

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 27 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2015

課題番号：24651139

研究課題名(和文)低エネルギー消費型光学応答性極微細素子プロトコルの創出

研究課題名(英文)Creation of photo responsive molecular-scale devices with low energy consumption

## 研究代表者

廣瀬 敬治(Hirose, Keiji)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：10252628

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：低エネルギー消費の光学応答型極微細素子の要素技術の探索を本研究の目的とし、低温度の熱エネルギーによる運動、所謂ブラウン運動の制御技術を開発するため、特異な構造を有するロタキサン型超分子を合成しその物性を評価した。具体的には、素子構造に固有のキラリティーを有するロタキサン型素子、ロタキサン特有の運動によるキラリティー制御、さらに外部刺激応答型の動的キラルロタキサン型の光学応答素子の開発をおこなった。

研究成果の概要(英文)：In order to create photo responsive molecular-scale devices with low energy consumption, supramolecular systems having rotaxane structures were designed, synthesized, and the properties of those were investigated. Concretely rotaxanes type devices with rotaxane structure specific chirality, control of the chirality by the shuttling motion, and switching of the shuttling dynamics by thermal and photo chemical external stimuli.

研究分野：有機化学

キーワード：有機化学 1分子科学 ロタキサン エネルギー 合成化学 ナノ・マイクロ

### 1. 研究開始当初の背景

世界的なエネルギー需要の高まりと危機管理面からの要請を受けて、「エネルギー源の多様化」とともに、「エネルギーの有効活用」が我が国の重要な研究課題である。特に輸入に頼らないエネルギー源の観点から、自然エネルギー利用技術の開発に注目が集まっている。しかし、その対象は太陽光や風力などの利用既知のエネルギーが殆どである。一方で、「ランダムな分子運動エネルギー」の利用研究は殆ど為されていない。恐らく「統計力学」に基づいて、ランダムな運動エネルギーからは意味のある仕事を取り出すことが出来ないと 1800 年代から百年以上にわたって信じられてきた歴史があるためである。しかし、ようやく近年になって、「情報理論」に基づいてそれが可能であることが証明された。これは分子サイズの機械に限られる特徴的な機能である。分子サイズの機械は合成化学の技術を駆使して創り出し得る。これにより、主な駆動力を熱エネルギーから得、制御のためだけにエネルギーを使うため、高いエネルギー効率の期待される先進的分子素子も可能となる。ロタキサンはこの様な先進的分子素子構造の第一候補に位置づけられるが、効率的合成方法の開発、素子の新しい出力方法の開発、ブラウン運動の制御方法案出のいずれもが、難易度の高い課題である。この状況下において、輪成分分子とストッパー部位が結合したプレロタキサンに嵩高いストッパーを作用させる合成法が見いだされた。この方法を応用すれば、異なる二つのストッパーを有するより複雑な構造の、多くのロタキサンを容易に合成することが出来るようになり、しかも比較的大量に合成できるため、これまで合成が不可能を考えられていた範疇の超分子の設計と物性を評価する研究が可能になっていた。

### 2. 研究の目的

#### (1) 高収率・高選択的なロタキサン合成法の性能および機構の解明

反応機構の解明とともに、反応収率や反応時間そしてロタキサン選択性までが予知できるようになるレベルまでの検討・開発をおこなう。

#### (2) ロタキサン固有の光学物性発現と解明

2-1  $C_{2v}$  対称の軸成分と  $C_s$  対称の環成分を組み合わせにより発現する、ロタキサン特

有の構造に起因する、ロタキサンに特有の光学物性の探索

#### 2-2 ロタキサン特有の反応に対するキラリティー制御能の解明

#### (3) ブラウン運動の制御能を付与した光学応答性極微細素子の創出

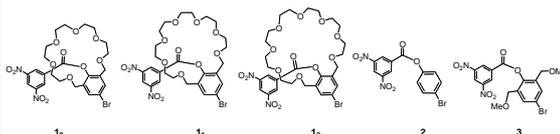
ロタキサン構造に特有のキラルロタキサンを合成し、輪成分のシャットリング速度の制御により、特異物性の発現と消滅をスイッチングする新概念のロタキサンを創出する。

