

アカデミックプログラム [A講演] | 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学：口頭A講演

2025年3月29日(土) 9:00 ~ 10:50 会場 [F]2106(第4学舎 2号館 [1階] 2106)

[[F]2106-4am] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

座長：伊藤 傑、大谷 俊介

◆ 日本語

9:00 ~ 9:10

[[F]2106-4am-01]

軸上に嵩高い置換基をもつロタキサン型超分子メカノフォアの刺激応答特性

○山本 陸¹、相良 剛光¹ (1. 東京科学大物質理工)

◆ 日本語

9:10 ~ 9:20

[[F]2106-4am-02]

不可逆な蛍光特性変化のみを示すロタキサン型超分子メカノフォア

○島田 尚樹¹、相良 剛光¹ (1. 東京科学大物質理工)

◆ 日本語

9:20 ~ 9:30

[[F]2106-4am-03]

ストラップ架橋金属ポルフィリンの対面型環状二量体における環内選択的分子認識

○下村 遥¹、齊藤 尚平¹、山下 健一^{1,2} (1. 阪大院理、2. 阪大ICS-OTRI)

◆ 日本語

9:30 ~ 9:40

[[F]2106-4am-04]

インクジェットプリンターによる画像機械学習データの効率的取得と混合比予測

○佐野 太一¹、井手 雄紀²、瀧川 一学^{2,3}、南 豪⁴、猪熊 泰英^{1,2} (1. 北大院工、2. 北大 WPI-ICReDD、3. 京大 CIREDS、4. 東大生研)

◆ 日本語

9:40 ~ 9:50

[[F]2106-4am-05]

有機センサー分子と画像機械学習を用いる金属イオン量予測

○寺内 夕輝¹、佐野 太一²、白倉 逸人²、井手 雄紀³、瀧川 一学^{3,4}、猪熊 泰英^{2,3} (1. 北大工、2. 北大院工、3. 北大 WPI-ICReDD、4. 京大 CIREDS)

9:50 ~ 10:00

休憩

◆ 日本語

10:00 ~ 10:10

[[F]2106-4am-06]

化学結合が連続的に組み変わるカゴ型分子の合成検討

○横山 寛義^{1,2}、嘉山 怜央^{1,2}、小阪 敦子¹、庄子 良晃^{1,2,3}、福島 孝典^{1,2,3} (1. 科学大化生研、2. 科学大物質理工、3. 科学大ASMat)

◆ 日本語

10:10 ~ 10:20

[[F]2106-4am-07]

拡張中空錯体による中分子ホスト-ゲスト

○飯塚 健太¹、竹澤 浩気¹、藤田 誠^{1,2} (1. 東大、2. 分子研)

◆ 英語

10:20 ~ 10:30

[[F]2106-4am-08]

動的共有結合によるピラー[5]アレーンの面性キラリティー制御

○CHENG PENG¹、加藤 研一¹、大谷 俊介¹、生越 友樹^{1,2} (1. 京大院工、2. 金沢大WPI-NanoLSI)

◆ 日本語

10:30 ~ 10:40

[[F]2106-4am-09]

[3]Rotaxaneを構成する2つのPillar[5]arene輪成分間で働く分子間水素結合によるユニット回転制御

○片桐 隆我¹、安澤 樹一²、加藤 研一²、大谷 俊介²、生越 友樹^{2,3} (1. 京大工、2. 京大院工、3. 金沢大WPI-NanoLSI)

◆ 日本語

10:40 ~ 10:50

[[F]2106-4am-10]

嵩高い置換基を有するシクロペンタジエニル配位子と三脚型配位子からなるピアノ椅子型ルテニウム錯体における回転挙動の置換基効果

○伊藤 直紀¹、西野 智雄¹、Gwénaél Rapenne^{1,2} (1. 奈良先端科学技術大学院大学、2. トゥールーズ大学)

軸上に嵩高い置換基をもつロタキサン型超分子メカノフォアの刺激応答特性

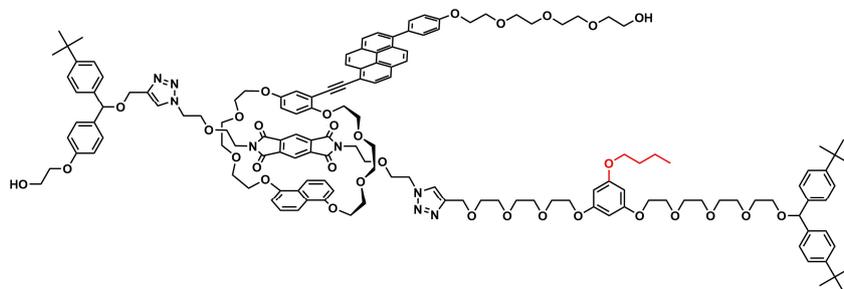
(東京科学大物質理工) ○山本 陸・相良 剛光

Stimuli-responsive properties of rotaxane-based supramolecular mechanophores with bulky substituents on the axle (*School of Materials and Chemical Technology, Institute of Science Tokyo*) ○Riku Yamamoto, Yoshimitsu Sagara

