インターロクト化合物の合成によるナノ材料の機能設計

Functionality Design of Nano Materials by Synthesis of Interlocked Compounds

高田十志和・木原伸浩・古荘義雄

ロタキサンやカテナンなどのインターロクト化合物は、分子マシンをはじめとするナノ材料に必須不可欠のモチーフとして注目を集めている。本稿では、インターロクトユニットをもつナノ材料の設計指針について解説するとともに、その最近の展開について合成的側面から研究を紹介し将来を展望する。

1. はじめに

自由度と運動性の高い機械的な結合を特徴とするインターロクト化合物は、分子モーター、分子スイッチなどのナノメートルサイズの素子としてその機能が注目されてきたが、実際分子素子、ナノ材料を志向した方向でロタキサンやカテナンの応用研究が Stoddart らを中心として進められている¹⁾。これらインターロクト化合物合成の進歩は最近とくに著しく、合目的な設計と高効率・高収率合成が同時に達成されつつある。

高分子の立場からは、ポリロタキサンの構造的な特徴を活かした素子の開発研究が進展しつつある。基本的にはロタキサン、カテナン同様ポリロタキサンにおける軸に対する輪（あるいはナノチューブ）の位置制御に基づくものである。たとえば、伊藤らは、原田らが開発したシクロデキストリンナノチューブ²⁾を導電性高分子に被覆することで「分子被覆導線」として、ナノメートルサイズの回路の組み立てが可能であることを示した³⁾。また素材の観点では、これまで報告されたポリロタキサン(1~3)はいずれも既存のポリマー構造を主鎖にもつため、その特徴である空間結合に基づく特性をポリマー全体の物性に活かすことはできない。ロタキサン構造そのものがモノマー連結部位となったものでなければ、その特徴をポリマー物性に反映させることは不可能であろう。したがって、現在のポリロタキサン合成における最大

図1 ポリロタキサン、トポロジカルゲルおよびポリカテナン

のターゲットは、4や5である。実際にロタキサン構造で高分子をつなぐことによって、新しい素材が生まれている。伊藤らは、ポリエチレングリコールを2ないし3官能性のシクロデキストリンでロタキサン構造形成による架橋を行うと、一般の化学ゲルとは異なる新しいタイプのゲル(トポロジカルゲル, 6)が得られることを報告している⁴⁾。

一方、ポリ[2]カテナン(7)はいくつか報告されている⁵⁾が、完全に輪成分のみからなるポリカテナン(8)はいまだ

Toshikazu TAKATA (写真左) 大阪府立大学大学院工学研究科 (599-8531 大阪府堺市学園町 1-1)・教授, 理学博士。
1981年 筑波大学大学院博士課程修了。専門は高分子合成, 有機合成 (趣味) スポーツ (野球, テニス, 柔道など) の実戦, 観戦
Nobuhiro KIHARA (写真中) (同上)・助教授, 博士 (工学)。
1989年 東京大学大学院博士後期課程中退。専門は高分子合成, 有機合成 (趣味) コントラバス
Yoshio FURUSHO (写真右) (同上)・助手, 博士 (工学)。
1995年 東京大学大学院工学系研究科中退。専門は高分子合成, 有機合成 (趣味) 魚釣り, 読書

合成されていないため、この分野のもっとも大きな標的分子である。ポリ[2]カタナンでは、(i) 輪と輪の間に引力的な相互作用がないこと、(ii) 輪と輪を結ぶつなぎの部分ではできるだけ剛直であること、ならびに (iii) 輪の分子量は10,000以上であること、が達成できれば特徴的な物性を示す材料となりうる⁶⁾が、このようなポリマーはいまだ合成されていない。実際、これまで報告されたポリ[2]カタナンには何ら特徴的な性質は見いだされていない。

本稿では、トポロジカルな結合が機能発現の鍵となるナノ材料の設計においてその基盤をなすインターロクト化合物・ポリマーの最新の合成法について紹介する。

2. ロタキサン・ポリロタキサン

ホスト・ゲスト相互作用を利用したロタキサンのいわゆる戦略的な合成法の発展には目を見張るものがあり、最近になって9割を超える収率でロタキサンを得る方法もい

図2 ロタキサンとシャトリング

ポリ[2]ロタキサン 11

ポリ[3]ロタキサン 12

ポリ[3]ロタキサン 13

図3 さまざまなポリロタキサンの合成法

くつか報告されているが、詳しくは他の総説にゆずる⁷⁾。ロタキサンを機能性材料として展開していくに当たって考えられる最大の特徴は、輪成分が軸上を自由に運動（シャトリング）できることである（図2）。さらに、軸上に“ステーション”を導入することで輪成分の位置を外部刺激などによりコントロールすることも可能である。これに対しては分子スイッチ、分子メモリや分子モーターといった分子マシンとしての可能性が提唱されている⁸⁾。また、筆者らはこのインターロクト構造を反応場としてとらえ、ロタキサン型反応剤・触媒を検討しており、最近不斉合成系として有望であることを報告した⁹⁾。

