

平成22年 5月13日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20750024  
 研究課題名 (和文) 3次元的な構造修飾性を有するヒドリンダセンマクロサイクルの構築とその動的構造制御  
 研究課題名 (英文) Construction and dynamic structural control of hydrindacene-based macrocycles with dimensionally ordered array of functionalities  
 研究代表者  
 河合 英敏 (KAWAI HIDETOSHI)  
 北海道大学・大学院理学研究院・助教  
 研究者番号：50322798

## 研究成果の概要 (和文)：

大環状構造をもつマクロサイクルは、内部空孔へのゲスト分子の取り込み積み重ねることでチューブ状構造への組織化が期待される化学種である。これらの特性を引き出すためにはマクロサイクル上の官能基の秩序だった位置への導入が不可欠である。本研究では3次元的な構造修飾性を有するヒドリンダセン分子を基本骨格とすることで鉛直方向および周囲方向によく定義された様々な官能基配列を有するマクロサイクルの構築に成功した。

## 研究成果の概要 (英文)：

Macrocycles having preorganized, defined cavities and structures of molecular dimensions have attracted great interest due to their novel properties and potential applications. We successfully constructed novel belt-shaped macrocycles with direction-persistent peripheral functionalities in both horizontal and vertical directions to the macrocyclic backbone by using hydrindacene derivatives.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

## 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：構造有機化学・化学合成・マクロサイクル・動的挙動・X線構造・分子認識・ナノチューブ

## 1. 研究開始当初の背景

分子認識や自己組織化、包接による輸送および触媒作用の発現等、分子間の非共有結合的相互作用を巧みに利用した超分子化学は、

生体ならびに自然界における諸現象、諸性質を分子レベルで解き明かし、その制御を目指すものとして化学界のみならず関連分野においても広く注目を集めている。このような背景のもとクラウンエーテルやシクロデキストリン、カリックスアレ

ーン等の超分子特性に着目した諸機能開発が進められてきた。中でも大環状構造をもつマクロサイクルは、内部空孔へのゲスト分子の取り込み積み重ねることによってチューブ状構造への組織化が期待される化学種である。これらの特性を引き出すためにはマクロサイクル上の官能基の秩序だった位置への導入が不可欠であるが、これまで構築されてきた他のマクロサイクル、例えばフェニレンエチン型マクロサイクル類は堅牢さと周辺への構造修飾性、垂直方向へのπスタックによる自己集合能をもつが、その相互作用は弱く堅牢なチューブ構造を作ることはできない。また、マクロサイクルの集積によるチューブ状構造構築の例としてペプチドナノチューブなどが知られるが、その修飾性は限られたものであった。

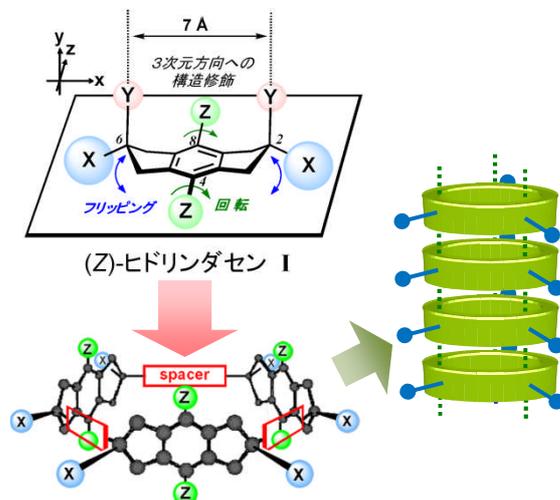
また、マクロサイクル構成ユニットの回転自由度は、官能基をマクロサイクル内・外どちらかに配向させるスイッチング機能を与えると期待されるが、内外の環境をスイッチングできるようなマクロサイクルは極めて例が少なく、チューブ状構造でそのような機能をもつ持つものは例がない。

## 2. 研究の目的

(1)申請者は、従来用いられている基質とは異なる新規超分子モチーフの開発を行うべくヒドリダセン分子の構造的特徴に着目し、これまでに種々の分子認識能を有する分子レセプターやロタキサン分子などの超分子開発を行ってきた。

