

平成 21 年 5 月 27 日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18350025
 研究課題名（和文）新規ホスト分子としての π 電子系分子チューブ類の合成、構造、および機能
 研究課題名（英文）Synthesis, Structure, and Properties of Molecular Tubes with Extended π -Systems as New Host Molecules
 研究代表者
 新名主 輝男（SHINMYOZU TERUO）
 九州大学・先導物質化学研究所・教授
 研究者番号：90037292

研究成果の概要：ナノチューブ独特の包接挙動を構造有機化学の立場から精密に解析するために「単分子・ π 電子系ナノチューブ」を創製してその特異な包接挙動を解明する研究を行い、ナノチューブ分子の構成単位であるマクロサイクル類を合成して、それらの包接挙動を解明し、これらのマクロサイクル類を共有結合で段階的に連結する方法について研究した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	8,500,000	2,550,000	11,050,000
2007年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2008年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：分子チューブ、ホストゲスト錯体、超分子集合体、 π 電子系、電荷移動相互作用、マクロサイクル、シクロファン、水素結合

1. 研究開始当初の背景

我々は、 π 電子受容性のピロメリット酸ジイミド骨格を含むマクロサイクルが π 電子供与性のベンゼン誘導体を電荷移動相互作用を利用して空孔内に取り込む事を見出した。X線結晶構造解析の結果、ホスト **1** は空孔径 1.26nm の三角形の構造を持ち、この中に電子供与性のトルエン(ホスト：ゲスト=1:3)や p-キシレン(1:2)が取り込まれることが分かった。ホスト分子は積層してチューブ構造を

形成し、その中にゲスト分子が規則正しく配列している。電荷移動相互作用を最大限に利用できる[2.2.2]パラシクロファンをゲスト分子としてその包接性を検討した所、X線結晶構造解析の結果、ホスト **1** は 1:1 錯体を形成し、その駆動力は予想通り三箇所での電荷移動相互作用であることが分かった(図 1、*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006)。

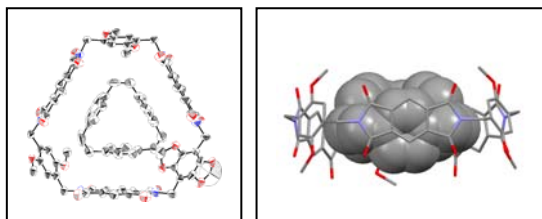


図1. [2.2.2]パラシクロファン@ホスト分子 1

電荷移動相互作用を利用すると大きな有機分子をホスト分子の空孔内に取り込む事が出来る、という発見がこの研究の出発点となった。

2. 研究の目的

現在までに単層カーボンナノチューブのように π 電子表面からなる空洞を持ち、かつ、分子量一定で、有機溶媒や水に溶ける分子チューブは知られていない。この研究ではナノチューブ独特の包接挙動を構造有機化学の立場から精密に解析するために「単分子・電子系ナノチューブ」を創製してその特異な包接挙動を明らかにするとともに、空洞の性質を利用した新しい材料としての利用を目指す。このような単分子ナノチューブは、従来のホスト分子と異なり、 π 電子に満ちた空洞独特のゲスト分子取り込み能を示すだけでなく、ゲスト分子がクラスターとして取り込まれ、更には、これらのゲスト分子が外部刺激（例えば光照射）により反応する可能性を有している。「単分子・電子系ナノチューブ」を、ゲスト分子を包接できるマクロサイクルを構成単位とし、これらを共有結合で段階的に連結してチューブ構造を構築する。マクロサイクルの構成成分として、電子受容性を有する π 電子系や、逆に電子供与性の π 電子系を用いる事により内部空洞の電子的性質を様々に変化させる事が可能であるだけでなく、マクロサイクルのサイズを選択することによりチューブの直径をチューニングすることも可能である。申請者らのナノチューブの π 電子に満ちた空洞の直径は 1.5-2 nm を目指しており、既知のチューブとは異なるサイズおよび種類のゲスト分子が包接の対象になると予想される。

