

平成22年 6月 1日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2008～2009

課題番号：20850008

研究課題名（和文）配位孤立空間を活用した分子の性質・構造変化

研究課題名（英文）Properties and Structural Changes of Aromatic Molecules within a Self-Assembled Coordination Cage

研究代表者

村瀬 隆史（MURASE TAKASHI）

東京大学・大学院工学系研究科・特任助教

研究者番号：70508184

研究成果の概要（和文）：電子ドナー性芳香族分子（**D**）と電子アクセプター性分子（**A**）は通常交互に積層する（**D-A-D-A-...**）ため、両者を非対称に配列させることは困難である。本研究では、電子アクセプター性の自己集合性かご型錯体を用いることで、内部に **D-A** ペアを選択的に包接し、芳香族非対称 4 重集積体 **A-D-A-A** を定量的に構築することに成功した。芳香族分子を非対称に配列することで、内部に包接されたゲスト分子の動的挙動を観測することができた。

研究成果の概要（英文）：An asymmetric alignment of electron-donating (**D**) and accepting (**A**) aromatics is a formidable challenge in the self-assembly of aromatic stacks because self-assembled aromatic stacks usually give alternating aromatic arrays, **D-A-D-A-...**. Here, we show that appropriate **D-A** guest pairs settle down in an electron-deficient aromatic box to yield an asymmetric quadruple **A-D-A-A** stacking sequence quantitatively. The inner **D-A** guest pair rapidly swaps their positions to create a dynamic aromatic array, and the swift guest motion largely depends on the donor aromatics.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,320,000	396,000	1,716,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,520,000	756,000	3,276,000

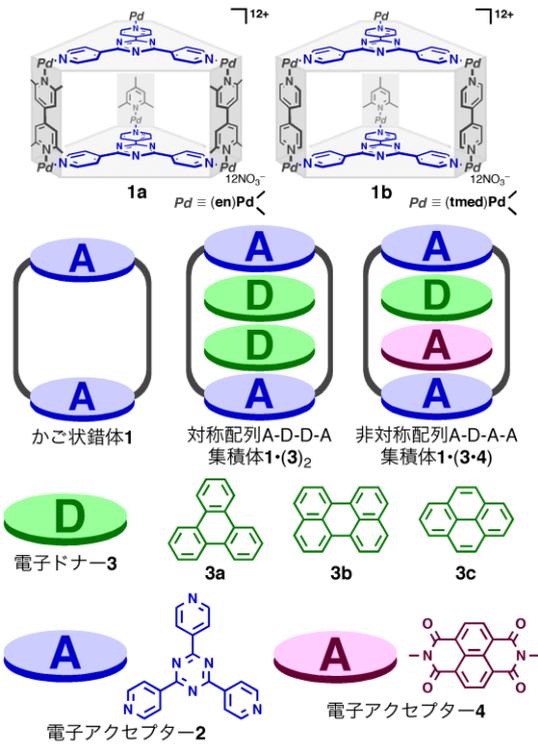
研究分野：有機化学、超分子化学

科研費の分科・細目：化学・複合化学・機能物質化学

キーワード：自己組織化・配位結合・ π 共役系分子・フォールディング・ナノ空間

1. 研究開始当初の背景

芳香族分子を有限集積し、スタッキングする順番を自在に制御することで、新たな機能の発現を期待できる。電子ドナー性分子(D)と電子アクセプター性分子(A)の間に働く電荷移動(CT)相互作用を駆動力とする自己組織化は、異なる芳香族分子からなる集積体の構築手法として有力である。しかし、自己組織化は熱力学的に最安定な構造を与えるため、DとAがスタッキングする順番は、一般的にD-A-D-A…のような交互配列になる。一方、有機ピラー型かご状錯体**1**は、内部に2つのドナー**3**集積し、芳香環4重集積体**1**・(**3**)₂を構築する。錯体**1**の上下はアクセプター**2**で構成されるため、集積体**1**・(**3**)₂は対称配列A-D-D-Aを与える。



このように、かご状ホスト錯体を用いることで、一段階の自己組織化によって、簡便に、かつ定量的に配列が構築される。しかし、得られる配列はすべて対称配列であり、非対称配列はまだ構築されていない。これは、自己組織化が熱力学的に最安定な構造を得る手法であり、最安定構造は対称的な構造になりやすいためである。

2. 研究の目的

本研究では、ナフタレンジイミドを第2のアクセプター**4**として用いることで、非対称配列A-D-A-Aを有する4重集積体**1**・(**3**・**4**)を一段階の自己組織化によって構築することを目的にした。さらに、集積体の対称性を崩すことで、集積した芳香族分子の交換挙動を追跡することも行った。

