

ロタキサン型分子マシンにおける動的挙動の制御

1. 研究の目的

(1) 背景

化学エネルギーや光エネルギーなどを分子の運動へと変換できる分子マシンは大変興味深い研究対象である。2016年のノーベル化学賞の対象となった研究が「分子マシンのデザインと合成」であることからわかるように、分子マシンの研究は学術的、社会的に非常に重要な研究分野であり、長年にわたり活発な研究が進められている。化学合成された分子マシンの例としては、共有結合の生成と開裂、あるいは光エネルギーによる異性化反応を利用した分子運動が実現している。しかしながら、アクトミオシンやATPアーゼのように触媒反応により駆動する人工分子マシンの例は未だ存在しない。

研究代表者は近年簡便かつ高収率なロタキサンの新規合成法の開発に成功し、その動的挙動に関しても検討を進めている。ロタキサンは環構造と軸構造という、共有結合で結びつけられていない構成成分からなる分子である。そのためロタキサンはユニークな動的挙動を示すことが知られており、また分子マシンの創製に適している。そこで研究代表者は分子マシンに関する研究の現状とその重要性、将来における大きな可能性を踏まえ、「ロタキサン型分子マシンにおける動的挙動の制御」を研究目的とした。

(2) 具体的な研究目標

① 触媒部位を有するロタキサン型分子マシンの合成

環構造に触媒活性を有する部分構造を導入したロタキサンを設計、合成する。その際、研究代表者らがこれまでに開発したロタキサン合成法、ロタキサン修飾法を活用することとし、動的挙動の解明等に必要な量のロタキサンを効率よく合成する。

② ロタキサン型分子マシンの配座、ならびにその動的挙動の解明

NMRをはじめとする分光学的手法などを用いることによりロタキサンの構造、ならびにその配座を明らかにする。また、環構造が軸構造に沿って移動する際の動的挙動を明らかにする。さらにロタキサンが触媒として機能することを確認する。

③ ロタキサン型分子マシンにおける動的挙動の制御

触媒部位を分子内に含むロタキサンを用いた触媒反応について検討し、反応の進行に伴いロタキサンの配座が変化することを確認する。このことによりロタキサンが触媒反応により分子マシンとして駆動することを示す。

2. 研究の計画

触媒反応を利用してロタキサンの配座を変化させるためには環構造に触媒部位を導入する必要がある。そこで環構造が形づく平面に対して垂直方向に触媒部位が位置するロタキサンを設計した。具体的には触媒部位を有する大環状フェナントロリン-銅錯体を合成する。環構造にフルオレンから誘導したスピロ骨格を組み込むことにより、触媒部位を環構造に対して垂直に位置するような形で導入する。さらに研究代表者らが確立したフェナントロリン-銅錯体の触媒活性を利用した合成法を活用しロタキサンを得る。すなわち、大環状フェナントロリン-銅錯体とダンベル構造を有する末端アルキンを反応させ、酸化的二量化反応を環内部で選択的に進行させることによりロタキサンを合成する。次に銅触媒の存在下、ロタキサンとアニリン誘導体を反応させることによりピロール構造を有する[2]ロタキサン型分子マシンを得る。軸構造にはジフルオロフェノール誘導体を導入することにより、¹H NMRだけではなく、¹⁹F NMR を利用したロタキサンの配座解析を可能にする。このことによりスペクトルが複雑化した場合にも解析が可能となるようなロタキサンを構築する。

3. 研究の成果

(1) スピロ骨格を有するロタキサンの合成

研究計画に沿ってロタキサンの合成を進めた結果、重要な合成中間体である大環状フェナントロリン-銅錯体、およびダンベル構造とジフルオロフェノール構造を組み込んだ末端アルキンの合成に成功した。大環状錯体については環構造を構成するメチレン鎖の長

さを変更すること、あるいは芳香環を導入することにより様々な環サイズの化合物を得た。さらに、大環状錯体と末端アルキンを炭酸カリウムとヨウ素の存在下反応させ、引き続きアンモニアを用いて銅イオンを除去することにより目的とするロタキサンの合成に成功した。さらにアルキル鎖の長さを変更する、あるいは芳香環を導入することにより環構造のサイズを変更したロタキサン、軸構造のアルキル基の長さを変更したロタキサンを合成した。

(2) ¹H NMR, ¹⁹F NMRスペクトルを用いたロタキサンの配座解析

¹H NMR, ¹⁹F NMR を主な解析手段として用い、合成したロタキサンの配座を解析した。その結果、ロタキサンの構造と配座の相関を明らかにした。例えば、非対称なスピロ構造を導入したロタキサンのNMRスペクトルを測定したところ、軸構造の非対称化が観測された。この非対称化は環構造が大きい場合には顕著ではないものの、環構造が小さい場合にはその影響が大きいことがスペクトルデータから示唆された。また、対称なスピロ構造を導入したロタキサンのスペクトルと比較することにより、単純な置換基効果によりこの非対称化が生じているわけではないことも判明した。さらに軸構造のアルキル基の長さが異なるロタキサンのスペクトルデータを比較した結果、非対称化の効果はアルキル基の長さにあまり依存しないことがわかった。以上の結果から環構造が小さいロタキサンにおいては、環構造が軸構造の特定の部位（2つの3重結合からなるジイン構造）に局在化していることを明らかにした。さらに、環構造が局在化していることが軸構造の非対称化を誘起する要因である可能性があることを示した。

4. 研究の反省・考察

研究開始当初は今回合成したロタキサンにおいて環構造と軸構造はその構造にかかわらずそれらの相互作用は小さく、比較的自由に運動しているものと予想していた。ところが、実際に合成した化合物の一部においては環構造が局在化していることは意外であった。軸構造の高さの違いが予想以上に環構造の配座に影響を与えた可能性がある。また、環構造と軸構造の間には弱い相互作用が存在することも環構造の局在化をもたらす要因となり得る。環構造が小さいことが局在化に寄与していることは確かである。本研究でこれまでに得られたロタキサンの構造と配座に関する情報を今後の研究に活用していきたい。

5. 研究発表

(1) 学会誌等

なし

(2) 口頭発表

① Synthesis and shuttling behavior of [2]Rotaxanes with macrocyclic phenanthroline ring, Shinichi Saito, Yoshiaki Yamashita, Yusuke Matsuoka, Yusuke Kawasaki, Yuichiro Mutoh, 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (2021環太平洋国際化学会議、online、招待講演、2021年12月)

② Spirofluorene Based Novel [2]rotaxanes: Synthesis and NMR Studies, Showkat Rashid, Takashi Murakami, Yusuke Yoshigoe, Shinichi Saito, 日本化学会第102春季年会、オンライン、2022年3月

(3) 出版物

なし