マクロサイクルの化学修飾により、有機溶媒可溶性だけでなく水溶性にすることもで

き、ゲストの種類に対応したチューブを用意できることがこのチューブの大きな利点である。また、低分子と高分子の中間の分子量を持つこれらのチューブ分子の合成法は未開拓の分野であり、新しい合成戦略と合成法の開発が待たれている。

申請者らが開発する単分子ナノチューブの基本的な性質として、取り込まれるゲスト分子の構造と電子的性質、取り込みの駆動力の同定、空洞に取り込まれたゲスト分子の運動等について明らかにし、更に、多数取り込まれたゲスト分子（クラスター）の構造と電子的性質、並びに、外部刺激によるゲスト分子の反応について解明する。このような基本的な知見を基に、更に興味ある挙動を示すナノチューブを分子設計して合成する。この研究の最終段階では、このような基本的な知見や空洞内部が外部環境から保護されていることに基づく幅広い応用を計る予定である。

3. 研究の方法

(1) 構成単位となるマクロサイクル類の分子設計と合成法の開発

マクロサイクルには十字方向に結合部位を持つ基本骨格が必要でありこの目的に合う骨格としてピロメリット酸ジイミドを選んだ。このジイミド骨格を含むマクロサイクル類は、電荷移動相互作用により π 電子供与性のベンゼン誘導体を包接するものと予想されるので、適当な空孔を有するマクロサイクル類を合成して、それらのゲスト分子取り込みについて精査する。

(2) マクロサイクル類の連結によるチューブ分子の合成

ボトムアップ方式により単分子ナノチューブを構築する。具体的には、合成したマクロサイクル類を共有結合で順次連結する。連結法の一つとして、マクロサイクルの直径に適したキャップ分子をマクロサイクルとまず結合し、これとマクロサイクルを順次連結して単一の分子量を持つチューブを構築する。分子チューブの構造や性質を調べるにはある程度の量のチューブが必要になるので、マクロサイクル類の簡便かつ大量合成法ならびに高収率連結法の開発を目標に合成を進める。

4. 研究成果

(1) ナノチューブ分子を、ゲスト分子として有機分子を包接できるマクロサイクルを構成単位とし、これらを共有結合で段階的に連結して構築する方法に基づいて合成を進めた。

○まず、構成単位としてのマクロサイクルを分子設計して合成し、それらのゲスト包接能について調べた。ゲスト取り込みの駆動力の一つとして電荷移動相互作用を利用する目的で、電子受容性を有するピロメリット酸ジイミド骨格を基盤とするマクロサイクル類を合成し、それらが予想通り電子供与性のゲスト分子を電荷移動相互作用により空孔内に取り込むことを明らかにした (図2, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006)。

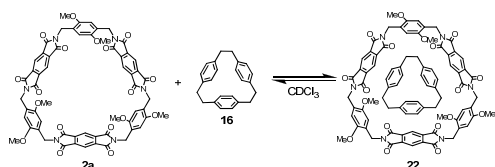


図2. ホスト分子 **1** と [2.2.2]パラシクロファンとの包接錯体生成

また、空孔の小さなマクロサイクルは、空孔の外で電子供与性のゲスト分子 (ナフトール類) と電荷移動相互作用と水素結合により相互作用して興味ある分子配列を示すこと、このホスト分子のラジカルアニオンはナフトール類と中性状態の時よりもより強い相互作用を示すこと等も明らかにした (図3, *J. Org. Chem.* 2006)。

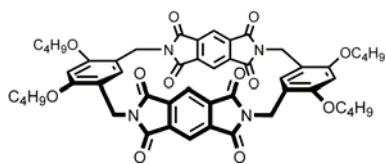


図3. ピロメリット酸ジイミド骨格2個を含むマクロサイクル

○ π 電子受容性を持つピロメリット酸ジイミド骨格2個とジヘキシルオキシナフタレン環2個からなるマクロサイクルの空孔に、電子供与性のアニリン1分子が包接されるだけでなく、空孔外のヘキシルオキシ鎖で形成される空間に環状アニリン3量体が生成している事を X 線結晶構造解析により発見した。この3量体では自己相補的な NH... π 相互作用

が環状構造を取る駆動力となっている事が分かった。このように実験的に環状アニリン3量体が観測されたのは初めてである (図4, *CrystEngComm*, 2008)。

