

# 研究報告書

## 「分子コンパスの創製と配向制御による光機能発現」

研究期間：平成 19年 10月～平成 23年 3月

研究者：瀬高 渉

### 1. 研究のねらい

ベンゼンは最も基本的な構造の芳香族  $\pi$  電子系化合物として知られており構造と物性の関係が古くから研究されてきた(図1)。ベンゼンは、平面構造であるためベンゼン平面内方向と面外方向とは物性が異なるという物性の異方性がある。ベンゼンなど有機  $\pi$  電子系化合物の単結晶は、平面状の個々の分子が密に積み重なった状態であり、一般に結晶には物性の異方性が観察される。もし結晶内の  $\pi$  電子系を高速に回転させることができれば、分子コマのような機能性、すなわち結晶物性の異方性を等方的な状態に変化させることができる可能性がある。また、ベンゼン環の配向を電場や磁場で制御できれば分子コンパスとしての機能が期待される。そこで本研究では、大規模かご型骨格内にベンゼン環など  $\pi$  電子系が架橋した分子を分子ジャイロコマあるいは双極子モーメントのある  $\pi$  電子系を回転子とした系を分子コンパスとして設計し、このような分子の合成法を確立して、結晶内でのベンゼン環の回転運動や配向制御に伴う光機能性を解明することを目的とした研究を行った。さらに研究を拡張するため、分子ギアにおける回転制御や分子シャトルとしての炭化水素ロタキサンなど、関連する特異な分子運動を示す化合物についても合成と構造について研究した。

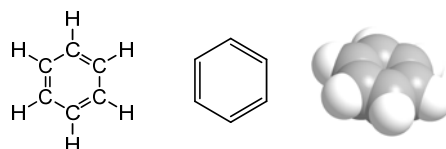


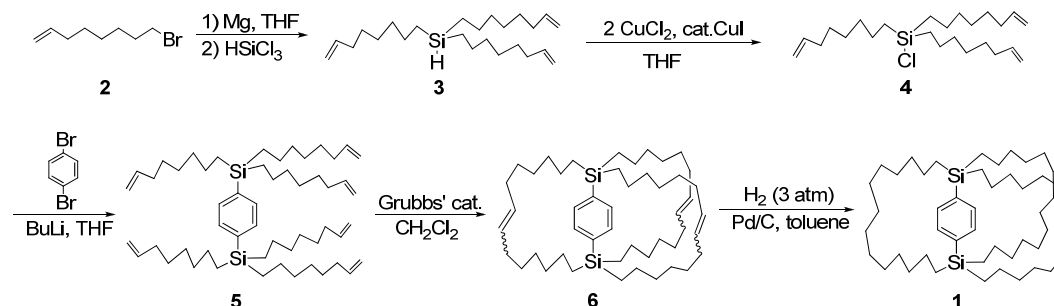
図1. ベンゼンの構造と分子式

### 2. 研究成果

#### A. アルカン鎖をかご骨格とする新規分子ジャイロコマの合成法の確立と構造および機能

かご型アルキルフレーム骨格の内部に回転子として  $\pi$  電子系化合物が架橋した分子 1 を分子ジャイロコマとして設計した。すなわち、これは  $\pi$  電子系回転子がかご骨格によって立体保護されており、溶液中や結晶中でも回転子が自由回転可能な系である。このような化合物の合成は容易ではなく、あまり研究例がなかったが、本研究では簡便に合成可能な構造を設計した。つまり、回転子であるフェニレンとかごを構成する3本のアルキル側鎖が2つのケイ素原子で連結した構造である。実際にケイ素に対し各ユニットを連結するブロックを組み立てるような合成が可能で、回転子や側鎖の長さを比較的自由に変更することが可能である (Scheme 1)。

#### Scheme 1



このようにして得られた分子ジャイロコマ 1 は、容易に結晶化し、回転軸を揃えて配向した結晶構造を示した(図2)。また、フェニレン上の水素を重水素標識した誘導体を別途合成し、その固体重水素 NMR スペクトルにより、回転子であるフェニレンが結晶中室温で数 MHz の速度で反転もしくは回転運動していることを確認した。さらに、結晶内におけるフェニレンの高速な

