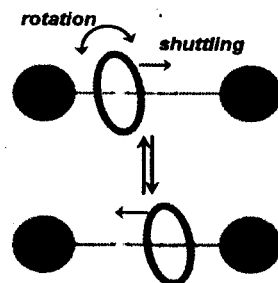


Structural Effects for Synthesis and Mobility-control of Imine-bridged Rotaxanes and Exploration toward Multi-interlocked Systems

(イミン架橋型ロタキサンの構築と運動性制御に対する構造の影響
および多重インターロックシステムへの展開)

学位論文内容の要旨

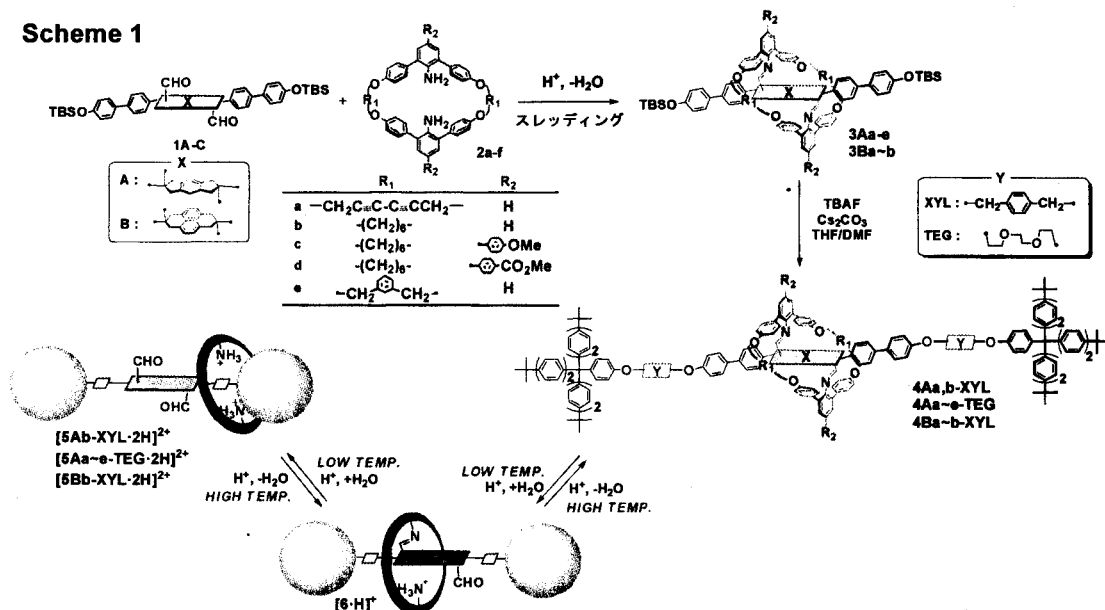
ロタキサン分子は、軸分子が環状分子に貫通し、軸末端の嵩高い置換基により個々の成分への分離が妨げられた構造を持つ。その中で、環の回転やシャトリングなどの運動性を外部刺激により制御可能なロタキサンは、分子デバイスや分子マシンなどへの展開が期待されている。ロタキサンの構築のための軸・環の集合テンプレートには水素結合などの非共有結合性相互作用が用いられてきたが、その構造の組み合わせは極めて限られたものしかなく、汎用性に欠けている。一方、形成・切断が可能なイミン結合を集合テンプレートに用いたロタキサン構築法では、共有結合による仮止めの効果により、軸・環構造がミスマッチな場合でも貫通構造を構築できると考えられてきた。また、貫通構造を安定な化合物として単離できるため、多様な構造修飾が可能であると考えられる。この観点から本研究では、イミン結合を利用したロタキサン構築法の汎用性の調査を行い、その結果をもとにより複雑な構造を持つ多重インターロック化合物の構築へと研究を展開した。本論文は以下の四章で構成されている。



第一章では、軸・環分子の構造やエンドキャップの側鎖の構造を変化させたイミン架橋型ロタキサンを構築し、次いでイミン結合の加水分解・温度変化による環の挙動を調査することで、イミン結合を利用したロタキサン分子構築法に対する各構造の与える影響の調査を行った(スキーム1)。軸分子1と環分子2を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すことにより、イミン架橋型擬ロタキサン3を得た。先行する研究で用いられていた軸分子1Aと比較してより嵩高い軸分子1Bを用いた場合や側鎖を変えた環(2a,b,e)を用いた場合でも、イミン架橋体3が合成可能なことが明らかになった。また、環上置換基の電子的効果がイミン結合形成の容易さに影響を与えることも明らかとなり、電子供与性置換基がイミン結合形成を促進させることも明らかになった。一方、イミン結合の加水分解による[2]ロタキサン形成においては、軸中央部を嵩高くすることで、平衡を[2]ロタキサン側へ大きく偏らせることに成功した。さらに軸上にトリエチレングリコールエーテル(TEG)を導入した場合、加水分解条件下で[2]ロタキサンが優先して生成するが、その優先性には環上置