Mechanochromic mechanophores are molecular structures that change absorption and fluorescence properties in response to mechanical stimuli. Rotaxane-based supramolecular mechanophores show rapid and reversible changes in fluorescence intensities.¹ The polyurethane elastomer films into which the mechanophores are covalently introduced change their fluorescence intensity when the films are deformed. In this study, we investigated how the mechanoresponsiveness of the mechanophores can be controlled by introducing bulky substituents on the axle. The polyurethane elastomer films incorporating a rotaxane with one butoxy group on the axis exhibited a reversible change in fluorescence intensity upon stretching. However, closer inspection revealed that fluorescence was still observed on the film even after the force was released. The observed fluorescence in the force-free states was quenched again by heating or fuming with THF vapor.

Keywords: *Mechanophore, Rotaxane, Supramolecular mechanophore, Mechanoresponsive luminescent material*

機械的刺激に応答して吸収・蛍光特性変化を示す分子骨格は、メカノクロミックメカノフォアと呼ばれる。ロタキサン型超分子メカノフォアは、機械的刺激に応じて迅速かつ可逆的に蛍光特性変化を示すメカノフォアである¹。このメカノフォアが導入されたポリウレタンエラストマーは、延伸すると内部のメカノフォアに力が伝達され、蛍光強度が変化する。本研究では、ロタキサンの軸分子に環状分子のシャットリングを阻害する嵩高い置換基を導入し、刺激応答特性がどのように変化するか調べた。ブトキシ基を軸上に持つロタキサンは、ポリウレタンに導入し延伸すると、従来と同様に力による可逆的な蛍光強度変化を示すだけでなく、力を除荷した後にも蛍光が観察された。また、この蛍光は加熱や THF 蒸気への暴露により再び消光できることが明らかとなった。



1) Y. Sagara et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1584.

不可逆な蛍光特性変化のみを示すロタキサン型超分子メカノフォア

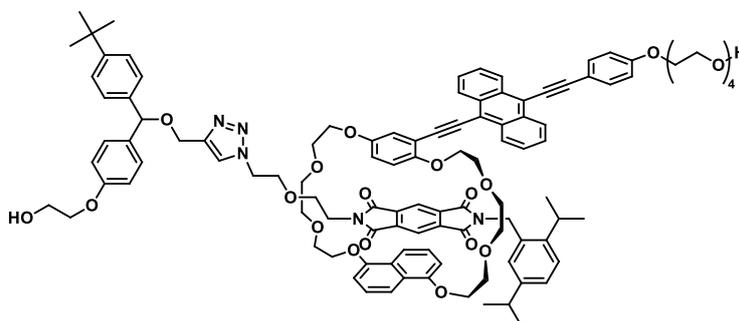
(東京科学大物質理工) ○島田 尚樹・相良 剛光

Rotaxane-based Supramolecular Mechanophores Exhibiting Only Irreversible Change (*School of Materials and Chemical Technology, Institute of Science Tokyo*) ○Naoki Shimada, Yoshimitsu Sagara

Mechanochromic mechanophores are molecular structures that exhibit changes in absorption and fluorescence properties in response to mechanical stimuli. Rotaxane-based supramolecular mechanophores featuring a long axle and bulky stoppers display exclusively reversible changes in fluorescence intensities.¹⁾ Rotaxane-based supramolecular mechanophores featuring small stoppers display both reversible and irreversible changes in fluorescence intensities.²⁾ In this study, we demonstrate that rotaxane-based supramolecular mechanophores with a short axle and small stoppers exhibit solely irreversible responses. The polyurethane elastomer film into which a rotaxane-based supramolecular mechanophore with a 1,4-diisopropylbenzene stopper was covalently introduced showed only an irreversible response.

Keywords : *Supramolecular mechanophore; Rotaxane; Molecular Assembly; Mechanoresponsive luminescence*

外部からの機械的刺激に応答して吸収・発光特性が変化する分子骨格をメカノクロミックメカノフォアという。軸分子が長くストッパーが嵩高いロタキサン型超分子メカノフォアは可逆的な蛍光強度変化のみを示す¹⁾。一方で、ストッパーの嵩高さを小さくすると環がストッパーをすり抜けることにより、可逆的な蛍光強度変化と不可逆的な蛍光強度変化の両方を示すようになる²⁾。本研究では、不可逆的な蛍光強度変化のみを示す超分子メカノフォアの開発を目指した。具体的には、1,4-diisopropylbenzene をストッパーとして導入し、このストッパーと消光団との間のリンカーの長さを大幅に短縮したロタキサンを設計・合成した(下図)。このロタキサン型超分子メカノフォアをポリウレタンエラストマーに重付加反応により導入し、フィルムを製膜し、延伸したところ、蛍光強度の不可逆的な応答のみを示した。



1) Y. Sagara, M. Karman, E. Verde-Sesto, K. Matsuo, Y. Kim, N. Tamaoki, C. Weder, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1584.

