

平成 27 年 5 月 21 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810017

研究課題名(和文)テレフタルアミドを基本骨格とした動的プロペラ型ホストによるキラリティ創出

研究課題名(英文)Design and control of dynamic propeller chirality based on terephthalamides

研究代表者

上遠野 亮 (Katoono, Ryo)

北海道大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60432142

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：プロペラの形をした分子には、らせん構造と同様にPもしくはMで表記可能な右巻き・左巻きの鏡像配座が存在し、そのキロプティカル特性は一方の鏡像配座を単離もしくは優先してはじめて発現する。このプロペラキラリティの創出と制御の観点から、特に鏡像配座間を可逆に相互変換する動的分子プロペラに焦点をあててきた。ベンゼン環を中心として六つの芳香環を周囲に配し、それらを三重結合で連結したヘキサキス(フェニルエチニル)ベンゼンや階層構造を有する類縁体を足場とし、キラリティ伝達を利用した独自の方法論でプロペラキラリティの制御とキロプティカル特性の観測を行った。

研究成果の概要(英文)：We have designed and synthesized dynamic molecules with propeller chirality based on a terephthalamide skeleton. The two amide groups in a terephthalamide unit acted as a binding site for capturing a ditopic guest through the formation of hydrogen bonds, and contributed to creation of chiroptical signals when the guest was chiral, or a chiral auxiliary was attached to the terephthalamide unit(s).

We have demonstrated chiroptical signals based on dynamic molecular propellers.

In a complexed state, a particular sense of dynamic propeller chirality was predominantly favored over the other, and exhibited chiroptical signals.

研究分野：超分子化学

キーワード：分子プロペラ 動的キラリティ

1. 研究開始当初の背景

超分子キラリティは、ホスト-ゲスト錯体のような分子集合体の間で、一方のキラリティが他方へ超分子的に伝達される時発現する(Borovkov, Inoue et al. Chem. Rev. 2008, 108, 1., Top. Curr. Chem. 2006, 265: Eds. M. C.-Calama, D. N. Reinhoudt)。これは基礎化学の分野のみならず、分子認識に基づく不斉触媒やセンサー、記憶材料を設計する上で重要な機構の一つである。らせん状高分子は超分子キラリティを発現する優れたモチーフとして広く研究されている(Yashima et al. Chem. Rev. 2009, 109, 6102.)。ここでは、右巻と左巻のらせんが動的に相互変換するラセミ対として存在し、外部キラリティの超分子的な伝達により一方のらせん構造を優先させる。より動的な系では、外部キラリティの非存在時には非らせん構造(ランダム構造)をとり、外部キラリティの伝達によってはじめて一方のらせん構造のみが誘起される高分子の例も報告されている(Shinkai et al. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 270.)。このような高分子を題材とした多くの研究とは別に、本研究代表者は独自にテレフタルアミドを基本骨格とする動的キラル分子を設計してきた。

キロプティカルな分子プロペラは、点・軸・面に加え新たな不斉源として長年有機化学者の興味を集めてきたが、実現にはプロペラ構造の構築だけでなく、そのらせん性(右巻と左巻)の制御を必要とするため、困難な研究課題の一つとされてきた(Michl et al. Chem. Rev. 2005, 105, 1281.)。本研究代表者の提案してきたテレフタルアミドを基本骨格とするキロプティカルな分子プロペラの設計は、超分子キラリティの新たな展開の一例を示してきた：四つの芳香環を連結したテレフタルアミド誘導体が結晶中のみならず、溶液中においても一方のねじれを優先したキロプティカルなプロペラ構造をとることを明らかにし(Chem. Comm. 2008, 4906.)、この人工的なプロペラ型ホストがキラルな神経伝達物質のキラリティセンシングに初めて応用できたことを報告した(J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 16896.)。

2. 研究の目的

本研究では、動的なプロペラ型分子を新たに設計し、キラリティの伝達及び増幅過程を研究するための分子足場として提案し、超分子キラリティについて理解を深めることを目的とする。そもそも、動的なプロペラキラリティを任意に制御できた報告例は存在しないので、これを達成することが第一の目的である。