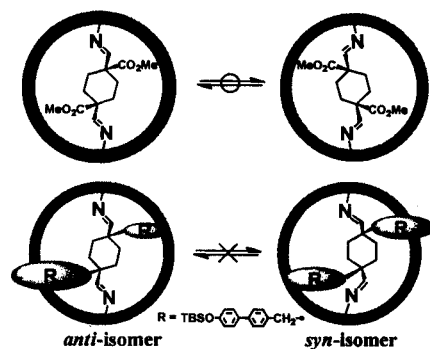
換基の影響が少ない一方で、環構造の柔軟性が大きく影響することも明らかになった。以上より効率的な[2]ロタキサン形成にはイミン結合切断の際のエントロピー増が、イミン架橋体と[2]ロタキサン間の効率的なスイッチングには多点水素結合形成が必要なことを明らかにした。

Scheme 1



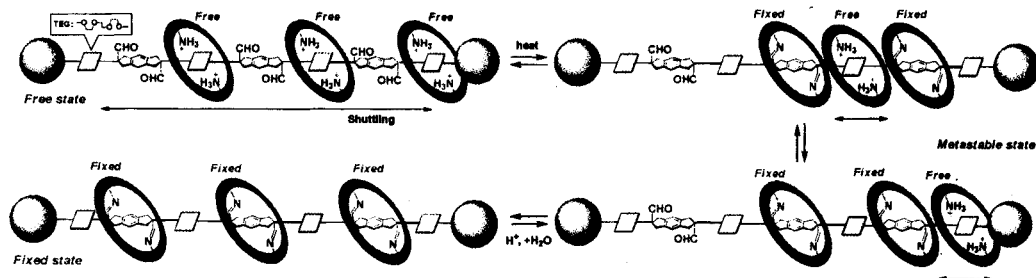
第二章では、イミン結合により環状分子内に連結されたシクロヘキサン部の回転挙動について調査を行った。シクロヘキサン部に小さなメチルエステル基を導入したイミン体では、シクロヘキサン部は高速で回転しており、ジャイロスコープ型の回転挙動が明らかとなった。一方、より大きなビフェニルメチル基を導入した場合、シクロヘキサン部の回転がブロックされ、*syn*および*anti*異性体を安定な化合物として単離することに成功した (スキーム 2)。

Scheme 2



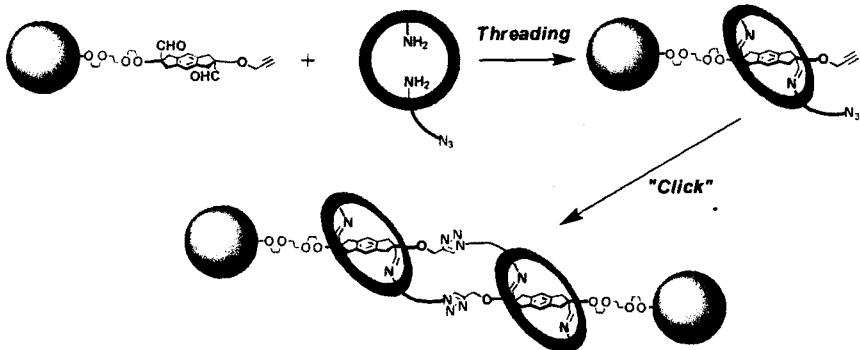
第三章では、複数のイミン架橋型擬ロタキサンの軸部を TEG 部位により連結した主鎖型[n]ロタキサンの構築とイミン結合の切断・温度変化による環の運動挙動の調査を行った (スキーム 3)。イミン架橋ユニットが多くなるに従い、環がトリエチレングリコール上にに残された準安定状態が現れ、この状態を含めた 3 状態間のスイッチングが可能となった。