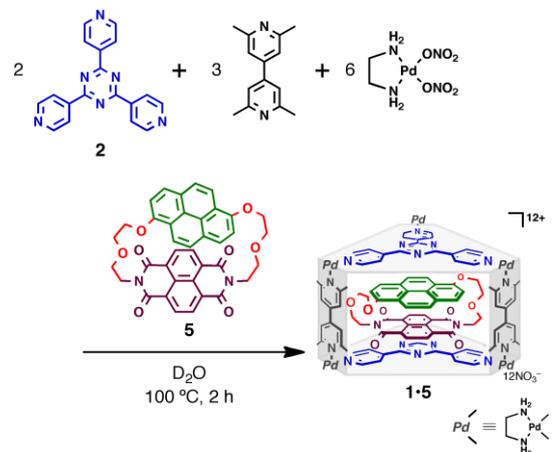
3. 研究の方法 (戦略)

かご状錯体による芳香族分子の集積数が奇数のとき、すべてA-D-A-D…のような交互配列になる。しかし、集積数が偶数のときは、配列にD-Dが含まれ、交互配列にならない。これは、かご状錯体にAが組み込まれることで配列の両端がAで固定され、配列の端から交互配列A-D-A…で並んだときに、配列の中心でドナー・アクセプターのミスマッチが生じるためである。このことから、集積数が奇数の集積体では、その配列の対称性を崩すことが難しいが、集積数が偶数の集積体では崩せる。

4. 研究成果

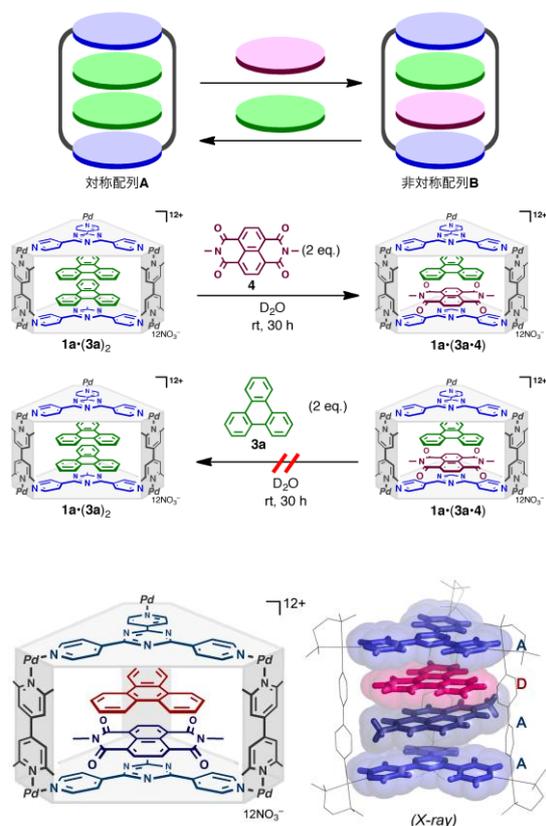
(1) シクロファンによる非対称配列の構築

ドナー**3c**とアクセプター**4**を共有結合で連結したシクロファン**5**をテンプレートとして集積体**1**・**5**を自己組織化した。分子モデリングから、シクロファン**5**の側鎖はドナー**3c**とアクセプター**4**を連結できる最短の長さであり、2つは常に積み重なっている。共有結合と自己組織化を組み合わせることにより、非対称配列A(2)-D(3c)-A(4)-A(2)を構築できた。

