

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月17日現在

機関番号：35302

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550048

研究課題名（和文）トリプチセン骨格を利用した平行型分子歯車の高度分子設計

研究課題名（英文）Intelligent Molecular Design of Spur-Type Molecular Gears with Triptycene Frameworks

研究代表者

豊田 真司 (TOYOTA SHINJI)

岡山理科大学・理学部・教授

研究者番号：80207646

研究成果の概要（和文）：複数の3枚歯の形状をもつトリプチセン骨格を，アントラセンの土台部に連結することにより軸が平行に近い分子歯車を設計した．目的の化合物は，1,8-ジヨードアントラセンと9-エチニルアントラセン誘導体のクロスカップリング反応により合成した．化合物の構造をX線解析とDFT計算により調べ，リンカーの長さ，軸間距離，歯車の形状と歯車の平行性との関係を明らかにした．温度可変NMR測定により合成した化合物の動的挙動を観測し，歯車の回転機構を考察した．

研究成果の概要（英文）：We designed molecular gears with two or more three-toothed triptycene frameworks attaching to an anthracene base. The target compounds were synthesized by cross coupling reactions of 1,8-diiodoanthracenes and 9-ethynyltriptycene derivatives. We evaluated the effects of linker lengths, distances between the axes, and gear shapes on the gear parallel nature based on molecular structures examined by X-ray analysis and DFT calculations. The dynamic behavior of these compounds was observed by variable temperature NMR measurements to discuss their rotation mechanism.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2012年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

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：分子歯車，分子設計，トリプチセン，分子構造，回転機構，クロスカップリング

1. 研究開始当初の背景

ナノサイズの分子を利用して機械的な機能を実現するための試みは多くの研究者によって行われ，合成法や測定法の技術革新，超分子化学の概念普及，機能性分子への応用などに伴い「分子機械」の分野として近年急速に発展している．方向や速度を制御しながら分子中のある部分の動きを別の部分に伝

えるためには，高度な分子設計が必要となる．最近 Tour らによって研究されている「ナノカー」など，分子機械の分野の発展は目覚ましく，この分野の図書や総説も多く出版されていた．

本研究課題では回転運動の伝達が可能である「分子歯車」を研究対象とする．Iwamura と Mislow らにより設計されたジ(9-トリプチ

シル)エーテルおよびその誘導体では、2つの3枚歯が斜めの向きでかみ合い「かさ歯車 (bevel gear)」様の相関回転を示すことが知られている。一方で、平行な軸をもつ2つの歯車が側面をかみ合う「平歯車 (spur gear)」分子は、いくつかの候補化合物が合成および提案されていたが、相関的な回転は十分に実証されていなかった [Siegel *et al.*, *Chimia* **2009**, *63*, 201].

2. 研究の目的

典型的な3枚歯である9-トリプチシル基 (Trip) を用いて平行型分子歯車を設計し、設計した化合物を実際に合成し、分光学的手法を用いて回転運動の相関の有無の可能性を研究することにした。トリプチセン中のベンゼノ基は3.8 Åの歯丈(はたけ)と7.4 Åの歯幅をもち、この歯間に別の歯車のベンゼノ基を側面をかみ合わせると歯車の機能を示すことが期待される。本研究では歯軸にアセチレンを採用することにした。歯車のかみ合いを制御するためには、構造の微調整が必要になることが考えられるので、従来では困難であった高精度の計算機化学を十分に活用して、分子設計の高度化も目指す。

以下の4項目の方針に従い、研究を実施した。

(1) 分子歯車合成法の確立・・・トリプチセン骨格の形成および置換基の導入、アセチレンのカップリング反応を組み合わせて、立体障害の大きい歯車系化合物の合成経路を確立する。

(2) 平行型歯車基本構造構築・・・2つの9-トリプチシルエチニル基が平行に並ぶように土台部に固定する。土台部としてアントラセンを用い、軸間距離が及ぼす分子構造の効果を調べる。

