

機関番号：12301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20550031

研究課題名（和文）分子スイッチへの展開を指向したフラーレン系インターロック化合物の創製

研究課題名（英文）Synthesis of [60]fullerene-containing interlocked compounds aimed at application into molecular switches

## 研究代表者

中村 洋介 (NAKAMURA YOSUKE)

群馬大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60261864

研究成果の概要（和文）：ドナー部位として1,5-ジアルコキシナフタレンやTTFを有する軸化合物とアクセプター部位としてナフタレンテトラカルボン酸ジイミドを有する環状化合物を用い、両者のドナー-アクセプター相互作用の利用により、軸化合物の一方あるいは両方の末端にフラーレンを有するロタキサンを合成し、その構造解析をするとともに、諸物性を明らかにした。また、2種類のアクセプター部位を有する軸化合物からなるロタキサンも合成した。

研究成果の概要（英文）：[60]Fullerene-containing [2]rotaxanes, consisting of an axle compound bearing an electron-donating 1,5-dialkoxynaphthalene or TTF moiety and a macrocycle containing electron-deficient naphthalenetetracarboxylic diimide moieties, were first successfully synthesized by using the donor-acceptor interaction and fully characterized.

## 交付決定額

（金額単位：円）

|        | 直接経費      | 間接経費      | 合計        |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2008年度 | 2,400,000 | 720,000   | 3,120,000 |
| 2009年度 | 700,000   | 210,000   | 910,000   |
| 2010年度 | 700,000   | 210,000   | 910,000   |
| 年度     |           |           |           |
| 年度     |           |           |           |
| 総計     | 3,800,000 | 1,140,000 | 4,940,000 |

研究分野：構造有機化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

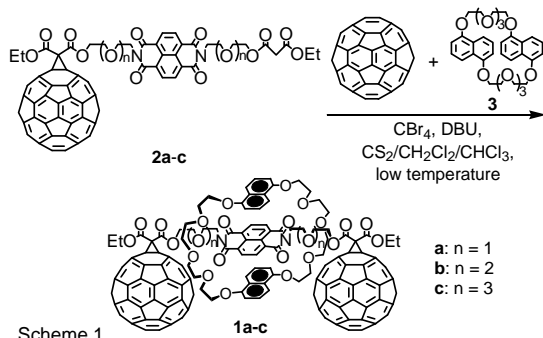
キーワード：フラーレン、ロタキサン、カテナン、ドナー-アクセプター相互作用、分子スイッチ、超分子、TTF、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド

## 1. 研究開始当初の背景

フラーレンを構成要素とする超分子の構築は、フラーレンの機能物質への応用において重要な課題である。一方、ロタキサン等のインターロック化合物は、その特異な構造・物性や分子マシン・分子スイッチへの応用の観点から注目を集めているが、フラーレンを構成要素として含むロタキサンの報告例は

少ない。最近我々は、アクセプター性の芳香族ジイミド部位を有するフラーレン付加体（軸化合物）**2**とドナー性の環状化合物**3**を用い、両者のドナー-アクセプター相互作用を利用することにより、[2]ロタキサン**1**の合成に成功した(Scheme 1)。しかし、この反応においては、多くの副生成物が生成し、ロタキサン**1**の収率は低いものであった。また、