一方、ロタキサンユニットを高分子へ導入することによっても、さまざまな効果が期待できる。図1に示すように、導入位置に基づいて異なるトポロジーをもつポリロタキサンを創製していくことが可能であるが、このトポロジーの違いによりポリロタキサンの性質は大きく変化する。これまでポリロタキサンはおもにシクロデキストリンを用いて合成されてきたが、優れた総説があるので²⁾、ここではとくにクラウンエーテルをベースとするものの合成法を中心に述べる。

もっともオーソドックスなタイプである主鎖型ポリロタキサンは数多く合成されているが、クラウンエーテルに関してはとくに H. W. Gibson らにより精力的に検討されている¹⁰⁾。筆者らは、クラウンエーテルが水素結合を介して2級アンモニウム塩を強く包接することを利用して¹¹⁾、末端にビニル基をもつラジカル重合性擬ロタキサンモノマー (9) を設計し、そのラジカル重合により側鎖型ポリロタキサン (10) を合成した¹²⁾（図3）。この方法論では他のビニルモノマーとの共重合も可能であり、またモノマーの仕込み比だけでなく、溶媒、温度などによりクラウンエーテルの導入率を容易に制御することが可能である。

最近ようやく主鎖が機械的結合からなる新しいタイプのポリロタキサンが合成され始めた。Stoddart らはエンドキャップと環上に反応性官能基をもつ[2]ロタキサンの重縮合によりポリ[2]ロタキサン (11) を合成した¹³⁾。筆者らは、環成分とエンドキャップのサイズ相補性を利用したスリッピング法を2官能性化合物に応用したポリスリッピング法を開発し、ポリ[2]ロタキサン (12) を合成した¹⁴⁾。本方法はいわゆる平衡重合系であり、重合度は系の熱力学的安定性によって決まる。12は環成分とエンドキャップの適度な立体反発と水素結合の「二重ロック」により安定化されているため、室温では十分に安定であるが、DMSOのような高極性溶媒を用いて安定化因子のひとつである水素結合を切断することで、定量的にモノマーへ変換することが可能である。

筆者らはまた、ジスルフィド基の可逆的な開裂-再結合プロセスを利用したロタキサン合成法をもとに¹⁵⁾、ポリ[3]ロタキサン (13) を合成した¹⁶⁾。この系も触媒存在下では平衡重合系であるため、重合条

件により分子量をコントロールすることが可能であり、モノマーへのリサイクルも容易である。もちろん、触媒を除くことにより構造を完全にロックすることができる。

これらの2つの方法論は重合過程において余分な物質を排出することのない「古典的」な重付加に相当する。重付加の場合、共有結合の生成・切断を伴うためエネルギーの収支が大きく、環境に多大な負担をかけている。一方、筆者らの方法は、重合あるいは解重合過程におけるトータルでの共有結合の生成または切断はないのでエネルギー収支も小さく、環境調和型のグリーンケミストリーの重合法となりうる。また、新しいタイプのリサイクルポリマーとしても有望である。

以上のように、さまざまなトポロジーと特性をもつポリロタキサンを合成することが可能になってきたが、さらにステーションなどを導入すれば外部刺激による機能の制御が可能になるため、ケモメカニカルアクチュエーターなどの強相関ソフトマテリアルも可能になってくものと期待される。一方、これとは逆に環成分と軸上に存在する水素結合などの引力的相互作用を除去することで、環成分の運動性を可能な限り大きくし、ロタキサンユニットの性質をポリロタキサンの粘弾性や力学的物性により反映させることができるようになる¹⁷⁾。

3. カテナン、ポリカテナン

カテナンの合成もロタキサンの合成と同様に、各コンポーネントの前駆体を自己集合により集積しておき、最後にカテナン構造を固定することで行われる(図4)。しかし、カテナンとロタキサンでは大きな違いがある。ロタキサンの合成においては、環構造を最初からつくっておく方法と、最後に環化する方法とがあるが、カテナン構造を構築する場合には、最後の反応は必ず環化になる。一般に自己集合は高濃度で有利であるのに対して環化反応は低濃度で有利であるから、カテナンの合成はロタキサンの合成に比べてずっと困難である。したがって、効率的にカテナンを合成するためには、低濃度でも平衡が自己集合側に傾いた組織系を利用するか、高濃度でも重合せずに環化する系を利用する必要がある、とくに前者のアプローチが効果的

