

機関番号：17401

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550100

研究課題名 (和文) 分子シャトル制動機能をもつロタキサン型分子ゲルの合成と機能性評価

研究課題名 (英文) Synthesis and properties of rotaxane-type molecular gels which have a damping effect on their shuttle movement.

研究代表者

澤田 剛 (SAWADA TSUYOSHI)

熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号：90240902

研究成果の概要 (和文)：

本研究は、分子シャトル運動を制御できる光応答性ロタキサン分子ゲルの創製を目的としており、その構成要素である、ロタキサンシャトル部位、シャトル制御ユニット、ポリマー部位に関して研究を行った。ロタキサンシャトル部位の環状化合物の構造と異性化挙動を明らかにし、シャトル制動ユニットとして、ジヒドロピレンのフォトクロミック挙動を検討した。またシリカ表面からのグラフト重合によるポリマー合成を graft-from, graft-to 法を用いて検討した。

研究成果の概要 (英文)：

In this project, we were investigating about the development of rotaxane-type molecular gels which have a damping effect on their shuttle movement by photoirradiation. The research was divided as a shuttle ring moiety, a photo-switchable moiety and a polymer moiety. The preparation and structure analyses of the shuttle ring moieties were studied and their photoisomerization and chiral recognition properties were examined. The photochromism of dihydropyrene was investigated as the photo-switching moiety. The grafting polymers were prepared on the silica surface by using “grafting from” and “grafting to” method.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：分子シャトル、ロタキサン、分子ゲル、光異性化、メタシクロファン

1. 研究開始当初の背景

ソフトマテリアルとしてのゲルは、食品、化粧品、工業用増粘剤等の広範な分野で利用されているが、高分子ゲルの体積相転移現象

の発見により、人工筋肉やバイオセンサー、光学的に調整可能なレンズなど機能性材料への応用が爆発的に進展している。

先に伊藤らは、新しい高分子ゲル化剤として、高分子鎖を軸に、シクロデキストリンを環状構造に利用したポリロタキサン分子ゲルを合成した。これはロタキサン構造の環状部位が軸の上を自由に運動するために、ゲル構造が均一となり、高い透明性を示し、また、同時に環状部位が、軸部位から外れないため、強靱な特性を示すことが明らかとなっている。

一方、研究代表者は、様々な芳香族環状化合物に関する研究に従事しており、スチルベンを環骨格に有する芳香族環状化合物のメタシクロファン(MCP)が、紫外光照射により *Trans-Trans* 型から、*Cis-Cis* 型に一方方向の光異性を示し、コンホメーションが変化することを見いだした。

そこで本研究では、環状構造に MCP 類を用いてロタキサン分子ゲル化剤を合成し、ロタキサンの軸に沿って環状構造が運動する”分子シャトル運動”を光照射により制御する高分子ゲルの開発を提案している(図1)。

本提案のように、シクロデキストリン以外の環状構造を用いたロタキサン分子ゲル化剤は過去に例がなく、さらに、分子シャトル運動制御による高分子ゲルの相転移挙動などが期待され、新しい機能性ソフトマテリアルとして興味を持たれる。

