

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2017

課題番号：26620025

研究課題名(和文)配列情報をもつトポロジカル精密巨大分子の開発

研究課題名(英文)Development of Topological Large Molecules with Specified Structures and Sequence Information

研究代表者

後藤 敬(GOTO, KEI)

東京工業大学・理学院・教授

研究者番号：70262144

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文):ポリロタキサンは、主鎖が超分子的に連結された「トポロジカル高分子」として注目を集めている。しかし、明確な構造をもつポリロタキサンを合成する手法はこれまで確立されていなかった。本研究では、高配位ケイ素化合物の反応性を活用することで、明確な構造と単一の組成をもつ「トポロジカル精密巨大分子」を合成する手法の開発を目的とし、検討を行った。鍵反応となる高配位ヒドロシランによるエンドキャッピング法について検討し、触媒を加えることなく低温下でも効率的かつ定量的に反応が進行する条件を探索した。その結果、弱い相互作用で会合した中性ロタキサンの合成にも本エンドキャッピング法を適用することが可能となった。

研究成果の概要(英文): For the development of topological huge molecular systems based on polyrotaxanes, novel methodology for efficient end-capping synthesis of rotaxanes without loading any catalysts or activating agents has been developed by utilizing high reactivity of a pentacoordinated silicon compounds. By using this methodology, neutral donor-acceptor (D-A) [2] rotaxanes have been successfully synthesized even at low temperature in good yields, one of which presents the highest yield ever reported for the end-capping synthesis of a neutral D-A [2] rotaxane.

研究分野：構造有機化学

キーワード：超分子化学 ロタキサン ケイ素化合物 高配位化合物



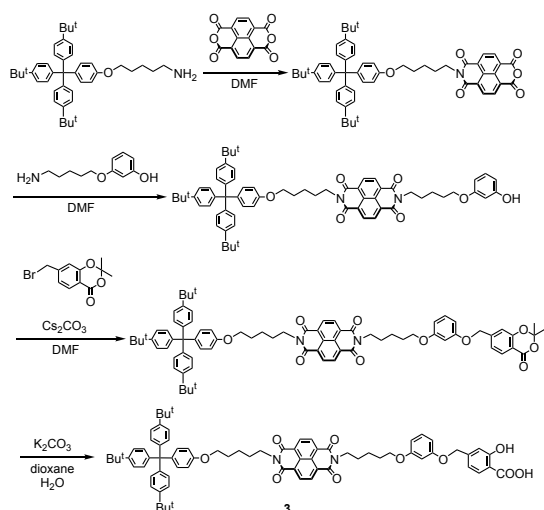


図3 軸分子の合成

次に、エンドキャッピング反応による[2]ロタキサンの合成について検討した(図4)。環状分子 **2a** と軸分子 **3** の重クロロホルム混合溶液に対して室温下、5 配位ヒドロシラン **1** を作用させたところ、20 分後には目的とする[2]ロタキサン **4a** が得られたが、その NMR 収率は 55%にとどまり、副生成物としてダンベル型分子 **5** の生成が確認された(表 1, entry 1)。そこで低温でのエンドキャッピングを検討したところ(entry 2, 3)、 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  で 24 時間反応させることで、**4a** の NMR 収率は 95%と大幅に向上した(entry 3)。

