

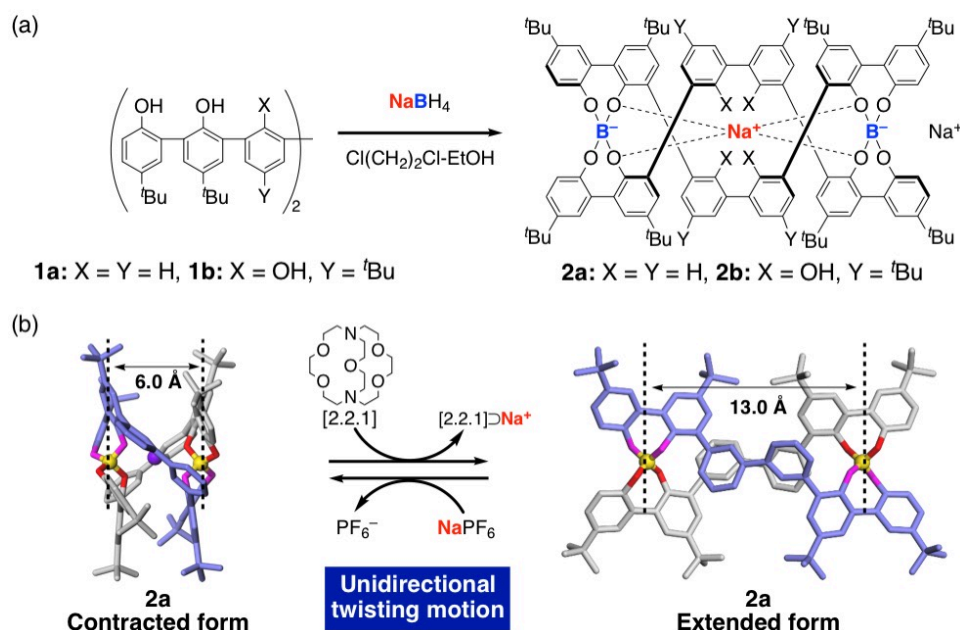
# 主論文の要約

論文題目     **Studies on Synthesis and Inclusion  
Complexation Behavior of a  
Spiroborate-Based Double-Stranded  
Helicate Containing a Bisporphyrin Unit**  
(ビスポルフィリン構造を有する二重らせん型スピロボレートヘリケートの合成と包接挙動に関する研究)

氏名     山本 慎也

## 論文内容の要約

1. 緒言 DNA やタンパク質に代表される生体高分子の多くは、水素結合や静電的および疎水的相互作用などの非共有結合を利用して、一方向巻きのらせん構造に代表される精緻な高次構造を形成し、生命活動に必要な高度な機能を発現している。従って、このような生体高分子類似のらせん構造を有する分子や高分子を人工的に構築可能な手法を開発することが出来れば、生体高分子を模倣するという観点だけではなく、既存の分子や高分子の性能を遙かに凌駕する新規な材料を開発するという観点からも興味深く、世界中で活発に研究が行われている。なかでも、DNA のような二重らせん分子や高分子を構築するための構造モチーフは限られており、有機配位子と金属イオン間の配位結合を駆動力として利用したヘリケートと呼ばれる二重らせん金属錯体が最も頻繁に用いられている。一方、我々の研究グループではこれまでに、フェノール 6 量体 (**1b**) と水素化ホウ素ナトリウムから、両末端がホウ素で架橋され、中心にナトリウムイオン ( $\text{Na}^+$ ) を包接した二重らせん型ホウ素ヘリケート (**2b**) が得られることを報告している。さらに、中央のビフェノール部位をビフェニル基で置換した配位子 (**1a**) から得られるホウ素ヘリケート (**2a**) は、**2b** とは異なり、内部の  $\text{Na}^+$  の放出・包接によって、一方向にねじれながら可逆的な伸縮運動をする「分子バネ」としての挙動を示すことも見出している。

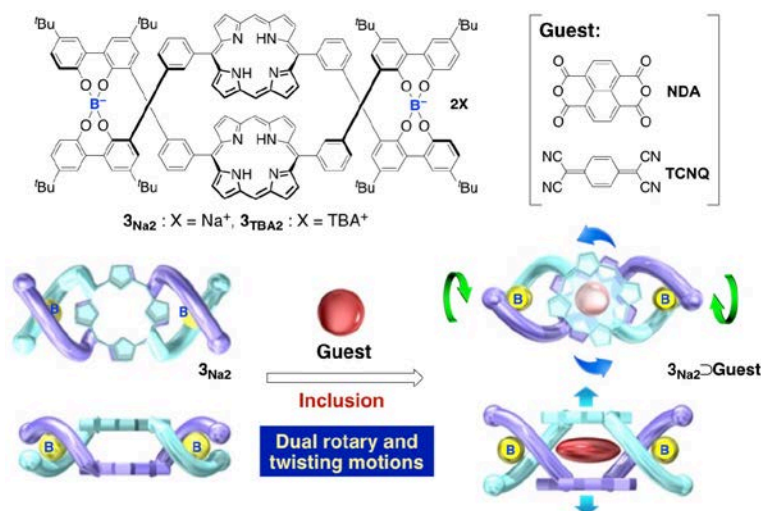


**Figure 1.** (a) Synthesis of double-stranded spiroborate helicites **2a** and **2b**. (b) X-ray single-crystal structures of the contracted and extended forms of **2a**.