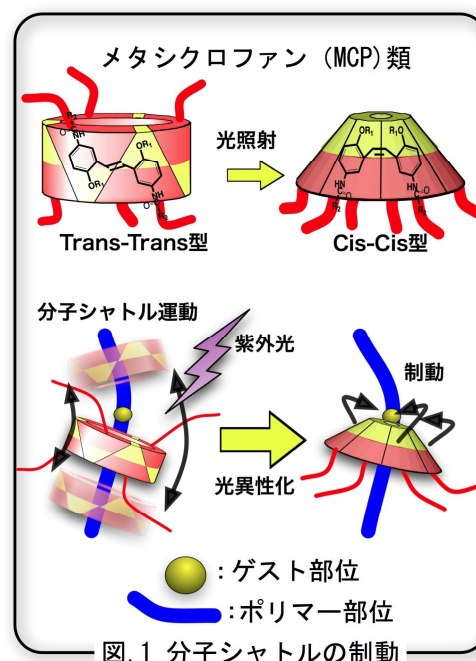
2. 研究の目的

研究の概要にて示した目的に到達するために、その構成要素を3つの部分に分けて、それぞれの研究を行った。

(1) ロタキサンシャトル部位としてのメタシクロファン：骨格の合成と構造、異性化挙動、分子認識挙動の検討

(2) シャトル制御部位としての光応答性ジヒドロピレン：分子設計とフォトクロミズム特性の評価

(3) ロタキサンゲルの軸構造に用いられるグラフトポリマー：合成法と物性評価



3. 研究の方法

(1) ロタキサンシャトル部位としてのメタシクロファン(MCP)：骨格の合成と構造、異性化挙動、分子認識挙動の検討

ロタキサン構造に必要なシャトル部位を構築するために、内径の大きな四環系 MCP 及び六環系 MCP の合成について検討し、光異性化挙動を検討した。

また、スチルベン骨格を持たないテトラヒドロキシ[2.1.2.1]MCP から、ピナコール転移反応による半球型カリックスアレンの合成を試みた。このカリックスアレン類縁体は開裂型、半球型間の異性化挙動をおこすため、スチルベン骨格以上にシャトル運動制動作用が期待される。

この異性化挙動の温度依存性について検討するとともに、ロタキサンの構築に必要な分子認識機能を検討した。

(2) シャトル制御部位としての光応答性ジヒドロピレン：分子設計とフォトクロミズム特性の評価

ジヒドロピレン (DHP) はピレンの 2 水素化化合物であり、フォトクロミズム特性を示す。そのため、光異性化による構造変化を利用して、ロタキサンゲルの光制動部位としての可能性を有している。

そこで、DHP の光応答性の向上を目指した分子設計と合成法の改良について検討した。

分子設計の基本方針としては、一方の[e]位置にベンゼン環を導入することで光応答性が向上する報告があったため、ベンゼン環に変わってピラジン環を介して様々な複素環を導入する分子設計を行い、合成を試みた。

合成後、光異性化挙動の解析は $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、UV-Vis スペクトルなどを利用して行い、光応答性、熱安定性などを検討した。

(3) ロタキサンゲルの軸構造に用いられるグラフトポリマー：合成法と物性評価

ロタキサン分子ゲルの軸にあたる部分に、グラフトポリマーを利用することを計画し、その合成法を検討した。

グラフトポリマーは主鎖から官能基が枝分かれした構造を有しているため、これを利用することで、ロタキサン型分子ゲルの強度を上げることができると考えられる。また、シリカ表面にグラフトポリマーを固定化することで、HPLC の充填剤としての応用も期待される。

そのため、シリカ表面へのグラフトポリマーの合成法について、Grafting from 法と Grafting to 法を検討し比較した。

4. 研究成果

(1) ロタキサンシャトル部位としてのメタシクロファン (MCP)：骨格の合成と構造、異性化挙動、分子認識挙動の検討

四環系 MCP は、ジホルミルジフェニルメタンの McMurry 反応により合成した。同様の方法により、ロタキサン構造を構築するた

めに内径の大きな六環系 MCP の合成を検討したが、分子内環化反応が進行したため、三環系 MCP が得られたのみだった。

四環系 MCP の構造について $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、X 線構造解析などで検討した結果、スチルベン部位の構造が Cis-Cis 型、Trans-Trans 型、Trans-Cis 型の三種類が存在し、紫外光照射により、異性化反応が進行することが判明した。(学会発表⑤、⑥、⑪)

また、この類縁体であるテトラヒドロキシ[2.1.2.1]MCP から、半球型カリックスアレンが形成すること、またこの異性化挙動についても検討し、その熱力学的パラメータを算出し、詳細な異性化挙動を検討した(図 2)。