運動によりフェニレンの配向が乱れて結晶格子が変形し、結晶の複屈折が連続的に変化する知見を得た。これは分子ジャイロコマに見られる新規な機能性として興味深い。このように、分子ジャイロコマ単結晶において、回転子であるフェニレンの熱による配向の整列と乱れを連続的に変化させ、結晶物性の異方性と等方性を切り替えられる新しい材料としての1例を示すことができ、研究当初の計画を部分的に達成した。

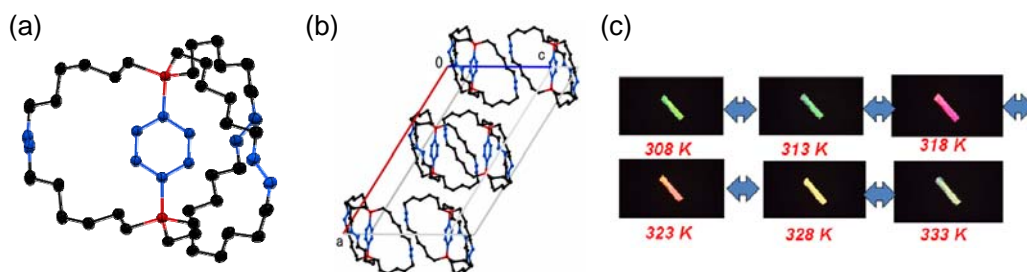


図 2. 1 の (a) 構造と (b) 結晶構造、および (c) 単結晶の偏光顕微鏡写真

## B. ポリシラルカン鎖をかご骨格とし、ハロフェニレンを回転子とする分子コンパスの合成と構造

大規模かご型シラルカン骨格の内部にベンゼン環が架橋した分子は、結晶中でもベンゼン環が一軸回転する分子コマとして、その構造や分子運動に興味を持たれる。すでに研究開始当初、母体のフェニレンを回転子とする分子 **7a** を合成し、結晶中においてもベンゼン環が回転することを明らかにしていた (W. Setaka, et al., *Chem. Lett.*, **36**, 1076-1077 (2007).)。そこで、ベンゼン環に置換基を導入して双極子モーメントを持たせ、ベンゼン環の配向を制御可能な分子コンパスとしての機能発現を目的とした研究へと展開した。

新規な分子コンパスとしてベンゼン環の 2 位と 3 位にハロゲン (F, Cl) を導入した回転子とする誘導体 (**7b**, **7c**) を設計した。このジハロフェニレン回転子とする誘導体は、母体フェニレンを回転子とする誘導体と同様に合成することができた。しかし、合成時における収率は、フェニレンに置換したハロゲンの原子サイズが大きくなるにつれ減少した。これは回転子の立体サイズが大きくなるとかご骨格が構築されにくくなることを示している。結晶中の構造も、ハロゲン置換体はハロゲンとの立体接触を避けるようにかご骨格が変形していた。溶液中に置いて、これら分子コンパスはかご骨格に対して高速に回転運動をしている。これは NMR スペクトルにおいて、かご骨格を形成する 3 本のシラルカン骨格が等価に観察されることで証明される。ハロゲンの原子サイズが大きい 2,3-ジクロロフェニレン体 **7c**

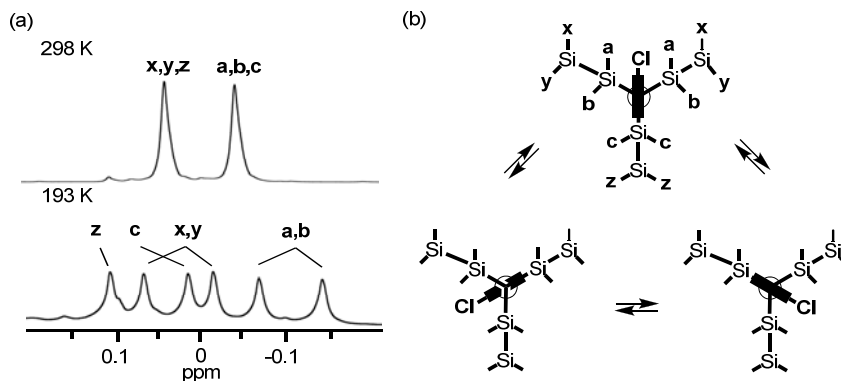
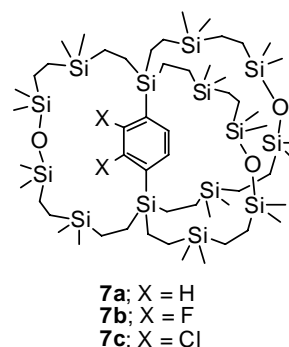