(3) 歯車機能の高度化・・・相関回転の有無を実験的に確認するために、歯車部に置換基を導入し歯車の回転速度や位相変化がスペクトルで観測できるようにする。歯車間の弱い相互作用を利用して、歯車のかみあいや速度を調整する。

(4) 複雑系歯車への応用・・・トリプチセン単独では3枚歯に限定されるが、これを組み合わせることによって4枚以上の歯車系が可能かどうかを検討する。

3. 研究の方法

まず歯車・軸部の合成法を確立する。9-エチニルトリプチセン誘導体は9-エチニルアントラセンとベンザインの既知反応で合成し、同様な方法で置換基を導入した誘導体を合成する。ここで、置換基は回転速度の制御、歯のマーカースの役割をもつ。土台部としてはアントラセンなどの芳香環骨格を利用する。既知の方法によりジハロアレーン

Sonogashira カップリングにより歯車・軸部と連結する。

合成した化合物の構造と回転挙動は主にNMRとX線解析で調べ、MOとDFT計算も行う。実測および計算構造を基に、軸間距離と平行性の関連性を評価する。2つの歯車が接近しすぎると、立体障害により軸が変形して平行性の低下が予想される。分子模型では、1,8-アントラセンがほぼ適当な距離を持つと予想される。ひずみの限界を知るために、1,8-ナフタレンの化合物の合成も試みる。

歯車機能の高度化するために、歯車の回転機構を決定する。置換基マーカースを導入した化合物の¹H NMRスペクトルの対称性と温度変化を解析し、回転機構を解析する。

複雑な歯車系構築として、各歯車の1つの歯に置換基を導入した化合物を用いて、置換基の種類・位置と回転速度・機構の関係を確立する。CH₃以外の置換基、複数の置換基をもつ歯車部も合成し、立体障害および置換基間の相互作用を利用して回転機構を高度化する。歯軸として、モノアセチレンだけでなくジアセチレンも用いる。長い軸を用いれば変形を抑制することが可能であり、短い軸と長い軸を組み合わせると軸方向にずれた平行型歯車になる。

複雑な歯車の設計については、歯車様の機能を持つ構造としてビアントリル (擬4枚歯) を部品候補とする。また、3つ以上の歯車の相関を目指して、環状構造を構築する。このようにして得られた成果を次の分子設計にフィードバックし、さらに興味のある分子歯車を創製する。

4. 研究成果

基本化合物としてアントラセンを土台にもつ化合物 **1** を合成した (図1)。既知の方法で合成した1,8-ジヨードアントラセンと9-エチニルトリプチセンの Sonogashira 反応を行うと化合物 **1a** が75%の収率で得られた。同様な方法で、1,8-ジヨードナフタレンを用

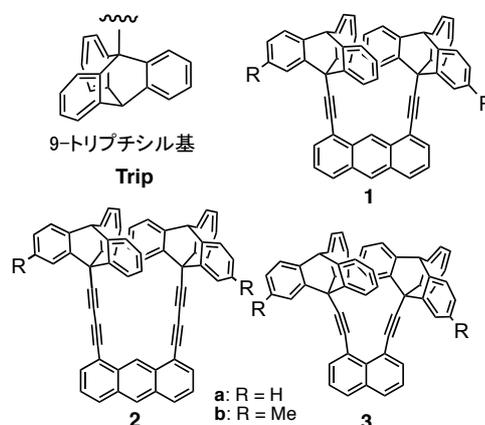


図1. 分子歯車の基本構造

いて化合物 **3a** を合成した。また、ジアセチレンで連結した **2a** は、9-(ブromoエチニル)トリプチセンと 1,8-ジエチニルアントラセンの交差アルキンカップリングで合成した。歯車部に置換基を導入した 2-メチルトリプチシル基をもつ化合物 **1b-3b** も、同様な方法で合成することができた。