Scheme 3



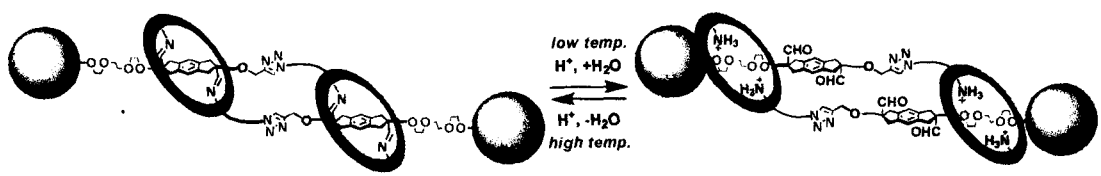
第四章では、上記の結果を利用し、軸末端の一方に TEG 部位を持つエンドキャップを導入したイミン架橋型擬ロタキサン²の軸末端と環部を連結することで環状ダイジーチェーンの構築を行い (スキーム 4)、それらのイミン結合の切断と温度変化によるスイッチング挙動の調査を行った。

Scheme 4



擬ロタキサン 2 分子により構築される [c2]ダイジーチェーン構造では、酸性加水分解条件下、温度変化のみによるイミン架橋型と水素結合型の間でのスイッチング挙動が明らかとなった (スキーム 5)。これは、[c2]ダイジーチェーンでは、酸性条件の適用と温度変化により筋肉型伸縮挙動の制御が可能であることを示している。

Scheme 5



以上、申請者はイミン結合を利用したロタキサン構築法の汎用性を調査し、様々な構造のロタキサンが同手法により構築可能であり、軸中央部や側鎖・環の構造がスレディングや加水分解挙動に与える影響を明らかにした。また、イミン結合を利用したジャイロスコープ型分子の構築にも成功した。さらに、複数のイミン架橋ユニットを軸部で連結した主鎖型 [n]ロタキサンや軸・環で連結した [c2]ダイジーチェーンを構築し、それらを加水分解挙動することで、複数の環の位置の制御や分子長が変化する分子筋肉型伸縮挙動の制御にも成功した。

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	谷野圭持
副査	教授	加藤昌子
副査	准教授	藤原憲秀

学位論文題名

Structural Effects for Synthesis and Mobility-control of Imine-bridged Rotaxanes and Exploration toward Multi-interlocked Systems

(イミン架橋型ロタキサンの構築と運動性制御に対する構造の影響
および多重インターロックシステムへの展開)

独立した2つの分子が特殊なトポロジーの関係によって分離できなくなり、機械的に結合した状態の化合物はインターロック化合物と呼ばれ、現在、超分子化学の分野での主要な研究対象の一つになっている。その代表例は[2]ロタキサンであり、直線状の分子が環状分子に突き刺さり、その両末端が封鎖された構造を持つ。現在では、直線状分子に複数の環状分子が貫通したより高次のインターロック化合物や、もともと環状構造と直線状部分を持つ分子が相互に貫通し合って生じるより複雑な超分子構造体の構築も行われている。これらは、インターロック化合物に特徴的な環の回転や並進という運動を外部刺激で制御できれば、超分子構造に特徴的な機能が発現し得るため、分子スイッチや分子マシンへの展開が期待されているものである。しかし現在のところ、特異なトポロジーを持ったインターロック化合物を如何にして構築するのか、どのようにして構造の明確なものとして取り出すのか、という点に主眼を置いた研究がほとんどであり、超分子構造に由来する新たな機能の開拓に至っている例は多くない。

以上のような背景の下で著者は、外部刺激に応答する高次インターロック化合物という、制御性の付与された超分子構造体を創生することを最終目的とし、その構築法としてイミン結合を利用したロタキサン合成に着目した。イミン結合を軸・環の集合モチーフとして利用する方法は効率的な集合化に適しているばかりでなく、温度による加水分解平衡の制御が可能であった点を運動制御性に利用できると考えたからである。

しかし、一般に超分子合成法では、その合成法に利用できる構造ユニットの種類が非常に限られているため、上記のイミン結合を利用した手法について、その汎用性を調査した。その結果、様々な構造の[2]ロタキサンが同手法により構築可能であることを見出すとともに、軸中央部や側鎖・環の構造が生じたイミン架橋体の加水分解挙動に与える影響を明らかにした(第1章)。この際、一部のイミン架橋体がジャイロスコープ型分子としての特徴をあわせ持つことから、その分子内回転挙動についても検討を加えた(第2章)。ついで、[2]ロタキサンについて明らかにした構造ユニットの有利性に基づき超分子構造体のデザインを行い、複数の環状分子が貫通した[n]ロタキサンや軸・環で連結した[∞]デジチェーンを新たに設計してその構築に成功し、それらの加水分解挙動が温度制御性を示すことを実証した。これにより、外部刺激に応答する高次インターロック化合物の創製を達成した。複数の環の位置の制御や分子筋肉型伸縮挙動の制御という興味深い内容を含む本論文の一部は既に権威ある学術雑誌に掲載され、高い評価を受けている。よって審査員は著者が博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。