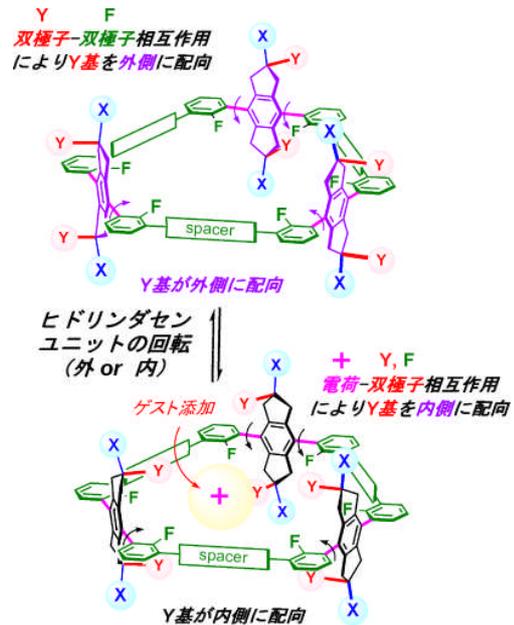
本研究では、このヒドリダセン分子がもつ①3次元方向への構造修飾性、②官能基のよく定義された位置への導入、③各置換基の適度な可動性、という構造的特徴を利用し、大環状構造にヒドリダセンユニットを複数配置することで3次元的な構造修飾性・拡張性をもつマクロサイクルを構築し、その機能性の発現を目指す以下の研究A, Bを計画した。

(2)研究A: 回転が束縛されたヒドリダセンユニットで構成される3次元的によく定義された方向への構造修飾性をもつマクロサイクルの構築とチューブ状構造への集積



研究Aでは、複数の(Z)-ヒドリダセン分子をY基で互いに連結することで環の周辺方向および垂直方向に官能基を配したベルト状構造を構築する。このような3次元的によく定義された方向への構造修飾性を有するマクロサイクルは適切な官能基化により、空孔内へのゲスト包接や垂直方向への連結・自己集積によるチューブ状構造の形成、周辺部の修飾による各種溶媒への可溶化など多様な修飾に基づく機能性の付与が可能になると考えられる。

(3)研究B: 回転可能なヒドリダセンユニットで構成される刺激応答型マクロサイクル構築の構築

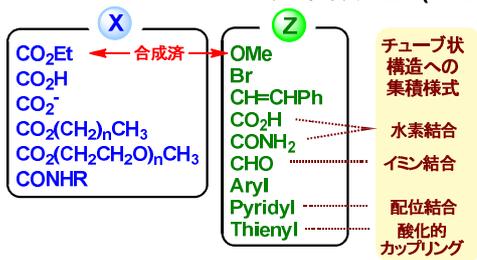
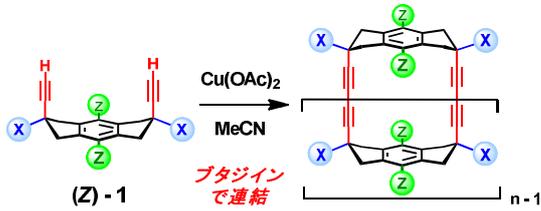


研究Bでは、複数のヒドリダセン骨格をZ基(芳香環)を通して互いに連結することで回転可能なヒドリダセンユニットを有するマクロサイクルを合成し、外部刺激による回転の制御を通じた官能基(Y基)のマクロサイクル内・外への配向性・分子認識能のコントロールを検討する。このようなマクロサイクルにおいては外部もしくは内部環境の変化に応じた動的な構造変化が可能であり、刺激応答型マクロサイクルとして応用が期待される。これら構造の構築および特性の調査を行う。

