

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655032

研究課題名(和文) ロタキサンキラリティーは有効な不斉場となりうるか？

研究課題名(英文) Rotaxane chirality that generate an effective asymmetric field?

研究代表者

高田 十志和 (Takata, Toshikazu)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：40179445

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：分子の絡み合い方向に基づくロタキサンキラリティーは、従来の不斉とは異なる新しいキラリティーであり、ロタキサン特有の動的特性をもつ新しい不斉場を提供しうる。本研究ではロタキサンキラリティーの価値や意義を明らかにすることを目的として、不斉場の評価のために動的らせん高分子のキラリティーにロタキサンキラリティーを転写して評価を行った。重合性官能基であるフェニルアセチレン基をもつ様々な分子不斉ロタキサンモノマーを合成し、これを光学分割後に重合してポリアセチレンを得、そのらせんキラリティー誘起を示すCDスペクトルを比較することにより、その不斉場を評価することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Among molecular chiralities, a "rotaxane chirality" recognized in rotaxanes consists of unsymmetric components is of special scientific interest. The rotaxane chirality that comes from difference in component's topology, orientation, or interpenetration is based on an "intercomponent" restriction, and can be distinguished from ordinary molecular chiralities. The rotaxane chirality based on an intercomponent restriction would have unique properties owing both to its dynamic mobility of components and switching function. In this study to clarify the essence of rotaxane chirality we evaluated the ability and significance of their asymmetric field on the chirality induction to polyacetylene helix.

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：ロタキサン 分子不斉 キラル トポロジー らせん 動的な不斉 光学分割 超分子

1. 研究開始当初の背景

ロタキサンは環状分子とそれを貫通する C_5 対称な環状成分と非対称な鎖状成分から構成されるロタキサンには、鏡像関係にある2つの異性体が生まれる。これらには不斉中心や不斉軸、不斉面を規定することは困難であるが、強いて規定するならば、環状成分を面としてとらえた場合の不斉面であろう。しかし、構成成分は移動可能なため、面の左右の関係はロタキサンでは不確定であり、面不斉とも異なる。このロタキサン不斉をさらに拡張すると、鎖状成分は非対称である必要がなくなる。すなわち、環状成分の中央からの移動に伴って、キラリティーが生まれ、またその程度が変わってくる可能性がある。こうしたキラリティーはいわば「動的キラリティー」とでもいふべきものであり、このような分子不斉はカテナンを含むインターロック型分子において共通である。また、コンポーネント(構成成分)の数を増やすとさらに複雑になる。このロタキサンに代表されるキラリティーとはいったいどのようなものだろうか？しかし、こうしたキラリティーの本質に挑戦した研究はない。

このような分子不斉を有するインターロック分子に関する研究は、研究代表者の例を除けばすべて光学分割に関するもののみである(ロタキサン: F. Vögtle, *Leibigs Ann.* **1996**, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**; 平谷, *Chem. Commun.* **2004**; カテナン: J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 岡本, *Tetrahedron Lett.* **1993**)。申請者らは、ロタキサンの光学分割と不斉合成 (*Chem. Lett.* **2007**)、ロタキサン分子内での空間を介した不斉誘導 (*Chem. Lett.* **2003**)、ロタキサン不斉触媒 (*J. Am. Chem. Soc.* **2004**) などについて報告してきているが、ロタキサンキラリティーの姿は依然闇の中である。

2. 研究の目的

改めて述べるまでもなく不斉環境は、認識場、反応場において鍵となる役割をもち、不斉認識・識別や不斉反応・合成、不斉転写・不斉増幅などの反応の礎である。従って、本研究では、ロタキサンキラリティーのもつ価値や意義、すなわち空間的広がりやその程度を定め、その有用性を明らかにし、得られた結果を総括することでその本質をつまびらかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、従来のキラリティー(点不斉、軸不斉、面不斉等)とは一線を画すロタキサンなどの空間結合型化合物の持つキラリティーの不斉源・不斉場としての可能性と機能

を明らかにするために、不斉らせん形成や不斉触媒反応へ応用することで、そのキラリティーの本質を解明しようと計画した。

4. 研究成果

(1) 分子不斉ロタキサンを用いたポリアセチレンの片巻らせん誘起

① 分子不斉ロタキサンの絶対立体配置の決定

2007年に C_5 対称な輪成分と非対称な軸成分から合成される分子不斉ロタキサンの光学分割に成功したことを報告している (*Chem. Lett.* **2007**, *36*, 162)。この知見をもとに、ポリアセチレンのモノマーとなる、軸末端にフェニルアセチレン構造を有する分子不斉ロタキサンを合成し、その光学分割と絶対立体配置の決定を検討した。キラル HPLC による光学分割条件の最適化に成功し、単離した分子不斉ロタキサンの CD スペクトルを測定した。これらのキラルなロタキサンの単結晶を作成しようと試みたが、良好な結晶が得られなかったため、各エナンチオマーの CD スペクトルをシミュレーションから求め、実測と比較することで絶対立体配置を推定した。

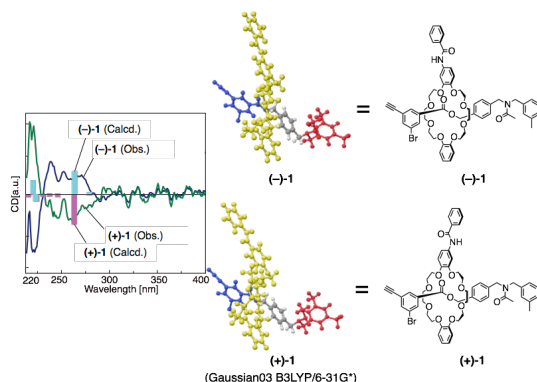


図 1

② 光学活性な分子不斉ロタキサン型モノマーの重合とポリアセチレンのらせん構造評価

①で光学分割した分子不斉ロタキサンモノマーをロジウム触媒-トリエチルアミン触媒系を用いて重合した。ポリマーの分子量はSECの排除限界以上の高分子量体の生成が示唆され、また吸収スペクトルからポリアセチレン由来の吸収が450 nm付近に観察された。またIRスペクトルからロタキサン構造の分解は起こっていないことを確かめた。それぞれのエナンチオマーから重合して得たポリマーは赤色をしめしており、各エナンチオマーを重合して得られたポリマーはCDスペクトルにおいてミラーイメージとなるスペクトルを与え、ロタキサン分子不斉により異なる方向のらせん構造がポリアセチレン上に誘起されることを見出した。

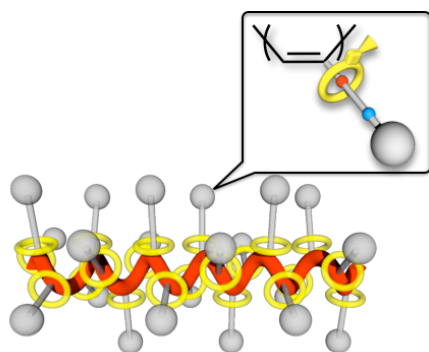


図 2

③輪成分上に様々な置換基をもつ分子不斉ロタキサンを側鎖に有するポリアセチレンのらせん構造評価

②の結果より、ロタキサン分子不斉によりポリアセチレンのらせんキラリティー制御が可能であることをふまえ、様々な置換基を輪成分上に導入した分子不斉ロタキサンの誘導体を合成し、それらを重合して得られるポリアセチレンのらせんキラリティー誘起について CD スペクトルから評価した。かさ高さや水素結合サイトとなるアミドやウレアなどの有無、さらに置換位置の違う輪成分を用いたところ、これらの構造の違いのうち、置換位置の違いすなわち非対称性が大きくなる設計の方が、より効果的な不斉場を形成し、らせんキラリティーを強く誘起することを見出した。

(2) 様々な分子不斉ロタキサンの合成とポリアセチレンらせんキラリティー誘起における不斉場の効果

図3に示すように対称な軸成分に C_s 対称な輪成分が貫通したロタキサンにおいても、輪成分と軸成分の相対的な位置関係の違いにより分子不斉が生じる。実際にこのような分子不斉ロタキサンの合成と光学分割に成功した。現在、その絶対立体配置の決定およびポリアセチレンのらせん誘起についても検討を進めている。また、輪成分上に重合性官能基を有し、非対称な軸成分が貫通した分子不斉ロタキサンも合成して光学分割しており、こちらも同様に立体配置の決定および重合について検討を進めている。