図 3. 分子コンパス **7c** の (a)  $^1\text{H}$  NMR スペクトルと (b) シグナルの帰属

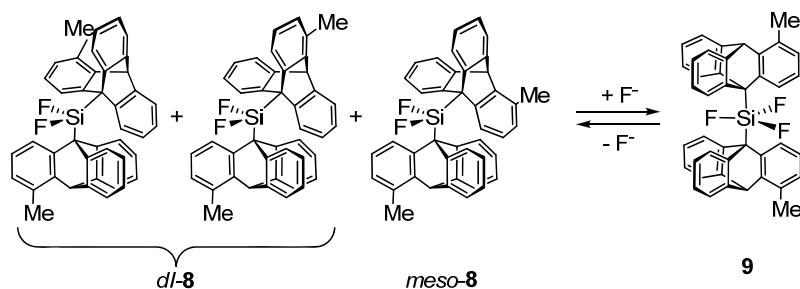
では、NMRスペクトルにおいて $-80^{\circ}\text{C}$ の低温で側鎖が2:1の比で観察された(図3)。これは、ジクロロフェニレン回転子がフレーム骨格に対して静止したことを示す。このような、回転子上の置換基の立体サイズに応じた回転運動変化を明らかにすることができた。

このほか、チオフェンやフランが架橋した誘導体も合成し、その構造を明らかにした。これらはデータがまとまり次第報告する予定である。

### C. 分子ギアにおけるクラッチ機構の導入

ケイ素は炭素と同族元素であり、その基本的性質は同じである。しかし、ケイ素には高周期元素ならではの炭素にはない特長がある。例えば、ケイ素は原子半径が大きいことから5配位化合物が安定に合成されることが挙げられる。そこでこのような典型元素の特徴を利用した新規な動的分子の運動制御研究を実施した。

ジトリプチシルメタン類 **8** は、2つのトリプチセンがギア型に噛み合って運動するため分子ギアと呼ばれている。これは岩村らおよび Mislou らにより報告された分子構造論上極めて重要な発見として知られている。本研究では、ケイ素を架橋元素とする分子ギアの中心元素を5配位化することにより、ギアの噛み合いのON-OFFを意図的に制御する系を設計した。つまり、4配位シリル **8** は四面体構造が安定であるが、5配位シリカート **9** は一般に三方両錘構造を示す。このようなケイ素周りの立体構造の変化をギア回転制御に適用した。なお、ケイ素上にフッ素が置換しているのは5配位化した際に安定なシリカートを生成させるための設計である。このような分子ギアにおける回転制御の研究はこれまでになく、将来分子ギアをデバイスに応用することが可能になった際に、機能を付加できると期待される。



一般に三方両錘構造の5配位シリカートは、電気的に陰性な元素がアピカル位を占める構造が安定であることが Muetterties 則として知られている。本研究のシリカート **9** は、陰性元素であるフッ素がエカトリアル位を占めており、シリカートにおいてはじめての Muetterties 則の反例として典型元素構造化学の点からも大変興味ある構造を示している。

### D. 分子シャトルとしてのシラ炭化水素ロタキサンの合成と構造

ロタキサンは、環状分子がダンベル型の軸分子にはまり込んだインターロック型分子である。ロタキサンは古くから構造や環状分子のシャトリングに伴う機能性に興味が持たれ、幅広く研究されてきた化合物である。一般にロタキサンは一般に軸分子と環状分子の自己集合を利用することで効率よく合成されている。しかし本研究では、環状骨格とダンベル骨格を切断してロタキサン **10** を合成した。すなわち、ケイ素とベンゼン環との容易な結合形成およびこの結合の酸による容易な切断反応を利用したシラ炭化水素ロタキサン合成戦略を立てた。このロタキサンの特長は、2つのケイ素以外はすべて炭化水素で構成され、環状分子と軸分子との間に電子的な相互作用がほとんどないため、この間の立体相互作用のみを観察することができる単純構造のロタキサンである。

