

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。今年度は1,3-ジイン構造を有するロタキサンを合成し、その配座の解析を中心に検討を進めた。

3. 研究の成果

- (1) スピロ骨格を有し、対称性が低下したロタキサンの合成と ¹H NMR, ¹⁹F NMR スペクトルを用いた配座解析環構造にスピロ構造を導入した大環状フェナントロリン誘導体-銅錯体を合成し、

かさ高い置換基を有するアルキンを用いる酸化的二量化反応を行うことにより、環構造にスピロ構造が導入されたロタキサンを合成した。ロタキサンの構造は高分解能質量分析を含む各種スペクトルデータにより決定した。

対称性の高いロタキサン、対称性が低下したロタキサン誘導体を合わせて合成し、¹H NMR、¹⁹F NMR を用いて詳細な検討を行ったところ、このロタキサンにおいては環構造は軸分子に沿って自由に運動し均一な分布を示しているのではなく、軸構造に存在する1, 3-ジイン部位に局在化していることを明らかにした。本成果は学術論文として公表した(学会誌等①)。

(2) 小さな環構造を有するロタキサンの合成とその配座解析

剛直な軸状構造と小さな環構造を持つロタキサンの合成に成功した。このロタキサンにおいて環構造はレゾルシノール由来の29員環構造、軸状構造は、ダンベル構造が比較的短いジフェニルブタジイン構造によって接続された構造を持つ。合成したロタキサンの結晶構造を明らかにすることができた。この分子はダンベル部位水素と環状構造炭素の間に相互作用が生じるほど接近した配座をとることを明らかにした。さらに、軸構造に様々な置換基を導入したロタキサンを合成し、軸構造と環構造の相互作用について検討した。¹H NMR スペクトルを用いた詳細な検討を行った結果、環構造のフェナントロリン部位に含まれる窒素原子は酸性度の高い水素原子を含む置換基との間で水素結合を形成していることを明らかにした。水素結合が存在する化合物において、低温下では軸構造に沿った環構造の移動速度が低下していることを明らかにした。本成果は学術論文として公表した(学会誌等②)。

4. 研究の反省・考察

研究を進めた結果、ロタキサンにおける環構造と軸構造における相互作用を解明することに成功した。このような相互作用はロタキサン構造を有する分子において初めて確認されたものである。今後はこの知見を活用し、ロタキサン型分子マシンの合成を進めその動的挙動について検討する予定である。

5. 研究発表

(1) 学会誌等

① Rashid, S.; Murakami, T.; Koganezawa, H.; Yoshigoe, Y.; Hosoya, S.; Saito, S. Fluorinated [2]rotaxanes with spirofluorene motifs: a non-symmetric distribution of the ring component along the axle component. *New J. Chem.* **2023**, 47 (2), 900-909, DOI: 10.1039/D2NJ05021H. 2022年11月

② Kawasaki, Y.; Rashid, S.; Ikeyatsu, K.; Mutoh, Y.; Yoshigoe, Y.; Kikkawa, S.; Azumaya, I.; Hosoya, S.; Saito, S. Conformational Control of [2]Rotaxane by Hydrogen Bond. *J. Org. Chem.* **2022**, 87 (9), 5744-5759, DOI: 10.1021/acs.joc.2c00086. 2022年4月

(2) 口頭発表

① 対称性の低下したピロール含有[2]ロタキサンの合成およびジアステレオマーの分離、保坂 力稀、Rashid Showkat、吉越 裕介、斎藤 慎一、日本化学会第103春季年会、2023年3月

② 大環状ジベンゾフェナントロリン-ニッケル錯体の触媒活性を利用した[2]ロタキサンの合成、太田 美寿々、奥田 綾乃、吉越 裕介、斎藤 慎一、日本化学会第103春季年会、2023年3月

③ ¹⁹F NMR スペクトルを利用した[2]ロタキサンのコンフォメーション解析、斎藤 慎一、Rashid Showkat、村上 隆史、小金澤 寛、武藤 雄一郎、吉越 裕介、第19回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム、2022年6月

(3) 出版物

なし