3. 研究の方法

本研究代表者は、これまでにテレフタルアミドを基盤とした動的ヘリカル分子の設計及び合成と多様なキラリティ伝達を利用した動的らせん性の制御を独自に行ってきたおり、本研究においてもその手法を踏襲して

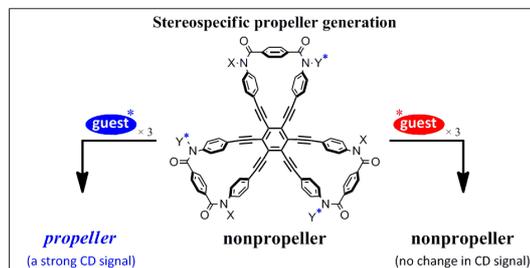
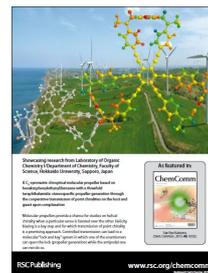
いる。具体的には、多重縮合及び多重菌頭カップリングを通じて各種新規な環状化合物群を合成した。化合物の同定は、結晶構造解析およびNMR等各種分光測定により行った。

動的にキラルな環状ホスト群に対する不斉誘導は、代表者が独自に設計してきたキラルおよびアキラルな二点会合型ゲスト分子との錯形成を利用した。この会合の様子は、NMRや吸収および円二色性測定より行った。

4. 研究成果

(1)プロペラの形をした分子には、らせん構造と同様にPもしくはMで表記可能な右巻き・左巻きの鏡像配座が存在し、そのキロプティカル特性は一方の鏡像配座を単離もしくは優先してはじめて発現する。このプロペラキラリティの創出と制御の観点から、特に鏡像配座間を可逆に相互変換する動的分子プロペラに焦点をあててきた。ベンゼン環を中心として六つの芳香環を周囲に配し、それらを三重結合で連結したヘキサキス(フェニルエチニル)ベンゼンや階層構造を有する類縁体を足場とし、キラリティ伝達を利用した独自の方法論でプロペラキラリティの制御とキロプティカル特性の観測を行った。

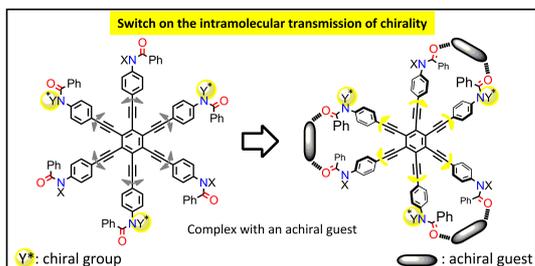
一例として、隣り合う二つの羽根をテレフタルアミドで連結し、三回対称性分子を設計、合成した。ここでは、分子内または分子間における単独でのキラリティ伝達は起こらず、これらが協同してはじめて動的ならせん性が制御される現象を見出した。この協同過程において、立体特異的なプロペラ誘起を実現し、独自の「鍵と鍵穴」現象(あたかも鍵を鍵穴にさし、回して開錠するときの様子に似ている：正しい鍵は鍵穴にささり、回して開錠することができる。正しくない鍵はたとえ鍵穴にささったとしても、回すことができない)を報告した(スキーム1)。この結果は、Chem. Commun. 誌の裏表紙に選出された。



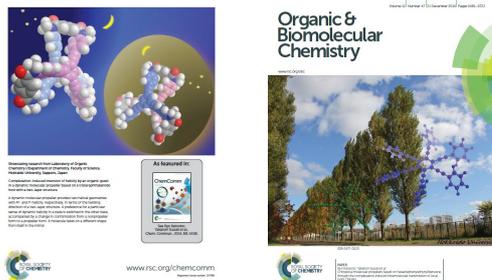
スキーム 1

別の例として、隣り合う二つの羽根を二点会合型ゲスト分子で超分子的に連結した場合には、錯形成時にのみ分子内キラリティ伝達が起こり、分子は錯体中で一方のプロペラキラリティを優先したと考えられる現象を見出した(スキーム2)。この結果は、Org.