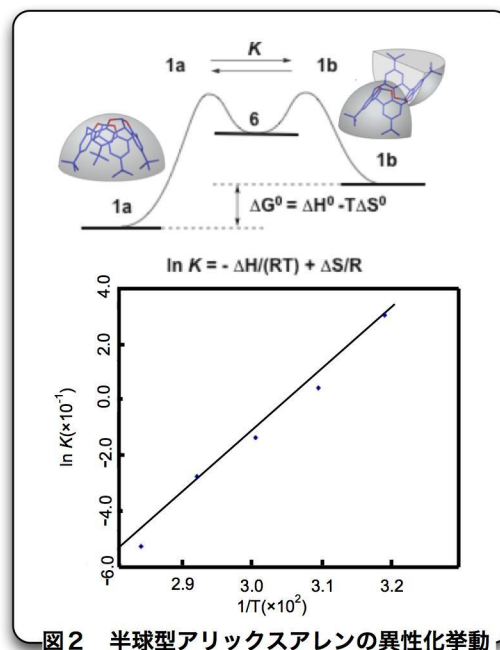


図2 半球型アリックスアレンの異性化挙動

(雑誌論文①)

(2) シャトル制御部位としての光応答性ジヒドロピレン：分子設計とフォトクロミズム特性の評価

テトラヒドロキシ[2.2]MCP から、酸化、縮環反応により、キノキサリン、ヒドロチオフェノピラジン環が縮環した DHP を合成した。それぞれに関して、フォトクロミズム特性を UV-Vis スペクトル、NMR スペクトルを利用して解析した。その結果ヒドロチオフェノピラ

ジン縮環 DHP が、455nm 以上の可視光照射により、定量的に異性化し、100 回以上の光スイッチング挙動を示すことを見いだした(図3)。(雑誌論文②、⑤、学会発表③、④、⑦、⑧、⑨、⑩)

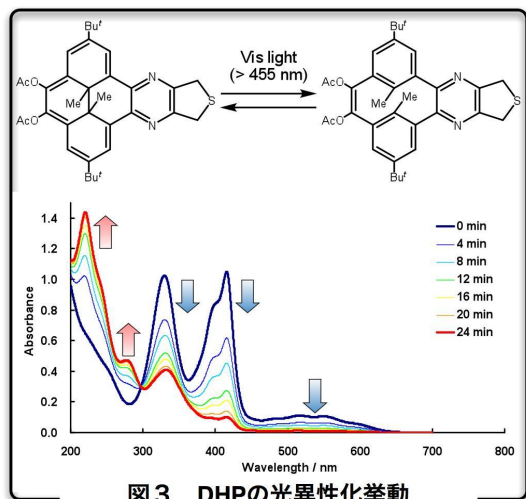


図3 DHPの光異性化挙動

(3) ロタキサゲルの軸構造に用いられるグラフトポリマー：合成法と物性評価

カルバゾール基、ピリジン基を有するグラフトポリマーをシリカ粒子表面に導入する反応を検討し、その HPLC への応用について検討し、多環芳香族の形状認識作用を有することを見いだした。(雑誌論文③、④)

なお、所定の期間内に、予定したロタキサゲル分子ゲルを構築するには至らなかったが、これら構成要素に関する研究成果を利用し、さらに研究を行うことで、ロタキサゲル分子ゲルの構築を行う予定である。

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 5 件)

① T. Sawada, T. Hongo, N. Matsuo, M. Konishi, T. Kawaguchi, H. Ihara
Hemisphere-Shaped Calixarenes And Their Analogs: Synthesis, Structure, And Chiral

Recognition Ability
Tetrahedron, 査読有, (2011) 印刷中

② T. Sawada, M. Kuroki, T. Ogawa, K. Shimojo, K. Chifuku, H. Ihara,
Dihydropyrene annelated with dihydrothieno[3.4-b]pyrazine: synthesis and photoswitching property.
Tetrahedron Letters, 査読有, (2010), 51(31), 4033-4036.

