

機関番号：13301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21750140

研究課題名（和文） パラ位連結環状ホスト分子を基とした電子特異的分子チューブの創成

研究課題名（英文） Construction of  $\pi$ -Electron Rich Molecular Tubes Using *para*-Bridged Macrocyclic Host Molecules

研究代表者

生越 友樹 (OGOSHI TOMOKI)

金沢大学・物質化学系・准教授

研究者番号：00447682

研究成果の概要（和文）：パラ位連結環状ホスト分子である Pillar[5]arene と、Pillar[5]arene の空孔内部に取り込まれるビオロゲンを連結したビオロゲンポリマーを混合したところ、ビオロゲンポリマーを軸、Pillar[5]arene を輪成分としたポリ擬ロタキサンを得ることができた。末端を嵩高いアダマンチル基で封鎖することにより、ポリロタキサンを得ることに成功した。さらに、Pillar[5]arene の分子間水素結合を利用することで、自己組織的にチューブ構造を形成することを見出した。

研究成果の概要（英文）：New polyrotaxane composed of pillar[5]arene and viologen polymer was successfully prepared with extremely high yield by capping the chain ends with adamantyl moieties. We also prepared organo-nanotubes from pillar[5]arene molecules via inter-molecular hydrogen bonding between the molecules.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：超分子化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：Pillar[5]arene、ポリロタキサン、分子チューブ、水素結合

## 1. 研究開始当初の背景

超分子とは、“2つ以上の分子が非共有結合的な相互作用によってできた分子”であり、分子デバイス・マシン等の未来材料として、近年、世界的に注目を集めている。そのような超分子を形作る有力な構成分子の1つは、特定の分子（ゲスト分子）を認識して捕捉する、環状ホスト分子である。環状ホスト分子は、その空孔の大きさに適合したゲスト分子のみを、選択的に空孔内部に取り込む化合物であり、代表的なものとして、クラウンエーテル、カリックスアレーン、シクロデキスト

リンなどが知られている。その中で申請者は、最近新しい環状ホスト分子である“Pillar[5]arene”を得ることに成功した（*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5022.）。Pillar[5]arene は、カリックスアレーンと同様に、フェノール誘導体がメチレン結合によって連結した5員環分子である。しかし、そのフェノール誘導体を連結しているメチレンの結合様式が、カリックスアレーンの場合のメタ位ではなくパラ位であるため、カリックスアレーンの構造：Calix（聖杯、お椀型）ではなく、①上下対称なPillar（柱状）の構

造を形成している。そのような優れた対称性から、Pillar[5]arene は、カリックスアレンよりもゲスト分子を強く取り込むことができる。また Pillar[5]arene は、シクロデキストリンと同様に、環の上下に合わせて10個のフェノール性水酸基を有しており、②高い反応性を示す。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、Pillar[5]arene の①優れた対称性、②高い反応性といった特徴を最大限に活かした分子設計を考え、Pillar[5]arene を構成単位とした、分子チューブの構築へと着想に至った。環状ホスト分子を基とした分子チューブは、大阪大学の原田らによる水溶性シクロデキストリン分子チューブが、世界に衝撃を与えた先駆的な研究として知られている (*Nature* 1993, 64, 516.)。しかし、本研究で構築する分子チューブは、原田らが用いた上下が非対称なシクロデキストリンとは異なり、完全に対称な構造である Pillar[5]arene を基とするため、非常に真っ直ぐで剛直な構造を形成すると予測される。また Pillar[5]arene の構成単位であるヒドロキノンが、酸化・還元応答性を有しているため、酸化・還元に応じてゲスト分子を内包・放出するといった、電子特異的な分子チューブであると予測される。そのため、これまでのシクロデキストリンを基とした分子チューブの研究とは異なる、新たな研究であるといえる。

## 3. 研究の方法

### ①Pillar[5]arene からなるポリロタキサン分子チューブの合成

Pillar[5]arene の空孔は電子豊富であるため、電子不足なビオロゲンを強く包接することが分かっている。そこで、ビオロゲンを連結したビオロゲンポリマー (VP) を軸分子とし、複数の Pillar[5]arene を軸分子にスレディングさせた、擬ポリロタキサンの合成を行う。さらに、嵩高く Pillar[5]arene の空孔を通過できないアダマンチル基を、軸分子の両端にストッパーとして導入することで、ポリロタキサンの合成を行った (Figure 1)。