1はアクセプター性部位を1つだけ有するが、ロタキサンを分子スイッチへ応用するためには、軸化合物上に複数の異なるアクセプター性部位を導入する必要がある。



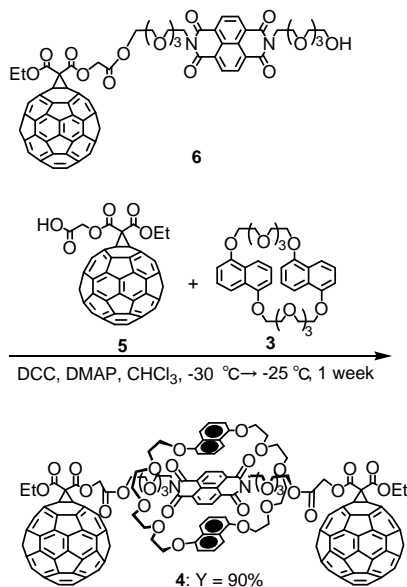
## 2. 研究の目的

本研究の主な目的は、以下の3つである。

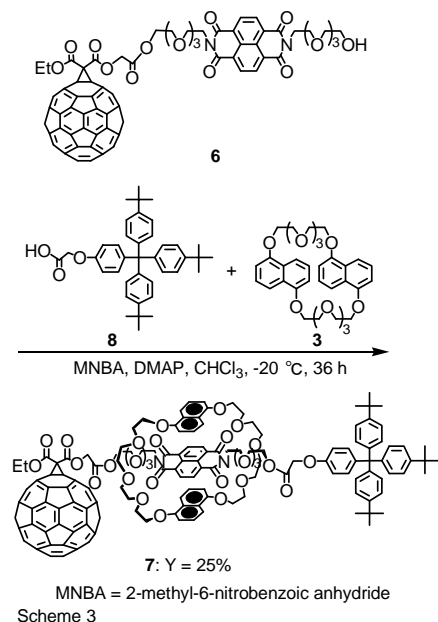
- (1) ロタキサンの合成において、副反応を抑制し、収率の向上を図るために、新たな合成法を開発すること。
- (2) 分子スイッチへの展開を目指して、2種類のアクセプター部位を有する軸化合物を用いてロタキサンを合成すること。
- (3) 新たなロタキサンとして、1におけるドナー部位とアクセプター部位を入れ替えた、すなわちドナー部位を有する軸化合物とアクセプター部位を有する環状化合物を組み合わせたロタキサンを合成すること。

## 3. 研究の方法

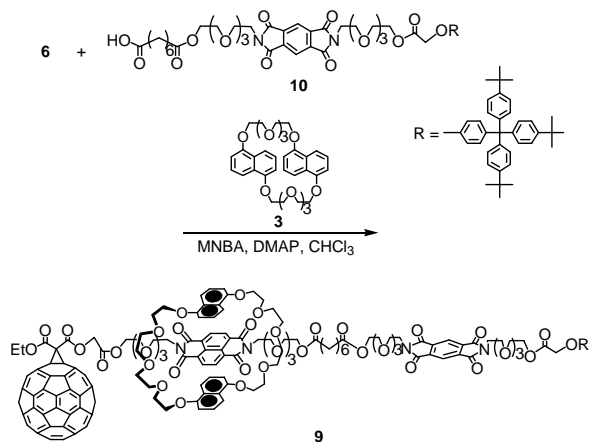
- (1) ロタキサンの新たな合成戦略として、カルボキシ基を有するフラーレン付加体5を用いることとした。すなわち、末端にヒドロキシ基を有する軸化合物6と5とのエステル化反応を環状化合物3の存在下で行うことにより、[2]ロタキサン4の合成を検討した(Scheme 2)。この反応においては、Scheme 1に示した反応と異なり、反応点が限定されており、副反応が抑制されると考えられる。



さらに、この反応を利用し、トリス(4-tert-ブチルフェニル)メチル基を有するカルボン酸8を用いることにより、4の両末端のフラーレンの一方を他のストッパーに変えた非対称[2]ロタキサン7の合成も検討した(Scheme 3)。

