

平成 21 年 4 月 10 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18064008

研究課題名（和文）メタルテンプレート型インターロック分子の動的挙動と空間制御

研究課題名（英文）Controlled Dynamic Behavior of Interlocked Molecules with Metal Template Motifs

研究代表者 高田 十志和 (TAKATA TOSHIKAZU)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：40179445

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・有機化学

キーワード：ロタキサン、パラジウム、触媒、相互作用、空間結合

## 1. 研究計画の概要

ロタキサンなどの分子群のコンポーネントは特殊な空間的關係にあり、輪成分中の原子と軸成分中の原子の間の相互作用の結果が、非常に大きくその運動性などの特性として現れてくる。本特定研究では複合元素間に働く相互作用や協同効果を解明し、応用展開の道を拓くことを目的としているが、ロタキサンのような空間結合系は弱い相互作用を増幅できるため、元素間に働く相互作用を解明するのに極めて適した系である。本研究では、ロタキサンやカテナンといったインターロック分子を用いて遷移金属元素と高周期典型元素の間に生まれる相乗的な相互作用に的を絞ってその特性を明らかにするとともに、その結果をベースとしてロタキサン構造を鍵とする分子触媒やリニア分子モーター構築に関する応用研究を行う。

## 2. 研究の進捗状況

インターロック分子を用い、遷移金属元素と高周期典型元素の間に生まれる相乗効果を精査し、また新しい研究領域・分野をつくることを目的に、遷移金属含有ロタキサンの合成と特性評価を行った。その結果(1)ロタキサン錯体内における相乗的な相互作用を明らかとし、①配位の強さ、②配位子交換の可能性、③ロタキサン構造の特異性と安定性の関係、④並進及び回転運動性の評価を行った。その中でもパラジウム金属含有ロタキサンにおいて、その近傍効果によって反応が加速し、コンポーネント間の接触による触媒的な自己反応変換系を見いだした。またこの知見を活用し、パラジウムを固定化した輪状の分子触媒が、貫通構造（擬ロタキ

サン構造）を形成できるような化合物にのみに触媒能を発揮することが明らかとなった。さらにこうした知見を踏まえ、(2)リニア分子モーター合成のための分子設計と基本動作系の構築を行った。すなわち、輪成分の移動に伴って、軸成分上での反応点が順次変換する分子を設計・合成することで、移動方向を制御できるような①リニア分子モーターの基本原理に加え、②様々な軸成分を持つロタキサン合成法、③ポリマーへの展開（ポリロタキサンの合成法）、並びに④遷移金属含有[n]カテナンの新合成法についてそれぞれ確立してきた。こうした系を発展、応用すれば、リニア分子モーターのみならず、効果的な高分子反応や、高分子鎖の動的な立体保護、分子サイズを認識できる酵素様の新触媒の創製が期待できる。

## 3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している

（理由）前述したように大きく分けて2つのテーマについて推進しており、(2)リニア分子モーターの合成・分子設計並びに基本動作系を順調に構築してきている。しかしながら(1)のモデル系における相互作用評価において、「金属元素を配位させた輪状分子が、特定の官能基を有する分子のサイズを認識し、その空孔内に貫通できる分子のみに対して高選択的に触媒能を発揮する」という興味深い知見を得たために、その特性を検討しており、当初の研究予定より若干の遅れが出ている。この知見は本研究の目的であるリニア分子モーターの高機能化を飛躍的に発展させる可能性を持っており、この実現のためには、輪状分子触媒を新た

に開発・評価し、その結果をもとに、リニア分子モーターの分子設計と基本動作系の構築を行う必要があると考えている。

#### 4. 今後の研究の推進方策

(1) ロタキサン錯体内における遷移金属／典型元素相互作用：軸と輪成分の両方に配位部位を有するロタキサンにおける Pd 金属／ヘテロ原子間の相互作用について①配位の強さ、②配位子交換の可能性、③ロタキサン構造の特異性と安定性の関係などについて研究してきた。そこで本年度は輪成分にのみ配位部位を有するロタキサンを合成し、これらの挙動について精査する。

(2) リニア分子モーター合成のための分子設計と基本動作系の構築：こうした系は直進分子モーターの構築に極めて適していると考え、昨年度までにロタキサン軸上に配置した配位能を有するグループ上を輪成分が順次移動する系を設計・合成してきた（下図）。すなわち、移動方向を制御できるような①リニア分子モーターの基本原理に加え、②軸成分の長さをコントロール可能なロタキサン合成法、並びに③長鎖の軸成分を用いたロタキサンの合成法についてそれぞれ確立してきた。今年度はこうした系を更に発展させるとともに、リニア分子モーターの設計を検討する。また、この結果から元素相乗効果に関する知見を得る。

(3) 輪状触媒の開発と機能評価：金属元素を配位させた輪状分子が、特定の官能基を有する分子のサイズを認識し、その空孔内に貫通できる分子のみに対して高選択的に触媒能を発揮するという知見を得たため、特性評価を行い、再設計によりさらに優れた触媒を開発する。

#### 5. 代表的な研究成果

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 23 件）

① Tuya Bilig, Tomoya Oku, Yoshio Furusho, Yasuhito Koyama, Shigeo Asai and Toshikazu Takata, Polyrotaxane Networks Formed via Rotaxanation Utilizing Dynamic Covalent Chemistry of Disulfide, *Macromolecules*, **41**, 8496 ~ 8503 (2008) (査読有り)

② Takashi Sato, Toshikazu Takata, Synthesis of Main Chain-Type Polyrotaxane by Polymerization of Homoditopic [2]Rotaxane Through Mizoroki-Heck Coupling, *Macromolecules*, **41**, 2739 ~ 2742 (2008) (査読有り)

③ Toshikazu Takata, Polyrotaxane and Polyrotaxane Network: Supramolecular Architectures Based on The Concept of Dynamic Covalent Bond Chemistry, *Polym. J.*,

**38**, 1 ~ 20 (2006). (査読有り)

〔学会発表〕（計 20 件）

① Takayuki Arai, Toshikazu Takata, Movable Crosslink Polymer Network: Synthesis and Property of Polyrotaxane Networks Using An Oligocyclodextrin Crosslinker, 2nd Japan-Korea Joint Seminar 2008 and International Symposium: Synthesis and Application of Advanced Functional Materials (JKIS 08), 2008.11.05. Tokyo.

② Toshikazu Takata, Kazuko Nakazono, Yasuhito Koyama, New Aspects of Crown Ether-sec-Ammonium Rotaxane: Significant Roles in Biological and Material Sciences, Yamada Conference, 2008.09.04. Awaji.

③ Toshikazu Takata, Synthesis, Properties and Application of Rotaxanes Formed by Utilizing Dynamic Covalent Bond, 2008.07.10. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid,

〔図書〕（計 5 件）

① 高田十志和, 中藺和子, 赤木和夫編, シーエムシー,  $\pi$  共役系高分子の精密構造制御 (第 17 章、らせん状に集積されたロタキサン組織体の構築と特性) (2009), p. 225 ~ 231.

② 木原伸浩, 高田十志和, 三共出版, 分子認識と超分子, 早下隆, 筑部浩編 (第 10 章, 超分子マシーンへのアプローチ,) (2008), p. 175 ~ 193

③ Nobuhiro Kihara, Toshikazu Takata, Toshikazu Hirao Ed., Springer, Through-Space Control of Redox Reactions Using Interlocked Structure of Rotaxanes, in *Redox Systems under Nano-Space Control* (2006), 215 ~ 247

〔産業財産権〕

○出願状況（計 16 件）

① 熱応答性ゲルフィルム、荒井隆行、高田十志和、リンテック株式会社+国立大学法人東京工業大学、特願 2009-001783、平成 21 年 1 月 7 日、国内

② 熱応答性高分子および熱応答性ゲルフィルム、荒井隆行、高田十志和、リンテック株式会社+国立大学法人東京工業大学、特願 2009-001782、平成 21 年 1 月 7 日、国内

③ 刺激応答性高分子架橋体およびその製造方法、荒井隆行、高田十志和、リンテック株式会社+国立大学法人東京工業大学、特願 2008-333574、平成 20 年 12 月 26 日、国内

〔その他〕

ホームページ：

<http://www.op.titech.ac.jp/polymer/lab/takata/index.html>