

令和 元年 9 月 2 日現在

機関番号：13301
 研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）
 研究期間：2016～2018
 課題番号：15KK0185
 研究課題名（和文）バルク系ホスト - ゲスト化学が拓く次世代超分子マテリアルの創成（国際共同研究強化）

 研究課題名（英文）Construction of new supramolecular assemblies based on host-guest chemistry in bulk state(Fostering Joint International Research)

 研究代表者
 生越 友樹 (Ogoshi, Tomoki)

 金沢大学・ナノ生命科学研究所・教授

 研究者番号：00447682
 交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 11,100,000円
 渡航期間： 7ヶ月

研究成果の概要（和文）：本研究では、スレディング法による[2]ロタキサンの合成を行った。その結果、ピラー[n]アレーンのバルク液体中に高い末端を有する軸分子を混合し、加熱を行うのみで[2]ロタキサンを形成できることを見出した。輪成分であるピラー[5]アレーンと軸分子との効率的なロタキサン形成に基づき、2つのステーションを異なる長さ・種類のリンカーで連結した[2]ロタキサンを合成した（図4）。得られた[2]ロタキサンについて、鎖長・種類の違いに基づく輪成分のステーション間を移動する速度について検討したところ、シャトリング速度はスペンサーの長さに依存しないことが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ロタキサンの様なインターロック分子は、軸分子と輪成分との間の相互作用が強くない場合は、形成効率が悪い。本研究では、液体状のホスト分子という新しい溶媒を基にインターロック分子を合成した。その結果、両者の相互作用が強くない場合においても、高効率でインターロック分子の合成を行うことができた。また2つの等かなステーション部位と1つの輪成分からなる[2]ロタキサンを合成し、輪成分のシャトリング速度を算出した。その結果、ステーション間の距離に依存せずシャトリング速度が同じであるという興味深い現象を見出した。

研究成果の概要（英文）：A pillar[5]arene-based pseudo[2]rotaxane was synthesized using a slippage method by only heating an axle with bulky valine derivative ends in a cyclic host liquid, which is liquid at room temperature. The pseudo[2]rotaxane synthesized in a CHL can be converted back to the starting components, i.e., the pillar[5]arene wheel and the axle, by heating in a solvent. For a series of neutral [2]rotaxanes consisting of a pillar[5]arene ring and axles possessing two stations separated by flexible spacers of different lengths, the free energies of activation for the ring shuttling between the stations were found to be independent of the spacer length.

研究分野：超分子化学、高分子化学

キーワード：ピラー[n]アレーン ロタキサン シャトリング速度 鎖長依存性

様式 F-19-2

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、通常は固体である環状分子に、柔軟な官能基の導入により、環状分子を液体化させる“環状ホスト液体”という新物質の合成を行っている。環状分子には、研究代表者が独自に開発し命名した環状ホスト分子“ピラー[n]アレーン”を用いた(図1)。ピラー[n]アレーンは、ユニットを結合しているメチレンの結合様式が、パラ位であるため(図1a)、柱状の構造を有しており(図1b)、上下に様々な置換基を導入することができる。

また dendrimer のように導入する置換基がピラー[n]アレーン周りを覆うため、導入する置換基によりその物性を大きく変化させることができる。そのため柔軟なトリエチレンオキシド

(TEO) 鎖、分岐構造を有するアルキル鎖を導入したピラー[n]アレーンは、室温で液体になることが分かった。

この環状ホスト液体中にゲスト分子をバルクで混合することで、100%近い高効率でホスト-ゲスト錯体が形成可能な、バルク系ホスト-ゲスト化学について検討を行った。その結果、環状ホスト液体中でインターロック分子の合成を行うと、非常に高効率でロタキサン・ポリロタキサンが得られることが分かった。バルク系では、ホスト分子とゲスト分子は常に近接した状態となる。そのため、ゲスト分子がホスト分子に常に取り込まれた状態が維持され(図2)、末端封鎖反応が進行するため、高効率でロタキサン・ポリロタキサンが得られたといえる。