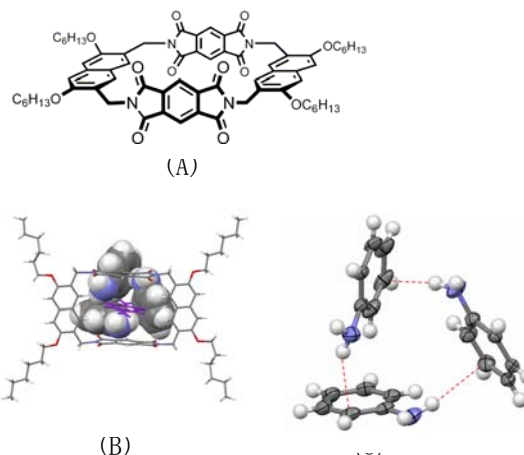


図4. ピロメリット酸ジイミド骨格2個とジアルコキシナフタレン2個を含むマクロサイクルおよびその環状アニリン3量体

○ π 電子受容性を持つピロメリット酸ジイミド骨格2個とジヘキシルオキシナフタレン環2個からなるマクロサイクルがクロホルムポリメトキシベンゼン類を選択的に認識する事を発見した。特に、1,3,5-トリメトキシベンゼンおよび1,3-ジメトキシベンゼン類は、マクロサイクルとより強く結合する。ポリメトキシベンゼン類の認識には、ホスト空孔とゲスト分子とのサイズ適合性、電荷移動相互作用、カルボニル基とメトキシ基の静電的相互作用等が重要である事が分かった。ポリメトキシベンゼン類を認識する中性ホスト分子はこのマクロサイクルが最初の例である (図5, 論文投稿中)。

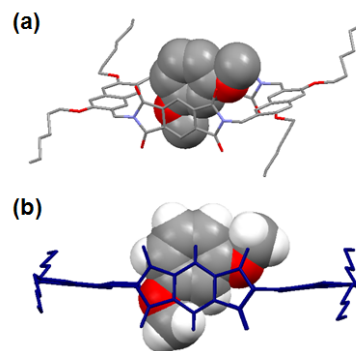


図5. ピロメリット酸ジイミド骨格2個とジアルコキシナフタレン2個を含むマクロサイクルと1,3-ジメトキシベンゼンとの包接錯体の構造

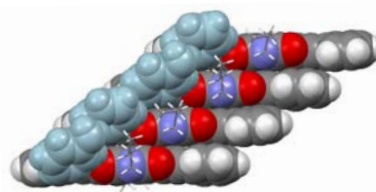
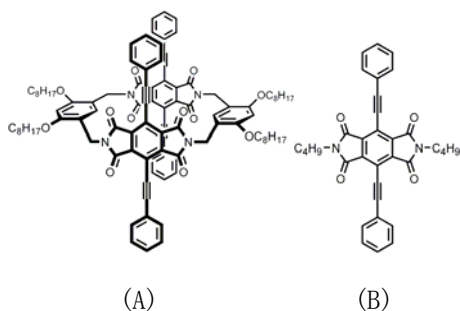
○ピロメリット酸ジイミド骨格を3個含むマクロサイクル**1**が、空孔内にアニリン4量体を形成する事を、X線結晶構造解析により発見した。このマクロサイクルは結晶中積層してチューブ状構造を取っており、この長い空孔内にアニリン4量体が一次的に連結して存在している。アニリン4量体が実験的に観測されたのは、この例は初めてである。現在、このアニリンクラスターの構造について精査している(論文投稿中)。このように、ピロメリット酸ジイミド骨格を含むマクロサイクル類は、アニリンクラスターを生成し易い事が明らかになり、より大きな空孔を有するマクロサイクルは、より高次のアニリンクラスターを生成すると予想されるので、今後、更に研究を進める予定である。

(2) チューブ状分子の構築

○これまでに開発した包接能を持つマクロサイクル類を連結してチューブ状分子を構築する最初の段階として、ピロメリット酸ジイミド骨格2個とベンゼン環2個からなるマクロサイクルのジイミド部分のベンゼン環に臭素原子を導入し、更に、菌頭反応によりフェニルアセチレン基に変換した(図6, A)