である。水素結合を利用する系は、市販の試薬を混合するだけでもカテナンが合成できるので、得られるカテナンはさまざまなカテナンの原料としても利用できる⁷⁾。

筆者らは、*p*-キシリレンジアミンとイソフタル酸クロリドを混合しただけで合成できるカテナン(14)を用いてさまざまな官能基を有するカテナンの合成を検討した¹⁷⁾(図5)。14をDMSO中で水酸化カリウムとヨウ化メチルで徹底的にアルキル化すると、オクタメチル体(15)が高収率で得られた。また、14および15を徹底ボラン還元したところ、アミン型のカテナン(16, 17)がそれぞれ得られた。カテナンの官能基をこのように変換していくと、輪が互いの周りを回転する速度が劇的に変化する。なお、16はカテナン構造を有するポリアミンという、たいへん興味ある化合物である。

カテナン(catenane)の名が鎖を意味するラテン語catenaに由来するとおり、カテナン構造を主鎖に有するポリカテナン(8)には鎖のような高度の屈曲性と特殊な伸縮特性が期待できる。前述のように主鎖型のポリカテナンには大きく分けて2種類ある。ひとつは[2]カテナン構造を組み込んだモノマーを重合することで得られるポリ[2]カテナン(7)であり、もうひとつはポリカテナン(8)である。

重合法としては、これまでおもに二官能性の[2]カテナンを用いた重縮合・重付加反応が検討されてきた。ここでは文献をあげるにとどめ⁵⁾、詳細は割愛する。ポリカテナン(8)ではカテナンとしての性質が十分に発揮されると期待されているが、その合成は容易ではない。たとえば、図6Iのような自己集合状態にあるモノマーを用いて官能基Aどうしの結合により重合しようとする、環化の効率は100%に達しないから、必ず分岐構造が入ってきてしまい、そこでカテナン構造が途切れてしまう(図6)。したがって、ポリカテナン鎖を合成するには、ポリペプチド合成のように段階的に環をつなげていくか、効率100%の環化反応を利用するしかない。

段階的に環をつなげていく方法は、鎖が長くなるにつれて急速に収量が低下していくことが問題である。現在、鎖が7つつながったポリカテナン鎖([7]カテナン)まで合成されているが¹⁸⁾、これは分岐構造を含んでおり、直鎖状のものとしては[5]カテナン(その構造から Olympiadane

図4 カテナンの合成戦略

図5 アミン型[2]カテナンの合成

図6 環化反応によるポリカテナンの合成

図7 Olympiadane

と名づけられた) が最長のものである¹⁹⁾ (図7)。

一方、効率 100% の環化反応があれば、原理的にカテナン鎖の合成が可能となる。そのような反応としてたとえば Diels-Alder 反応をあげることができる。すなわち、Diels-Alder 反応で 2 点を同時に結んだ後、邪魔な結合を断ち切ることができればカテナン鎖が合成できよう (図 8)。この方法によるポリカテナン鎖の合成はまだ実現されていないが、筆者らはこのテストケースとして、カテナンの環拡大反応を行った²⁰⁾。すなわち、1,3-ジエンをスルホレンで保護したカテナン (18) をジェノフィルと Diels-Alder 反応し、オレフィンをオゾン分解したところで環拡大したカテナン (19) が得られ、環がちぎれたような生成物は得られなかった。このことは、本方法論が本質的にポリカテナン鎖合成に適していることを示している。一般に、ラダーポリマーの合成法はカテナン鎖の合成に応用することができ、この方法論によってはじめてのポリカテナン 8 が得られる日も近いと期待される。

4. おわりに

インターロクト化合物の「物理的」な応用がしばしば強調されているが、もっと「化学的」な側面にも注目すべきである。本文中でも一部紹介したが、共有結合でも配位結合でもない比較的自由な空間結合でいくつかのコンポーネントを結びつけると、その協同効果はこれまでにわれわれが経験したことの無い、新しい「反応場・認識場」をつくり出す可能性がある。また、インターロクトシステムをうまく利用すれば有機化学反応の機構を研究するうえでの probe ともなりうる。