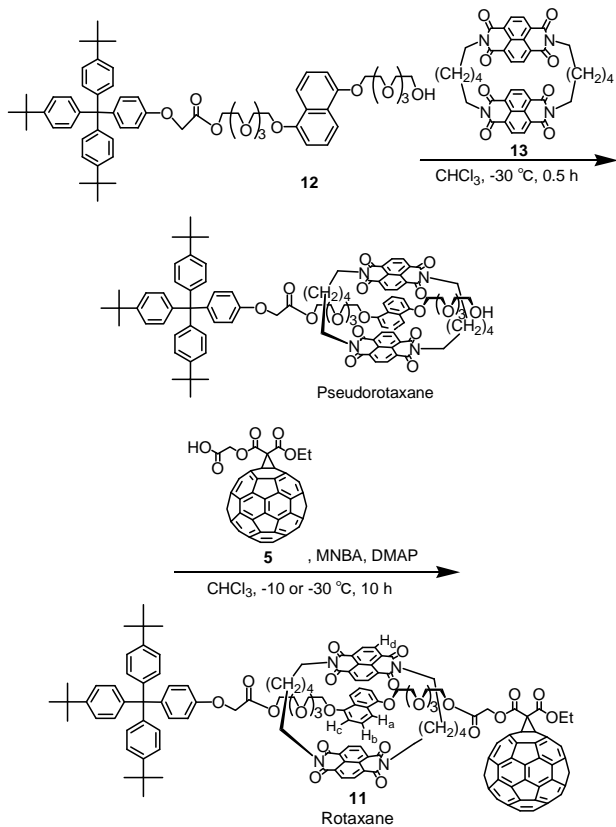


- (2) 2種類のアクセプター部位として、本研究ではナフタレンジイミド(NpI)部位とピロメリットジイミド(PmI)部位を導入した[2]ロタキサン9などを取り上げた。NpI部位を有する6とPmI部位を有する10のエステル化反応を環状化合物3の存在下で行うことにより、[2]ロタキサン9の合成を検討した(Scheme 4)。



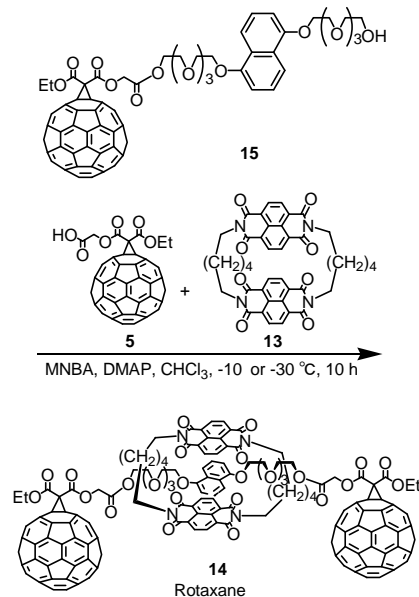
Scheme 4

(3) ①本研究においては、まず、軸化合物に導入するドナー部位として1,5-ジアルコキシナフタレン、環状化合物に導入するアクセプター部位としてナフタレンテトラカルボン酸ジイミド(NpI)を用いることとした。たとえば、軸化合物 **12** と **5** とのエステル化反応を環状化合物 **13** の存在下で行うことにより、[2]ロタキサン **11** の合成を検討した (Scheme 5)。ロタキサンの合成に先立ち、擬ロタキサンの形成について  $^1\text{H NMR}$  により検討した。



