

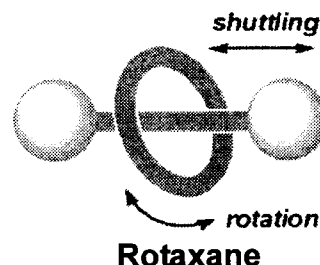
学位論文題名

Novel Rotaxane Synthesis Based on Reversible Imine Bond Formation between the Axle and the Macrocyclic and Their Thermodynamic Control of Subunit Mobility

(可逆なイミン結合形成を軸環の集合要素とする新規ロタキサン分子の構築とその動的挙動の熱力学的制御)

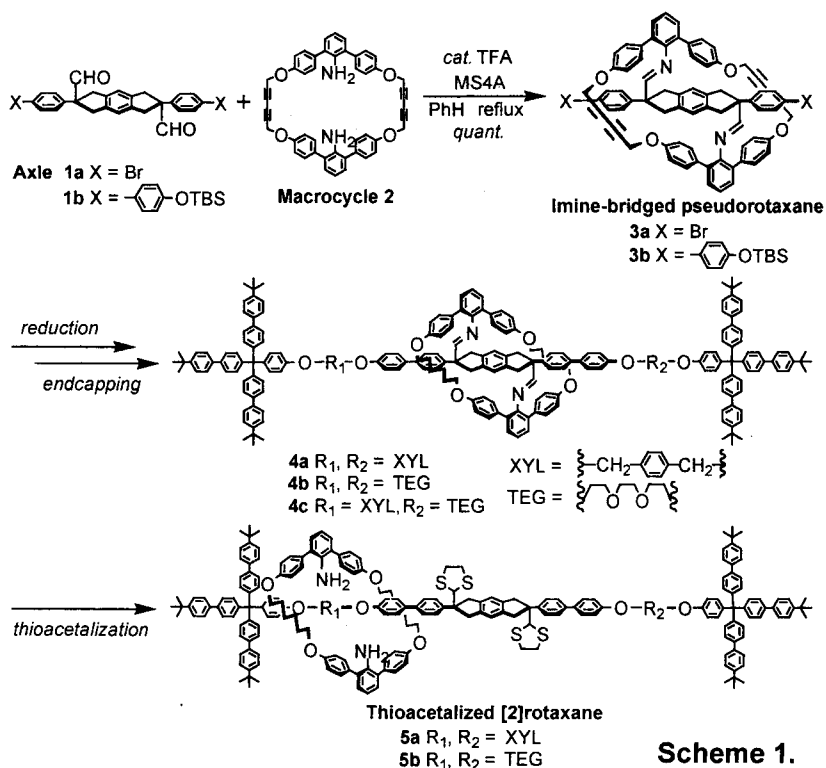
学位論文内容の要旨

ロタキサン分子とは軸状分子が環状分子に貫通し、軸の両端の嵩高い置換基により個々の成分への分離が妨げられた構造を持つ分子である。適切な分子設計を行うことで、環の回転やシャトルリングなどの動的挙動が外部刺激によって制御可能となることから、分子スイッチや分子モーターなど分子素子への応用が期待されている。ロタキサンを構築するための軸・環の集合



には、水素結合などの非共有結合性相互作用が多く用いられてきたが、その種類は極めて限られたものであり、多様性に欠けている。また、複数の機能を併せ持つ分子デバイスの構築へ適用するためには、多様な機能性ととともに超分子構造を保持しながら構造修飾することが可能なモチーフが強く望まれているが、既存のモチーフではそれを十分に満たしているとはいえない。このような観点から本研究では、動的共有結合であるイミン結合を軸・環の集合テンプレートとした新規ロタキサン構造の構築法の開発を行い、可逆なイミン結合の性質を利用した分子シャトルへの応用へと研究を展開した。本論文は以下の三章で構成されている。

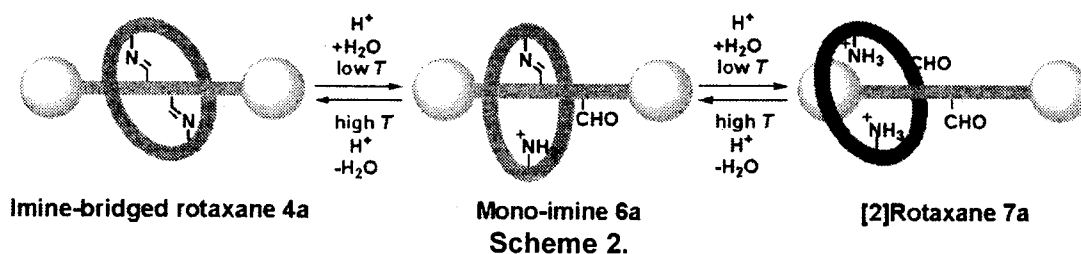
第一章では、軸状分子と環状分子の集合化にイミン結合形成を鍵反応として用いた効率的なロタキサン構造の構築法の開発を行った(スキーム 1)。軸状分子 **1b** と環状分子 **2** はトリフルオロ酢酸を酸触媒とするベンゼン還流脱水条件に付したところ、軸状分子が環状分子の内部でイミン結合を形成することによりスレディングしたイミン架橋型擬ロタキサン **3b** を定量的に与えた。さらに、その両端へのエンドキャップ導入によりイミン架橋型ロタキサン **4a-c** へと導き、続いて酸性加水分解条



Scheme 1.

件下で生じたホルミル基をチオアセタール化することでチオアセタール型[2]ロタキサン **5a,b** へと収率よく導くことに成功した。中間体であるイミン架橋型擬ロタキサン **3a,b** は種々の反応に対し脱スレッドすることなく安定に用いることが可能であることから、本手法が様々な構造修飾性を有するロタキサン構築法として有用であることが示された。

第二章ではイミン架橋型ロタキサン **4a** の加水分解特性について調査を行った。イミン架橋型ロタキサン **4a** は、含水重クロロホルム中で酸触媒を加えたところ、原料のビスイミン体 **4a** に加え、加水分解が進行したモノイミン体 **6a** と[2]ロタキサン **7a** を含む3成分の平衡状態となった(スキーム 2)。さらにこの平衡状態の温度可変 NMR においては、温度を上昇させることでビスイミン体 **4a** の組成比が増加し、温度を下げることで[2]ロタキサン **7a** の組成比が増加する温度依存性が観察された。マクロサイクルの運動性はビスイミン体よりも[2]ロタキサンの方がより大きい事を考えると、これは一見異常な温度依存性である。この現象は、本系におけるイミンの加水分解がエンタルピー駆動であり、イミン形成反応が分子内脱水反応に基づくエントロピー駆動反応であることに起因した挙動として説明される。

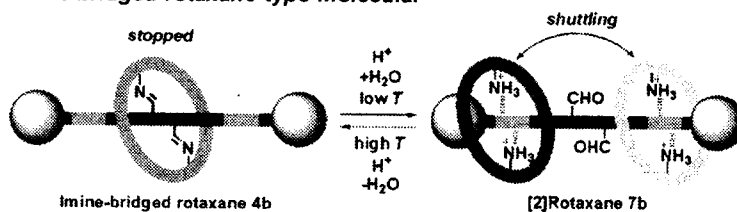


Scheme 2.

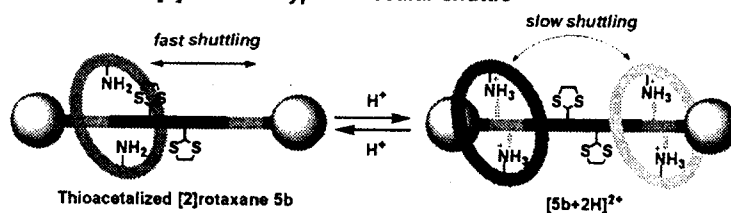
第三章では、上記のロタキサンの軸分子上にマクロサイクルと水素結合形成が可能なトリエチレングリコール(TEG)部位をさらなるステーション部位として組み込んだ2種の分子シャトルを構築した(スキーム 3)。1つ目はマクロサイクルの位置と運動性をイミン結合の生成/切断によって制御するイミン架橋型分子シャトルであり、マクロサイクルはイミン結合形成時には軸分子中央に固定化されているが、イミン結合が切断されると TEG 部位へと移動する。これらの相互変換はイミン結合と水素結合のスイッチによってもたらされ、酸性加水分解条件下では温度変化だけでも完全なスイッチングが可能であった。2つ目は水素結合の on/off によりマクロサイクルの挙動を制御するチオアセタール化[2]ロタキサン型分子シャトルである。5b のマクロサイクルは中性状態において軸分子上を速くシャトルリングしているが、酸性条件下にすることで TEG 部位と水素結合を形成し局在化した。これはマクロサイクルのプロトン化/脱プロトン化により運動性を制御することが可能な分子シャトルであることを意味する。

以上、申請者は新規超分子モチーフとなるイミン架橋型ロタキサンを設計し、高効率的な合成法の開発に成功した。また、イミン結合部位に加えて軸分子上に TEG 部位を導入することでイミン結合と水素結合の生成/切断によって制御される分子シャトルの構築にも成功した。

Imine-bridged rotaxane type molecular



Thioacetalized [2]rotaxane type molecular shuttle



Scheme 3.

学位論文審査の要旨

主査	教授	鈴木孝紀
副査	教授	澤村正也
副査	教授	武田定
副査	准教授	藤原憲秀

学位論文題名

Novel Rotaxane Synthesis Based on Reversible Imine Bond Formation between the Axle and the Macrocycle and Their Thermodynamic Control of Subunit Mobility

(可逆なイミン結合形成を軸環の集合要素とする新規ロタキサン
分子の構築とその動的挙動の熱力学的制御)

学位申請論文「Novel Rotaxane Synthesis Based on Reversible Imine Bond Formation between the Axle and the Macrocycle and Their Thermodynamic Control of Subunit Mobility」は、非共有結合的に2つの成分が連結されたロタキサン型インターロック化合物の新たな構築法および外部刺激による動的挙動の制御に関する論文である。申請者は可逆的に切断可能なイミン結合を連結部位として用いることの有用性を示すとともに、構成成分の運動性に関して、インターロック超分子でしか実現できない特異性の例示とその自在なコントロールに成功した。特に、イミン結合形成が2分子の脱水を伴うエントロピー的に有利な過程であることを利用し、酸性加水分解条件下においても、高温ではイミン結合理型、低温では加水分解されたロタキサン型が有利になるよう平衡が偏ることを見出した。以上の特性を利用し申請者は、サブユニット運動性の特異な温度依存性、サブユニット位置の温度による制御など、従来の分子系では達成不可能な様々な現象を実現した。これらは構造有機化学、物性有機化学分野で非常に高く評価される成果である。よって、著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。