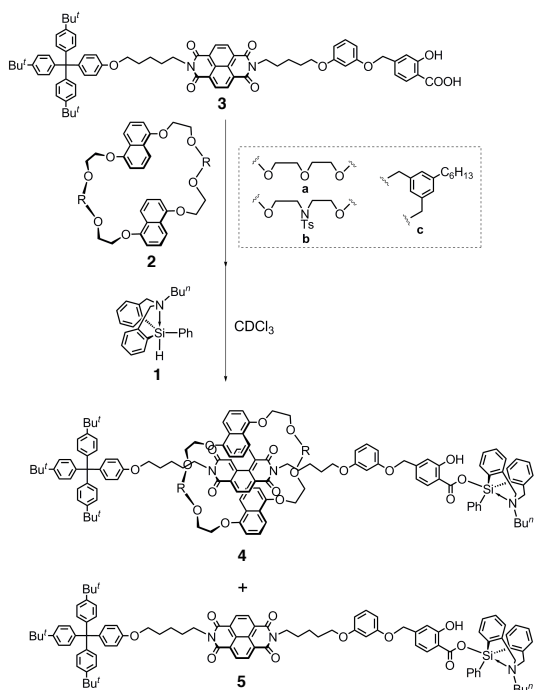


図4 エンドキャッピング反応による[2]ロタキサンの合成

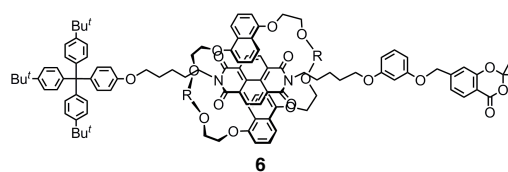
環状分子として種々のスペーサーを導入した新規なナフトクラウン **2b,c** を用いて同様のロタキサン合成を検討したところ、[2]ロタキサン **4b,c** の収率は中程度となった

(entry 4, 5)。これらの収率は各種温度可変 NMR 測定により求めた擬[2]ロタキサン **6** の生成率とおおよそ一致しており、**1** によるエンドキャッピング反応は軸分子と環分子の錯形成を阻害することなく効率的に進行していると考えられる。entry 3 における収率は先に述べた従来報告されている中性ドナー・アクセプター型ロタキサンのエンドキャッピング法による合成例と比べ、格段に良い結果であるといえる。以上のように、**1** をエンドキャッピング剤として用いる本系の、弱いコンポーネント間相互作用を用いたロタキサンでさえも効率的に構築できる広汎かつ強力な手法としての有用性が明らかとなった。

表1 [2]ロタキサンの合成

entry	ring	temp.	time/h	<b>6</b> (%) <sup>a)</sup>	<b>4</b> (%) <sup>b)</sup>
1	<b>2a</b>	rt	0.3	60 <sup>c)</sup>	55
2	<b>2a</b>	$-40\text{ }^{\circ}\text{C}$	51	96	72 <sup>d)</sup>
3	<b>2a</b>	$-15\text{ }^{\circ}\text{C}$	24	87	95
4	<b>2b</b>	$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$	24	-	47
5	<b>2c</b>	$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$	24	53	54

<sup>a)</sup> Estimated by VT- $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3\text{-MeOD}$  (50:1)). <sup>b)</sup> Estimated by  $^1\text{H}$  NMR <sup>c)</sup> At  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . <sup>d)</sup> Reaction did not complete.



## 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)

① Sneed, E.; Hackett, M.; Cotelesage, J.; Prince, R.; Barney, M.; Goto, K.; Block, E.; Pickering, I.; George, G. "Photochemically-Generated Thiyl Free Radicals Observed by X-ray Absorption Spectroscopy" *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11519-11526. 査読有 [DOI: 10.1021/jacs.7b05116].

② Sase, S.; Kakimoto, R.; Kimura, R.; Goto, K. "Synthesis of a Stable Primary-Alkyl-Substituted Selenenyl Iodide and Its Hydrolytic Conversion to the Corresponding Selenenic Acid" *Molecules* **2015**, *20*, 21415-21420. 査読有 [DOI: 10.3390/molecules201219773].

③ Domoto, Y.; Sase, S.; Goto, K. "Efficient End-Capping Synthesis of Neutral Donor-Acceptor [2]Rotaxanes under Additive-Free and Mild Conditions" *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 15998-16005. 査読有 [DOI: 10.1002/chem.201404187].

[学会発表] (計 21 件)