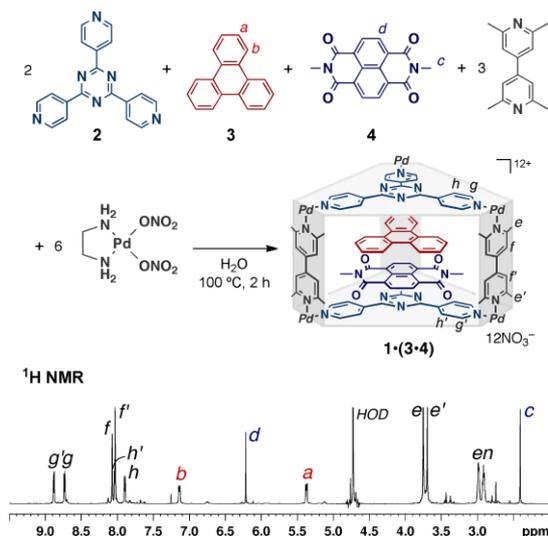


(2) 非共有結合による非対称配列の構築

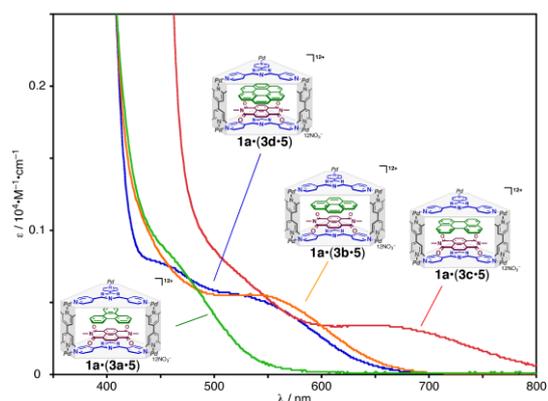
集積体 $1 \cdot (3)_2$ のドナー **3** をアクセプター **4** に差し替えることで、非共有結合のみで制御した非対称配列 A(**2**)-D(**3**)-A(**4**)-A(**2**) の集積体 $1 \cdot (3 \cdot 4)$ を構築した。集積体 $1 \cdot (3)_2$ の水溶液にアクセプター **4** を 2 等量加え室温で撹拌した時、ドナー **3** が 1 つだけ差し替わり、集積体 $1 \cdot (3 \cdot 4)$ を得た。逆に、集積体 $1 \cdot (3 \cdot 4)$ のアクセプター **4** はドナー **3** で差し替わらず、集積体 $1 \cdot (3 \cdot 4)$ は集積体 $1 \cdot (3)_2$ より安定だった。これは、D-D 間の静電反発が集積体 $1 \cdot (3 \cdot 4)$ にはないためである。集積体 $1 \cdot (3 \cdot 4)$ のドナー **3** の間では差し替えが起き、集積体 $1 \cdot (3 \cdot 4)$ の安定性は $1 \cdot (3c \cdot 4) < 1 \cdot (3b \cdot 4) < 1 \cdot (3a \cdot 4)$ であった。集積体 $1 \cdot (3a \cdot 4)$ の構造は、最終的に単結晶 X 線構造解析によって決定した。



集積体 $1 \cdot (3)_2$ は自己組織化で得られるため、より安定な集積体 $1 \cdot (3 \cdot 4)$ も一段階で構築できる。実際に、集積体 $1 \cdot (3a \cdot 4)$ は、小過剰のドナー **3a** とアクセプター **4** の存在下で自己組織化によって定量的に構築された。集積体 $1 \cdot (3a \cdot 4)$ の 1H NMR スペクトルにおいて、錯体 **1** のシグナルは、ゲスト分子 **3a**, **4** によって上下の 2 つに分裂して観測された。このことから、集積体 $1 \cdot (3a \cdot 4)$ の配列 A(**2**)-D(**3a**)-A(**4**)-A(**2**) は、室温で静的な状態にあった。



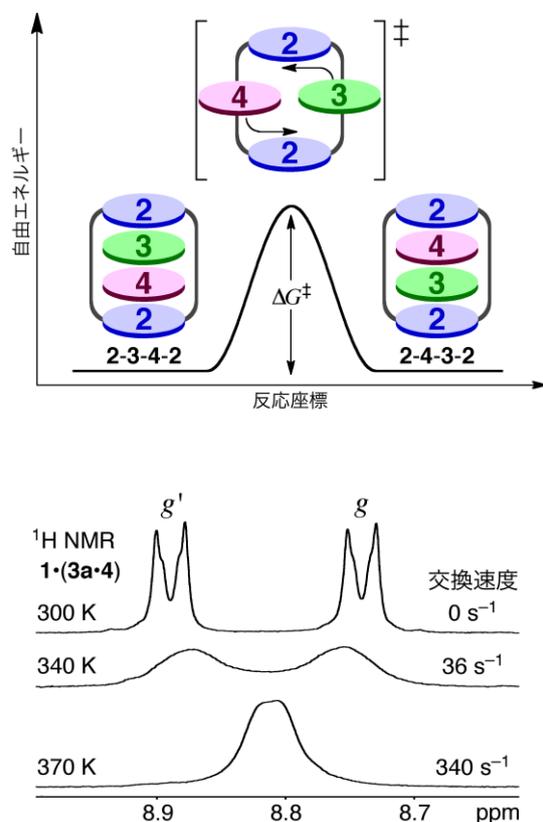
集積体 $1 \cdot (3 \cdot 4)$ の UV-Vis スペクトルで、ドナー **3** からアクセプター **2** と **4** への CT 吸収が観測された。この CT 吸収の波長 λ は、 $1 \cdot (3a \cdot 4) < 1 \cdot (3c \cdot 4) < 1 \cdot (3b \cdot 4)$ となり、ドナー **3** の HOMO のエネルギー準位と対応した。これは、ドナー **3** の HOMO のエネルギー準位が上がることで、ドナー **3** からアクセプター **4** への電荷移動のエネルギーが小さくなり、CT 吸収が長波長シフトしたことになる。