2) T. Muramatsu, Y. Okado, H. Traeger, S. Schrettl, N. Tamaoki, C. Weder, Y. Sagara, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 9884.

ストラップ架橋金属ポルフィリンの対面型環状二量体における環内選択的分子認識

(阪大院理¹・阪大 ICS-OTRI²) ○下村 遥¹・齊藤 尚平¹・山下 健一^{1,2}

Selective Molecular Recognition within a Cofacial Cyclic Metal Porphyrin Dimer Strapped with an Alkylene Chain (¹Graduate School of Science, Osaka University, ²ICS-OTRI, Osaka University) ○Haruka Shimomura,¹ Shohei Saito,¹ Ken-ichi Yamashita^{1,2}

We previously reported a highly efficient synthesis of a cofacial cyclic metal porphyrin dimer bridged by 2,7-dihydroxynaphthalenes, demonstrating distinctive guest inclusion driven by axial coordination. However, the guest or solvent molecules coordinated to the metal center from outside the cavity, which inhibited guest inclusion within the ring. In this study, we have designed a cofacial cyclic metal porphyrin dimer strapped with an alkylene chain and investigated its selective molecular recognition within the cavity.

Keywords : Porphyrin; Guest inclusion; Cyclic compounds; Dinuclear metal complex; Axial coordination

当研究室では、ジヒドロキシナフタレンで架橋した対面型環状金属ポルフィリン二量体 **1-Zn** が、軸配位を駆動力として DABCO やピラジンを強く包接することを報告している¹⁾。その会合定数は単量体と比較して 1000 倍以上を示すことが明らかとなっている。さらに、立体障害のため通常のポルフィリン錯体では軸配位が困難な 2-メチルピラジン(MePz)などの置換ピラジンも包接することを見出した。一方、環外側からのゲスト分子や溶媒分子による軸配位が、目的とするゲスト包接を阻害するという課題があった(図 1a)。本研究では、環外側からの軸配位を立体的に抑制するため、ポルフィリンにストラップ架橋を導入した対面型二量体 **2-Zn** を設計し、そのゲスト包接挙動を調査した。過剰量の MePz をゲストとして用いた場合、¹H NMR 測定において包接錯体形成に由来する非対称化が観測され、環内部への MePz の強い包接が示唆された(図 1b)。当日は、その他のゲスト分子との包接挙動についても報告する。

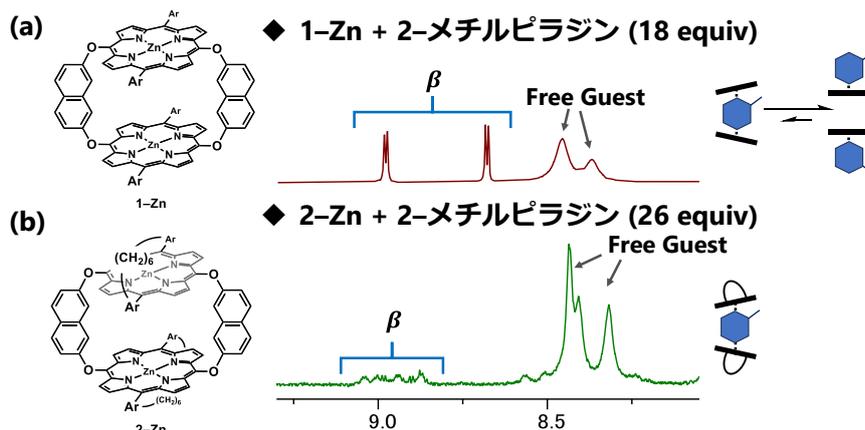


図1. (a) **1-Zn**, (b) **2-Zn**の構造と2-メチルピラジン包接後のNMRスペクトル (CDCl₃)

1) Yamashita, K.; Furutani, K.; Ogawa, T. *Asian J. Org. Chem* **2021**, *10*, 1192–1197.

インクジェットプリンターによる画像機械学習データの効率的取得と混合比予測

(北大院工¹・北大 WPI-ICReDD²・京大 CIRES³・東大生研⁴) ○佐野 太一¹・井手 雄紀²・瀧川 一学^{2,3}・南 豪⁴・猪熊 泰英^{1,2}

Efficient Training Data Collection Using an Inkjet Printer for Image-based Machine Learning Prediction of Mixing Ratio (¹Grad. Sch. Eng., Hokkaido Univ., ²WPI-ICReDD, Hokkaido Univ., ³CIRES, Kyoto Univ., ⁴Institute of Industrial Science, The Univ. of Tokyo,) ○Taichi Sano,¹ Yuki Ide,² Ichigaku Takigawa,^{2,3} Tsuyoshi Minami,⁴ Yasuhide Inokuma^{1,2}