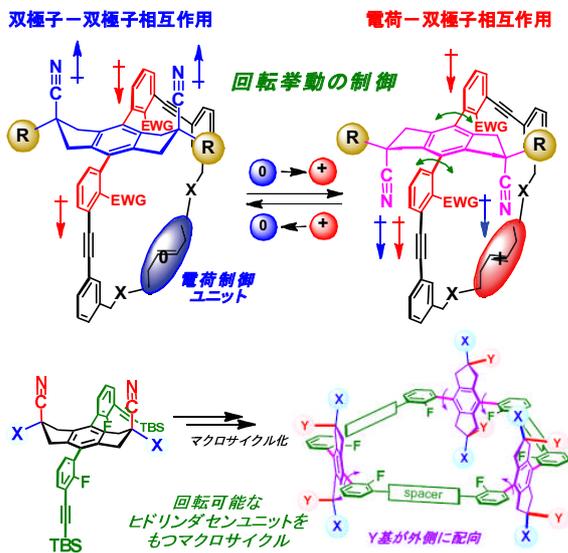
## 3. 研究の方法

(1)本研究では、大環状構造にヒドリダセンユニットを複数配置することで3次元的な構造修飾性・拡張性をもつマクロサイクルを構築し、その構造制御・機能性の発現を目指すことを目的としている。そのためその構築においてはヒドリダセンユニットにおけるX, Y, Z基をどのように区別・導入し、マクロサイクル化させるかが重要となる。

(2)研究Aでは、先の検討によりヒドリダセンの2,6位(Y基)で連結したマクロサイクルの構築に一部成功していることから、はじめにX基, Z基への各種官能基の導入による機能性の付与を検討し、その後ゲスト包接能の調査およびチューブ状構造への集積について検討を行う。

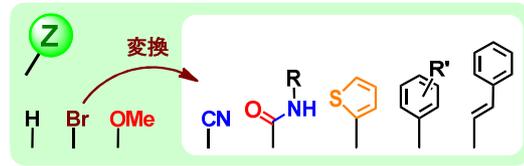
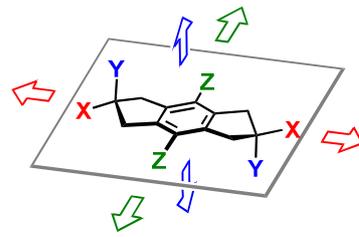


(3)研究Bにおいては、先に見出したヒドリダセン分子の4,8位(Z基)への芳香環導入を足がかりにし、双極子-双極子相互作用の制御によって、ヒドリダセンユニットの回転制御が可能なモノユニット型マクロサイクルを構築する。ゲスト添加に応答したヒドリダセンユニットの回転制御を確立したのち、これらヒドリダセンユニットを複数有するマクロサイクルの構築を検討する。



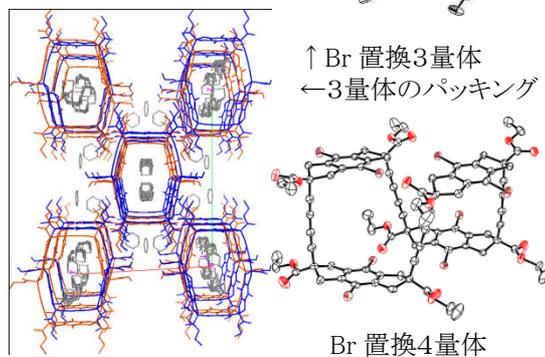
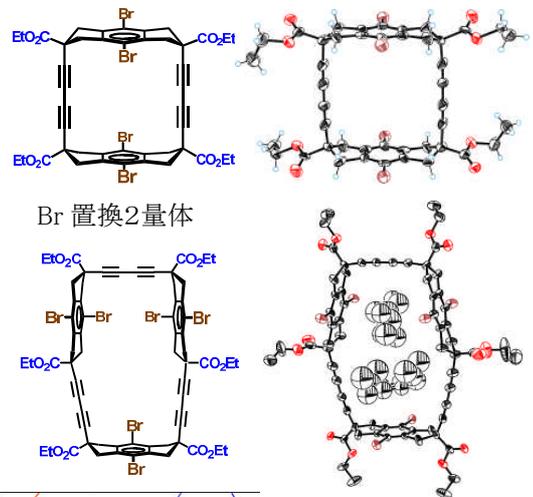
#### 4. 研究成果

(1) 研究Aにおいて、マクロサイクルの鉛直方向に種々の官能基を導入するためには、ヒドリダセン誘導体をの4,8位への構造修飾が必要となる。ヒドリダセンモノマーを用いた検討から、MeO, Br, CN, CONH<sub>2</sub>, thienyl, aryl, styrylなど多様な置換基導入が可能であることを見出した。