### ②Pillar[5]arene の分子間水素結合を利用した分子チューブの合成

Pillar[5]arene は柱状の対称性に優れた分子であるため、Pillar[5]arene を積層させることにより、チューブ構造を形成すると予測される。10 個の水酸基を有する Pillar[5]arene は、アセトン、メタノール、DMSO といった極性溶媒に可溶であるが、クロロホルム、エーテルといった非極性溶媒には不溶である。一般に水素結合は、非極性溶

媒中で強く働くが、極性溶媒中では働きにくい。そこで Pillar[5]arene の良溶媒であるが水素結合が働きにくいアセトンに溶解させ、その後、貧溶媒であるが水素結合が働きやすいクロロホルムを加え、加熱により沸点の低いアセトンを先に揮発させた。

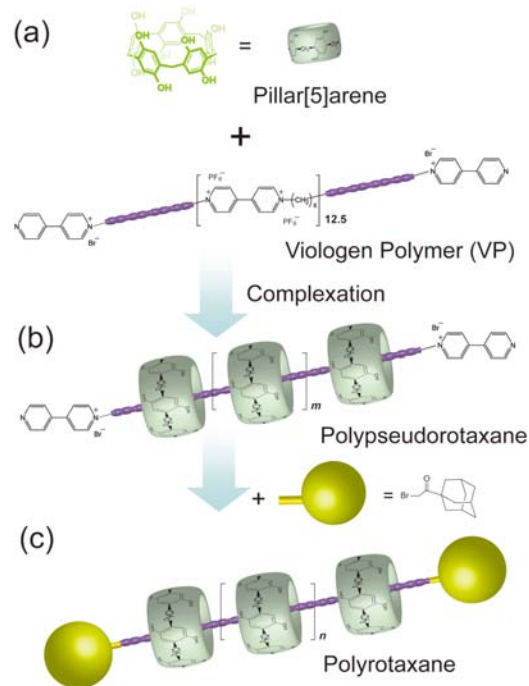
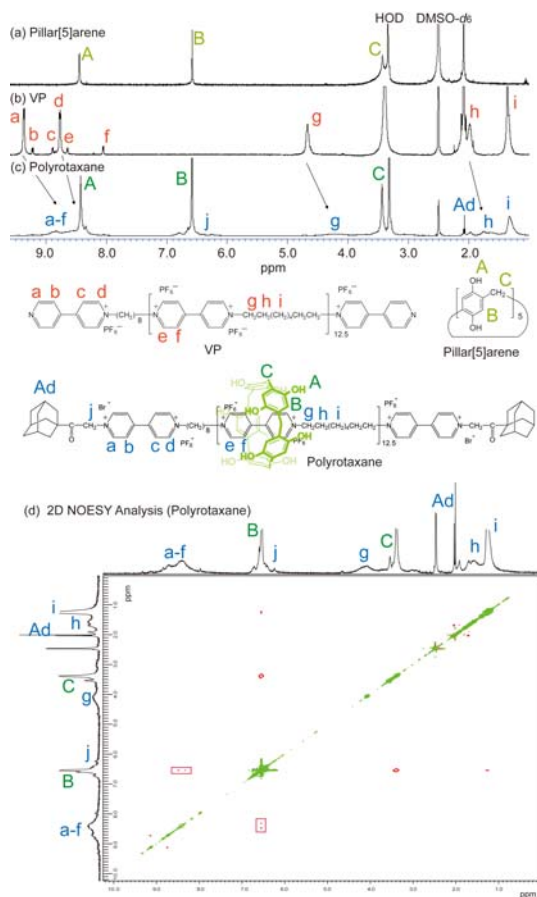


Figure 1. Polyrotaxane from Pillar[5]arene and Viologen Polymer (VP).