2. 研究の目的

そこで本研究では、環状ホスト液体が100%近い高効率でホスト-ゲスト錯体を形成可能であることを利用して、スレディング法による[2]ロタキサンの合成を行った。その結果、ピラー[n]アレーンのバルク液体中に嵩高い末端を有する軸分子を混合し、加熱を行うのみで[2]ロタキサンを形成できることを見出した。また渡航先のアムステルダム大学 A. M. Brouwer 教授は、光化学の権威であるとともにロタキサンなどのインターロック分子の運動性を光学特性評価により評価することができる。ピラー[n]アレーンを用いたロタキサンの運動性評価についても共同研究を行った。

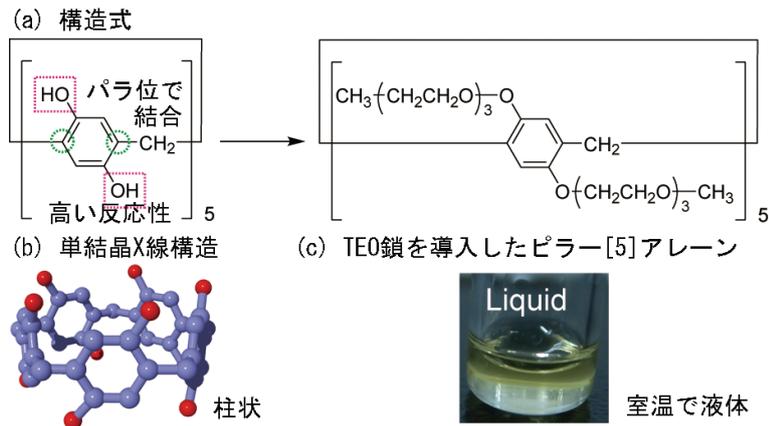


図1 ピラー[5]アレーンの構造と TEO 鎖導入によるピラー[5]アレーンの液体化

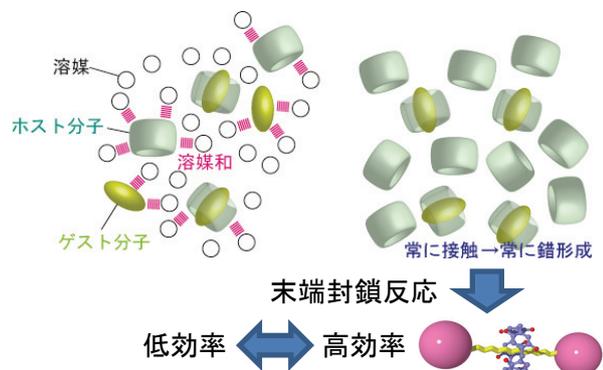


図2 環状ホスト液体中でのホスト-ゲスト錯体形成

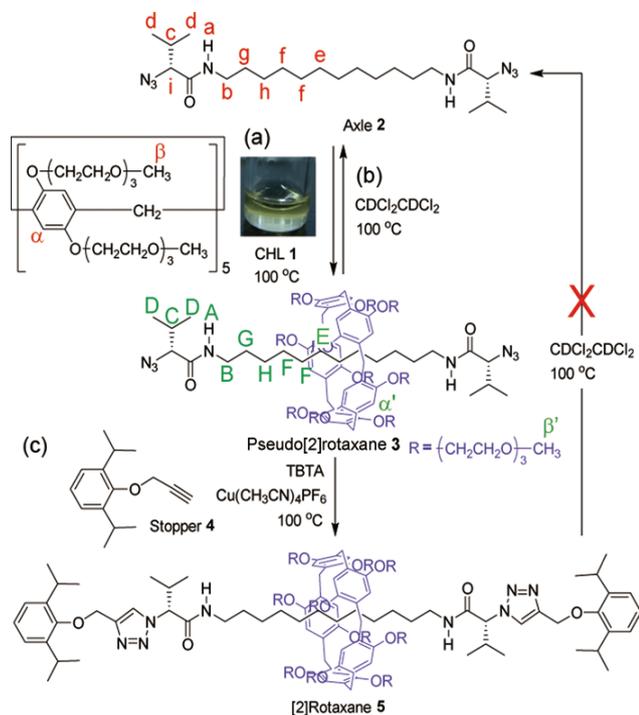


図3 バルク環状液体ピラー[5]アレーン1中での[2]ロタキサン形成

て[2]ロタキサン **3** 合成を試みた (図 6b)。1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン中、100 度で反応させた場合、[2]ロタキサン **3** は全く形成しなかった。溶媒を用いた系では、溶媒はホスト分子と軸分子を解離してしまうために、効率的な[2]ロタキサン形成が起こらなかったと考えられる。これより環状ホスト液体は、[2]ロタキサン構造をスレディング法により形成するために最適な手法であると考えられる。