合成したロタキサン **10** は、溶液中で環状分子が軸分子状を高速にシャトリングしていることが示された。さらにロタキサンのダンベルは、環状分子がはまり込んでない軸分子だけの時よりアンチ配座を占めやすいことが明らかになった。これは、ロタキサン **10** では、環状分子のシャトリングの速さが、ダンベルのメチレン部位の C-C 結合

周りの回転よりも速いため、ダンベルの配座が最安定状態に固定されたと考えられる。環状分子のダンベルに対する静的な配座制御については知られていたが、今回シャトルリングによる動的な配座制御が可能であることを示すことができた。

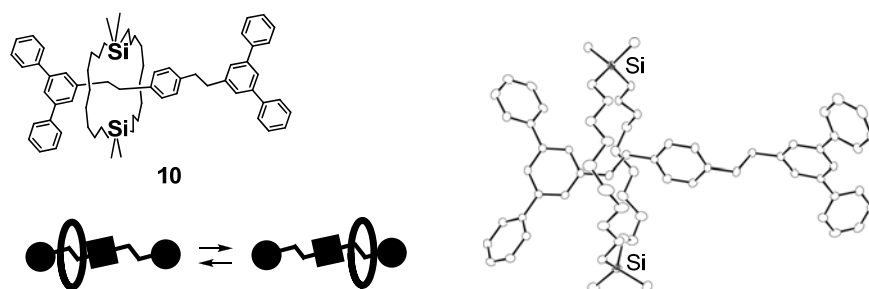


図4. ロタキサン 10 の分子式と分子運動および結晶中の構造

### 3. 今後の展開

生体内には、ATP合成酵素や鞭毛など一方向回転運動する器官や、チューブリン・キネシン系など一方向直線運動する器官がいくつか知られている。近年これらのたんぱく複合体の構造が明らかにされた。一方向回転や一方向移動のメカニズムについては、ブラウンモーター理論が広く受け入れられているが、これを再現するモデル実験は存在せず、議論の余地のある問題である。従って、このような熱運動による一方向運動をモデル分子で実現することは、構造有機化学における挑戦的な課題の1つとして知られている。今回合成した分子ジャイロコマ、分子ギア、および分子シャトルは、極力無駄な置換基を取り除いたモデル分子として位置づけられる。今後、分子サイズや置換基を導入することで、分子の熱運動の制御についても検討したい。また、今回分子内部の熱運動に由来する機能性の一端を解明することができた。今後も新規な機能性の発見に向けた研究を展開していきたい。

### 4. 自己評価

本研究開始当初は、ポリシラルカン鎖をかご骨格とする分子ジャイロコマ 7a の合成達成し、その結晶中の構造のみ明らかになっており、この分子系のベンゼン環の配向制御と光機能性の発見をさきがけ研究の目標としていた。分子ジャイロコマの回転子であるベンゼン環の配向制御は、温度を変化させて回転運動を加速することで、結晶内におけるベンゼン環の一方向配向からランダム配向への達成することができた。またこれに伴う光機能性として、複屈折変化や偏光吸収スペクトルの変化を観察することができた。このように、研究開始当初の目標は部分的に達成した。さらに、分子ジャイロコマの改良による第二世代分子 1 の合成法確立や、分子ギア 8 および分子シャトル 10 など特異な分子運動を示す分子系の合成と構造解析の研究を展開することができ、特異な熱運動を示す動的有機分子の化学イノベーションという点で研究を発展させることができた。

しかし、ベンゼン環に双極子モーメントを導入し、電場配向させるという点では、未解決問題のままである。これは、個々のジャイロコマ分子が結晶中において互いに離れているため、双極子モーメントを有する回転子の配向制御に分子間相互作用を利用できず、分子の配向エネルギーを熱ゆらぎよりも大きくすることができていないからである。このように原因が特定されつつあるため、引き続き今後の研究課題としたい。

### 5. 研究総括の見解

瀬高研究者は、大型かご型骨格内にベンゼン環などのπ共役分子を配置した分子ジャイロコマを合成し、分子ジャイロコマの運動を確認すること、そしてこの分子ジャイロコマを用いた光機能性などの機能を発現させることを目標に研究を展開した。アルカン鎖をかご骨格に