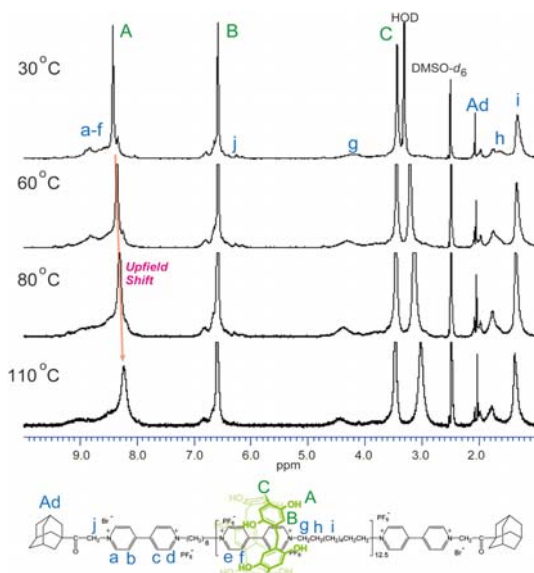
## 4. 研究成果

### ①Pillar[5]arene からなるポリロタキサン分子チューブの合成

Pillar[5]arene と VP を等モルで混合し、<sup>1</sup>H NMR 測定を行ったところ、ビオロゲンの窒素原子周辺のプロトンピークが高磁場シフトした。これより、pillar[5]arene が VP 中のビオロゲンの窒素原子周辺を取り込み、ポリ擬ロタキサンが形成したと考えられる (Figure 1b)。また得られたポリ擬ロタキサンは、DMSO-*d*<sub>6</sub> 中 110 °C で <sup>1</sup>H NMR 測定を行うと、ビオロゲンの窒素原子周辺のプロトンピークの高磁場シフトが観測されなかった。これより、DMSO-*d*<sub>6</sub> 中 110 °C では pillar[5]arene が軸分子からデスレディングすることが分かった。一方、アダマンチル基を導入することにより得られたポリロタキサン (Figure 2c) では、ビオロゲン及びその周辺のメチレンのピーク (a, d, g, h) が大きく高磁場シフトした。NOESY 測定より、VP のビオロゲンのプロトン (a-f) と pillar[5]arene のベンゼン環のプロトン (B) との間で相関がみられたことから、ビオロゲン部位を取り込んだ包接錯体が形成されていることが明らかとなった。VP のアルキル鎖 (i) と pillar[5]arene のベンゼン環のプロト

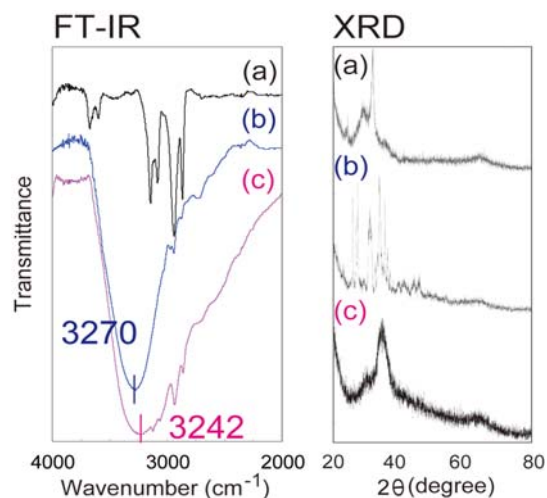


**Figure 2.**  $^1\text{H}$  NMR spectra of (a) pillar[5]arene (1.0 mM), (b) VP (1.6 mM) and (c) polyrotaxane (5.0 mM) in  $\text{DMSO-}d_6$  at 25 °C. (d) 2D NOESY analysis of polyrotaxane (5.0 mM) in  $\text{DMSO-}d_6$  at 25 °C.