以上の背景を踏まえ、本研究では、より高度なキラルな運動が可能な二重らせんヘリケートの構築と応用を目指し、中央にポルフィリン部位を有する新規な二重らせん型ホウ素ヘリケートを合成し、中央の2つのポルフィリン間への様々なゲスト分子の包接とそれに伴う構造変化、高分子鎖を有するゲスト分子の包接挙動について検討した。また、キラルなゲスト分子の不斉選択的な包接ならびに光学活性なゲスト分子の包接に伴い、ラセミのヘリケートが光学活性になるという興味深い現象（デラセミ化）も見出したので併せて報告する。

## 2. ビスポルフィリン部位を有する二重らせん型ホウ素ヘリケートの合成とゲスト分子の包接、構造変化

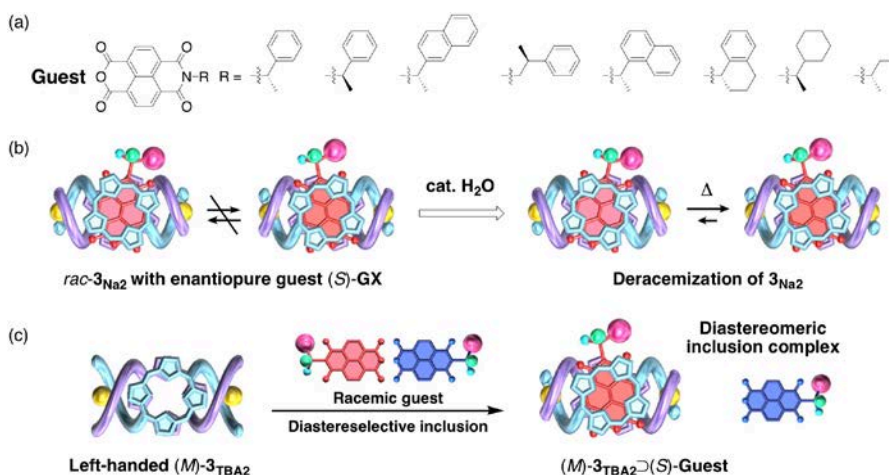
中央にポルフィリン部位を導入したフェノール誘導体と水素化ホウ素ナトリウムを反応させることで、二重らせん型ホウ素ヘリケート (**3<sub>Na2</sub>**) を合成した。**3<sub>Na2</sub>** は光学活性なアンモニウム塩を用いたジアステレオマー塩法により光学分割可能であり、アキラルなテトラブチルアンモニウム (**TBA**) に置き換えることで、左右どちらか一方巻ききの **3<sub>TBA2</sub>** を得ることに成功した (鏡像体過剰率 (ee) > 99%)。 **3<sub>Na2</sub>** の2つのポルフィリン間には、電子欠乏性の様々な芳香族分子が1:1で包接され、その包接能が芳香族分子の芳香環のサイズと電子密度および置換基のかさ高さに大きく依存することを見出した。一方、電子豊富なピレンやペリレンは **3<sub>Na2</sub>** にほとんど包接されないことが分かった。また、ナフタレンテトラカルボン酸無水物 (**NDA**) の包接前後のX線構造解析の結果、**NDA** の包接に伴い、2つのポルフィリン環の回転とらせん構造のねじれ運動が同時に、かつ一方方向に連動して起こることを見出した。



**Figure 2.** Structure of the spiroborate-based double-stranded helicate containing a bisporphyrin unit ( $3_{\text{Na}2}$ ) that forms an inclusion complex with guest molecules accompanied by the unidirectional dual rotary and twisting motions.

## 2. 光学活性なゲスト分子の包接を利用した二重らせん型ホウ素ヘリケートのデラセミ化およびキラルなゲスト分子の不斉選択的包接

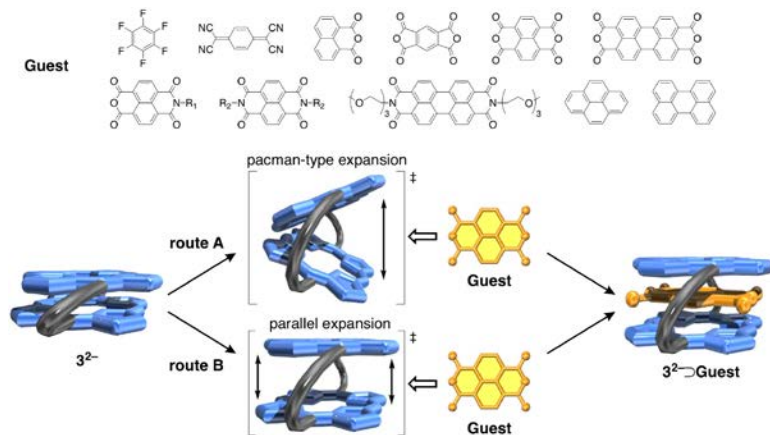
ラセミの  $3_{\text{Na}2}$  に光学活性なゲスト分子を包接させ、極少量の水を含む有機溶媒中で加熱すると、スピロボレート結合が不斉選択的に切断・再生され、その結果、らせんの巻き方向が一方向に片寄る、デラセミ化反応が進行し、最大 72% ee で一方向巻きに片寄った  $3_{\text{Na}2}$  が生成することを見出した。光学活性なゲストを除去後も  $3_{\text{Na}2}$  のらせん構造は安定に保持された。また、光学分割して得た左巻きのヘリケート ( $M$ )- $3_{\text{TBA}2}$  が、ラセミのゲスト分子の一方のエナンチオマーを不斉選択的に包接することも明らかにした。この不斉選択的なゲスト分子の包接機構を詳細に調べた結果、光学活性なヘリケートとキラルなゲスト分子間の CH- $\pi$  相互作用が不斉選択性に大きな影響をおよぼすことが示唆された。



**Figure 3.** (a) Structures of optically-active electron-deficient aromatic guests. (b,c) Schematic representation of water-catalyzed deracemization of  $rac$ - $3_{\text{Na}2}$  upon the inclusion complex formation with an enantiopure guest (b) and diastereoselective inclusion complexation of racemic guests with left-handed ( $M$ )- $3_{\text{TBA}2}$  (c).

**3. 様々なゲスト分子の二重らせん型ホウ素ヘリケートへの包接挙動** 電子状態の異なる芳香族分子やナフタレンテトラカルボン無水物をイミド化することで、様々な置換基を導入した誘導体を合成し、ヘリケートに対する包接挙動について検討を行っている。

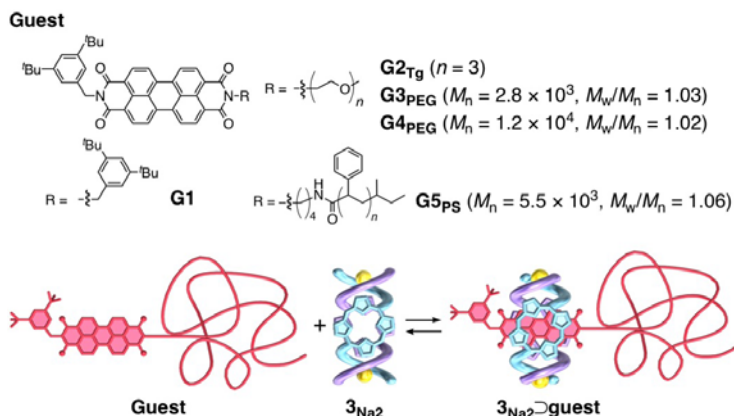
様々なゲスト分子を用いて、ヘリケートとの会合挙動を詳細に検討している。その結果、ヘリケートの包接能は、ゲスト分子の芳香環のサイズと電子密度および置換基のかさ高さに大きく依存することを見出している。



**Figure 4.** Structures of guest molecules and schematic representation of two possible mechanism (routes A and B) for the guest encapsulation in the bisporphyrin cavity of  $3^{2-}$ .

**4. 高分子鎖を有するゲスト分子の二重らせん型ホウ素ヘリケートへの包接挙動とアルカリ金属イオンの効果**  $3_{Na2}$  のポルフィリン間のキラルな空孔に高分子鎖が挿入可能かどうかについての知見を得るために、かさ高い置換基を片末端に有し、もう一方にポリエチレングリコール (PEG) 鎖を有する電子欠乏性のペリレンジイミド (PDI) 誘導体を合成し、アセトニトリル中、PDI との包接挙動について検討した。その結果、PEG 鎖を有する PDI 誘導体は包接錯体を形成し、その錯体形成速度は、予想通り PEG 鎖の鎖長の増加に伴い遅くなった。興味深いことに、アセトニトリル-ジエチルエーテル混合溶媒中では、包接速度が加速され、この加速効果が PEG 鎖の鎖長の増加に伴い増大することを見出した。一方、この混合溶媒中、 $Na^+$  と強く相互作用するクリプタン [2.2.1] を添加したところ、包接速度は著しく低下し、過剰のアルカリ金属イオン ( $Na^+$  や  $K^+$ ) の添加によってさらに加速することが分かった。

すなわち、負電荷を帯びた  $3_{Na2}$  のスピロボレート部位の近傍に位置する  $Na^+$  に PEG 鎖がクラウンエーテルの様に相互作用し、その結果、PEG 鎖末端が  $3_{Na2}$  の空孔に接近しやすくなり、PEG 鎖含有 PDI の包接が加速されたと考えられる。



**Figure 5.** Structures of perylene-3,9-dicarboxylic diimide (PDI) guests carrying a polymer chain (PEG or PS) and a bulky substituent (stopper) at each end and schematic representation of the inclusion complex formation between  $3_{Na2}$  and the PDIs.