

機関番号 : 32660

研究種目 : 若手研究 (B)

研究期間 : 2009~2010

課題番号 : 21750050

研究課題名 (和文) 機能化を指向した SPM を用いたロタキサン類化合物合成法の開発

研究課題名 (英文) Development of Synthetic Method of Rotaxane Incorporated with SPM toward Constructing Functional Molecules

研究代表者

山崎 龍 (YAMASAKI RYU)

東京理科大学・理学部・助教

研究者番号 : 90453844

研究成果の概要 (和文) : 環の中に軸が入って抜けない状態にある分子をロタキサンと呼び、これまで多くの合成法の開発が試みられてきた。ロタキサンに機能を付与するためには、これまで多くのロタキサンにおいて環成分に用いられている軟らかい構造の環を堅い構造とすることで分子全体の構造を規定でき、デザインがしやすくなるのではないかと考え、その合成法確立を目指した。その結果、堅い構造かつ非対称な環 (SPM) の合成法確立に成功し、さらに環の中で嵩高い置換基をもった軸同士をクリック反応によりつなげることで堅い環構造をもったロタキサンの合成を行った。

研究成果の概要 (英文) : Rotaxane is one of the interlocked compound which composed with macrocycle and axis which is inseparable without breaking bonds. To functionalize these interlocked molecules, I envisioned to use a stiff macrocycle, SPM, as the macrocycle. As a result, I succeeded to synthesize the unsymmetrical SPM molecule and attempted to prepare rotaxane via reaction mediated by this macrocycle.

交付決定額

(金額単位 : 円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野 : 有機化学

科研費の分科・細目 : 構造有機化学

キーワード : 超分子化学、ナノ材料、分子機械、有機金属化学

## 1. 研究開始当初の背景

ロタキサンやカテナンなど、切断をせずにお互いを切り離せなくなった構造をした化合物の一群をインターロック化合物という。Sauvage らによるフェナントロリン-銅錯体をテンプレートとした効率的な合成法が報告されて以来、様々な構造をしたインターロック化合物ならびにその合成法が発展されてきた。

一方でフェナントロリン銅錯体は遷移金

属触媒としてカップリング反応にもちいられることがある。例えば、Venkataraman らはフェナントロリン-銅錯体を触媒として利用した Sonogashira カップリング反応を報告している。

こういった背景をもとに最近、斎藤らにより大環状のフェナントロリン-銅錯体をもちいて環の内部で各末端に反応部位 (アルキン) と環から抜け出ることを防ぐストッパー部位をもつ基質をホモカップリングさせる

ことで効率的にロタキサンを得られることが報告されている(斎藤慎一、2006)。また、ほぼ同時期に大環状ピリジン化合物をリガンドとして環の内部でアルキンとアジドとをクリック反応させることでロタキサンが合成できることがLeighらにより報告されている(D. A. Leigh, 2006)。さらに、環内部で両末端にアルキンをもつ $\alpha, \omega$ -ジインを用いて分子内でカップリングさせることでもう一つの環をつくり、カテナンをつくることに斎藤らは成功した(斎藤慎一、2009)。また、このアプローチは様々なカップリング反応にも応用できることをLeighらは示していた。

一方で、上記の大環状金属錯体を触媒としたアプローチに限らず、これまでに合成されているインターロック化合物の環のほとんどはアルキル鎖からなる、軟らかい構造をした環であった。

## 2. 研究の目的

1の背景をもとに、私はインターロック化合物の環として堅い構造をした環を導入することを目指した。このことの利点として、環の構造を規定できることで機能性分子として応用をするためのデザインがしやすくなる、という点あげられる。

その堅い構造をした環としては、Mooreや戸部らにより精力的に研究が行われてきた、アルキンや芳香環から構成されるShape-Persistent Macrocyclic (SPM)に注目した。このSPMはその平面な構造より、環が積み重なった集合状態となりやすいことが報告されている。すなわち、これをロタキサンなどのインターロック化合物とすることであわせてこのSPMの分子集合も制御出来るのではないかと考えた。