③ A. K. Mallik, K. Shingo, U. G. Gautam, T. Sawada, M. Takafuji, H. Ihara,
Complete chromatographic separation of steroids, including 17 α and 17 β -estradiols, using a carbazole-based polymeric organic phase in both reversed and normal-phase HPLC.
Analytical and Bioanalytical Chemistry, 査読有, (2009), 397(2), 623-629.

④ U. G. Gautam, M. P. Gautam, T. Sawada, M. Takafuji, H. Ihara,
Thermodynamic investigations on shape selective separation behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons in both normal-phase and reversed-phase high-performance liquid chromatography.
Journal of Chromatography, A, 査読有, (2009), 1216(16), 3571-3577.

⑤ K. Chifuku, T. Sawada, T. Kihara, K. Shimojo, H. Sonoda, Y. Kuwahara, H. Shosenji, H. Ihara,
Novel synthetic route to dihydropyrenes.
Synlett, 査読有, (2008), (20), 3153-3156.

[学会発表] (計 11 件)

① 澤田 剛
メタシクロファン骨格を基本骨格とする機能性色素の合成
第1回熊本有機化学シンポジウム(招待講演)
3/5 2011
熊本大学、熊本市

② 古西政和
Photoisomeriation and functionalization of [1.1]meta-Stilbenophanes
Pacifichem 2010
12/17 2010
ハワイアンコンベンションセンター、ホノルル、アメリカ

③ 澤田 剛
Photoswitching Dihydropyrene annulated
with dihydrothieno[3,4-b]pyrazine moiety
Pacifichem 2010

12/17 2010

ハワイアンコンベンションセンター、ホノル
ル、アメリカ

④ 黒木瑞恵
光機能性導電性材料を目指したジヒドロピ
レン類の合成
第 20 回基礎有機化学討論会
9/28-9/30 2009
群馬大学工学部桐生キャンパス、群馬県

⑤ 古西政和
機能性ゲルを指向したスチルベノファン類
の合成
高分子討論会
9/16-9/18, 2009
熊本大学、熊本市

⑥ 古西 政和
光駆動により形態変化する m-スチルベノフ
アン類の合成
第 46 回化学関連支部合同九州大会
7/11, 2009
北九州コンベンションセンター、福岡県、北
九州市

⑦ 黒木 瑞恵
光スイッチャブル導電性材料を目指したジ
ヒドロピレン類の合成
第 46 回化学関連支部合同九州大会,
7/11 2009
北九州コンベンションセンター、福岡県北九
州市

⑧ 黒木瑞恵
ピラジン環を縮環したジヒドロピレン類の
合成と光及び熱応答性
第 2 回 有機 π 電子系シンポジウム
12/5 2008
宮島グランドホテル有もと、広島県廿日市市

⑨ 澤田 剛
ピラジン環を縮環したジヒドロピレンの合
成と光異性化挙動
第 2 回万有若手交流合宿セミナー
11/15-11/16, 2008
小松屋渚館、熊本県上天草市、

⑩ 木原崇雄
複素環を導入したジヒドロピレン類の合成
と物性評価
第 19 回基礎有機化学討論会
10/3-10/4, 2008

大阪大学コンベンションセンター、大阪府吹
田市

⑪ T. Sawada,
Tetramethyl[1.1](3,3')stilbenophanes;
photoisomerization and chemical
properties
The third Joint International Symposium on
Macrocyclic & Supramolecular Chemistry
(III ISMSC)
07/13-07/18, 2008
リベラホテル、ネバダ州、アメリカ、

[その他]
ホームページ等
[http://www.chem.kumamoto-u.ac.jp/~ihara
/lab3/index-j.html](http://www.chem.kumamoto-u.ac.jp/~ihara/lab3/index-j.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

澤田 剛 (SAWADA TSUYOSHI)
熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授
研究者番号：90240902

(2) 研究分担者

伊原 博隆 (IHARA HIROTAKA)
熊本大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号：10151645