(*J. Org. Chem.*, **2008**)。興味ある事に、対照化合物のBは、結晶状態でアニリンと1:1のクラスレートを形成し、少しずつずれながら積層している事が分かった。この性質を利用して、Bの誘導体をn型半導体として利用する研究も進めている。

現在、臭素原子をエチニル基に変換してエチニル置換マクロサイクル類を収率良く合成する方法を検討している。エチニル基が導入できたら、酸化的2量化反応による連結反応を試みる予定である。



(C)

図6. フェニルアセチレン基を導入したマクロサイクルAと対照化合物B、並びにBとアニリン(1:1)クラスレートの結晶構造

○チューブ状分子の構築法の一つとして、まず、キャップ分子を合成してからマクロサイクルと連結する方法に従い、キャップ分子を分子設計して合成した。現在、エチニル基を導入したマクロサイクルを合成している。まず、キャップ分子とエチニルを持つマクロサイクルを連結した後に、段階的にマクロサイクルを繋いでチューブにする予定である

(図7)。

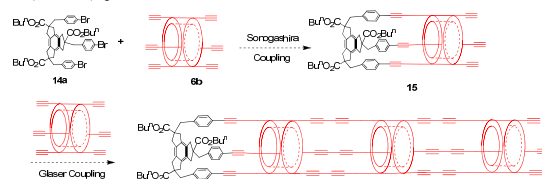


図7. キャップ分子とエチニルを持つマクロサイクルとの連結による方法

また、このキャップ分子にマクロサイクルの合成前駆体を連結した後に環化(オレフィンメタセシス)してマクロサイクルを構築する方法による合成も進めている(図8)。

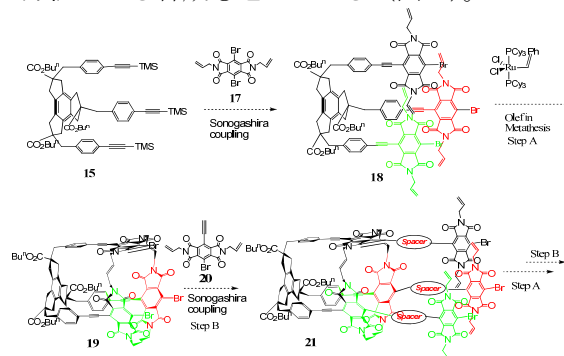


図8. キャップ分子にマクロサイクルの合成前駆体を連結した後に環化してマクロサイクルを構築する方法

これらの連結法が開拓できれば、チューブ状分子の合成が可能になると期待される。連結法の開発は現在進行中であり、今後の課題である。

(3) ホストゲスト化学関連の研究として、テトラメチルインダニルインダン骨格を光駆動部とし、光刺激によりゲスト分子の放出と取り込みが可能な新規ホスト分子の開発を行った(図9, *J. Org. Chem.* **2007**, **2008**)。

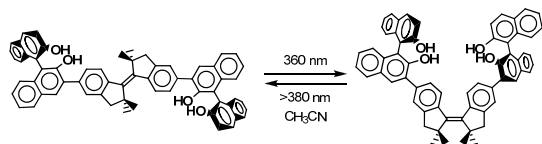


図9. 第一世代の光駆動型キラルホスト

(4) ホストゲスト化学関連の研究として、シッフ塩基の動的共有結合形成反応を利用して巨大なテトラポッド構造を持つカプセル型ホスト分子を合成し、その構造と性質について詳細に調べた。その結果、このホスト分子の空孔に溶媒分子が入り込めるために、用いる溶媒分子の体積に依存してホスト分子の体積が変化する事を発見した。高分子の膨潤現象は良く知られているが、低分子化合物でこのような現象が観測されたのは初めてである(図10, 論文投稿中)。