高分子の観点からは、輪成分の分子量をいかに高く制御できるかにかかっている。現在の有機合成技術では、分子量が 10,000 の環状化合物を得ることは不可能である。キャラクタリゼーションなどの問題はあるが、高分子としてある分布をもった環状「ポリマー」であれば、亀山ら²¹⁾や尾池ら²²⁾の手法で合成可能になる。インターロクトシステムをこのような「ポリマー」でもつくりあげることができれば、これまでに類を見ない「高分子新素材」として位置づけることもできよう。

いずれにしても、こうしたインターロクト分子・ポリマーは、物理的・化学的両側面でナノメートルサイズのユニークな素子・素材を提供する夢のある研究を約束してくれる分子群である。今後の展開が非常に楽しみであるが、やはりそれには普遍的で応用範囲の広い合成法の確立が不可欠である。ここまで進歩しても、いまだに「合成困難な物質」のレットルをぬぐうことができないのは残念であるので。

図 8 Diels-Alder オゾン分解によるポリカテナンの合成戦略

文 献

- 1) R. Dagani: *C & EN*, **78**(42), 25 (2000)
- 2) A. Harada: In "Large Ring Molecules," J. A. Semlyen, Ed., Wiley, Chichester (1996), pp. 407-432
- 3) 伊藤耕三, 下村武史: *化学と工業*, **52**, 1170 (1999)
- 4) K. Ito, Y. Okumura: *Adv. Mater.*, **13**, 485 (2001)
- 5) F. M. Raymo, J. F. Stoddart: *Chem. Rev.*, **99**, 1643 (1999); J. -L. Weidmann, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, D. Muscat, S. Mullins, W. Kohler, C. Rosenauer, H. J. Rader, K. Martin, and Y. Geerts: *Chem. Eur. J.*, **5**, 1841 (1999)
- 6) 岩田一良: 私信
- 7) 木原伸浩, 高田十志和: *有機合成化学協会誌*, **59**, 206 (2001)
- 8) J. F. Stoddart: *Acc. Chem. Res.*, **34**, 410 (2001)
- 9) Y. Tachibana, Y. Ohga, N. Kihara, and T. Takata: *Chem. Lett.*, 806 (2000)
- 10) H. W. Gibson: In "Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots," ed. by J.-P. Sauvage and C. Dietrich-Buchecker, Wiley-VCH, Weinheim (1999), pp. 277-311
- 11) P. T. Glink, C. Schiavo, J. F. Stoddart, and D. J. Williams: *Chem. Commun.*, 1483 (1996)
- 12) T. Takata, H. Kawasaki, S. Asai, N. Kihara, and Y. Furusho: *Chem. Lett.*, 111 (1999); T. Takata, H. Kawasaki, N. Kihara, and Y. Furusho: *Macromolecules*, **34**, 5449 (2001)
- 13) S. J. Rowan, S. J. Cantrill, J. F. Stoddart, A. J. P. White, and D. J. Williams: *Org. Lett.*, **2**, 759 (2000)
- 14) Y.-h. Sohagawa, H. Fujimori, J. Shoji, Y. Furusho, N. Kihara, and T. Takata: *Chem. Lett.*, 774-775 (2001)
- 15) Y. Furusho, A. Tsuboi, T. Hasegawa, N. Kihara, and T. Takata: *Chem. Lett.*, 18 (2000)
- 16) 奥 智也, 古荘義雄, 高田十志和: 予稿集, **50**, 318 (2001)
- 17) T. Takata, J. Shoji, and Furusho: *Chem. Lett.*, 881 (1997). N. Watanabe, Y. Furusho, N. Kihara, and T. Takata: *Chem. Lett.*, 915 (1999); Y. Furusho, J. Shoji, N. Watanabe, N. Kihara, T. Adachi, and T. Takata: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 139 (2001); N. Watanabe, Y. Furusho, N. Kihara, T. Takata, K. Kinbara, and K. Saigo: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 149 (2001)
- 18) D. B. Amabilino, P. R. Ashton, V. Balzani, S. E. Boyd, A. Credi, J. Y. Lee, S. Menzer, J. F. Stoddart, M. Venturi, and D. J. Williams: *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4295 (1998)
- 19) D. B. Amabilino, P. R. Ashton, A. S. Reder, N. Spencer, and J. F. Stoddart: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 1286 (1994)
- 20) N. Watanabe, N. Kihara, and T. Takata: *Org. Lett.*, in press.
- 21) A. Kameyama, Y. Murakami, and T. Nishikubo: *Macromolecules*, **32**, 1402 (1999)
- 22) H. Oike, S. Kobayashi, T. Mouri, and Y. Tezuka: *Macromolecules*, **34**, 2742 (2001)