### 3. 研究の方法

本研究目的を遂行するために、まず輪分子とストッパー成分の結合したプレロタキサンを経るロタキサン合成法の適用範囲と反応機構の解明をおこなった。このため様々な置換基を基本のリング-ストッパー結合型プレロタキサンに導入し、得られた種々のプレロタキサンを用いたアミノリシスをおこない、対応するロタキサンを合成した。得られたロタキサンを分離精製するのみならず、各々のロタキサン合成反応を追跡し、時間変化のデータ元に反応解析もおこなった。プレロタキサンの構造と反応速度、反応収率や反応時間そしてロタキサン選択性の相関をとり、プレロタキサンの構造から反応の最適条件を予知できるようになった。その後、ロタキサン固有の物性（特に光学物性）の発現をはかるために、本反応をキラルロタキサンの合成に適用した。最後に、速度制御構造を入れたキラルロタキサンを合成し、物性評価をおこなった。

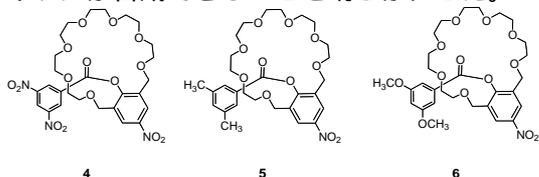
### 4. 研究成果

(1) 下図に示した環員数の異なるクラウンエーテル 1 n を合成し、アミノリシス速度、ロタキサン選択性および収率に対する影響を調べ、ロタキサン合成に適する環サイズの範囲を解明にとりくんだ。この検討により、通常、合成が非常に困難とされている 24 員環よりもおおきな大環状クラウンエーテルを輪分子とするロタキサンの効率的な合成も可能であることが確認出来た。また、アミノリシスの加速におよぼすクラウン環の必要性を検討するために比較的容易に合成でき

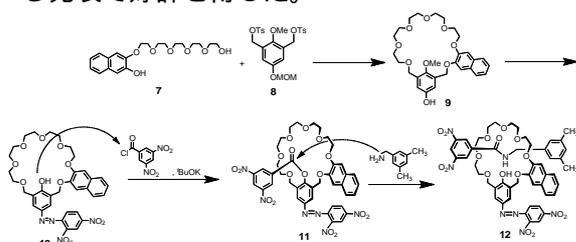


るリファレンス化合物 2、3 もあわせて検討した結果、著しい加速効果が確認された。次に、フェノール性ヒドロキシ基のパラ位の置換基の検討をおこなった。通常のエステル-アミド交換反応は非極性溶媒中、室温ではほとんど進行せず、このことからプレロタキサンの輪成分の構造が反応性を著しく上げていることが明確になった。

下図に示したようにニトロ基を輪分子部分に導入したプレロタキサン 4 について検討し、様々なストッパーに適用するために、より速やかに進行させる方法としてニトロ基の導入が効果的であることを明らかにした。さらに、下図に示したプレロタキサン 5、6 を合成した。ストッパー部の置換基には電子求引性のニトロ基と電子供与性のメチル基、およびメトキシ基を選び、いずれにおいてもロタキサンが合成できることを明らかにした。



(2) ロタキサン構造に固有のキラリティーを有するロタキサンの合成と特異的光学物性を探索するために下図に示したように、2,3-ナフタレンジオールから全体で 1 2 段階でキラルロタキサンを合成した。このロタキサンは大量に且つ、光学的に純粋な形で両鏡像体を得ることが出来る様になったので、これを用いたキラルセンサーへの応用検討を行ったところ、十分に高い不斉選択性が認められた。これはロタキサン構造に特徴的な不斉を有する物質として始めて、明確な不斉認識呈色をおこなう物質で有り、関連学会における発表で好評を博した。



(3) 外部刺激に応答する動的スイッチング型キラルロタキサンの創出と物性の探索  
ロタキサン特有のキラリティーを、環サイズを切り替えることの出来る輪分子を導入することによる輪成分のシャトリング速度の制御により発現と消滅をスイッチングできる新しい概念のキラルロタキサンを開発し、その実現を示唆する結果を得た。この結果は再現性も含めて、より詳細な検討につなげることにしている。

#### 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 3 件)

Hirose, K.; Okada, S.; Umezaki, S.; Young, P. G.; Tobe, Y., Syntheses and Stimuli-Responsible Rocking Motions of a Rotaxane Bearing Different Stoppers. *J. Photochem. Photobiol. A.* in press.