We installed an inkjet printer system for efficient acquisition of training data sets for image-based machine learning for mixture ratio prediction. As a proof of concept, 260 different mixtures of Alizarin red S and Pyrocatechol violet were printed on filter paper using an inkjet printer. The mixing ratio of the obtained mixture was predicted with an accuracy of MAE = 3.8%, RMSE = 5.8% and $R^2 = 0.96$. This system also predicted the mixing ratios of colorless compounds such as salicylic acid and acetylsalicylic acid, and achieved efficient data collection. **Keywords** : Inkjet Printer; Efficient Data Collection; Image-based Machine Learning; Salicylic Acid; Acetylsalicylic Acid

大量の試料を分析する際に NMR などの一般的な分析法では手間と時間がかかるため、簡便で迅速な分析手段が求められている。当研究室では、固体混合物の画像から混合比を機械学習で迅速に予測するシステムを開発した¹⁾。プロトタイプでは化合物を手動で混合し数百枚の混合物画像を作成する必要があり、画像作成に多くの時間を要していた。一方で、インクジェットプリンターで表面に染料を塗布することで簡単にセンサアレイを作成する技術が注目を集めている²⁾。本研究では、機械学習用データを効率的に取得するために、インクジェットプリンターを使って混合物画像を作成し混合比予測を行った。

異なる色をもつ色素として Alizarin red S と Pyrocatechol violet の溶液をインクジェットプリンターで紙上に所定の比率で印刷し、一度の印刷で 260 枚の混合物画像を作成した(図 1a)。得られた混合物の比率を予測した結果、MAE = 3.8%、RMSE = 5.8%、 $R^2 = 0.96$ の精度を達成した(図 1b)。さらに、サリチル酸とアセチルサリチル酸などの無色の化合物の混合比予測にも成功し、機械学習用データ取得の効率化を達成した。

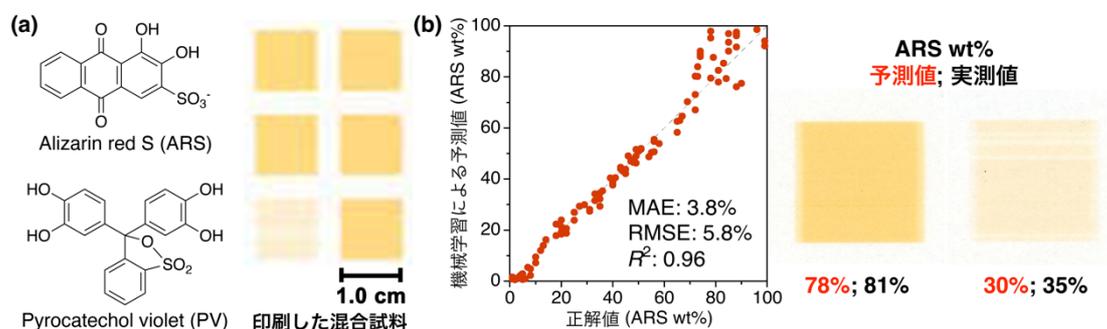


図 1. (a)インクジェットプリンターでの混合試料作成, (b)機械学習による混合比予測

1) Y. Ide *et al. Ind. Eng. Chem. Res.* **2023**, 62, 13790–13798.

2) T. Minami *et al. Anal. Chem.* **2021**, 93, 1179–1184.

有機センサー分子と画像機械学習を用いる金属イオン量予測

(北大工¹・北大院工²・北大 WPI-ICReDD³・京大 CIREDS⁴)○寺内夕輝¹・佐野太一²・白倉逸人²・井手雄紀³・瀧川一学^{3,4}・猪熊泰英^{2,3}

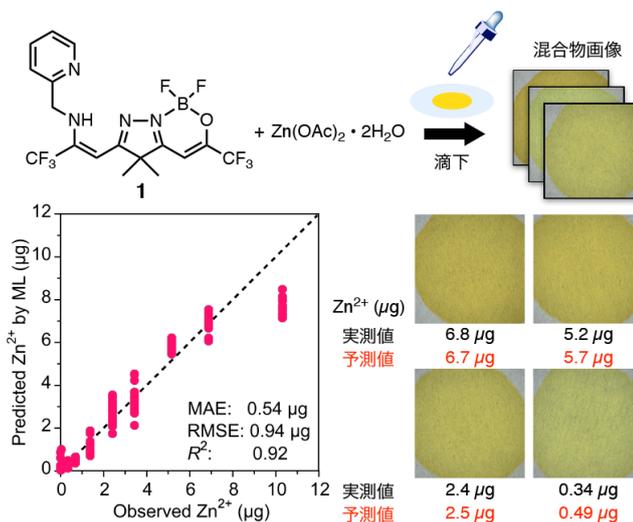
Metal Ion Content Prediction Using Organic Sensor Molecule and Image-Based Machine Learning (¹Fac. Eng., Hokkaido Univ., ²Grad. Sch. Eng., Hokkaido Univ., ³WPI-ICReDD, Hokkaido Univ., ⁴CIREDS, Kyoto Univ.) ○Yuki Terauchi¹, Taichi Sano², Hayato Shirakura², Yuki Ide³, Ichigaku Takigawa^{3,4}, Yasuhide Inokuma^{2,3}

In this study, we developed a metal ion quantification system using image-based machine learning. A machine learning model for Zn²⁺ ion content analysis was constructed using 400 images of mixtures of sensor **1** and Zn(OAc)₂·2H₂O printed on a filter paper at various mixing ratios. With the machine learning model, Zn²⁺ ion content was predicted from a picture in the range of 1~10 μg, with an accuracy of MAE = 0.54 μg, RMSE = 0.94 μg, and R² = 0.92.