**Figure 3.** Variable-temperature  $^1\text{H}$  NMR spectra of polyrotaxane (5.0 mM) in  $\text{DMSO-}d_6$ .

ン(B)との面積比から、ポリロタキサンは 1本の軸分子VPに対して、平均で19個の輪成



**Figure 4.** FT-IR spectra and X-ray diffraction patterns of (a) VP, (b) pillar[5]arene and (c) polyrotaxane.

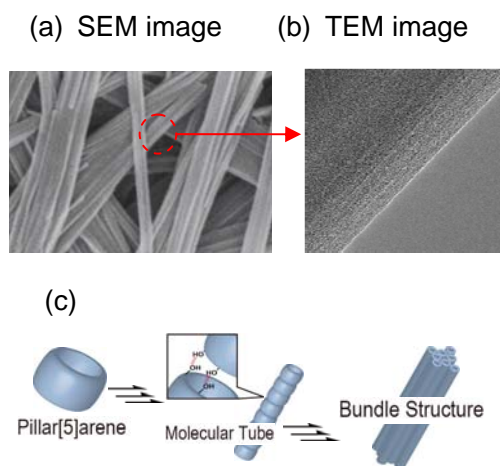
分 pillar[5]arene から構成されていることが分かった。

擬ポリロタキサンでは解離が起こった  $\text{DMSO-}d_6$  中 110 °C においても、ピオロゲンの窒素原子周辺のプロトンピークは変化せず、高磁場シフトが観測された (Figure 3)。これより、pillar[5]arene のデスレッティングが起こらないことがわかった。また得られたポリロタキサンは、水素結合を切断するような DMF や  $\text{DMSO}$  といった両親媒性溶媒にのみ溶解し、pillar[5]arene や VP が溶解するアセトンやアセトニトリルといった溶媒には不溶となった。Figure 4 に FT-IR 測定を行った結果を示す。pillar[5]arene 単独では  $3270\text{cm}^{-1}$  に見られた OH 基の伸縮振動のピークが、ポリロタキサンでは  $3242\text{cm}^{-1}$  へと低波数側へシフトした。ロタキサンを形成することで、pillar[5]arene 同士が近接し、pillar[5]arene の OH 基が分子間で強固な水素結合を形成したためだと考えられる。また、粉末 X 線回折測定を行ったところ、ポリロタキサンは pillar[5]arene 単独とは異なる回折パターンが見られた (Figure 4)。ポリロタキサンの形成により、pillar[5]arene の配列が大きく変化したためだと考えられる。

## ② Pillar[5]arene の分子間水素結合を利用した分子チューブの合成

アセトンの沸点は  $56.5\text{ °C}$  でクロロホルムの沸点は  $61.2\text{ °C}$  であり、混合溶媒を加熱することで Pillar[5]arene にとって貧溶媒であるクロロホルムがリッチになり、溶液中の Pillar[5]arene が凝集し、沈殿が生じると思われる。沈殿を SEM により観察したところ、ワイヤー状の構造物であることが分かった (Figure 5a)。一方で Pillar[5]arene の 20 mM アセトン溶液から再結晶により得た固体は秩序立った構造を成していなかった。更に

TEM 測定からワイヤー一本を詳細に観察したところ、ワイヤーの長軸方向に沿って筋が観察された (Figure 5b)。これらの結果からワイヤー中では分子間水素結合により Pillar[5]arene が互いに連結した分子チューブを形成し、更にチューブがバンドル構造に集合しているのではないかと推測できる (Figure 5c)。



**Figure 5.** (a) SEM and (b) TEM images of self-assembled nanotubes from pillar[5]arene. (c) Formation of nanotubes by self-assembly of pillar[5]arenes.

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Ogoshi, T.; Demachi, K.; Kitajima, K.; Yamagishi, T. Monofunctionalized Pillar[5]arenes: Synthesis and Supramolecular Structure. *Chem. Commun.* **2011**, in press, DOI: 10.1039/C1CC12333E.
- ② Ogoshi, T.; Kitajima, K.; Aoki, Y.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. Effect of *Intra*-Molecular Hydrogen Bond Belt and Complexation with Guest on Rotation Behavior of Phenolic Units in Pillar[5]arenes. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 817-821.
- ③ Ogoshi, T.; Nishida, Y.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. Polypseudorotaxane Constructed from Pillar[5]arene and Viologen Polymer. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3145-3147.
- ④ Ogoshi, T.; Nishida, Y.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. High Yield Synthesis of Polyrotaxane Constructed from Pillar[5]arene and Viologen Polymer and Stabilization of Its Radical Cation. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7068-7072.
- ⑤ Ogoshi, T.; Umeda, K.; Yamagishi, T.;

Nakamoto, Y. Through-Space  $\pi$ -Delocalized Pillar[5]arene. *Chem. Commun.* **2009**, 4874-4876.

[学会発表] (計 5 件)

- ① 生越 友樹、新規環状ホスト分子” Pillar[5]arene” の合成と超分子材料への応用、第 11 回リングチューブ超分子研究会シンポジウム (招待講演)、2011 年 3 月 10 日 (東京工業大学・大岡山キャンパス)
- ② 生越 友樹、新規環状ホスト分子” Pillar[5]arene” の合成と超分子材料への応用、第 56 回高分子研究発表会 (神戸) (ヤングサイエンティスト講演)、2010 年 7 月 16 日 (兵庫県民会館)
- ③ 生越 友樹、環状ホスト分子の合成とハイブリッド材料への応用、第 131 回東海高分子研究会講演会 (招待講演)、2010 年 4 月 24 日 (名古屋工業大学)
- ④ 生越 友樹、環状ホスト分子の合成とハイブリッド材料への応用、10-1 精密ネットワークポリマー研究会 (招待講演)、2010 年 4 月 16 日 (東京工業大学・大岡山キャンパス)
- ⑤ 生越 友樹、環状ホスト分子の合成とハイブリッド材料への応用、国際高分子基礎センター講演会 (招待講演)、2009 年 12 月 2 日 (東京工業大学・大岡山キャンパス)

[その他]

ホームページ等

<http://kohka.ch.t.kanazawa-u.ac.jp/lab3/lab3.html>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

生越 友樹 (OGOSHI TOMOKI)

金沢大学・物質化学系・准教授

研究者番号: 00447682

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし