

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	含硫黄クラウンエーテルの配位特性を生かした超分子の形成とその構造制御
Title(English)	
著者(和文)	長井啓之
Author(English)	Hiroyuki Nagai
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10098号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:小坂田 耕太郎,竹内 大介,宍戸 厚,吉沢 道人,小泉 武昭
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10098号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

含硫黄クラウンエーテルの配位特性を生かした超分子の形成とその構造制御

総合理工学研究科 化学環境学 小坂田・竹内研究室 長井啓之

1. 序論

ロタキサンとは大環状分子の内部空孔を軸分子が貫通した構造を有した分子集合体のことである。ロタキサンの環状分子は、軸分子に沿った並進運動や回転運動をとることが可能であり、これらの運動を制御することで分子機械のようなナノデバイスへの応用が期待されている^[1]。ロタキサンの環状分子としては、クラウンエーテルがよく利用されている。クラウンエーテルは、環状のポリエーテル構造を有しており、その内部空孔にアルキル金属イオンやアンモニウムイオンを包接する性質を有している。特にジベンゾ[24]クラウン-8-エーテル (DB24C8) は、ジベンジルアンモニウム塩と安定な擬ロタキサンを形成することが知られており (Chart 1), そのため DB24C8 の擬ロタキサンは、様々な機能性ロタキサン型化合物のビルディングブロックとして利用されている。

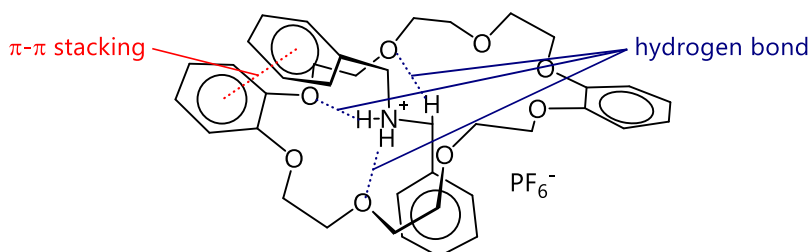


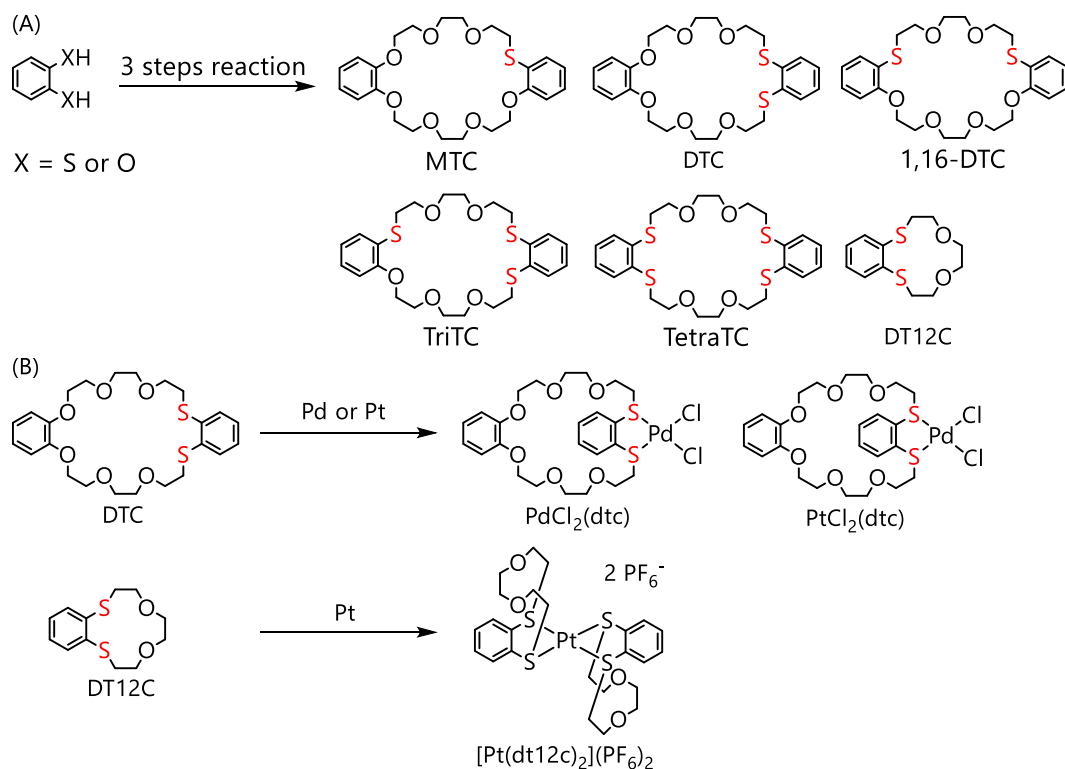
Chart 1. DB24C8 とジベンジルアンモニウムからなる擬ロタキサン^[2].

本論文ではロタキサンの環状分子として、DB24C8 の酸素の一部を硫黄で置換したチアクラウンエーテルを用いた。このチアクラウンエーテルはアンモニウムの包接だけでなく、遷移金属との錯体形成もおこなう。その錯形成反応を駆動力とした、擬ロタキサンの形成制御やロタキサンのシャトリングに成功した。

2. チアクラウンエーテル及びその遷移金属錯体の合成

硫黄でそれぞれ 1-4 置換されたモノ-, ジ-, トリ-, テトラチアクラウンエーテルを、カテコールもしくはチアカテコールを出発物質とした最大 3 段階の反応

によって合成した (Scheme 1A). ジチアクラウンエーテル (DTC) 及び 12 員環ジチアクラウンエーテル (DT12C) を配位子としたパラジウム, 白金錯体を合成した (Scheme 1B). DTC の錯体は, チアカテコール環が内側へと向き, これが内部空孔を占有していた.



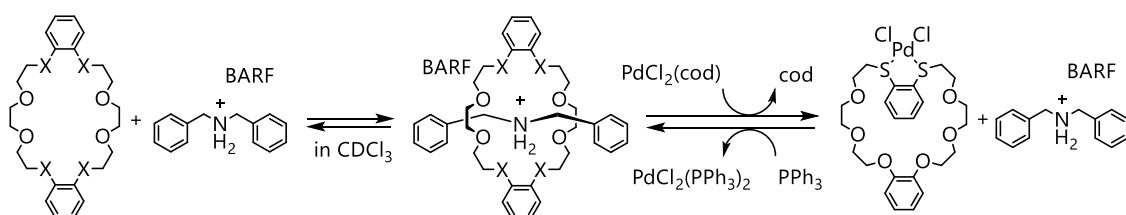
Scheme 1. (A) チアクラウンエーテル及び (B) パラジウム, 白金錯体の合成.

3. パラジウム錯体化を利用した擬ロタキサン形成制御

チアクラウンエーテルとジベンジルアンモニウム塩を重クロロホルム中で混合すると, 対応する擬ロタキサンがそれぞれ生成した. この時の会合定数は TriTC < 1,16-DTC < TetraTC < MTC < DTC となり, 硫黄置換数が小さくて対称性の高い環状分子ほど, 高い会合定数を示す傾向が確認された. DTC の擬ロタキサンの X 線結晶構造を測定すると, 軸分子の NH, NCH は環状分子の酸素だけでなく硫黄とも水素結合を形成していたが, 硫黄の水素結合は酸素のものと比較して弱かった. これは HSAB 則により, ソフトな塩基 (硫黄) とハードな酸 (水素) の相互作用が弱いためである^[3].

DTC の擬ロタキサン溶液に $\text{PdCl}_2(\text{cod})$ ($\text{cod} = 1,5\text{-シクロオクタジエン}$) を加えると、DTC のパラジウム錯体 $\text{PdCl}_2(\text{dtc})$ の生成に伴って擬ロタキサンが解離した。これは $\text{PdCl}_2(\text{dtc})$ の内部空孔が小さいため、アンモニウムが配位できなくなったためである。この溶液に更にトリフェニルホスフィンを加えると、 $\text{PdCl}_2(\text{dtc})$ との配位子交換が起こって擬ロタキサンが再度生成した。この擬ロタキサンの解離、再形成反応は $\text{PdCl}_2(\text{cod})$ 及び PPh_3 を連続して加えることで繰り返し起こり、4 サイクルまでの繰り返しを確認した。

擬ロタキサンの Pd 錯体化反応の反応機構を考察するため、アンモニウムの存在下及び非存在下での錯体形成の速度を比較した。その結果アンモニウムが存在する場合に反応は加速されており、特に嵩高くて擬ロタキサンを形成しないアンモニウムで顕著であった。また、ロタキサンで同様の実験をおこなうと反応が減速されたため、一度軸分子が包接されると反応は遅くなると予想される。以上、各状態での錯体形成の速さは Chart 2 のような関係にあると予想した。この結果から Pd 錯体化の機構を考察した。



Scheme 2. 擬ロタキサンの合成と Pd 錯体化によるその形成制御

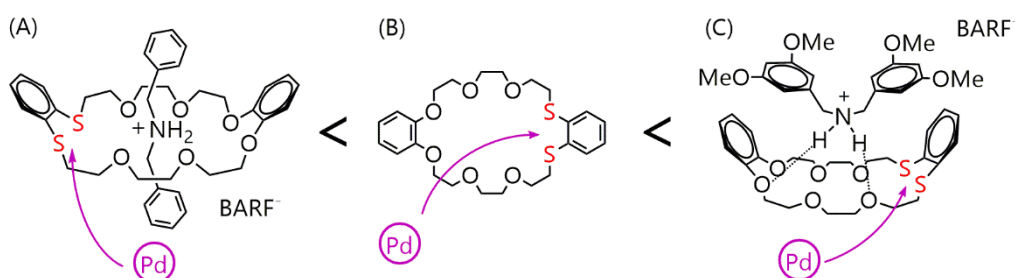
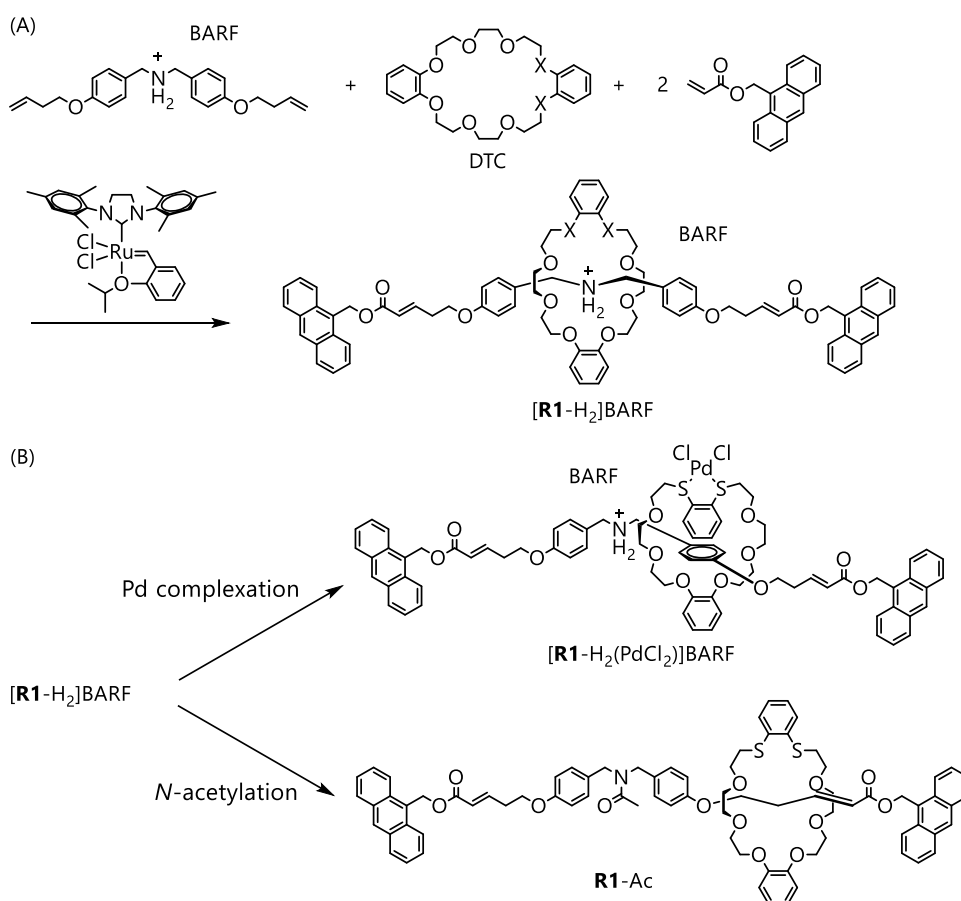


Chart 2. DTC の各状態でのパラジウム配位

4. 環分子及び軸分子修飾におけるロタキサンシャットリング

DTC の[2]ロタキサン[**R1-H₂**] BARF^- は Ru 錯体を用いるオレフィンメタセシス

を鍵反応として合成した (Scheme 3). この[2]ロタキサンと $\text{PdCl}_2(\text{cod})$ を反応させると、環状分子にパラジウムが配位したロタキサン-Pd 錯体 **[R1-H₂(PdCl₂)]BARF** が生成した. また、無水酢酸と反応させることで *N*-アセチル化体 **R1-Ac** が生成した. このときの環状分子は、¹H NMR 及び ROESY スペクトルより **[R1-H₂(PdCl₂)]BARF** では軸分子のフェニレン部位近傍に、**R1-Ac** ではアルキル鎖上にシャトリングしていると推定した. つまり、ロタキサン**[R1-H₂]**BARF は Pd 錯体化と *N*-アセチル化の2つの駆動方式を持っており、それぞれが異なる位置へのシャトリングをおこなう. このように複数の駆動方式を持つロタキサンシャトルは報告例^[4]が少なく、新規性が高い.