Keywords : Image-based Machine Learning; Metal Ion; Sensor

金属イオンをセンサー分子により検出することは、生物学、材料化学、環境科学など幅広い分野で重要な役割を果たしている。その定量的な分析は、ICP 発光分光分析法や指示薬を用いた滴定法が一般的であるが、これらは測定に高いコストと時間を要する。本研究では、当研究室で開発した化合物の画像からその混合比や反応収率を予測する画像機械学習システム¹⁾を利用して、濾紙上に塗布したセンサー分子と金属塩から金属イオン含有量を予測することで、簡便な金属イオンの定量を目指した。

当研究室が亜鉛イオンとの錯形成を報告している一定量のセンサー分子²⁾に対し、任意量の Zn(OAc)₂·2H₂O を添加した溶液を濾紙に滴下・乾燥させた画像を学習させ、Zn²⁺ の含有量を予測した。400 枚の化合物画像を教師データとして機械学習モデル構築に使用した結果、10 μg 以下の微量スケールでの検討にも関わらず、Zn²⁺ 含有量は MAE = 0.54 μg、RMSE = 0.94 μg、R² = 0.92 の精度で予測可能であった。また、紫外可視分光測定で算出したセンサー分子 **1** の Zn²⁺ 検出限界 (0.91 μg) 以下の範囲でも亜鉛イオンの検出に成功しており、画像機械学習システムを利用した簡便な金属イオンの定量を達成した。



- 1) Y. Ide, H. Shirakura, T. Sano, M. Murugavel, Y. Inaba, S. Hu, I. Takigawa, Y. Inokuma, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2023**, *62*, 13790–13798.
- 2) H. Shirakura, Y. Manabe, C. Kasai, Y. Inaba, M. Tsurui, K. Kitagawa, Y. Hasegawa, T. Yoneda, Y. Ide, Y. Inokuma, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 4345–4349.

化学結合が連続的に組み変わるカゴ型分子の合成検討

(科学大化生研¹・科学大物質理工²・科学大 ASMat³) ○横山 寛義^{1,2}・嘉山 怜央^{1,2}・小阪 敦子¹・庄子 良晃^{1,2,3}・福島 孝典^{1,2,3}

Synthetic Study of a Cage-Type Molecule that Exhibits Continuous Bond Shifting (¹CLS, *Science Tokyo*, ²Sch. Mater. Chem. Tech., *Science Tokyo*, ³ASMat, *Science Tokyo*) ○Hiromichi Yokoyama^{1,2}, Reo Kayama^{1,2}, Atsuko Kosaka¹, Yoshiaki Shoji^{1,2,3}, Takanori Fukushima^{1,2,3}

Bullvalene exhibits fluid structural changes through a degenerate Cope rearrangement, embodying the concept of “Shape-Shifting”. We have investigated the synthesis of a new cage-type molecule consisting of two seven-membered rings, aiming to create a molecular system that exhibits an unprecedented dynamic behavior in which the constituent chemical bonds are continuously rearranging while the three-dimensional shape of the molecule is maintained. In this presentation, we will report our ongoing synthetic study toward the target molecule.

Keywords: Shape-Shifting; Degenerate Cope rearrangement; Bullvalene; Cage-type molecule

一般的な分子では、骨格を形成する化学結合の組み替えは自発的には起こらない。対照的に、ブルバレンは縮退 Cope 転位により流動的な骨格変換を示す特異な分子である^[1]。最近、この振る舞いを Shape-Shifting という概念で捉え、その特性を活かした機能開拓がなされている。一方我々は、分子の三次元的な形状を保ちつつ、構成する化学結合のみが縮退 Cope 転位により連続的に組み変わる、前例のない動的特性を示す分子の創製を目指し、二つの七員環からなるカゴ型炭化水素分子の合成に取り組んでいる^[2]。本発表ではこれまでの検討結果について述べる。

[1] (a) G. Schröder, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 481. (b) J. F. Teichert, D. Mazunin, J. W. Bode, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11314.

[2] (a) 横山寛義, 嘉山怜央, 小阪敦子, 庄子良晃, 福島孝典, 第 34 回基礎有機化学討論会, 1P152. (b) 横山寛義, 嘉山怜央, 小阪敦子, 庄子良晃, 福島孝典, 日本化学会第 104 回春季年会, P2-3am-44.