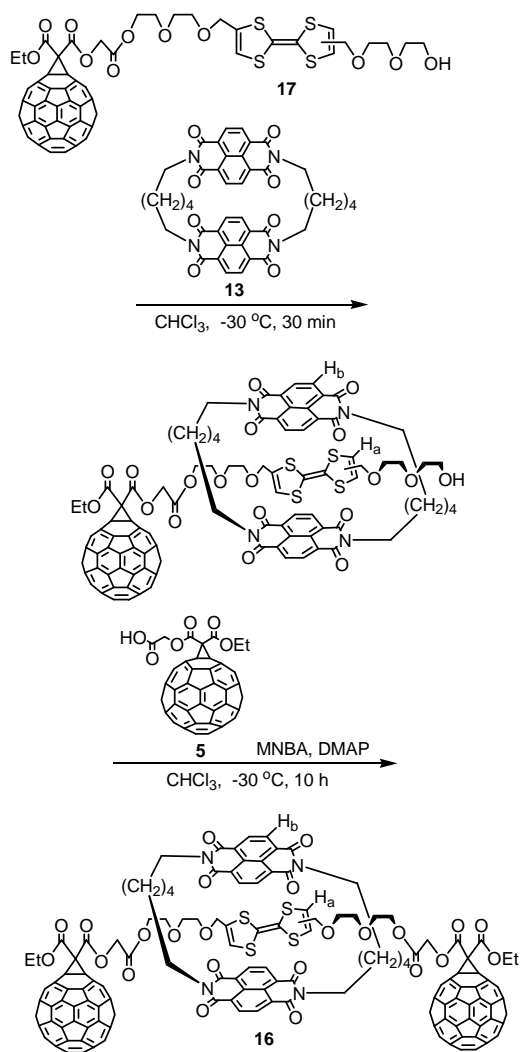
Scheme 5

同様の方法で、両末端に[60]フラーレン有する[2]ロタキサン **14** の合成も検討した (Scheme 6)。



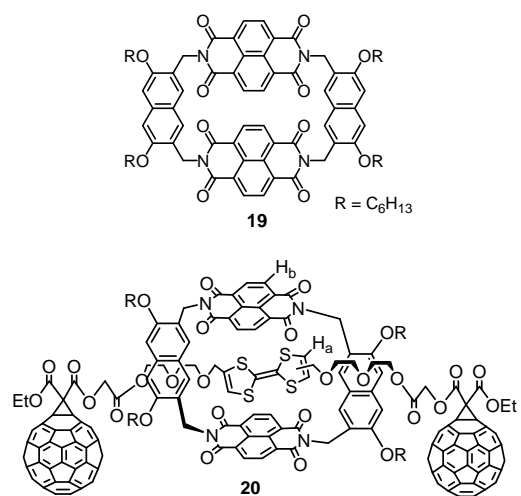
Scheme 6

②本研究では、収率の向上を目指し、軸化合物に導入するドナー部位として、より強いドナーであるTTFを用いることとした。すなわち、TTFを含む軸化合物 **17** と環状化合物 **13** を用いることにより、[2]ロタキサン **16** の合成を検討した (Scheme 7)。ロタキサンの合成に先立ち、軸化合物 **17** の前駆体であるジオール **18** と環状化合物 **13** との擬ロタキサンの形成について  $^1\text{H NMR}$  および UV-Vis スペクトルにより検討した。



Scheme 7

さらに、Scheme 7と同様の方法で、NpI 部位を有するより剛直な環状化合物 **19** を用いた [2]ロタキサン **20** の合成についても検討した。



#### 4. 研究成果

(1) Scheme 2 に示す反応により、両末端に [60] フラーレンを有する [2] ロタキサン **4** が 90% という高収率で得られた。

また、Scheme 3 に示す反応により、非対称な [2] ロタキサン **7** が収率 25% で得られた。

本反応の利用により、より高収率でのロタキサンの合成が可能となった。

いずれのロタキサンも、主に  $^1\text{H}$  NMR およびマススペクトルにより同定した。特に、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルにおける芳香族プロトンの高磁場シフトが特徴的であり、ロタキサンの生成を明確に示している。

(2) Scheme 4 に示す反応により、軸化合物上に 2 種類のアセプター部位 (NpI および PmI) を有する [2] ロタキサン **9** が得られた。

**9** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルにおいて、NpI 部位のプロトンは **6** の対応するプロトンに比べて大きく高磁場シフトしていたが、一方、PmI 部位のプロトンは **10** の対応するプロトンと比べてほとんどシフトしていなかった。この結果は、**9** における環状化合物がほぼ NpI 上に存在していることを示しており、NpI の方が PmI よりもアセプター性が強いことと対応している。

**9** の電気化学的酸化還元に伴う環状化合物の動的挙動を CV により検討した。その酸化還元電位を比較化合物と詳細に検討したところ、NpI 部位の還元により、環状化合物が NpI 部位から PmI 部位に移動することが分かった。これは、還元により生成した NpI アニオンラジカルと環状化合物の反発によるものと考えられる。また、NpI 部位を再び酸化することにより、環状化合物が PmI 部位から NpI 部位に戻ることが明らかとなった。このように、酸化還元により、環状化合物が軸化合物上を可逆に往復することが示された。

(3) ①ロタキサン **11** の合成に先立ち、**12** と **13** の擬ロタキサン形成について検討した。**12** と **13** の 1:1 混合物を、重クロロホルムに溶解して  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを測定したところ、**12** のナフタレンプロトンと **13** の NpI 部位プロトンの若干の高磁場シフトとブロード化が観測され、擬ロタキサンの形成が示唆された。 $^1\text{H}$  NMR スペクトルを低温で測定すると、高磁場シフトは顕著になった。

そこで、**12** および **13** をクロロホルム中、低温で混合し、擬ロタキサンを形成させた後、MNBA および DMAP の存在下で **5** と反応させたところ、[2]ロタキサン **11** が得られた (Scheme 5)。**11** は、主に  $^1\text{H}$  NMR および質量スペクトルにより同定した。**11** においては、軸化合物のナフタレンプロトン ( $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_c$ ) および環状化合物の NpI 部位プロトン ( $\text{H}_d$ ) が、いずれも