- ① Kei Goto, Nozomu Watanabe, Ryutaro Kimura, Tsukasa Sano, and Shohei Sase, "Modeling of Biological Reaction Processes Involving Cysteine Sulfenic Acids and Related Species by Utilizing Nano-sized Molecular Cavities", The 12th International Conference on Heteroatom Chemistry, 2017 年.
- ② 後藤 敬 "セレンシステイン由来酵素反応活性中間体の合成モデル研究" 第 3 回日本セレン研究会, 2017 年
- ③ 佐瀬祥平, 木村龍太郎, 唐崎貴史, 後藤 敬 "巨大分子キャビティを活用したセレンシステイン由来セレン酸に関するモデル研究" 第 15 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2017 年.
- ④ 後藤 敬 "分子クレドルを活用した酵素反応活性中間体の合成モデル研究" 蛋白研セミナー「カルコゲン、ヘテロ元素を含む生体分子の化学」, 大阪, 2017 年 (招待講演).
- ⑤ 野田 聡, 佐瀬祥平, 後藤 敬 "セレン上での選択的なチオール交換反応を活用したゲート付きロタキサンの合成研究" 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年.
- ⑥ Kei Goto, Tsukasa Sano, Nozomu Watanabe, and Shohei Sase, "Modeling of Cysteine-Derived Reactive Intermediates by Taking Advantage of Cavity-Shaped Molecular Cradles", The 70th Fujihara Seminar, 2016 年 (招待講演).
- ⑦ Satoshi Noda, Shohei Sase, and Kei Goto, "Elucidation of Characteristic Reactivity of Selenenyl Sulfides and Its Application to Construction of Rotaxane Architecture", 5th Workshop of SeS Redox and Catalysis (WSeS-5), 2016 年.
- ⑧ Satoshi Noda, Chihiro Ide, Shohei Sase, and Kei Goto, "Efficient Synthesis of Rotaxanes by Taking Advantage of the Characteristic Reactivity of Selenenyl Sulfides", 13th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (ICCST-13), 2016 年.
- ⑨ Kei Goto, "Syntheses and Reactivity of Cysteine- and Selenocysteine-Derived Reactive Species by Utilizing Cavity-Shaped Molecular Cradles", The 7th Heron Island Conference on Reactive Intermediates and Unusual Molecules, 2016 年 (招待講演).
- ⑩ Kei Goto, Tsukasa Sano, Nozomu Watanabe, and Shohei Sase, "Syntheses of Cysteine-Derived Reactive Intermediates by Taking Advantage of Cradled Cysteines", 27th International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur, 2016 年 (招待講演).
- ⑪ Satoshi Noda, Chihiro Ide, Shohei Sase, and Kei Goto, "Synthesis of Rotaxanes by Using Thiol-Exchange Reaction of Selenenyl Sulfides", 27th International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur, 2016 年.
- ⑫ 野田 聡, 佐瀬祥平, 後藤 敬 "セレン-

硫黄結合を動的共有結合として活用した効率的な[2]ロタキサンの合成" 第 14 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2016 年.

⑬ 野田 聡, 佐瀬祥平, 後藤 敬 "セレンニルスフィドの特性を活用した機能性ロタキサンの開発" 第 43 回有機典型元素化学討論会, 2016 年.

⑭ 山下航平, 佐瀬祥平, 後藤 敬 "高配位ケイ素化合物の特性を活用した中性アミド型オリゴロタキサンの合成研究" 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年.

⑮ 野田 聡, 佐瀬祥平, 後藤 敬 "セレン-硫黄結合の特性を活用したエンタリング法によるロタキサンの合成" 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年.

⑯ 後藤 敬, 柿本 涼, 木村龍太郎, 佐瀬祥平 "巨大分子キャビティを活用した含セレン高反応性化学種の安定化と新規反応性の開拓" 第 13 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2015 年.

⑰ 野田 聡, 井出千尋, 佐瀬祥平, 後藤 敬 "セレンニルスルフィドの特性を活用したロタキサン合成法の開発" 第 42 回有機典型元素化学討論会, 2015 年.

⑱ 日比野有希, 佐瀬祥平, 後藤 敬 "ロタキサンユニットを活用したキャビティ型シクロファンの合成研究" 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年.

⑲ 山下航平, 佐瀬祥平, 後藤 敬 "5 配位ヒドロシランを用いたエンドキャッピング法によるアミド-クラウンエーテル型[2]ロタキサンの合成研究" 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年.

⑳ 井出千尋, 佐瀬祥平, 後藤 敬 "動的共有結合を活用したゲート機能を有するロタキサンの合成研究" 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年.

㉑ 後藤 敬 "活性化学種の反応制御を指向したナノサイズ分子キャビティの設計と応用" 第 15 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム, 2014 年 (招待講演).

[図書] (計 1 件)

① K. Goto, CRC Press: London, "Synergy of Reactivity and Stability in Nanoscale Molecular Architectures", In Synergy in Supramolecular Chemistry; T. Nabeshima, Ed.; 2014, pp191-218.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

後藤 敬 (GOTO KEI)  
東京工業大学・理学院・教授  
研究者番号: 70262144