拡張中空錯体による中分子ホスト-ゲスト

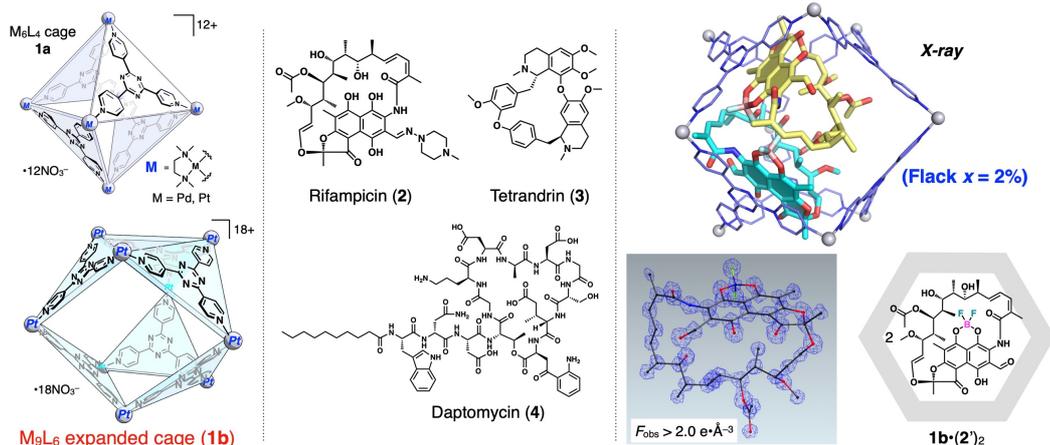
(東大院工¹・東大国際高等研²・分子研³) ○飯塚 健太¹・竹澤 浩気¹・藤田 誠^{2,3}
 Host-guest Chemistry Targeting Medium-Sized Molecules in Expanded Hollow Cages
 (¹Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, ²UT Institutes for Advanced Study, The University of Tokyo, ³Institute for Molecular Science) ○Kenta Iizuka,¹ Hiroki Takezawa,¹ Makoto Fujita^{2,3}

Medium-sized molecules, which have molecular weights over 500, have distinct characteristics from small molecules, such as host properties and semi-flexible conformations. However, there have been scarce examples of reports about the encapsulation of medium-sized molecules in an artificial host. In this work, we succeeded in the encapsulation of medium-sized, pharmacologically active compounds in an M_9L_6 expanded cage **1b**^{1,2)} assembled from the same components as the previously reported M_6L_4 coordination cage **1a**. Encapsulation of medium-sized molecules **2–4** was verified by NMR and UV-Vis absorption spectroscopy. Processing the aqueous solution **1b**·(**2**)₂ by NaBF_4 resulted in nucleophilic substitution on BF_4^- anion by hydroxyl groups of **2** to give **1b**·(**2'**)₂. The absolute structure of complex **1b**·(**2'**)₂ was unambiguously determined by single-crystal X-ray diffractions.

Keywords : Host-Guest Chemistry, Medium-Sized Molecules, Self-Assembled Cages

分子量 500 を超える中分子領域に属する化合物は、ホスト能や安定な配座異性体の存在など小分子にない性質を持つ。しかし、中分子をゲストとしたホスト-ゲスト化学は、十分な大きさの空孔とゲスト親和性を併せ持つホストがなく、未開拓であった。

既存の M_6L_4 中空錯体 **1a** は水中で小分子に対して良好なホスト能を示す。本研究では、**1a** と同一の原料からなり、**1a** のおよそ 3 倍の体積の内部空孔を有する M_9L_6 拡張中空錯体 **1b**^{1,2)} を用いて、薬理活性中分子 **2–4** の定量的な包接に成功した。包接の進行は NMR および可視光吸収測定によって確認した。包接錯体 **1b**·(**2**)₂ を NaBF_4 水溶液で処理すると、 BF_4^- アニオンへの化合物 **2** の求核置換反応が進行し、**1b**·(**2'**)₂ が得られた。単結晶 X 線回折により、錯体 **1b**·(**2'**)₂ の絶対構造の決定に成功した。



- 1) K. Iizuka, H. Takezawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 32311–32316.
- 2) K. Iizuka, H. Takezawa, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, e202422143.

Planar Chirality of Pillar[5]arene Controlled by Dynamic Covalent Bond

(¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, ²Nano Life Science Institute, Kanazawa University) ○Cheng Peng, ¹Kenichi Kato, ¹Shunsuke Ohtani, ¹Tomoki Ogoshi^{1,2}

Keywords: Covalent Dynamic Bond; Pillararene; Diastereomeric Selectivity; Planar Chirality

Pillar[5]arene exhibits planar chirality due to its two stable enantiomeric conformations. However, the free rotation of benzene units makes it challenging to stabilize its chirality, as racemization can occur easily.¹ In this work, we proposed a new way to generate diastereomers selectively and stabilize the conformation through reversible imine formation with a chiral diamine linker.