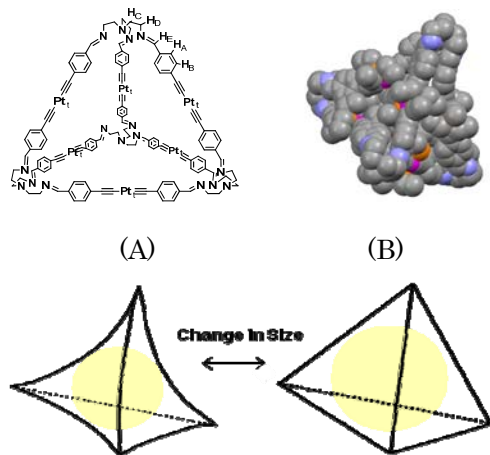


図10. 溶媒分子の体積に依存して体積が変化するホスト分子。(A) ホスト分子、(B) ホスト分子の結晶構造

(5) π 電子相互作用を調べるモデル化合物として多層[3.3]メタシクロファン類および多層[3.3]メタシクロファン類を合成して、構造と π 電子相互作用の相関関係について系統的に研究した(図11, *J. Org. Chem.* **2007**, **2008**)。

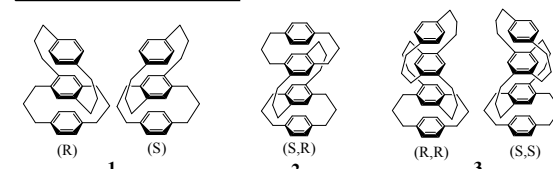
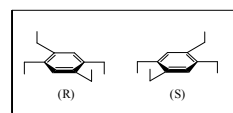
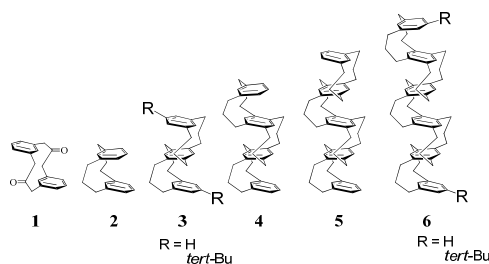


図11. 多層[3.3]メタシクロファン類および多層[3.3]パラシクロファン類

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計18件)

- ① M. Fujituka, S. Tojo, T. Shinmyozu, T. Majima, Intramolecular dimer radical anions of [3_n]cyclophanes: transannular distance dependent stabilization energy, *Chem. Commun.*, **2009**, 1553-1555. (査読有)
- ② S. Kato, T. Nakagaki, T. Shimasaki, T. Shinmyozu, Molecular tubes and capsules, Part 3. The first X-ray crystallographic evidence of a cyclic aniline trimer via self-complementary N-H... π interactions: the aniline inclusion both inside and outside the macrocyclic cavity. *CrystEngComm*. **2008**, 10, 483-486. (査読有)
- ③ S. Kato, Y. Nonaka, T. Shimasaki, K. Goto, T. Shinmyozu, Molecular tubes and capsules, Part 4. Novel pyromellitic diimide-based macrocycle with a linear π -electronic system and bis(phenylethynyl)pyromellitic diimide: syntheses, structures, photophysical properties, and redox characteristics, *J. Org. Chem.* **2008**, 73(11), 4063-4075. (査読有)
- ④ M. Shibahara, M. Watanabe, M. Suenaga, K. Ideta, T. Matsumoto, T. Shinmyozu, A Conformational study of [3.3](3,5)pyridinephanes, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, 50, 1253-1260. (査読有)
- ⑤ M. Atsuya, M. Shibahara, M. Watanabe, T. Matsumoto, T. Shinmyozu, N. Kobayashi, Multilayered [3.3]cyclophanes, part 2. Optical resolution, absolute configuration, and chiroptical properties of three-layered [3.3]paracyclophane, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 9125-9128. (査読有)