[2]ロタキサン **3** の解離反応についても ^1H NMR 測定から追跡した。[2]ロタキサン **3** は溶媒中においても室温では全く解離しなかった。100 度溶媒存在下では、加熱により

[2]ロタキサン **3** 由来のプロトンシグナルは完全に焼失し、20 時間で[2]ロタキサン **3** は解離することが分かった。[2]ロタキサン **3** を溶媒に溶解させず 100 度で加熱した場合も 20 時間程度で 25%にまで[3]ロタキサン割合は減少した。これにより[2]ロタキサン **3** は、軸分子 **2** を CHL **1** 中に溶解させ加熱することで形成が可能であり、溶媒系で加熱を行うことで、輪成分 **1** と軸分子 **2** を完全に回収することが可能であることが分かった。

[2]ロタキサン **3** は、反応性のアジド基を両末端に有している。そのため銅触媒下でのアルキン-アジド環化反応を用いることで、[2]ロタキサン **3** にアルキンストッパー **4** を反応させ、[2]ロタキサン **5** を得られた (図 3c)。[2]ロタキサン **5** は、溶媒中において加熱を行っても輪成分と軸成分には解離せず、安定な[2]ロタキサンであることが分かった。

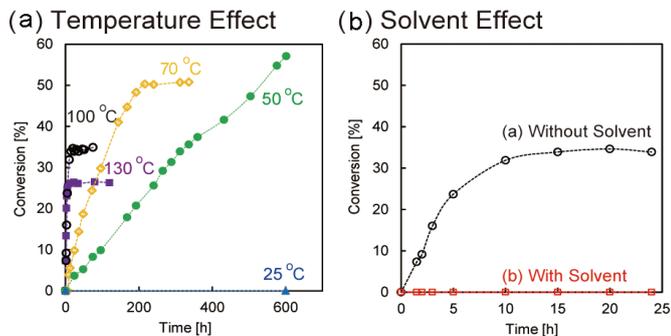


図 6 (a) 反応時間と温度を変化させた際の[2]ロタキサン **3** への変換効率 (青三角 25 度、緑丸 50 度、黄色ダイヤ 70 度、黒丸 100 度、紫四角 130 度)。 (b) 100 度で反応させた際の溶媒の有無による[2]ロタキサン **3** への変換効率。