本研究では、(1)環内部に金属を配位可能な部位を取り込んだSPMの効率的な合成法確立を行い(2)SPM環内部でのカップリング反応によりインターロック化合物とする。これらにより、SPMを環としたインターロック化合物の機能化に向けた礎とすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 効率的 SPM 合成法の確立

まず、金属を配位しうるSPMの効率的合成の確立を目指した。環の内部に一つだけ、ピリジン部位などの配位可能部位をもつSPMの合成についてはこれまで報告がほとんどなかった。そこで、私は半円部位同士をカップリングさせることで $C_2$ -対称のSPMを効率的に合成することをめざした。

(2) 環内部のカップリング反応による SPM 化

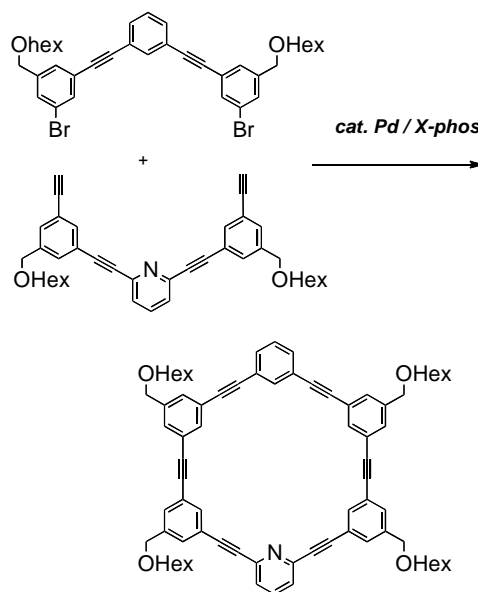
SPMの金属錯体についてはこれまでに幾つ

か報告があるが、これを触媒として利用した例は報告がない。また、金属触媒反応として例が多い銅やパラジウムをもちいた錯体の例は極端に少ない。そこで、これらの錯体形成、または系内で錯体とすることでカップリング反応にもちいることができないか、検討を行うこととした。