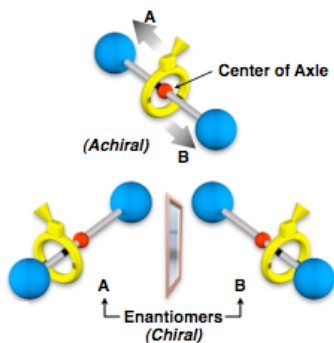


図 3

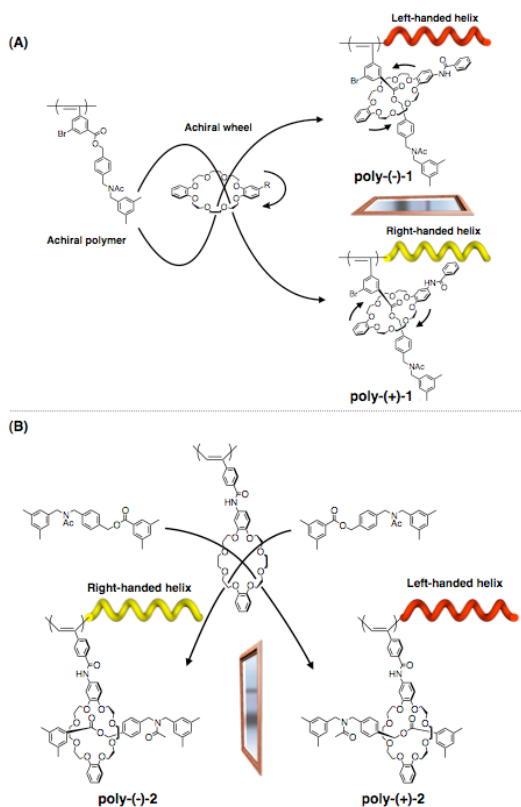


図 4

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

(1) Sakiko Suzuki, Kazuki Matsuura, Kazuko Nakazono, Toshikazu Takata, Effect of a side chain rotaxane structure on the helix-folding of poly(*m*-phenylene diethynylene), *Polym. J. in press*, DOI:10.1038/pj.2014.4, 査読有り

(2) Sakiko Suzuki, Fumitaka Ishiwari, Kazuko Nakazono, Toshikazu Takata, Reversible helix-random coil transition of poly(*m*-phenylene diethynylene) by rotaxane switch, *Chem. Commun.* **48**, 6478-6480 (2012), DOI:10.1039/C2CC18116A, 査読有り

(3) Fumitaka Ishiwari, Kazuko Nakazono, Yasuhito Koyama, Toshikazu Takata, Rational control of polyacetylene helix by pendant rotaxane switch, *Chem. Commun.* **47**, 11739-11741 (2011), DOI:10.1039/C1CC14404A, 査読有り

(4) Fumitaka Ishiwari, Kei-ichiro Fukasawa, Takashi Sato, Kazuko Nakazono, Yasuhito Koyama, Toshikazu Takata, Rational design for directed helicity change of polyacetylene using dynamic

rotaxane mobility via through-space chirality transfer, *Chem. Eur. J.* **17**, 12067-12075 (2011), DOI:10.1002/chem.201101727, 査読有り

[学会発表] (計 39 件)

(1) 高田 十志和, トポロジカルキラリティーとそのスイッチに依る高分子の高次構造変換、第 20 回シンポジウム モレキュラー・キラリティー 2013、2013 年 5 月 10 日～11 日、京都大学、京都 (招待講演)

(2) Toshikazu Takata, Topological Chirality: Powerful Dynamic Chirality, 25th International Symposium on Chirality ISCD-25, 2013 年 7 月 7 日～10 日、上海、中国 (招待講演)

(3) Toshikazu Takata, Reversible Folding of Helical Poly(m-phenylenediethynylene)s by Rotaxane Switch, 3rd International Symposium on Chirality, Harbin Engineering University, 2013 年 7 月 11 日～13 日, Harbin, China (招待講演)

他 2014 年度 10 件 (国際学会 1 件含む)、2013 年度 8 件 (国際学会 3 件含む)、2012 年度 18 件 (国際学会 2 件、招待講演 12 件含む)

[図書] (計 7 件)

(1) シクロデキストリンを含むロタキサン型超分子架橋剤の合成と応用、打田聖、高田十志和、シクロデキストリンの科学と技術、寺尾啓二、池田宰編、シー・エム・シー、東京、**2014**, 314(19-26).

(2) トポロジカルキラリティー、石割文崇、高田十志和、CSJ Current Review 3 キラル化学；その起源から最新のキラル材料研究まで 5 章、日本化学会編、化学同人、東京、**2013**, 205(67-74).

(3) Self-Assembly of Macromolecular Threaded Systems in Supramolecular Chemistry, Tachibana, Y.; Nakazono, K.; Takata, T., "Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials, vol. 5: Self-Assembly and Supramolecular Devices", Steed, J. W.; P. A. Gale, P. A. Eds. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, **2012**, 4014(2207 - 2224)

(4) 新しい架橋反応とその応用、小山靖人、高田十志和、高分子の架橋と分解 III, 角岡正弘、白井充編、シー・エム・シー、東京、**2012**, 268(82 - 92).

(5) Polyrotaxane Network as a Topologically Cross-Linked Polymer: Synthesis and Properties, Takata, T.; Arai, T.; Kohsaka, Y.; Shioya, M.; Koyama, Y. "Supramolecular Polymer Chemistry" Chapter 15, Harada, A. Ed., Wiley-VCH Verlag & Co., Weinheim, Germany, **2012**, 390(331-346).

(6) ロタキサン架橋 (空間結合架橋) を生み出すゲル化剤、高田十志和、オレオサイエンス、**2013**, *13*, 57～65. (総説)

(7) 可動な結合点を持つ高分子の合成と機能—グラフトポリマーとネットワークポリマー、高田十志和、高分子、**2012**, *61*, 402-405. (総説)

[産業財産権]
なし

[その他]
研究室 URL
<http://www.op.titech.ac.jp/polymer/lab/takata/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高田 十志和 (Takata, Toshikazu)
東京工業大学・理工学研究科・教授
研究者番号: 40179445