2. ピラー[5]アレーン輪成分に用いた[2]ロタキサンの運動性評価

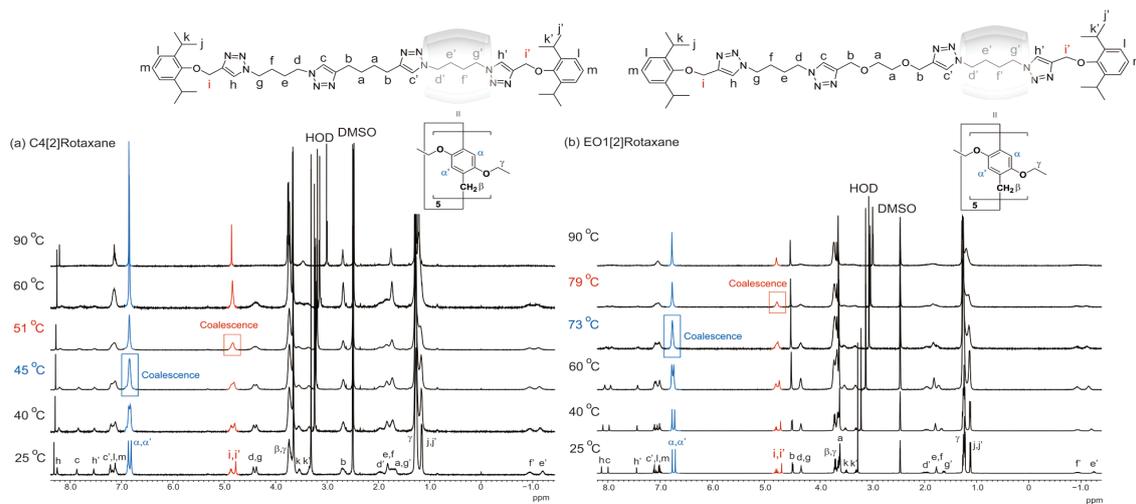


図 7 (a)C4[2]ロタキサンと(b)EO1[2]ロタキサンの重 DMSO 中での温度変化 NMR 測定。

[2]ロタキサン中における軸分子上の輪成分ピラー[5]アレーンの運動性について、温度変化 NMR から評価を行った。図 7a には、C4 炭素鎖をリンカーとした時の[2]ロタキサン (C4[2]ロタキサン) の温度変化 NMR を示す。室温においては、包接と非包接に由来するプロトンシグナルが観測された。加熱を行うことにより、包接と非包接に由来する軸分子のプロトンシグナル (i, i') のピーク融合が 51 度に見られた。この融合温度からピラー[5]アレーンのステーション間のシャトリング速度は、11.0 /s と見積もられ、活性化エネルギーは 67.1 kJ/mol と計算された。ピラー[5]アレーン由来のプロトンシグナル (α, α') のピークの融合からもシャトリング速度は、10.6 /s と見積もられ、活性化エネルギーは 67.1 kJ/mol と算出することができた。

図 7b には、エチレンオキシド鎖 (EO1) をリンカーとした場合の温度変化 NMR を示す。室温においては、包接と非包接に由来するプロトンシグナルが観測された。加熱を行うことにより、包接と非包接に由来する軸分子及び輪成分ピラー[5]アレーンのプロトンシグナルのピーク融合がそれぞれ 79 度、73 度に見られた。これより算出された活性化エネルギーは、C4[2]ロタキサンよりも大きいことが分かった。全ての[2]ロタキサンにおいて温度変化 NMR からシャトリング速度と活性化エネルギーを算出した (表 1)。C4-, C8-, C12-, C16[2]ロタキサンでは、活性化エネルギーは 67.0 ± 0.2 kJ/mol であった。エチレンオキシド鎖の場合は、 72.8 ± 0.2 kJ/mol であり、アルキル鎖の場合よりもエチレンオキシド鎖のほうが活性化エネルギーが高くなることが分かった。興味深いことに、両方の場合において、シャトリング速度と活性化エネルギーは、