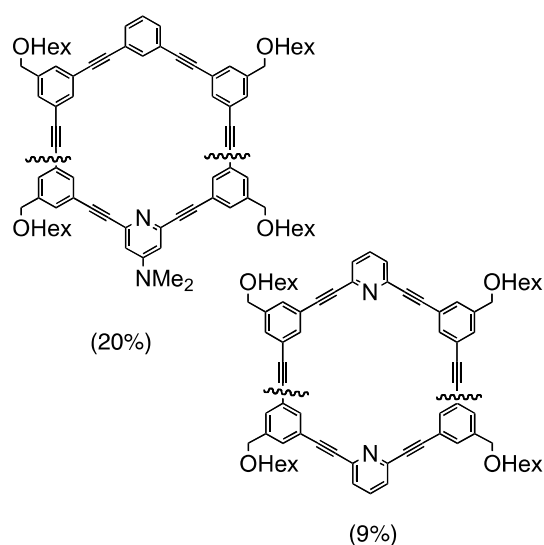
## 4. 研究成果

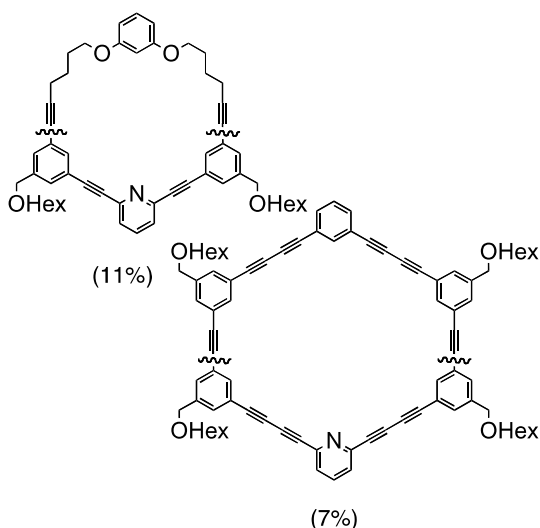
### (1) 効率的 SPM 合成法の確立

以下に示すように、銅をもちいないX-phosを用いたPd触媒単独のSonogashira-typeのカップリング反応により効率的に合成することに成功した。



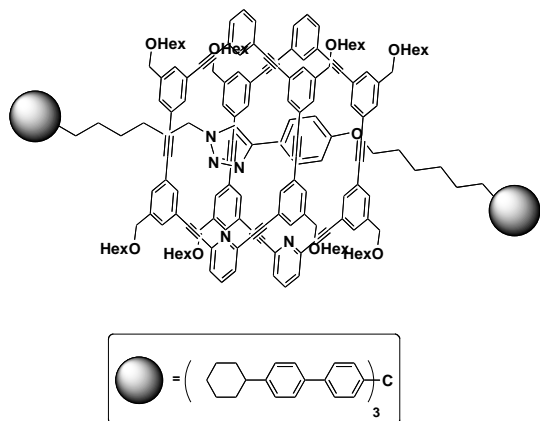
さらに同条件で様々なサイズや構造の SPM を合成しうることがわかった。





(2) 環内部のカップリング反応による SPM のロタキサン化

上記(1)で合成した SPM をもちいてパラジウムや銅の錯体単離を目指したが、成功しなかった。そこで、系内で錯形成させてそのままカップリング反応させることを試みた。まず、斎藤らが $\beta$ -大環状フェナントロリン-銅錯体を用いたカップリング反応によるロタキサン合成で報告しているアルキン同士のホモカップリングについて検討したが、反応が進行しなかった。そこで、Leigh らの条件を参考に、アルキンとアジドの軸前駆体を用いたクリック反応をおこなった。その結果、興味深いことに軸に対して2つの SPM が環として取り込まれた[3]-ロタキサンが選択的に得られてくることがわかった。



今後はさらに条件を検討することで[2]-ロタキサンも作り分ける条件を見いだせれば、ロタキサン化による SPM の集合制御ということにもつながる。また、異なる環を選択的にとりこませてロタキサンを合成して電荷移動錯体を形成できれば、機能を付与する足がかりとできるのではないかと考えられる。

## 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 11 件)

① Shinichi Saito, Mitsuya Saika, Ryu Yamasaki, Isao Azumaya, and Hyuma Masu, Synthesis and Structure of Dinuclear Silver(I) and Palladium(II) Complexes of 2,7-Bis(methylene)naphthalene-Bridged Bis-N-Heterocyclic Carbene Ligands, Organometallics, 査読有、30 巻、2011、1366-1373

② Takeshi Makino, Ryu Yamasaki, Isao Azumaya, Hyuma Masu, and Shinichi Saito, Synthesis and Characterization of Silver and Palladium Complexes with Xanthene Based N-Heterocyclic Carbene-Oxazoline Ligands, Organometallics, 査読有、29 巻、2010、6291-6297

③ 山崎龍、斎藤慎一、環をつかった化学のマジック、化学、査読無、65 巻、2010 年 10 月、72-73

④ Shinichi Saito, Takahiro Yoshizawa, Shinya Ishigami, Ryu Yamasaki, Ring expansion reactions of ethyl cyclopropylideneacetate and benzosilacyclobutenes: formal  $\sigma$  bond cross metathesis, Tetrahedron Letters, 査読有、51 巻、2010 年、6028-6030

⑤ Shinichi Saito, Kyotaro Maeda, Ryu Yamasaki, Takuya Kitamura, Minami Nakagawa, Korehito Kato, Isao Azumaya, and Hyuma Masu, Synthesis of Nine-membered Carbocycles by the [4 + 3 + 2] Cycloaddition Reaction of Ethyl Cyclopropylideneacetate and Diynes, Angewandte Chemie-International Edition, 査読有、49 巻、2009 年、1830-1833

⑥ Ryu Yamasaki, Natsuki Terashima, Ikuo Sotome, Shunsuke Komagawa and Shinichi Saito, Nickel-Catalyzed [3 + 2 + 2] Cycloaddition of Ethyl Cyclopropylideneacetate and Heteroatom-Substituted Alkynes: Application to Selective Three-Component Reaction with 1,3-Diynes, Journal of Organic Chemistry, 75 巻、査読有、2010 年、480-483

⑦ Shunsuke Koya, Kenichi Yamanoi, Ryu Yamasaki, Isao Azumaya, Hyuma Masu, and Shinichi Saito, Selective Synthesis of Eight-membered Cyclic Ureas by the [6+2] Cycloaddition Reaction of 2-Vinylazetidines and Electron-Deficient Isocyanates, Organic Letters, 11 巻、査読

有、2010年、5438-5441

⑧ Yukiko Fukusaki, Jun Miyazaki, Isao Azumaya, Kosuke Katagiri, Shunsuke Komagawa, Ryu Yamasaki, Shinichi Saito, Thermal and catalytic isomerization of exomethylenecycloheptadienes.

Experimental and theoretical studies、Tetrahedron、65 卷、査読有、2010 年、10631-10636

⑨ Shinsuke Komagawa, Kouhei Takeuchi, Ikuo Sotome, Isao Azumaya, Hyuma Masu, Ryu Yamasaki, and Shinichi Saito、Nickel-Catalyzed Intermolecular [3 + 2 + 2] Cocyclization of Ethyl Cyclopropylideneacetate and Alkynes. Synthesis of Seven-Membered Carbocycles、Journal of Organic Chemistry、74 卷、査読有、2009 年、3323-3329

⑩ Noriaki Watarai, Hiroyasu Kawasaki, Isao Azumaya, Ryu Yamasaki, and Shinichi Saito、Synthesis, Structure and Catalytic Activity of Macrocyclic NHC Pd Pincer Complexes、HETEROCYCLES、79 卷、査読有、2009 年、531-548

⑪ Ryu Yamasaki, Ikuo Sotome, Shunsuke Komagawa, Isao Azumaya, Hyuma Masu, Shinichi Saito、Ni-catalyzed [3+2+2] cycloaddition of ethyl cyclopropylideneacetate and 1,3-diyne. Application to the three-component cycloaddition、Tetrahedron Letters、査読有、50 卷、2009 年、1143-1145

[学会発表] (計 21 件)

① 藤田哲嗣・中川みなみ・山崎龍・斎藤慎一、[4+3+2]型環化付加反応におけるアミド結合を有するジェンインの配座と収率の関係、日本化学会第91春季年会、2011年3月、神奈川大学

② 山崎龍・重藤敦嗣・斎藤慎一、効率的な金属配位可能なSPM合成法開発と触媒反応への応用、日本化学会第91春季年会、2011年3月、神奈川大学

③ 池田宏和・山崎龍・榊飛雄真・東屋功・斎藤慎一、芳香族ビニログ性アミドの合成と物性、日本化学会第91春季年会、2011年3月、神奈川大学

④ 山崎龍・佐藤雄太・高橋英子・中菌和子・斎藤慎一、フェナントロリン-銅錯体を反応活性体として利用したインターロック化合物の合成研究、第11回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム、2011年3月、東京工業大学

⑤ Ryu Yamasaki, Shinichi Saito, Synthesis of medium-sized rings by the Ni-catalyzed cycloaddition reactions、2010

International Chemical Congress of Pacific Basin Societies、2010年12月、ハワイ

⑥ Korehito Kato, Ryu Yamasaki, Shinichi Saito, Synthesis of monocyclic compounds by the nickel-catalyzed [4+3+2] cycloaddition、2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies、2010年12月、ハワイ

⑦ Atsushi Shigeto, Shinichi Saito, Ryu Yamasaki, Synthesis and catalytic activity of pyridine-incorporated SPM-metal complex、2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies、2010年12月、ハワイ

⑧ Eri Kanno, Shunsuke Koya, Kenichi Yamanoi, Ryu Yamasaki, Shinichi Saito, Synthesis of seven-membered cyclic ureas by the [5+2] cycloaddition reaction of 2-vinylaziridines and electron-deficient isocyanates、2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies、2010年12月、ハワイ

⑨ Ryu Yamasaki, Shinichi Saito, Synthesis of interlocked compounds by the reaction of macrocycle-metal complexes、2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies、2010年12月、ハワイ

⑩ Eri Kanno, Shunsuke Koya, Kenichi Yamanoi, Ryu Yamasaki, Shinichi Saito, [5+2] Cycloaddition Reaction of 2-Vinylaziridines and Electron-deficient Isocyanates: the Effect of the Stereochemistry on the Reaction、8th Symposium on Chemical Approaches to Chirality、2010年12月、東京理科大学

⑪ 管野恵理、山野井健一、小矢俊亮、山崎龍、斎藤慎一、ビニルアジリジンと電子欠乏性イソシアネートとの[5+2]環化付加反応、第36回反応と合成の進歩シンポジウム、2010年11月、名古屋

⑫ Ryu Yamasaki, Takuya Kitamura, Kyotaro Maeda, Minami Nakagawa, Korehito Kato, Masu Hyuma, Isao Azumaya, Shinichi Saito, Diastereoselective Ni-Catalyzed [4+3+2] Cocyclization Reaction between Dienyne and Methylenecyclopropane、7th Symposium on Chemical Approaches to Chirality、2010年9月、東京理科大学

⑬ 斎藤慎一、山崎龍、石神慎也、吉澤孝弘、ニッケル触媒存在下におけるエチルシクロプロピレンアセテートとベンゾシラシクロブテンの環拡大反応、第57回有機金属化学討論会、2010年9月、中央大学

⑭ Ryu Yamasaki, Yuta Sato, Eiko Takahashi,

Kazuko Nakazono, Shinichi Saito, Preparation of Interlocked Compounds by Macrocyclic Phenanthroline-Cu Complexes as the Platform of Coupling Reaction, Post 5th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry & 第6回ホストゲスト化学シンポジウム、2010年6月、大阪

⑮ Ryu Yamasaki, Yuta Sato, Eiko Takahashi, Kazuko Nakazono, Shinichi Saito, Preparation of Interlocked Compounds by Macrocyclic Phenanthroline-Cu Complexes as the Platform of Coupling Reaction, 5th International Symposium on Macrocyclic & Supramolecular Chemistry, 2010年6月、奈良

⑯ 山崎龍、前田京太郎、北村卓也、中川みなみ、加藤惟人、榎飛雄真、東屋功、斎藤慎一、Ni触媒によるジエンインとメチレンシクロプロパンとの[4+3+2]型環化付加反応：ジエンインの構造の重要性、日本化学会第90春季年会、2010年3月、近畿大学

⑰ 加藤惟人、山崎龍、斎藤慎一、Ni触媒存在下における[4+3+2]型環化付加反応を利用した単環性9員環化合物の合成、日本化学会第90春季年会、2010年3月、近畿大学

⑱ Natsuko Ichihara, Eiko Takahashi, Nobutaka Ueda, Ryu Yamasaki, Shinichi Saito, Synthesis and Catalytic Activity of Macrocyclic BINOL Derivatives, 6th Symposium on Chemical Approaches to Chirality, 2009年11月、東京理科大学

⑲ 北村卓也、前田京太郎、山崎龍、斎藤慎一、榎飛雄真、東屋功、ジエンインを用いた[4+3+2]型環化付加反応におけるジエン部位の置換基効果、第35回反応と合成の進歩シンポジウム、2009年11月、金沢

⑳ 山崎龍、前田京太郎、中川みなみ、北村卓也、加藤惟人、東屋功、榎飛雄真、斎藤慎一、Ni触媒によるジエンインと電子欠乏性メチレンシクロプロパンとの間の[4+3+2]型環化付加反応、第56回有機金属化学討論会、2009年9月、同志社大学

・ Shinichi Saito, Kyotaro Maeda, Ryu Yamasaki, Minami Nakagawa, Takuya Kitamura, and Korehito Kato, Nickel-Catalyzed [4+3+2] Cocyclization of Ethyl Cyclopropylideneacetate and Dienes, 15th IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry directed towards Organic Synthesis, 2009年7月、Glasgow

〔図書〕(計1件)

① 斎藤慎一、山崎龍、他、化学事典、2010(共著、共同編集)

〔産業財産権〕  
○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕  
ホームページ等

<http://www.sut.ac.jp/ridai/doc/ji/RIJIA01Detail.php?act=nam&kin=ken&diu=A21073>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山崎龍 (YAMASAKI RYU)  
東京理科大学理学部第一部化学科  
研究者番号：90453844

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