A pillar[5]arene-based dialdehyde was synthesized and used as the reactant. By mixing the dialdehyde and a chiral diamine with low bulkiness in a stoichiometric ratio with a catalytic amount of trifluoroacetic acid and heating the mixture at 323K in the presence of molecular sieves, a pair of [1+1] diastereomers were formed exclusively (**Figure 1a**), proving the high selectivity of the dynamic covalent method.² No other byproducts were observed in the system because the [1+1] diastereomers are the most thermodynamically stable products. In comparison, when no acid was added to the system, the final products would be a mixture of kinetic products, consisting of [1+1], [1+2], [2+1] complexes and other oligomers since the imine formation was not reversible in the absence of acid. Once the [1+1] products were formed, the rotation of benzene units would be inhibited by the bulky imine unit. No racemization occurred at room temperature even after a week, demonstrating the effective chirality fixation by dynamic covalent method.

When we used a diamine with high bulkiness, [2+2] diastereomers were obtained exclusively (**Figure 1b**). Thus, this strategy allowed us to easily obtain various pillar[5]arene-based chiral porous materials with different stoichiometry by changing the bulkiness of the diamine.³ The diastereoselectivity can also be improved as the number of building blocks increases in the complex.

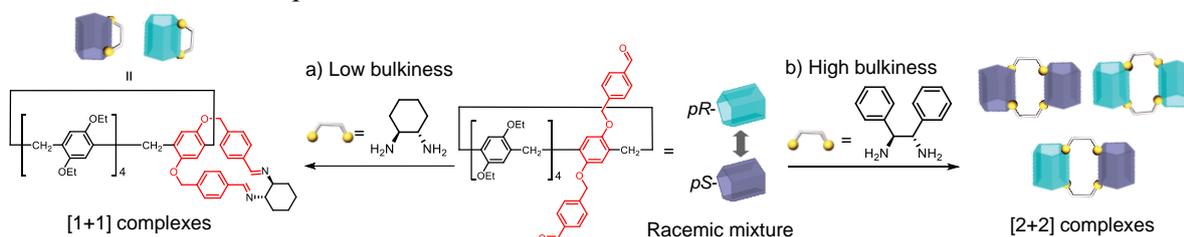


Figure 1. Planar chiral control of pillar[5]arene by reversible imine formation.

1) a) T. Ogoshi et al, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3268. b) N. L. Strutt et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17436. 2) H. Qu et al, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 8814. 3) M-H. Li et al, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 13429.

[3]Rotaxane を構成する 2 つの Pillar[5]arene 輪成分間で働く分子間水素結合によるユニット回転制御

(京大工¹・京大院工²・金沢大 WPI-NanoLSI³) ○片桐 隆我¹・安澤 樹一²・加藤 研一²・大谷 俊介²・生越 友樹^{2,3}

Control of the Unit Rotation Behavior of Pillar[5]arene with Phenolic Groups Enabled by Intermolecular Hydrogen Bonds between Two Pillar[5]arene Wheel Components of [3]Rotaxane (¹Faculty of Engineering, Kyoto University, ²Graduate School of Engineering, Kyoto University, ³WPI Nano Life Science Institute, Kanazawa University) ○Ryuga Katagiri,¹ Kiichi Yasuzawa,² Kenichi Kato,² Shunsuke Ohtani,² Tomoki Ogoshi^{2,3}

Pillar[5]arenes are pillar-shaped macrocyclic molecules consisting of five benzene units. The benzene rings are connected by methylene bridges at para positions, allowing the units to rotate in solution. Since this unit rotation leads to the interconversion of planer chiral isomers and diversity of conformers in pillar[5]arenes, the control of the rotational behavior has been attempted.^{1), 2)} Especially, in the case of pillar[5]arenes with phenolic groups, the unit rotation behavior was slowed down by intramolecular hydrogen bonds (Fig.1a).¹⁾ However, since the only intramolecular hydrogen bonds were insufficient to completely suppress the rotation, controlling the rotational behavior remains challenging.

In this study, we synthesized [3]rotaxane with two pillar[5]arenes on the axle (Fig.1b). In the [3]rotaxane system, in addition to the intramolecular hydrogen bonds, intermolecular hydrogen bonds can work between two pillar[5]arenes, enabling the suppression of the unit rotation. These behaviors can also be controlled with the solvent polarity and temperature.