Scheme 3. (A) [2]ロタキサン**[R1-H₂]**BARF 及び (B) そのパラジウム錯体**[R1-H₂(PdCl₂)]BARF**, *N*-アセチル体 **R1-Ac** の合成

ロタキサン**[R1-H₂]**BARF のパラジウム錯体化を蛍光スペクトル測定によって追跡すると、反応の進行にともなってアントラセンからの蛍光が消光された. こ

これは錯体形成によりパラジウムとアントラセンの距離が小さくなり、両者の間でエネルギー移動もしくは電荷移動がおこるためである (Chart 3). この溶液に PPh_3 を加えるとロタキサン $[\text{R1-H}_2]\text{BARF}$ が再生して蛍光が回復した.

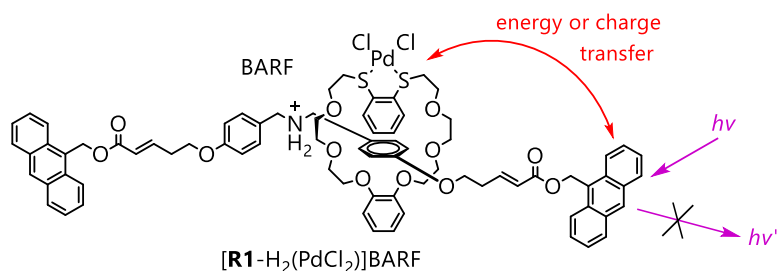


Chart 3. ロタキサン-Pd 錯体におけるアントラセン蛍光の消光

5. 総括

既報のロタキサン研究における研究分野を Table 1 にまとめた. ロタキサンに関する研究論文はこれまでに約 6100 報が報告されているが, その中でもチアクラウンエーテルを環状構成要素として利用したものは 7 報に限られる^[5]. 擬ロタキサンの形成制御に関する論文は約 130 報が報告されているが, その中でも, 本論文 3 章のように遷移金属錯体の形成反応を利用した例は 1 報に限られる^[6]. ロタキサンシャットリングに関する論文は 400 報が報告されているが, その中でも, 本論文 4 章のように複数の異なる駆動要素及び駆動範囲を持ったシャットリングは 2 報に限られる^[4]. まとめて本論文は, 1) チアクラウンエーテルの利用 2) 錯体形成反応による擬ロタキサン形成の制御, 3) 複数の駆動モードを持つロタキサンシャットリングの 3 つの点で特に高い新規性を有している.

Table 1. ロタキサンの研究領域 (2016 年 2 月時点)

ロタキサン	6100 報
全般 チアクラウンエーテル	7 報
3 章 擬ロタキサン形成制御	130 報
遷移金属を利用	1 報
4 章 ロタキサンシャットリング	400 報
複数の駆動要素	2 報

Reference

- [1] a) F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1643-1663; b) V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3348–3391; *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3484-3530; c) S. F. M. van Dongen, S. Cantekin, J. A. A. W. Elemans, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 99-122.
- [2] P. R. Ashton, P. J. Campbell, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1865-1869.
- [3] (a) R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, 45, 581–587; (b) F. H. Walters, *J. Chem. Educ.* **1991**, 68, 29–31.
- [4] a) J. D. Crowley, K. D. Hänni, D. A. Leigh, A. M. Z. Slawin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5309-5314; b) H. Murakami, A. Kawabuchi, R. Matsumoto, T. Ido, N. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15891-15899.
- [5] a) P. R. Ashton, J. Becher, M. C. T. Fyfe, M. B. Nielsen, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Tetrahedron* **2001**, 57, 947-956; b) M. Asakawa, P. R. Ashton, W. Dehaen, G. L'abbé, S. Menzer, J. Nouwen, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, S. Toppet, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 772-787; c) W. Zhou, H. Zheng, Y. Li, H. Liu, Y. Li, *Org. Lett.* **2010**, 12, 4078-4081; d) H. Zheng, Y. Li, C. Zhou, Y. Li, W. Yang, W. Zhou, Z. Zuo, H. Liu, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 2160-2167; e) S.-Y. Hsueh, J.-L. Ko, C.-C. Lai, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S.-H. Chiu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6643-6646; f) L.-Y. Wang, J.-L. Ko, C.-C. Lai, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S.-H. Chiu, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 8850-5560; g) N.-C. Chen, C.-J. Chuang, L.-Y. Wang, C.-C. Lai, S.-H. Chiu, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 1896-1900.
- [6] J. Hu, L. Chen, Y. Ren, P. Deng, X. Li, Y. Wang, Y. Jia, J. Luo, X. Yang, W. Feng, L. Yuan, *Org. Lett.* **2013**, 15, 4670-4673.