチルトリブチルシリル基と1つのジエチルアンズリル基を含む三角形の大環状構造を主骨格とし、三角形の頂点に位置している2つのフェニル基にはアゾベンゼン部位をそれぞれ導入している。ホスフィン配位子を精査したところ、本系においては \angle C-Pt-C が広いジエチルホスフィノメタン (depe) が最も適切であった。目的分子の合成は、鈴木カップリング・菌頭カップリングを含む多段階の有機合成によって合成し、単結晶 X 線構造解析によってトリブチルセレンとアントラセンが噛み合っている構造であることを明らかにした。この分子は有機溶媒中で速く回転運動を起こしていることが ^1H NMR 測定より明らかとなった。ここに銀イオン（化学刺激）を加えるとトリブチルセレンの回転運動が減速し、さらに紫外光を照射（物理刺激）すると回転運動の大幅な減速が確認された。化学刺激を加えた際の回転速度は、NMR タイムスケールよりも速かったため、温度可変核磁気共鳴 (VT-NMR) 測定によってシグナルの温度変化を観察することによって評価した。次に物理刺激を加えた際の回転速度は、NMR タイムスケールよりも遅くなったため、化学交換を観測する二次元核磁気共鳴法 (EXSY) によって回転速度 (Hz) および活性障壁 (kcal/mol) を定量的に評価することに成功した。すなわち、アゾベンゼンの光異性化（光刺激）と分子内のエチニル基への銀イオンの π 配位（化学刺激）という2種類の外部刺激が複合的に作用して、分子ギアの回転速度を変調させることに成功した。



当初の計画では分子内に導入したアゾベンゼンの光異性化のみを用いた回転制御を計画していたが、本研究ではアゾベンゼンの光異性化（光刺激）と分子内のエチニル基への銀イオンの π 配位（化学刺激）という2種類の外部刺激を組み合わせることで分子ギアの2段階の回転速度の制御を達成した。これは当初の計画を上回る研究成果であり、複雑な運動挙動を示す分子機械の開発に大きく寄与するものであると思われる。

(4) 大環状金錯体を経由したシクロパラフェニレンの新規合成法

分子ギアの新構造として、白金(II)ビスホスフィン錯体部位を二核金(I)ビスホスフィン錯体に置換した分子の合成を目指し、金錯体に関する研究を進めたところ予期しない反応が進行した。このセレンディピティを進展させ、ベンゼン環がリング状に結合した有機化合物であるシクロパラフェニレンの新しい合成手法の開発に成功した。



シクロパラフェニレンは歪んだ π 共役系に起因した特徴的な光・電気化学的性質を有しているため、大きな注目を集めている有機化合物である。現在、本研究の遂行する過程で偶然発見した本反応を利用し、新しい構造のシクロパラフェニレン誘導体の合成も進めている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ryota Abe, Yoshitaka Tsuchido, Tomohito Ide, Take-aki Koizumi, and Kohtaro Osakada	4. 巻 7
2. 論文標題 DigoId(I) Thianthrenyl Complexes. Effect of Diphosphine Ligands on Molecular Structures in the Solid State and in Solution	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 9594-9601
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.1c06938	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 Tsuchido Yoshitaka, Abe Ryota, Ide Tomohito, Osakada Kohtaro	4. 巻 59
2. 論文標題 A Macrocyclic Gold(I)Biphenylene Complex: Triangular Molecular Structure with Twisted Au2(diphosphine) Corners and Reductive Elimination of [6]Cycloparaphenylene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 22928 ~ 22932
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202005482	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 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 成田直生・土戸良高・井手智仁・小坂田耕太郎・河合英敏
2. 発表標題 全てのベンゼン環に2,5-ジメトキシ基が導入された[6]シクロパラフェニレンの合成とゲスト認識能及び酸化還元特性の調査
3. 学会等名 第101回日本化学会春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 土戸良高, 成田直生, 丹治洋平, 井手智仁, 小坂田耕太郎, 河合英敏
2. 発表標題 大環状金(I)錯体を鍵中間体としたシクロパラフェニレン類の新規合成法: メカニズムから応用まで
3. 学会等名 第101回日本化学会春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 丹治洋平, 土戸良高, 小坂田耕太郎, 河合英敏
2. 発表標題 大環状六核金(I) - オリゴパラフェニレン錯体の選択的形成と還元的脱離による[3n]シクロパラフェニレンの合成
3. 学会等名 第80回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 土戸良高, 阿部諒太, 井手智仁, 小坂田耕太郎
2. 発表標題 Selective Formation of Triangular Macrocyclic Gold(I)-biphenylene Complex and its Reductive Elimination of [6]Cycloparaphenylene
3. 学会等名 錯体化学会 第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 土戸 良高・山納 真人・小坂田 耕太郎
2. 発表標題 分子ギアの外部刺激による回転速度の多段階制御
3. 学会等名 第13回超分子若手懇談会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshitaka Tsuchido and Kohtaro Osakada
2. 発表標題 Engineering of Molecular Gears: Connecting Spur and Bevel Gears
3. 学会等名 14th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshitaka Tsuchido, Makoto Sanno and Kohtaro Osakada
2. 発表標題 Molecular Gears with a Stimuli-responsive Multiple Braking System
3. 学会等名 CEMSupra 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 土戸 良高・山納真人・小坂田耕太郎
2. 発表標題 外部刺激に応答して回転速度を変調できる分子ギアの開発
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 Yoshitaka Tsuchido, Makoto Sanno, Kohtaro Osakada
2. 発表標題 Molecular Gears with a Stimuli-responsive Braking System
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020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
---------	---------