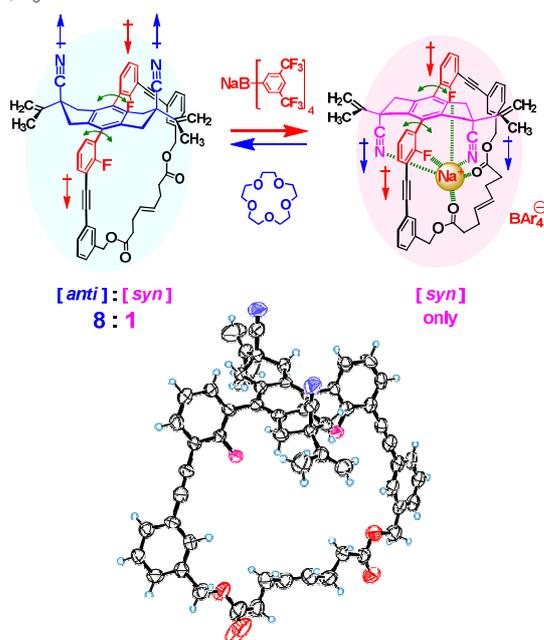
(2) 4,8位を構造修飾したヒドリダセンモノマーの2,6位にエチニル基を導入した(Z)-1を合成し、それらをEglintonカップリングすることにより、Z基にMeO, Br, Styryl基を有するマクロサイクルの合成に成功した。

Br置換マクロサイクルにおいてはユニット数が2~4となるマクロサイクルが得られ、いずれもX線構造解析により構造を明らかにした。2,3量体は目的とするベルト状構造が形成されている一方、4量体においてはバスタブ型構造を取っていることが明らかとなった。また、3量体は結晶中でマクロサイクルがほぼ完全に垂直に重なり、空孔内に溶媒分子を内包するチャンネル構造を形成していることがわかった。



また、Styryl 置換ヒドリダセン誘導体は溶液中、固相中で高い量子収率をもって蛍光を発することがわかり、このユニットを有するマクロサイクルを合成し、その分光学的特性を調査したところ、マクロサイクル形成後もユニット間の相互作用は小さく、効率的な発光を示すことが明らかとなった。

(3)研究Bでは双極子-双極子相互作用と電荷-双極子相互作用をスイッチングさせることで、外部刺激に対して回転挙動として応答する新規回転応答型マクロサイクルの構築およびその回転配向制御を行なった。マクロサイクル上に大きな双極子(CN基)をもつヒドリダセンユニットを双極回転子として配し、その近傍に双極性官能基(F基)を環内に配向させるように固定化させた分子を構築したところ、このマクロサイクルは、クロロホルムやベンゼンなど非極性溶媒中で互いに双極子を打ち消しあう配座(図左)を優先的にとることが確かめられた。また、X線構造解析によってもその構造を明らかにすることに成功した。



さらにこのマクロサイクルに働く双極子-双極子相互作用を外部刺激により電荷-双極子相互作用へと置き換えるべく、陽イオン源としてナトリウムテトラアリアルボレート(NaBARF)を添加したところ、ナトリウムがマクロサイクルのエステル部位と会合することでヒドリダセン回転子の双極子が環の内側に向けた配座(図右)へと変化することが確かめられた(双極子-双極子相互作用<電荷-双極子相互作用)。また、クラウンエーテルにより Na<sup>+</sup> イオンを補足することでヒドリダセンユニットは再び環の外側へ向く配座へと戻すことが可能であり、目的とする外部刺激による回転配向制御に成功した。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 15 件)