用いることで分子構造的に明確な分子ジャイロコマが合成できることを示し、回転子であるフェニレン環の運動の温度依存性をNMRを用いて詳細に調べ、分子ジャイロコマが室温では高速回転していることを明らかにしたことは大きな成果である。また、分子ジャイロコマから成る結晶の光学物性と、分子ジャイロコマの運動性とは関係していることを示した。更に、分子ジャイロコマに双極子モーメントを導入した外部刺激に応答する系の構築や、分子ギアや分子シャトルの合成などの、分子設計概念上、更に拡張された研究も展開している。

今後は、分子ジャイロコマやその関連分子の合成により新しい現象を発現させ、新規機能性の開拓に繋げる研究を継続することと並行して、新規に生み出された分子ジャイロコマの物性研究を、物性研究者とも連携して更に掘り下げることが期待したい。

## 6. 主要な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1.	W. Setaka, S. Ohmizu, M. Kira, "Molecular Gyroscope Having a Halogen-substituted <i>p</i> -Phenylene Rotator and Silaalkane Chain Stators", <i>Chem. Lett.</i> , <b>39</b> , 468 (2010). (Editor's Choice)
2.	瀬高 渉, 吉良 満夫, "ケイ素の特長を利用した分子機械研究", <i>有機合成化学協会誌</i> , 930 (2010).
3.	W. Setaka, T. Nirengi, C. Kabuto, and M. Kira, "Introduction of Clutch Function into a Molecular Gear System by Silane-Silicate Interconversion", <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , <b>130</b> , 15762 (2008).
4.	S. T. Phan, W. Setaka, and M. Kira, "Silicon-based Synthesis of [2]Rotaxanes without Polar Functional Groups", <i>Chem. Lett.</i> , <b>37</b> , 976 (2008).
5.	W. Setaka, K. Hirai, H. Tomioka, K. Sakamoto, M. Kira, "Formation of a stannylstannylene via intramolecular carbene addition of a transient stannaacetylene (RSn≡CR)", <i>Chem. Commun.</i> , <b>2008</b> , 6558 (2008).

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 2 件

発 明 者: 瀬高 渉・山口 健太郎  
 発明の名称: 「 $\pi$ 電子系が結晶中で一軸回転する分子コマによる有機結晶材料と複屈折の制御方法」  
 出 願 人: 科学技術振興機構  
 出 願 日: 2010/4/16

発 明 者: 瀬高 渉・山口 健太郎  
 発明の名称: 「結晶中で $\pi$ 電子系が回転する分子コマおよびその製造方法」  
 出 願 人: 科学技術振興機構  
 出 願 日: 2010/3/15

### (3) その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

1. Wataru Setaka, Kentaro Yamaguchi, "Synthesis, structure and functions of a phenylene-bridged disilaalkene macrocage as a framed molecular top", Pacificchem 2010, Honolulu(USA), 2010.
2. Wataru Setaka, Soichiro Ohmizu, Kentaro Yamaguchi, and Mitsuo Kira, "A Phenylene-Bridged Silaalkane Macrocage as a Framed Molecular Top", International Conference of Synthetic Metals (ICSM2010), Kyoto (Japan), 2010.

3. Wataru Setaka, Soichiro Ohmizu, and Mitsuo Kira, "PHENYLENE-BRIDGED POLYSILAALKANE MACROCAGE AS A MOLECULAR COMPASS", The third *Joint International Symposium on Macrocyclic & Supramolecular Chemistry (III ISMSC)*, Las Vegas (USA), 2008.
4. Wataru Setaka, Soichiro Ohmizu, and Mitsuo Kira, "THIOPHENE-BRIDGED SILAMACROCAGE AS A MOLECULAR COMPASS", The 15<sup>th</sup> International Symposium on Organosilicon Chemistry (ISOS-XV), Jeju (Korea), 2008,6.
5. Wataru Setaka, Son Thanh Phan, and Mitsuo Kira, "SYNTHESIS AND STRUCTURE OF SILAHYDROCARBON ROTAXANE", The 41<sup>st</sup> Silicon Symposium, San Francisco (USA), 2008.