化合物 **1a** の構造は X 線解析により決定した (図 2)。化合物 **2a** と **3a** の構造は DFT 計算により最適化した。2つの歯車軸の平行性を評価するために2つの軸のなす角を計算すると、**1a**: 23.3°, **2a**: 20.7°, **3a**: 74.1°となった。この結果から、軸の平行性は軸が長くなるほど増加し、軸間距離が短くなるほど減少することが明らかになった。

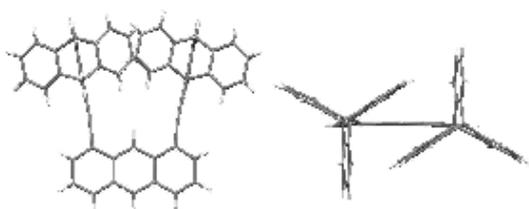


図 2. 化合物 **1a** の X 線構造

回転機構を調べるために、回転の遷移状態の DFT 計算およびメチル置換体の温度可変 NMR 測定を行った。**1b** の ¹H NMR は、室温では対称性の高いシグナルを与えたが、低温では一部のシグナルが幅広くなった。マーカー置換基を導入することにより、低温における歯車の束縛回転を観測することが可能になった。無置換の **1a** を用いて、2種類の回転機構の遷移状態を計算した (図 3)。相関回転では、一方の歯車の歯が他方の歯車の軸方向に向く遷移状態 **A** を、歯車のすべりを伴う独立回転では、2つの歯車の2つの歯が同時に接近する遷移状態 **B** を仮定した。遷移状態 **A** と遷移状態 **B** は始原系に比べてそれぞれ 16 kJ/mol, 23 kJ/mol 不安定であり、相関回転の機構がやや有利であるものの、両機構とも回転の障壁は低い。

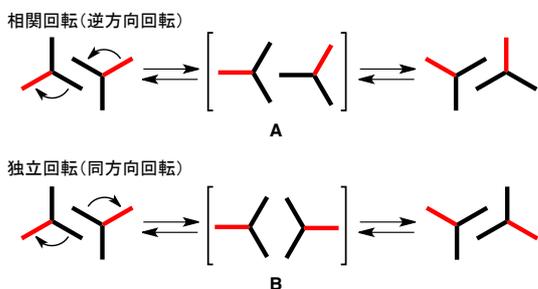


図 3. 分子歯車の2つの回転機構

メチル誘導体 **1b** の回転機構はさらに複雑であり、置換基の相対的な関係により位相が異なる2系列の相関回転 **X** と **Y** が存在する (図 4)。DFT 計算では、メチル基が歯車の接触部分にある立体配座は不安定であり、このような配座を経由する回転は阻害されている。

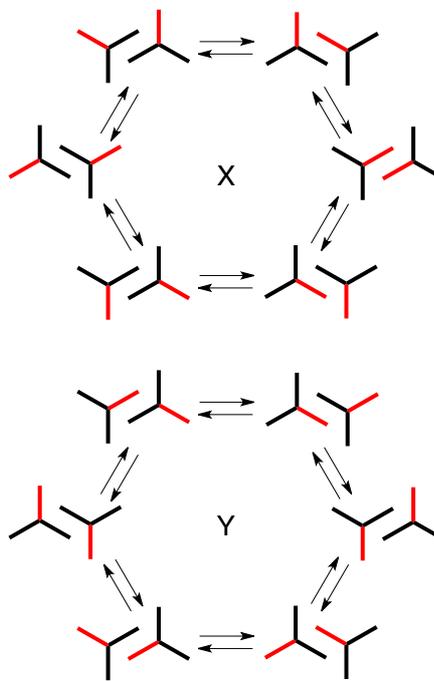


図 4. メチル置換誘導体における2系列の相関回転 (赤色はメチル置換歯車を示す)