- ① T. Suzuki, K. Wada, Y. Ishigaki, Y. Yoshimoto, E. Ohta, **H. Kawai**, K. Fujiwara, Drastic change in racemization barrier upon redox reactions: Novel chiral-memory units based on dynamic redox systems, *Chem. Commun.*, 査読有, vol. 46, 2010, 印刷中, DOI: 10.1039/c0cc00026d.
- ② R. Katoono, **H. Kawai**, K. Fujiwara, T. Suzuki, Dynamic molecular propeller: Supramolecular chirality sensing by enhanced chiroptical response through the transmission of point chirality to mobile helicity, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, vol. 131, No. 46, 2009, 16896-16904.
- ③ T. Suzuki, Y. Ishigaki, T. Iwai, **H. Kawai**, K. Fujiwara, H. Ikeda, Y. Kano, K. Mizuno, Multi-input-multi-output molecular response system based on dynamic redox behavior of 3,3,4,4-tetraaryldihydro[5]helicene derivatives: Reversible formation/destruction of chiral fluorophore and modulation of chiroptical properties by solvent polarity, *Chem. Eur. J.*, 査読有, vol. 15, No. 37, 2009, 9434-9441.
- ④ T. Takeda, **H. Kawai**, R. Herges, E. Mucke, Y. Sawai, K. Murakoshi, K. Fujiwara, T. Suzuki, Negligible diradical character for the ultralong C-C bond in 1,1,2,2-tetraarylpyracene derivatives, *Tetrahedron Lett.*, 査読有, vol. 50, No. 26, 2009, 3693-3697.
- ⑤ T. Suzuki, Y. Yoshimoto, T. Takeda, **H. Kawai**, K. Fujiwara, Intramolecular methylacridan-methylacridinium complexes with a phenanthrene-4,5-diyl or related skeleton: Geometry-properties relationship in isolable C-H bridged carbocations, *Chem. Eur. J.*, 査読有, vol. 15, No. 9, 2009, 2210-2216.
- ⑥ **河合英敏**, 梅原健志, "動的共有結合"で分子の動きを制御する, *現代化学*, 査読無, vol. 455, No. 2, 2009, 30-35.
- ⑦ T. Umehara, **H. Kawai**, K. Fujiwara, T. Suzuki, Entropy- and hydrolytic-driven positional switching of macrocycle between imine- and hydrogen-bonding stations in rotaxane-based molecular shuttles, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, vol. 130, No. 42, 2008, 13981-13988.
- ⑧ R. Katoono, **H. Kawai**, K. Fujiwara, T.

Suzuki, Designed molecular propellers based on tetraaryltetraphthalamide and their chiroptical properties induced by biased helicity through transmission of point chirality, *Chem. Commun.*, 査読有, No. 40, 2008, 4906-4908.

- ⑨ **H. Kawai**, T. Takeda, K. Fujiwara, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, T. Suzuki, Ultralong carbon-carbon bonds in dispirobis(10-methylacridan) derivatives with the acenaphthene, pyracene, or dihydropyracylene skeleton, *Chem. Eur. J.*, 査読有, vol. 14, No. 19, 2008, 5780-5793.

[学会発表] (計 28 件)

- ① **河合英敏**, 3次元的な構造修飾性を有するブタジイン架橋ヒドリンダセンマクロサイクルの構築とその物性, 化学系学協会北海道支部2010年冬季研究発表会, 2010.1.27, 札幌.
- ② **河合英敏**, 回転軸を有する光学活性ヒドリンダセン2量体の構築とその機能開発化学系学協会北海道支部2010年冬季研究発表会, 2010.1.27, 札幌.
- ③ **H. Kawai**, Construction of Imine-bridged Rotaxanes and Their Dynamic Equilibrium: Structural Effects of Imine-bridging Station and Macrocyclic, *The IV joint International Symposium on Macrocyclic & Supramolecular Chemistry (ISMSC-2009)*, 2009.6.22, Maastricht.
- ④ **河合英敏**, ヒドリンダセン-2,6-ジカルボニトリル誘導体を双極回転子として有するマクロサイクルの構築とその回転配向制御, 第19回基礎有機化学討論会, 2008.10.3, 大阪.
- ⑤ **河合英敏**, Entropy- and Hydrolytic-Driven Positional Switching of Macrocyclic between Imine- and Hydrogen-Bonding Stations in Rotaxane-Based Molecular Shuttles, *Yamada Conference: Topological Molecules*, 2008.9.3, Awaji.
- ⑥ **河合英敏**, ロタキサン分子シャトルにおけるエントロピー駆動スイッチング: イミン結合と水素結合の競争的利用, 第3回ホスト・ゲストシンポジウム, 2008.5.31, 東京.

[図書] (計 1 件)

- ① T. Suzuki, T. Takeda, **H. Kawai**, K. Fujiwara, (H. Dodziuk, Ed.), *Strained Hydrocarbons: Beyond the van't Hoff and Le Bel Hypothesis*, WILEY-VCH, 2009, pp.492 (70-82).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

河合 英敏 (KAWAI HIDETOSHI)  
北海道大学・大学院理学研究院・助教  
研究者番号: 50322798

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし