

研究 成 果 報 告 書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		円筒型分子の連結によるチューブ状超分子の合成と物質移動場としての応用			
研究テーマ (欧文) AZ		Synthesis and application of tubular supramolecules for material transport by assembling cylindrical molecules			
研究氏 代 表 名 者	カナ CC	姓) アキネ	名) シゲヒサ	研究期間 B	2011 ~ 2013 年
	漢字 CB	秋根	茂久	報告年度 YR	2013 年
	ローマ字 CZ	AKINE	SHIGEHISA	研究機関名	筑波大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		筑波大学 数理物質系・准教授			
<p>概要 EA (600 字～800 字程度にまとめてください。)</p> <p>カーボンナノチューブをはじめとするチューブ状分子は、外界から隔てられた内部空間に基づくその特異な性質が注目を集めている。このチューブ内空間は、一方向に伸びた一次元的な空間であり、一方向の物質移動・伝導などを可能にする異方的空間として興味深い。閉じた空間における一次元的な物質移動を単一分子で実現できるチューブ状分子は魅力的であるが、現状ではチューブ径、長さの制御と内部空間へのゲストの包接・閉じ込めを自在に行うことは困難であることが多い。可逆な金属-配位子間の結合の特性を活かして自己集合的にチューブ構造を構築すれば、これらの問題を解決できると考えた。本研究では、金属イオンとの錯形成により精密にチューブ状超構造体を作り上げるための円筒型分子の合成に目標をおき、新規な環状の化合物および配位子を合成する。また、各種外部刺激応答分子の構造変換について検討を行い、刺激応答型の物質移動への可能性について探求することとした。</p> <p>カリックス[6]アレーンを基本骨格とする大環状化合物の合成を行った。環状化合物の高度機能化と物質取り込み機能の解明のためには、環状骨格を意図通りの配座に制御する必要があるので、まず配位子の構造の解明と物質取り込み能について検討を行った。合成した環状化合物について配座解析を行った結果、環骨格部分が 1, 2, 3-alternate 型配座を取ることが明らかとなった。さらに、この化合物は溶液中で電子不足芳香族化合物を取り込み、その際に動的な配座変換が起こることが明らかとなった。また、関連のらせん型・カゴ型の化合物についても、外部刺激応答型の変換反応による機能化を達成した。このような性質は、刺激応答型の物質移動のための重要な知見になると考えられる。</p>					
キーワード FA		円筒型化合物	応答性分子	ゲスト認識	配座変換

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	Conformational control of electron-rich calix[6]arene skeleton by paraquat recognition							
	著者名 ^{GA}	S Akine, D. Kusama, T. Nabeshima	雑誌名 ^{GC}	Tetrahedron Letters					
	ページ ^{GF}	205~209	発行年 ^{GE}	2	0	1	3	巻号 ^{GD}	54
雑誌	論文標題 ^{GB}	Stepwise Helicity Inversions by Multisequential Metal Exchange							
	著者名 ^{GA}	S. Akine, S. Sairenji, T. Taniguchi, T. Nabeshima	雑誌名 ^{GC}	J. Am. Chem. Soc.					
	ページ ^{GF}	12948~12951	発行年 ^{GE}	2	0	1	3	巻号 ^{GD}	135
雑誌	論文標題 ^{GB}	Cage-like tris(salen)-type metallocryptand for cooperative guest recognition							
	著者名 ^{GA}	S. Akine, S. Piao, M. Miyashita T. Nabeshima	雑誌名 ^{GC}	Tetrahedron Letters (in press)					
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要^{EZ}

Tubular structures such as carbon nanotubes are attracting much attention because of their unique interior space separated from the outer spaces. This one-dimensional inner space would be useful as an anisotropic field that could enable one-way material transport and conduction. Although such a tubular molecule seems to be useful for one-dimensional material transport, it is difficult to construct tubular structures with defined dimensions and to incorporate guest species inside the tubular structure. Self-assembly of cylindrical molecules with defined dimensions by taking advantage of coordination bonds would be useful for the construction of tubular structures with a defined diameter. The aims of this research are to synthesize cylindrical organic molecules for construction of tubular structures by complexation with metal ions and to develop structural conversion systems based on responsive molecules.

A series of macrocyclic compounds having a calix[6]arene framework were synthesized. The conformation and guest recognition ability of these compounds in solution were studied by NMR spectroscopy. It was found that the calix[6]arene derivative having acetoxy groups exclusively adopted a 1,2,3-alternate conformation. Spectroscopic investigations indicated that the compound having six hydroxy groups encapsulates an electron-deficient guest molecule with concomitant conformational conversion into the cone conformation. Related helical and cage-like molecules that allow structural changes triggered by external stimuli were also developed. Such responsive behavior would be useful for regulation of material transport and functions by external stimuli.