(3) 非対称配列におけるゲスト分子の動的挙動

配列 A(**2**)-D(**3**)-A(**4**)-A(**2**) を有する集積体 $1 \cdot (3 \cdot 4)$ の 1H NMR スペクトルから、配列の中心のゲスト分子 **3**, **4** が互いの位置を速く交換していることがわかった。温度上昇に伴い、集積体 $1 \cdot (3 \cdot 4)$ の上下で 2 つに分裂したシグナルは近づき、最終的に 1 つに融合した。これは、2 つのゲスト分子が NMR のタイムスケールよりも速く交換し、集積体 $1 \cdot (3 \cdot 4)$ の上下の区別がなくなったことによる。 1H NMR スペクトルを線形解析することで、交

換の速度と活性化ギブズ自由エネルギー(ΔG^\ddagger)を算出し、ドナー**3**は**3c** < **3b** < **3a**の順番で安定に集積されることがわかった。シクロファン**5**の集積体**1**・**5**でも、同様にシグナルの分裂・融合が観測され、錯体**1**内の2つのゲスト分子は連結されてもなお、交換挙動が存在した。



(4) 結論

本研究では、電子ドナー**2**と電子アクセプター**4**の間に働くCT相互作用によって、非共有結合のみで非対称配列A(**2**)-D(**3**)-A(**4**)-A(**2**)を構築した。配列の対称性を崩すことで芳香族ゲスト分子の動的挙動を観測し、配列A-D-A-Aと配列A-A-D-Aは相互変換することを証明した。今後は、より高次の芳香族集積体に関して、「個数」と「配列」をキーワードにして研究を行っていく予定である。

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 Takashi Murase, Kosuke Otsuka, Makoto Fujita, "Pairwise Selective Formation of Aromatic Stacks in a Coordination Cage", *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, in press (DOI: 10.1021/ja103109z), 査読有

② Shinnosuke Horiuchi, Yuki Nishioka, Takashi Murase, Makoto Fujita, "Both [2+2] and [2+4] additions of inert aromatics via identical ternary host-guest complexes", *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3460-3462, 査読有 (selected as a Hot Article)

③ Takashi Murase, Shinnosuke Horiuchi, Makoto Fujita, "Naphthalene Diels-Alder in a Self-Assembled Molecular Flask", *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2866-2867, 査読有

④ 村瀬 隆史, 藤田 誠, "自己集合性中空錯体内で進行する特異的化学反应", 有機合成化学協会誌, **2009**, 67, 465-474, 査読無

⑤ 村瀬 隆史, 藤田 誠, "自己組織化空間内での特異的化学反应", 月刊ファインケミカル, **2009**, 38, 37-44, 査読無

[学会発表] (計6件)

① 大塚 浩介, 村瀬 隆史, 藤田 誠, "自己組織化空間における芳香環ゲスト分子のペア認識と動的挙動", 日本化学会第90春季年会, 2010年3月27日, 近畿大学

② Takashi Murase, Shinnosuke Horiuchi, Makoto Fujita, "Diels-Alder Reactions of Naphthalenes in an Aqueous Molecular Host", The 4th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-4), December 12, 2009, Chulabhorn Research Institute (Thailand)

③ 大塚 浩介, 村瀬 隆史, 藤田 誠, "芳香環ヘテロ有限集積体のゲスト交換挙動", 第59回錯体化学討論会, 2009年9月26日, 長崎大学

④ 村瀬 隆史, 堀内 新之介, 藤田 誠, "自己集合性中空錯体内で進行するナフタレンのDiels-Alder反応", 第20回基礎有機化学討論会, 2009年9月28日, 群馬大学

⑤ 堤 隼人, 村瀬 隆史, 藤田 誠, "芳香族分子による有機ピラー型かご状錯体の連結", 日本化学会第89春季年会, 2009年3月29日, 日本大学

⑥ 大塚 浩介, 村瀬 隆史, 藤田 誠, "自己組織化空間における芳香環の電荷移動集積", 日本化学会第89春季年会, 2009年3月28日, 日本大学

[図書] (計1件)

① 村瀬 隆史, 藤田 誠, "超分子自己集合" 「錯体化学会選書5 超分子金属錯体」, 三共出版, **2009**, 413 ページ (39-54 ページ執筆)

○出願状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:

番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村瀬 隆史 (MURASE TAKASHI)
東京大学・大学院工学系研究科・特任助教
研究者番号：70508184

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：