同様な測定と解析を **2b** と **3b** についても行った。ジアセチレンに軸を長くすると、歯車の自由度が高くなり、NMR の線形変化は観測されなかった。ナフタレンの土台部を用いて歯軸間の距離を短くすると、軸の変形が非常に大きくなるが、回転速度は **1b** とそれほど変わらない。

以上の結果から、化合物 **1** の分子歯車において、2つの歯車が構造的にかみ合っていること、回転機構は必ずしも特定されていないが非常に速く回転していることを明らかにした。

次に、分子歯車の構造を多様化するために、図 5 に示す化合物を合成した。化合物 **4** は、異なる軸長をもつ分子であり、長いジアセチレン軸の歯車は末端アルキンとプロモアルキンのクロスカップリングで連結した。DFT 計算によると、**4** の軸の平行性は **1** とほぼ同じであった。化合物 **5** では、9,9-ビアントリルの構造を擬 4 枚歯の歯車として組み入れた。合成はできたが、比較的不安定であり構造等を詳しく調べることはできなかった。

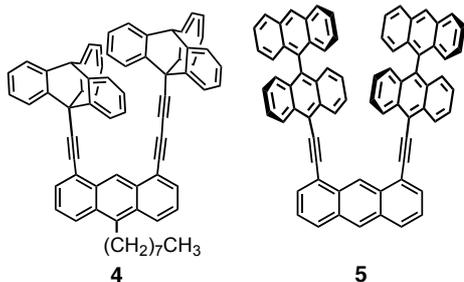


図5. 多様な分子歯車

軸の平行性を高めるために、トリプチセンの歯車を組み込んだ環状化合物 **7** を設計した (図6). この化合物は、末端アルキン **6** の Eglinton カップリングにより合成した. 無置換の化合物 **7** (R = H) は非常に難溶性であり、土台部に種々のアルキル基または 3,5-ジアルコキシフェニル基を導入した. 最終的には、3,5-ビス(オクタデシルオキシ)フェニル置換体が良好な結果を与えた. この誘導体の ¹H NMR スペクトルを低温で測定すると、-20°C 以下でトリプチセンのシグナルが幅広くなった. DFT 計算によると、2組のトリプチセンが側面をかみ合い、側面の立体障害が大きいためリンカー部の変角が大きかった. その結果、2つの歯車軸のなす角度は化合物 **1** よりやや大きくなった. 平行性を高めるために、環をさらに小さくするために、いくつかの化合物の合成を試みたが、立体障害などのため合成には至らなかった.

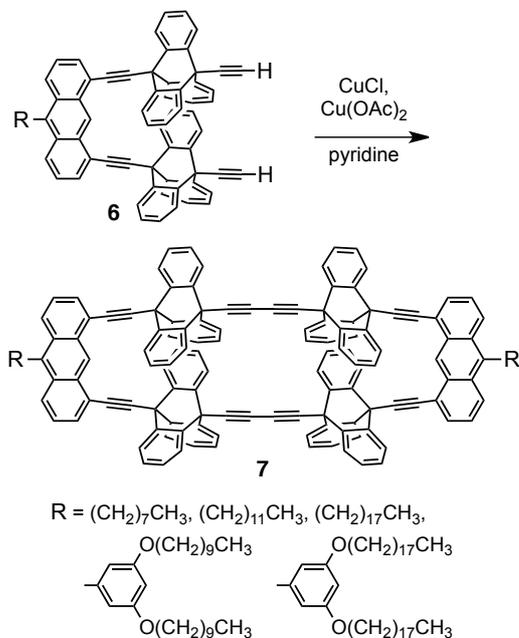


図6. 環状分子歯車

本研究の波及効果として、研究を開始して以来、多くの国内外の研究者によって、トリ

プチセンを用いた分子歯車の研究が行われている.