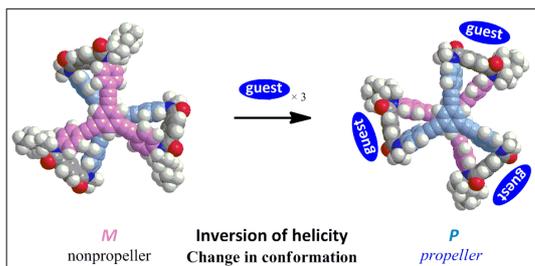
Biomol. Chem.誌の表紙に選出された。



スキーム 2



ベンゼン環を中心として三つの芳香環を周囲に配し、それらを三重結合で連結したトリス(フェニルエチニル)ベンゼンを上下に積層し、三つのテレフタルアミドで架橋した分子を設計、合成した。ここでは、分子内キラリティ伝達により予め一方のらせん性が優先し、架橋部でのゲスト分子との錯形成に際し、ホストの構造変化を通じてそのらせん優先性が反転する現象を見出し(スキーム 3) Chem. Commun. 誌の裏表紙に選出された。

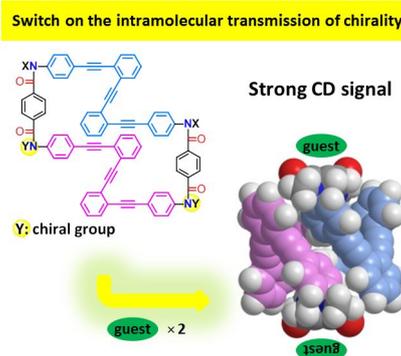


スキーム 3

以上の動的プロペラキラリティに関する検討の過程で、環状分子の折りたたみを利用した新たな動的らせん性の設計と制御もあわせて行ったので、以下(2)に記した。(2)動的にキラリな構造を単位構造として繰り返し連結することで環状分子を構築すると、ゲスト分子の認識に際し、折りたたまれてキラリティを発現する構造へと変化誘導可能な系を設計した。これらの折りたたみ可能な環状オリゴマーは、温度応答に際して特徴的に大きなシグナル出力が可能であることを見出した。

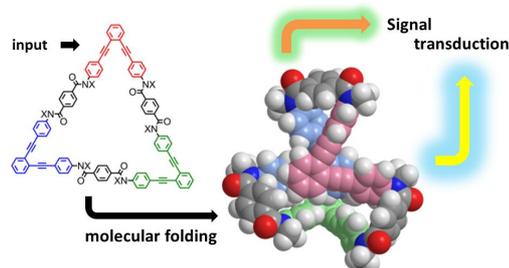
各繰り返し構造は単結合または三重結合からなっており、結合周りで自由に回転が可能であるため、分子は多様な構造をとることが期待できる。このような状態では超分子キラリティ伝達および分子内キラリティ伝達はそれ単独では有効に機能しない。ここで、分子内に不斉補助基を導入した上で、キラリ

なゲスト分子存在下、温度を低下させるとキロプティカルシグナルは非常に大きく増幅されることを見出した(スキーム 4)。



スキーム 4

平面構造において三角形を思い描くことができる分子を折りたたむと、キラリな構造が現れる。この不斉創出過程で超分子的および分子内キラリティ伝達を組み合わせると、用いた鏡像ゲストのうち一方の立体化学を有するゲストのみ室温付近ではシグナルを出さないが、低温時において大きなシグナルを創り出せることを見出した(スキーム 5)。



スキーム 5

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 5 件)

Katoono, Ryo; Tanaka, Yuki; Fujiwara, Kenshu; Suzuki, Takanori, A Foldable Cyclic Oligomer: Chiroptical Modulation through Molecular Folding upon Complexation and a Change in Temperature, *Journal of Organic Chemistry* (2014), 79(21), 10218-10225. 査読有

DOI: 10.1021/jo501883m

Katoono, Ryo; Kusaka, Keiichi; Kawai, Shunsuke; Tanaka, Yuki; Hanada, Keisuke; Nehira, Tatsuo; Fujiwara, Kenshu; Suzuki, Takanori, *Organic & Biomolecular Chemistry* (2014), 12(47), 9532-9538. 査読有, selected as the cover article.