表1 [2]ロタキサンの熱力学的パラメーター

	DMSO- <i>d</i> ₆						Toluene- <i>d</i> ₈		
	H _i ,H _i			H ₁ ,H ₁ '			H _i ,H _i		
	T _c [°C]	ΔG [‡] [kJ/mol]	k _{25°C} [s ⁻¹]	T _c [°C]	ΔG [‡] [kJ/mol]	k _{25°C} [s ⁻¹]	T _c [°C]	ΔG [‡] [kJ/mol]	k _{25°C} [s ⁻¹]
C4[2]Rotaxane	51	67.1	11.0	45	67.1	10.6	78	74.6	0.5
C8[2]Rotaxane	46	66.8	12.4	42	66.9	11.5	77	74.4	0.6
C12[2]Rotaxane	41	67.2	10.3	39	66.4	14.3	76	74.1	0.6
C16[2]Rotaxane	39	66.8	12.1	37	65.5	20.6	48	68.7	5.7
	H _H ,H _H			H ₁ ,H ₁ '			H _H ,H _H		
EO(1)[2]Rotaxane (C6)	79	72.9	1.0	73	73.2	0.9	99	79.1	0.1
EO(2)[2]Rotaxane (C9)	77	72.8	1.1	71	72.9	1.0	100	79.1	0.1
EO(3)[2]Rotaxane (C12)	77	72.9	1.0	68	72.4	1.3	98	78.6	0.1

スペンサーの長さに依存しないことが分かった。

溶媒の影響を見るために、重トルエンを用いて温度変化NMR測定を行った。重DMSOを用いた場合と同様に、加熱により軸分子由来のプロトンシグナル(i, i')のピーク融合が確認された。C4[2]ロタキサンの場合、融合温度は78度に確認され、重DMSOの場合と比べて27度高い融合温度であることが分かった。シャトリング速度も重トルエン中では0.5 /sと見積もられ、重DMSO中と比べて20倍程度遅いことが分かった。これはステーションへの溶媒和が影響していると考えられる。DMSOは極性溶媒であるために、ステーションのトリアゾール部位と溶媒和する。そのために、溶媒和がピラー[5]アレーンとステーション間の相互作用を阻害していると考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計6件)

1. Ogoshi, T.*; Kakuta, T.; Yamagishi, T.
“Applications of Pillar[n]arene-Based Supramolecular Assemblies”
Angew. Chem. Int. Ed. 58(8), 2197-2206 (2019). (査読有)
2. Ogoshi, T.*; Kotera, D.; Nishida, S.; Kakuta, T.; Yamagishi, T.; Brouwer, A. M.*
“Spacer Length-Independent Shuttling of the Pillar[5]arene Ring in Neutral [2]Rotaxanes”
Chem. Eur. J. 24(24), 6325-6329 (2018) (Inside Cover). (査読有)
3. Kakuta, T.; Yamagishi, T.; Ogoshi, T.*
“Stimuli-Responsive Supramolecular Assemblies Constructed from Pillar[n]arenes”
Acc. Chem. Res. 51(7), 1656-1666 (2018). (査読有)
4. Kakuta, T.; Yamagishi, T.; Ogoshi, T.*
“Supramolecular Chemistry of Pillar[n]arenes Functionalised by Copper(I)-Catalysed Alkyne-Azide Cycloaddition “Click” Reaction”
Chem. Commun. 53(38), 5250-5266 (2017) (Back Side Cover). (査読有)
5. Ogoshi, T.*; Akutsu, T.; Shimada, Y.; Yamagishi, T.
“Redox-Responsive Host-Guest System Using Redox-Active Pillar[5]arene Containing One Benzoquinone Unit”
Chem. Commun. 52(38), 6479-6481 (2016). (査読有)
6. Ogoshi, T.*; Tamura Y.; Yamafuji, D.; Aoki, T.; Yamagishi, T.
“Facile and Efficient Formation and Dissociation of pseudo[2]Rotaxane by Slippage Approach Using Pillar[5]arene-Based Cyclic Host Liquid and Solvent”
Chem. Commun. 52(67), 10297-10300 (2016). (査読有)

[学会発表] (計10件)

1. Ogoshi, T. “Pillar[n]arene-based molecular porous materials”, Precise organic synthesis and functional materials based on molecular space, Konan University, Kobe, Japan, 2019/3/19
2. Ogoshi, T. “Supramolecular Assemblies Based on Pillar-Shaped Macrocylic Compounds “Pillar[n]arenes””, 1st International Conference of Polymeric and Organic Materials in Yamagata Univ. (IPOMY), Yamagata University, Yonezawa, Japan, 2019/1/26
3. Ogoshi, T. “Molecular-Scale Porous Materials Based on Pillar[n]arenes”, Symposium on Supramolecular Chemistry, Shanghai University, Shanghai, China, 2018/12/15
4. Ogoshi, T. “Supramolecular Assemblies Based on Pillar-shaped Macrocylic Compounds “Pillar[n]arenes””, 255th ACS National Meeting & Exposition, New Orleans Convention Center, New Orleans, US, 2018/3/20

5. Ogoshi, T. “Pillar-Shaped Macrocyclic Compounds “Pillar[n]arenes” : from Simple Molecular Receptors to Bulk Supramolecular Assemblies”, Strasbourg-Kanazawa Universities Joint Symposium on Organic Synthesis, Université de Strasbourg, Strasbourg, France, 2018/2/8
6. Ogoshi, T. “Assembly of Pillar[n]arenes Based on Geometric Design”, The 14th International Conference on Calixarenes, Nankai University, China, 2017/8/22
7. Ogoshi, T. “Bulk Supramolecular Materials by Assembly of Pillar[n]arenes”, Tsinghua - ICCAS International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, Tsinghua University, China, 2017/8/19
8. Ogoshi, T. “Bulk Supramolecular Materials based on Pillar[n]arenes”, FIMPART 2017, Bordeaux convention centre, France, 2017/7/11
9. Ogoshi, T. “Pillar[n]arenes: from Simple Molecular Receptors to Bulk-State Supramolecular Materials” 2nd International Symposium on Center of Excellence for Innovative Material Sciences Based on Supramolecules, Ishikawa Prefectural Bunkyo Hall, Kanazawa, Ishikawa, Japan, 2016/10/27
10. Ogoshi, T. “Pillar[n]arenes: Simple Molecular Receptors to Bulk-State Supramolecular Materials” ICREA Conference on Functional Nanocontainers, CalixaForum Auditorium Tarragona, Spain, 2016/10/20

[図書] (計4件)

1. Ogoshi, T.*; Kakuta, T.; Yamagishi, T.
“Cyclic Host Liquids for the Formation of Rotaxanes and Their Applications”
In “Functional Organic Liquids -New-generation & Advanced Liquid Matter-”, Ed. by Nakanishi, T. WILEY-VCH, 53-74 (2019).
2. Ogoshi, T.*; Kakuta, T.; Yamagishi, T.
“Molecular Space Chemistry Based on Pillar[n]arenes”
In “Designed Molecular Space in Material Science and Catalysis”, Ed. by Shirakawa, S. Springer, 33-49 (2018).
3. Ogoshi, T.*; Kakuta, T.; Yamagishi, T.
“Bulk Supramolecular Assemblies Constructed from Macrocyclic Compounds”
In “Conjugated Objects: Developments, Synthesis, and Applications”, Eds. by Nagai, A.; Takagi, K., Pan Stanford Publishing, 283-316 (2017).
4. Ogoshi, T.*; Kakuta, T.; Yamagishi, T.
“Pillar[n]arenes: Versatile Macrocyclic Receptors for Supramolecular Chemistry”
In “Comprehensive Supramolecular Chemistry II”, Vol. 3, Ed. by Rissanen, K., Elsevier, 237-265 (2017).

[その他]

ホームページ : <http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/ogoshi-lab/>

6. 研究組織

研究協力者

[主たる渡航先の主たる海外共同研究者]

研究協力者氏名 : アルバート マンフレッド ブラウワー

ローマ字氏名 : Albert Manfred Brouwer

所属研究機関名 : アムステルダム大学

部局名 : ファントホッフ機構

職名 : 教授

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。