Philip G. Young, Keiji Hirose, Yoshito Tobe: Axle length does not affect switching dynamics in degenerate molecular shuttles with rigid spacers, *J Am Chem Soc* 136, 7899-7906 (2014)

Keiji Hirose, Shintaro Miura, Yui Senda, Yoshito Tobe: Amplification of enantioselectivity and sensitivity based on non-linear response of molecular wire bearing pseudo-18-crown-6 to chiral amines, *Chem Commun* 48, 6052-6054 (2012)

[学会発表](計 3 5 件)

廣瀬敬治, 梅崎将太, 加納椋平, Young Philip G., 戸部義人: ロタキサン型分子機械のシャトリング運動性に及ぼすハーブリング機構の寄与, 日本化学会第 96 春季年会, 京都, 2016. 3. 24-27 (2016.3.26)

廣瀬敬治, 加納椋平, Philip G. Young, 戸部義人: ロタキサン型分子機械の軸成分の構造がシャトリング運動性に及ぼす効果, 日本化学会第 96 春季年会, 京都, 2016. 3. 24-27 (2016.3.24)

廣瀬敬治, 梅崎将太, 加納椋平, Philip G. Young, 戸部義人: ロタキサン型分子機械のシャトリング運動性を考慮した分子設計指針の構築,

第 13 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 仙台, 2015. 6. 6-7 (2015.6.7)

廣瀬敬治, 梅崎将太, 加納椋平, Philip G. Young, 戸部義人: ロタキサン型分子機械のシャトリング運動性に及ぼす軸成分の柔軟性の効果, 第 5 回 CSJ 化学フェスタ, 東京, 2015. 10. 13-15 (2015.10.13)

廣瀬敬治, 梅崎将太, 加納椋平, Philip G. Young, 戸部義人: ロタキサン型分子機械のシャトリング運動性におよぼす軸成分の構造の効果 -harpooning 機構の寄与と柔軟性部位の効果の定量化-, 第 13 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 仙台, 2015. 6. 6-7 (2015.6.6)

廣瀬敬治, 梅崎将太, 加納椋平, Philip G. Young, 戸部義人: [2]ロタキサン型分子シャトルの軸成分の柔軟性のシャトリング運動性に及ぼす効果, 日本化学会第 95 春季年会, "船橋, 千葉", 2015. 3. 26-29 (2015.3.26)

廣瀬敬治: ロタキサン型分子機械のシャトリング運動性を考慮した分子設計指針の構築, 第 9 回有機電子系シンポジウム, 犬山, 2015. 11. 20-21 (2015.11.20)

Keiji Hirose, Shota Umezaki, Ryohei Kano, Philip G. Young, Yoshito Tobe: Elucidation of molecular design guide for rotaxane type molecular machines focusing on shuttling dynamics, The 13th International Kyoto Conference on

New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-13), Japan, 2015. 11. 9-13 (2015.11.10)

Keiji Hirose, Ryohei Kano, Philip G. Young, Yoshito Tobe: Effect of structure of axle components on shuttling dynamics in rotaxane type molecular machines, 10th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMSC-10), France, 2015. 6. 28-7. 2 (2015.6.29)

Keiji Hirose, Ryohei Kano, Kyosuke Tsuda, Hajime Furutani, Yuko Hinohara, Yoshito Tobe: Synthesis and application of optically pure rotaxanes with their specific chirality for enantioselective complexation with chiral amines, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem2015), USA, 2015. 12. 15-20 (2015.12.17)

廣瀬敬治, 高林亮, 津田恭佑, 岡田静, Philip G. Young, 戸部義人: [2]ロタキサン構造を有する分子シャトル型分子ラチェットの構築, 日本化学会第 94 春季年会, 愛知, 2014. 3. 27-30 (2014.3.27)

廣瀬敬治, 高林亮, 岡田静, 戸部義人: 光および熱応答性[2]ロタキサンから成る分子ラチェットの構築, 第 15 回 リング・チューブ超分子研究会シンポジウム, 東京, 東京, 2014. 10. 27-28 (2014.10.27)

廣瀬敬治, 津田恭佑, 古谷創, 日野原裕子, 戸部義人: プレロタキサン法に基づくロタキサン構造に固有の不斉を有する光学的に純粋なロタキサンの合成法の開発, 日本化学会第94 春季年会, 愛知, 2014. 3. 27-30 (2014.3.29)