DOI: 10.1039/c4ob01601g

Katoono, Ryo; Kusaka, Keiichi; Fujiwara, Kenshu; Suzuki, Takanori, Controlled Dynamic Helicity of a Folded Macrocyclic Based on a

Bisterephthalamide with a Twofold Z-Shaped Structure, *Chemistry - An Asian Journal* (2014), 9(11), 3182-3187. 査読有

DOI: 10.1002/asia.201402658

Katoono, Ryo; Fujiwara, Kenshu; Suzuki, Takanori, Complexation-induced inversion of helicity by an organic guest in a dynamic molecular propeller based on a tristerephthalamide host with a two-layer structure, *Chemical Communications* (Cambridge, United Kingdom) (2014), 50(41), 5438-5440. 査読有, selected as a backcover.

DOI: 10.1039/c4cc00323c

Katoono, Ryo; Kawai, Hidetoshi; Ohkita, Masakazu; Fujiwara, Kenshu; Suzuki, Takanori, A C_3 -symmetric chiroptical molecular propeller based on hexakis(phenylethynyl)benzene with a threefold terephthalamide: stereospecific propeller generation through the cooperative transmission of point chiralities on the host and guest upon complexation, *Chemical Communications* (Cambridge, United Kingdom) (2013), 49(88), 10352-10354. 査読有, selected as a backcover.

DOI: 10.1039/c3cc43571g

[学会発表](計 10 件)

上遠野亮、藤原憲秀、鈴木孝紀、「四架橋二層構造を有するテレフタルアミド誘導体の合成とキロプティカル特性」日本化学会第95春季年会(船橋)2D1-32
上遠野亮、田中優貴、日下慶一、藤原憲秀、鈴木孝紀「動的な8の字型キラリティ:環状テレフタルアミド誘導体の動的構造およびらせん性制御」日本化学会第95春季年会(船橋)2D1-50

上遠野亮、河合駿佑、藤原憲秀、鈴木孝紀「テレフタルアミドマクロサイクルを利用した動的二重らせん構造の構築とらせん性制御」日本化学会第95春季年会(船橋)2D1-51
上遠野亮、日下慶一、藤原憲秀、鈴木孝紀「Z字型スペーサーを有する折りたたまれた環状ビステレフタルアミド誘導体における動的らせん性の超分子的制御」第25回基礎有機化学討論会2014(仙台)1P003

上遠野亮、田中優貴、日下慶一、藤原憲秀、鈴木孝紀「動的な8の字型キラリティを有する環状テレフタルアミド誘導体の合成、構造およびキラリティ制御」第25回基礎有機化学討論会2014(仙台)1P017ポスター賞受賞
上遠野亮、河合駿佑、日下慶一、藤原憲秀、鈴木孝紀「マクロサイクルを利用した動的らせん性の創出(1):二環状ビス(テレフタルアミド)ホストの動的二重ら

せん構造とキラリティセンシング」日本化学会第94春季年会(名古屋)3A6-28

上遠野亮、田中優貴、藤原憲秀、鈴木孝紀「マクロサイクルを利用した動的らせん性の創出(2):環状トリス(テレフタルアミド)ホストの分子折りたたみによる立体特異的シグナリング」日本化学会第94春季年会(名古屋)3A6-29

上遠野亮、藤原憲秀、鈴木孝紀「階層構造を有するテレフタルアミド誘導体の動的不斉に基づくメソ様配座とキラリティセンシング」日本化学会第94春季年会(名古屋)3A6-30

上遠野亮、藤原憲秀、鈴木孝紀「トリス(テレフタルアミド)ホストによる動的らせん性の創出とキラリティセンシング」第24回基礎有機化学討論会2013(東京)1C03

上遠野亮、田中優貴、藤原憲秀、鈴木孝紀「環状トリス(テレフタルアミド)ホストの分子折りたたみによる動的らせん性の創出とキラリティセンシング」第24回基礎有機化学討論会2013(東京)1P25

[図書](計 1 件)

Katoono, Ryo, Design of chirality-sensing systems based on supramolecular transmission of chirality, In *Synergy in Supramolecular Chemistry*, Edited by Nabeshima, Tatsuya (2015), 247-260.

[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:
出願年月日:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]
該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上遠野 亮 (KATOONO, Ryo)

北海道大学・大学院理学研究院・助教
研究者番号：60432142

(2)研究分担者
該当なし

研究者番号：

(3)連携研究者
該当なし

研究者番号：