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6件)

- ① S. Toyota, T. Shimizu, T. Iwanaga, K. Wakamatsu, Structures and Conformational Analysis of 1,8-Bis(9-triptycylethynyl)-anthracene and Its Derivatives as Prototypes of Molecular Spur Gears, *Chem. Lett.*, 査読有, **2011**, *40*, 312–314.
DOI:10.1246/cl2011.312
- ② S. Toyota, Rotational Isomerism Involving Acetylene Carbon, *Chem. Rev.*, 査読有, **2010**, *110*, 5398–5424.
DOI: 10.1021/cr1000628
- ③ S. Toyota, H. Harada, H. Miyahara, T. Kawakami, K. Wakamatsu, T. Iwanaga, Chemistry of Anthracene–Acetylene Oligomers XIX. Construction of Higher 1,8-Anthrylene-Alkynylene Structures: Synthesis, Structures, and Conformational Analysis of Cyclic Hexamer and Dodecamer. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, **2011**, *84*, 829–838.
DOI:10.1246/bcsj.20110121
- ④ T. Ishikawa, T. Iwanaga, S. Toyota, M. Yamasaki, Chemistry of Anthracene–Acetylene Oligomers XVIII. Construction of Belt-Shaped Macrocyclic Structures with Anthracene Units and Acetylene Linkers and Resolution of Chiral Derivatives. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, **2011**, *84*, 729–740.
DOI:10.1246/bcsj.20110066
- ⑤ S. Toyota, Construction of novel molecular architectures from anthracene units and acetylene linkers. *Pure Appl. Chem.*, 査読有, **2012**, *84*, 917–929.
dx.doi.org/10.1351/PAC-CON-11-09-07
- ⑥ T. Tsuya, T. Iwanaga, S. Toyota, Chemistry of Anthracene–Acetylene Oligomers XXI. Structures and Stereochemistry of Chiral Anthracene–Acetylene Dimers with an Intraannular Alkoxy Group. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, **2013**, *86*, 138–145.
DOI: 10.1246/bcsj.20120251

[学会発表] (計9件)

- ① 清水貴理 他, 9-トリプチシル基を利用した平歯車型分子の設計: 構造と回転機構に及ぼす置換基の効果, 第21回基礎有機化学討論会, 2010年9月11日, 名古屋大学(愛知県).
- ② 清水貴理 他, 9-トリプチシル基を持つ平

- 歯車型分子の設計：構造と回転機構に及ぼす置換基効果, 日本化学会第 91 春季年会(2011), 2011 年 3 月, 紙上・Web 上.
- ③ S. Toyota, Construction of Novel Architecture from Anthracene Units and Acetylene Linkers, 14th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-14) (招待講演), 2011 年 7 月 25 日, Eugene (アメリカ).
 - ④ 白川英治 他, トリプチセンを利用した平歯車型分子の設計：大環状化による歯車軸の平行配列, 第 22 回基礎有機化学討論会, 2011 年 9 月 22 日, つくば国際会議場 (茨城県).
 - ⑤ 白川英治 他, 大環状構造における 2 つのトリプチシル基の側面立体障害と動的挙動に及ぼす効果, 第 92 日本化学会春季年会(2012), 2012 年 3 月 24 日, 慶応大学(神奈川県).
 - ⑥ 吉川愛美 他, メシチル基を導入したアントラセン-ジアセチレン環状オリゴマーの合成と構造的特徴, 第 93 日本化学会春季年会(2013), 2013 年 3 月 25 日, 立命館大学 (滋賀県).

[その他]

研究室ホームページ

<http://butuyu2.chem.ous.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

豊田 真司 (TOYOTA SHINJI)
岡山理科大学・理学部・教授
研究者番号：80207646

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

岩永 哲夫 (IWANAGA TETSUO)
岡山理科大学・理学部・講師
研究者番号：40454805

若松 寛 (WAKAMATSU KAN)
岡山理科大学・理学部・准教授
研究者番号：60271425