- ⑥ M. Shibahara, M. Watanabe, K. Aso, T. Shinmyozu, Multilayered [3.3]cyclophanes, part 4. Synthesis of multilayered [3.3](3,5)pyridinephanes, *Synthesis* **2008**, 23, 3749-3754. (査読有)
- ⑦ M. Shibahara, M. Watanabe, T. Iwanaga, T. Matsumoto, K. Ideta, T. Shinmyozu, Multilayered [3.3]cyclophanes, part 3. Synthesis, structure, and transannular π - π interaction of three- and four-layered [3.3]paracyclophanes, *J. Org. Chem.* **2008**, 73(12), 4433-4442. (査読有)
- ⑧ K. Goto, R. Omae, M. Yamaji, T. Shinmyozu, J-type aggregation of a simple merocyanine skeleton: spectra and structure of 4-amino-6-oxo-pyrimidine, *J. Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, **2008**, 10, 483-486. (査読有)
- ⑨ M. Shibahara, M. Watanabe, T. Iwanaga, T. Matsumoto, K. Ideta, T. Shinmyozu, Multilayered [3.3]cyclophanes, part 3. Synthesis, structure, and transannular π - π interaction of three- and four-layered [3.3]paracyclophanes, *J. Org. Chem.* **2008**, 73(12), 4433-4442. (査読有)
- ⑩ T. Shimasaki, S. Kato, T. Shinmyozu, *Synthesis*, structural, spectral, and photoswitchable properties of *cis*- and *trans*-2, 2', 2'-tetramethyl-1, 1'-indanylindanes, *J. Org. Chem.* **2007**, 72(16), 6251-6254. (査読有)
- ⑪ T. Shimasaki, S. Kato, K. Ideta, K. Goto, T. Shinmyozu, Synthesis, structural, and photo-switchable properties of novel chiral host molecules: axis chiral 2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl-appended *stiff*-Stilbene, *J. Org. Chem.* **2007**, 72(4), 1073-1087. (査読有)
- ⑫ K. Goto, T. Shinmyozu, Regulated formation of 2D water layers with alternating six-membered quasi-planar and chair units by 1D supramolecular chain, *Chem. Lett.*, **2007**, 36(9), 1100-1101. (査読有)
- ⑬ M. Shibahara, M. Watanabe, T. Iwanaga, T. Shinmyozu, Multilayered [3.3]cyclophanes, part 1. Synthesis, structure, and transannular π - π interaction of multilayered [3.3]metacyclophanes, *J. Org. Chem.* **2007**, 72(8), 2865-2877. (査読有)
- ⑭ S. Kato, T. Matsumoto, K. Ideta, T. Shimasaki, K. Goto, T. Shinmyozu, Molecular tubes and capsules, Part 2. Supramolecular assemblies and redox modulation of pyromellitic diimide-based cyclophane via noncovalent interactions with naphthol, *J. Org. Chem.* **2006**, 71(13), 4723-4733. (査読有)
- ⑮ T. Iwanaga, R. Nakamoto, M. Yasutake, H. Takemura, K. Sako, T. Shinmyozu, Molecular tubes and capsules, Part 1. Cyclophanes within cyclophanes: the synthesis of a pyromellitic diimide-based macrocycle as a structural unit in a molecular tube and its inclusion phenomena, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45(22), 3643-3647. (査読有)
- ⑯ K. Sako, Y. Mase, Y. Kato, T. Iwanaga, T. Shinmyozu, H. Takemura, M. Ito, K. Sakai H. Tatemitsu, Bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-[3.3]paracyclophanes: orthogonal intramolecular charge transfer interaction, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 9151-9154. (査読有)
- ⑰ M. Fujitsuka, D. Cho, W. Dae S. Tojo, S. Yamashiro, T. Shinmyozu, T. Majima, Transannular distance dependence of stabilization energy of the intramolecular dimer radical cation of cyclophanes, *J. Phys. Chem. A.*, **2006**, 110(17), 5735-5739. (査読有)
- ⑱ H. Takemura, T. Iwanaga, T. Shinmyozu, C-F...Rb interactions in a fluorinated cage compound complex, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 8989-8991.

[学会発表] (計 50 件)

① 中垣武、加藤真一郎、新名主輝男、ピロメリット酸ジイミド基盤マクロサイクル型ホスト分子の包接挙動、第 19 回基礎有機化学討論、2008 年 10 月 4 日、大阪大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.cm.kyushu-u.ac.jp/wshinmyo/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

新名主 輝男 (SHINMYOZU TERUO)
九州大学・先導物質化学研究所・教授
研究者番号：90037292

(2) 研究分担者

五島 健太 (GOTO KENTA)
九州大学・先導物質化学研究所・助教
研究者番号：30380538

芝原 雅彦 (SHIBAHARA MASAHIKO)
大分大学・教育福祉学部・講師
研究者番号：60253762

出田 圭子 (IDETA KEIKO)
九州大学・先導物質化学研究所・技術職員
研究者番号：90380542