Keywords : Pillar[5]arene; [3]Rotaxane; Intermolecular Hydrogen Bond; Solvent Effect

Pillar[5]arene は、5つのベンゼンユニットから構成される柱状の大環状分子である。特徴として、ベンゼン環がパラ位でメチレン架橋されていることにより、溶液中でユニットが回転する。これにより動的な鏡像異性体の反転や多様なコンフォーマーをもたらすため、ユニット回転挙動を制御するための研究が行われてきた^{1), 2)}。中でも、フェノール基を有する Pillar[5]arene を用いた場合には、分子内水素結合が働くことで回転が遅くなることが確認された (Fig.1a)¹⁾。しかしながら、分子内水素結合のみでは回転の抑制に不十分であり、回転挙動の自在な制御は未だ困難であった。

そこで本研究では、フェノール基を有する Pillar[5]arene を 2 分子近接させた [3]Rotaxane を合成した (Fig.1b)。[3]Rotaxane では、分子内に加えて分子間で水素結合が働くことで、ユニット回転が抑制されることがわかった。また、溶媒や温度によっても、これらの回転挙動が変化することも確認された。

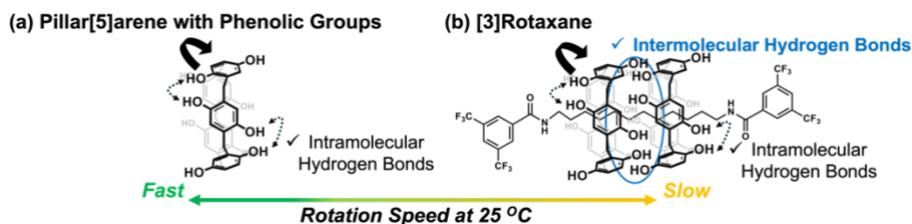


Fig. 1. Different rotation behavior of (a) pillar[5]arene with phenolic groups and (b) [3]rotaxane. 1) *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 817–821, 2) *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3268–3273.

嵩高い置換基を有するシクロペンタジエニル配位子と三脚型配位子からなるピアノ椅子型ルテニウム錯体における回転挙動の置換基効果

(奈良先端科学技術大学院大学¹・トゥールーズ大学²) ○伊藤 直紀¹・西野 智雄¹・Gwénaél Rapenne^{1,2}

Rotational Behavior in Piano-stool Ru(II) Complexes Composed of Cyclopentadienyl Ligand with Bulky Substituents and Tripodal Ligand (¹Nara Institute of Science and Technology, ²University of Toulouse) ○Naoki Ito,¹ Toshio Nishino,¹ Gwénaél Rapenne^{1,2}

Steric hindrance is one of the major factors affecting the bond rotation. In this study, we designed and synthesized piano-stool-type Ru(II) complexes composed of cyclopentadienyl ligand with bulky substituents and tripodal ligand. ¹H NMR measurements revealed that rotation of the Cp-M bond was restricted at 20 °C. This result indicates that the increase of steric hindrance between Cp and the tripodal ligands through the introduction of only a single bulky substituent on the Cp ring had a significant effect on the Cp-M bond rotation.

Keywords : Molecular machine; Molecular rotor; Cyclopentadienyl complex; Ru complex; Dynamic NMR;

分子構造における結合軸近辺の置換基同士の立体障害は、結合軸周りの回転に影響を及ぼす。フェロセンではシクロペンタジエニル(Cp) 配位子と金属間の結合軸周りの回転は自由回転とみなせるが、Cp 配位子上に *tert*-ブチル基などの嵩高い置換基の導入によりその回転は抑制される⁽¹⁾。本研究では Cp 配位子と三脚型配位子からなる錯体において Cp 配位子上に導入する置換基の構造と Cp-金属間の回転挙動の相関について明らかにすることを目的とした。

嵩高い置換基としてメシチル基を持つ Cp 錯体を実験・合成した。20 °C における ¹H NMR 測定では三脚型配位子のプロトンに相当するシグナルが 2 種類観測された(図)。これは、Cp-Ru 間の結合軸周りの回転が NMR のタイムスケールより遅くなり Cp 配位子の C_{2v} 対称性が三脚型配位子に反映されたことを示唆している。このことから Cp 配位子上のメシチル基と三脚型配位子との立体障害は、Cp-Ru 間の結合軸周りの回転の活性化障壁の増大に寄与していると考えられる。発表ではメシチル基だけでなく様々な構造の置換基を導入したときの Cp 配位子の回転の活性化障壁と置換基の構造の相関について述べる。

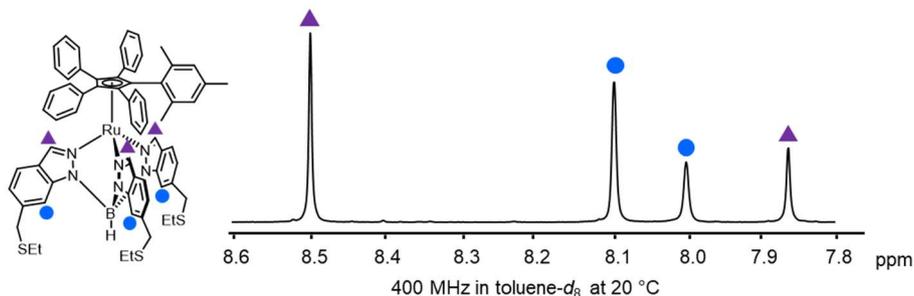


図 メシチル基を持つ Cp 錯体の ¹H NMR スペクトル

(1) K. G. Orrell et al., *J. Organomet. Chem.* **1991**, 403, 195.