12 や 13 と比較して高磁場シフトしている。この結果は、軸化合物が環状化合物の内側に存在している[2]ロタキサン 11 の生成を明確に示している。

同様に、Scheme 6 に示す反応により、両末端に[60]フラーレン有する[2]ロタキサン 14 の合成にも成功した。14 の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルにおいても、11 と同様のスペクトルの特徴が示された。

②ロタキサン 16 の合成に先立ち、環状化合物 13 と軸化合物 17 の前駆体であるジオール 18 の擬ロタキサンの形成について、 $^1\text{H}$  NMR および UV-Vis スペクトルにより検討した。13 と 18 の 1:1 混合物の重ジクロロメタン溶液の  $^1\text{H}$  NMR においては、13 の NpI プロトンおよび 18 の TTF プロトンが、13 あるいは 18 単独の場合より大きく高磁場シフトしており、13 と 18 の擬ロタキサン形成が支持された。次に、13 と 18 の 1:1 混合物のジクロロメタン溶液の UV-Vis スペクトルを室温で測定した。短波長領域は、13 および 18 の足し合わせのスペクトルであったのに対し、近赤外領域において 13 や 18 自身には存在しない新たな吸収帯が観測された。これは、ドナー-アクセプター相互作用によって擬ロタキサンが形成していることを示唆している。

そこで、Scheme 7 に示すように、13 および 17 をクロロホルム中、 $-30\text{ }^\circ\text{C}$  で混合し、擬ロタキサンを形成させた後、MNBA および DMAP の存在下で 5 と反応させたところ、[2]ロタキサン 16 が収率 7% で得られた。16 の  $^1\text{H}$  NMR において、TTF プロトン ( $\text{H}_a$ ) および環状化合物の NpI 部位プロトン ( $\text{H}_b$ ) が、17 および 13 と比較して、それぞれ 0.6、0.3 ppm 高磁場シフトした。この結果は、軸化合物が環状化合物の内側に存在している[2]ロタキサン 16 の生成を明確に示している。

16 のジクロロメタン中での UV-Vis スペクトルにおいては、13 では明確に観測された 360、380 nm 付近の NpI 部位に特徴的な吸収帯が、16 ではブロード化して観測された。さらに、390-420 nm 付近に新たな吸収帯が明確に観測されていることから、軸化合物と 13 の間での・・・相互作用の関与が示唆される。また 16 のスペクトルにおいては、13 と 18 による擬ロタキサン形成の場合と類似の近赤外吸収が観測された。13 および 17 は 700 nm より長波長側には吸収帯を与えないことから、16 の近赤外吸収は CT 吸収帯に帰属することができ、16 において TTF 部位と NpI 部位間にドナー-アクセプター相互作用が有効に働いていることが強く支持された。

環状化合物として 13 の代わりに 19 を用いた場合、[2]ロタキサン 20 が収率 18% と比較的高い収率で得られた。

## 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 Y. Nakamura and S.-i. Kato, Exohedral Functionalization of Fullerenes and Supramolecular Chemistry, *Chem. Rec.*, 査読有, **11**, 77-94 (2011).

② Y. Kasai, C. Sakamoto, N. Muroya, S.-i. Kato, and Y. Nakamura, Synthesis of [60]fullerene-containing [2]rotaxanes using axle molecules bearing donor moiety, *Tetrahedron Lett.*, 査読有, **52**, 623-625 (2011).

③ Y. Kasuga, M. Ito, W. Onoda, Y. Nakamura, S. Inokuma, T. Matsuda, and J. Nishimura, Kinetic Study on Huisgen Reaction Catalyzed by Copper(I): Triazol Formation from Water-Soluble Alkyne and Alkyl Azide, *Heterocycles*, 査読有, **78**, 983-997 (2009).

[学会発表] (計 5 件)

①室谷直輝、加藤真一郎、中村洋介、ドナー部位を有する軸分子を用いたフラーレン系インターロック化合物の合成、第 21 回基礎有機化学討論会、2010. 9. 10、名古屋大学 (名古屋)

②中村洋介、フラーレンの官能基化と超分子化学 (依頼講演)、第 37 回フラーレン・ナノチューブシンポジウム、2009. 9. 1、つくば国際会議場 (筑波)

[図書] (計 1 件)

①中村洋介、他、シーエムシー出版、電子共役系有機材料の創製・機能開発・応用、2008、89-97

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中村 洋介 (NAKAMURA YOSUKE)

群馬大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60261864