廣瀬敬治, 加納椋平, Philip G. Young, 戸部義人: ロタキサン型分子機械の軸成分の長さとの柔軟性がシャトリング運動性に及ぼす効果, 第15回 リング・チューブ超分子研究会シンポジウム, "東京, 東京", 2014. 10. 27-28 (2014.10.27)

廣瀬敬治, 加納椋平, Philip G. Young, 戸部義人: ロタキサン型分子機械のシャトリング運動性に及ぼす軸成分の長さとの柔軟性の効果, 第4回CSJ化学フェスタ2014, 東京, 2014. 10. 14-16 (2014.10.14)

廣瀬敬治, 加納椋平, Philip G. Young, 戸部義人: [2]ロタキサン型分子シャトルの軸成分の長さおよび柔軟性のシャトリング運動性に及ぼす効果, 日本化学会第94 春季年会, 愛知, 2014. 3. 27-30 (2014.3.29)

廣瀬敬治: クラウンエーテルを用いたロタキサン構造に特有のキラリティーを有するロタキサンの開発, 第12回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, "東京, 東京", 2014. 5. 31-6. 1 (2014.5.31)

Keiji Hirose, Kyosuke Tsuda, Yuko Hinohara, Yoshito Tobe: Development of a synthetic method

for optically pure rotaxanes possessing rotaxane structure specific chirality based on a prerotaxane method, 26th International Symposium on Chirality (Chirality 2014), "Prague, Czech", 2014. 7. 27-30 (2014.7.28)

廣瀬敬治, 加納椋平, Philip G. Young, 戸部義人: ロタキサン型分子機械のシャトリング運動性におよぼす軸成分の長さおよび柔軟性の効果, 第3回CSJ化学フェスタ2013, 東京, 2013. 10. 21-23 (2013.10.23)

廣瀬敬治, Young P. G, 戸部義人: 剛直なスペーサーを有する[2]ロタキサンのシャトリング運動性におよぼす軸分子の長さの効果, 第10回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 和歌山, 2013. 5. 25-26 (2013.5.26)

Keiji Hirose, Yuka Yachi, Shintaro Miura, Yui Senda, Yoshito Tobe: Synergetic approaches to amplifications of both enantioselectivity and sensitivity of chiral sensors based on pseudo-18-crown-6 ethers, Symmetry Festival 2013, "Delft, The Netherlands", 2013. 8. 2-7 (2013.8.7)

Keiji Hirose: Molecular brake rotaxane systems composed of a dianthrylethane-based macrocycle as the ring component and a dumbbell shaped secondary ammonium as the axle component controlled by light

and heat, The 246th ACS National Meeting, "Indianapolis, USA", 2013. 9. 8-12 (2013.9.9)

Young P. G, 廣瀬敬治, 戸部義人: [2]ロタキサン型分子シャトルの軸成分の長さとの構造のシャトリング運動性におよぼす効果, 第93日本化学会春季年会, 滋賀, 2013. 3. 22-25 (2013.3.24)

廣瀬敬治, 津田恭佑, 古谷創, 日野原裕子, 戸部義人: ロタキサン構造に固有の不斉を有する新規キラル物質の合成法, 第2回CSJ化学フェスタ, 東京, 2012. 10. 14-17 (2012.10.17)

廣瀬敬治, 古谷創, 戸部義人: ロタキサン構造に特有のキラリティーを持つロタキサンのスイッチングシステム: 鏡像体ロタキサン間を相互に変換するシャトリング運動を制動する分子ブレーキ, 第9回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 札幌, 2012. 5. 26-27 (2012.5.27)

Keiji Hirose, Hajime Furutani, Yoshito Tobe: A molecular brake for the shuttling motion leading to enantiomeric rotaxanes with rotaxane structure specific chirality, 24th International Symposium on Chirality (Chirality 2012; ISCD-24), "Fort Worth, USA", 2012. 6. 9-13 (2012.6.12)

〔図書〕(計3件)

Keiji Hirose, "Fundamental aspects of host-guest complexation from 1:1 to synergistic binding", 261-300

廣瀬 敬治: 教育に情報ツールを活用する : 教育ツールとしての reaxys, Yakugaku Toshokan 58, 62-72 (2013)

Keiji Hirose. Quantitative analysis of binding properties. Analytical methods in supramolecular chemistry: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2012. p. 27-66.

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

廣瀬 敬治 (HIROSE, Keiji)  
大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授  
研究者番号: 10252628

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号: