

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 9 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19095

研究課題名(和文)含メタロセンロタキサン結晶のレーザー照射による変位制御とマイクロカンチレバー機能

研究課題名(英文) Displacement Control of Crystals of Metallocene-Containing Rotaxanes and Its Use to Cantilever Functions

研究代表者

小坂田 耕太郎 (Osakada, Kohtaro)

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授

研究者番号：00152455

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：レドックス中心であるフェロセンと光感受性にすぐれるアゾベンゼンを軸分子に含むクラウンエーテルロタキサンの単結晶を調製し、その光照射による外形変化を観察し、大きな刺激応答挙動を明らかにした。アゾベンゼンのトランスからシスへの異性化波長で照射を行い、その後シスからトランスへの異性化波長での照射を行った。3つのロタキサンのうち、置換基がないものでは光照射によっても外形変化をおこさなかったが、一方にメチル基を有するロタキサンでは、第一段階で負側に15°、第二段階で正側に20°屈曲し、事実上可逆に構造変化することがわかった。含臭素ロタキサンでは異なる大きな変化がみられ、これらの機構を総括した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

機械や材料のマイクロ化が進行するとともに、刺激応答によって外形を変え、部品的位置を固定、変化させるカンチレバー型の素子が必要とされる。本研究によって柔軟性を有する有機金属ロタキサンの結晶が、光照射によって大きく傾きを変えること、これを照射波長及びロタキサンの置換基によって精密に制御できることがわかった。これらの成果は今後マイクロスケールの機械部品の作成や調整に資する可能性がある。さらに、従来期待されていた高分子素子と比較して精緻に分子設計できることから、さらに精密な素子としての利用が期待され、社会的な意義をもつと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Single crystalline rotaxanes which composed of axle molecule equipped with photo-sensitive azobenzene group and redox active ferrocene group were prepared and subjected to the stimulus-response studies. Cationic axle components with azobenzene were mixed with the crown ethers to form the corresponding rotaxanes. Three rotaxanes having no substituents, and one methyl substituent, and one bromo substituent at the cyclic component were compared under the same conditions. The first rotaxane crystal did not respond to ultraviolet nor visible light irradiations. The second crystal undergoes reversible change of the shape upon the irradiation at ultraviolet and visible lights. The rotaxane with the bromo substituent undergo irreversible change of the shape. Significant bending of the plate-like or needle-like crystals have potentially useful as the materials for cantilever.

研究分野：有機金属化学

キーワード：ロタキサン 単結晶 アゾベンゼン 光照射

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ロタキサンは軸成分分子が環成分分子によって覆われた形をもつ超分子であり、多数のグループによってその合成と性質が明らかにされてきた。特に温度、pH等の外部刺激によって、軸成分分子と環成分分子とがロタキサン構造を保ったまま独立に分子運動する分子機械としての挙動が多く報告されてきた。しかし、ロタキサンの性質についての研究はほとんど溶液中の溶存種の挙動についてのものであり、単一の分子種としての運動や構造変化を応答とする刺激応答挙動であった。溶液内の分子種の配向は制御されていないので、その構造変化を方向制御された出力として取り出すことは困難である。代表者及び連携研究者は、有機金属部分であるフェロセンを含むロタキサンの各種の研究を行う過程で、フェロセニル基を軸分子の末端として有するロタキサンの結晶の相転移挙動を明らかにした。すなわち、相転移温度付近の温度変化によって結晶状態でのカチオン性ロタキサン部分と対アニオンとの相対的な位置変化によって、結晶の外形変化が起きることを明らかにした。これは、ロタキサン単結晶の刺激応答挙動を観察した初めての例である。これを背景として本研究を計画し、実験を行った。

2. 研究の目的

単結晶中では分子の位置や配向は対称要素の要請で制御される。結晶内の一部のロタキサン分子の構造を変化させることによって、その近傍または結晶全体のロタキサンの構造を変えることができる。本研究では、ロタキサンに光感受性官能基を導入し、その単結晶の光照射によって配向性のある形状変化を出力として評価することを目的とした。軸成分分子のフェロセニル基も光感受性を有するので、二重の光刺激に応答する挙動が期待される。結晶の形状変化の強度と配向性についてロタキサンの分子構造との関連を明らかにすることを研究の重要な目的に設置した。さらに、現在、実用材料の探索が行われている、マイクロサイズのカンチレバー素材としての応用の可能性を図った。

3. 研究の方法

光感受性部としてアゾベンゼン部分を含むロタキサンを合成して、その単結晶を研究に用いた。実際の合成反応を図1に示す。通常の方法を用いてフェロセニル基を片末端にもるアンモニウム塩にアゾベンゼンを導入した化合物を合成した。これに18員環または24員環のクラウンエーテルを反応させて擬ロタキサンを合成した。

4. 研究成果

含フェロセンロタキサン単結晶の光照射による結晶変位の原理を明らかにするために、各種官能基を有するフェロセン誘導体のアンモニウム塩を合成し、そのクラウンエーテルとのロタキサンの単結晶を作成した。クラウンエーテルとして、比較的剛直な構造を形成し、アンモニウムと安定な錯体を形成するジベンゾ-18-クラウン-6を主に用いたが、比較のために、より大きい空孔を有するジベンゾ-24-クラウン-8をあわせて用いた。構造パラメーターは通常の含アンモニウムフェロセン類とほぼ同様であったが、結晶中でのコンフォメーションは異なっていた。電気化学測定において、フェロセン部分の酸化還元電位は、配位子の置換基の電子的性質によることを明らかにした。図1には24員環のクラウンエーテル誘導体を用いた3種類のロタキサン1-3の合成と分子構造を示した。

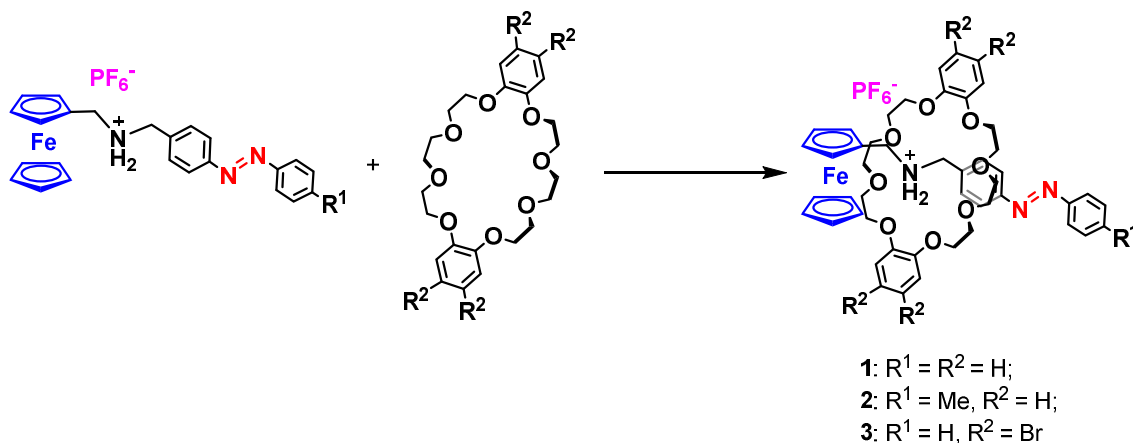


図1 フェロセンとアゾベンゼンを含む軸分子とクラウンエーテルから形成されるロタキサン

フェロセン誘導体の吸収スペクトルを測定し、その最大吸収波長が480-550 nmの範囲に分散し、そのために光照射波長や光強度を調節できる一連の化合物群を合成した。合成した3種類のロタキサン(1: $R^1 = R^2 = H$; 2: $R^1 = Me, R^2 = H$; 3: $R^1 = H, R^2 = Br$)の単結晶の光照射の結果を図2左に示す。いずれも板状または針状の形状を有し、その両面のどちらからも光照射を行って構造、外形変化を示すことがわかった。

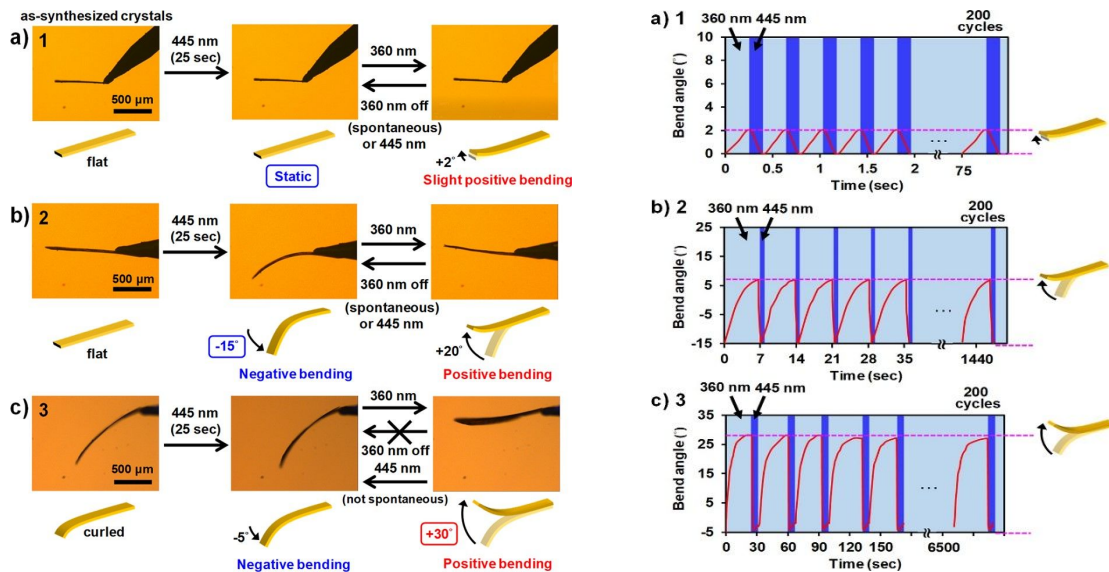


図2 ロタキサン結晶の光照射による変化。左図：波長による結晶外形変化。右図：光照射を繰り返した場合の結晶パラメータの可逆な変化

図2左に示す通り、ロタキサン1の単結晶はアゾベンゼンのシス トランス異性化に相当する吸収波長に相当する 445 nm で照射しても外形は変化しなかった。ロタキサン2は下に屈曲し、その角度は 15 °であった。一方、ロタキサン3では結晶が照射前から屈曲していたが、その状態は光照射をするとさらに 5 °屈曲することがわかった。

ここで、さらに結晶にアゾベンゼンのシス トランス異性化に相当する吸収波長の 360 nm の照射を行うと、ロタキサン1の単結晶は変化しなかったが、ロタキサン2の単結晶は可視光照射以前の外形に戻った。したがって、ロタキサン2の単結晶は2種類の波長の光照射によって可逆に外形を変えることができる。一方で、ロタキサンの単結晶は可視光照射を行うと、紫外光照射前、後の構造のどちらとも異なり、20 °の屈曲をおこなって、図に対して上向きの配向をとることが明らかになった。図2右には、照射波長の変化による結晶パラメータの変化が高い可逆性でおこることを示した。

これらの結果より、フェロセンとアゾベンゼンを軸分子に有するロタキサンが光照射によって大きな外形変化をすることが明らかになった。これらを用いることによってマイクロカンチレバーとして、従来の金属酸化物カンチレバーの短所を補完できるソフト材料としての応用が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名 SUZAKI Yuji, SAITO Takashi, OSAKADA Kohtaro | 4. 巻 910 |
| 2. 論文標題 Catalytic and Stoichiometric Reactions of Arylpalladium(II) Complexes Bearing a trans-Chekating Dinitrogen Ligand with Arylboronic Acids | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Organometallic Chemistry | 6. 最初と最後の頁 121088-121088 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1016/j.jorgchem.2019.121088 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 Suzaki Yuji, Kobayashi Yuka, Tsuchido Yoshitaka, Osakada Kohtaro | 4. 巻 466 |
| 2. 論文標題 Pd-catalyzed Sonogashira coupling in aqueous media. Observation of micelles that contain substrates and catalyst | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Molecular Catalysis | 6. 最初と最後の頁 106 ~ 111 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1016/j.mcat.2019.01.002 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Koizumi Take-aki, Tanaka Kimiya, Tsuchido Yoshitaka, Tanabe Makoto, Ide Tomohito, Osakada Kohtaro | 4. 巻 48 |
| 2. 論文標題 Bimolecular fusion of [Pd3(μ -CN-C6H3Me2-2,6)3(CN-C6H3Me2-2,6)3] induced by Ph2GeH2: formation of the redox-active Pd6Ge2 complex | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Dalton Transactions | 6. 最初と最後の頁 7541 ~ 7545 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1039/C9DT00814D | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 土戸 良高・山納 真人・小坂田 耕太郎 |
| 2. 発表標題 光刺激に応答して回転速度を変調できる分子ギアの開発 |
| 3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Makoto SANNO, Yoshitaka TSUCHIDO, Kohtaro OSAKADA |
| 2. 発表標題 Controlling Dynamic Motion of a Molecular Bevel Gear with Reversible Brake System |
| 3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 KOBAYASHI Yuka, OSAKADA Kohtaro, |
| 2. 発表標題 High speed Pd-Catalyzed Cross-Coupling Reaction by Using Surfactant in Aqueous Media |
| 3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

〔図書〕 計1件

| | |
|--------------------------|-----------------|
| 1. 著者名 小坂田耕太郎 | 4. 発行年 2020年 |
| 2. 出版社 三共出版 | 5. 総ページ数 30 |
| 3. 書名 フロンティア機能高分子金属錯体 | |

〔産業財産権〕

〔その他〕

| |
|---|
| <p>東京工業大学化学生命科学研究所小坂田研究室業績 http://www.res.titech.ac.jp/~shinkin/presen.html</p> |
|---|

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-----------|-----------------------------|-----------------------|----|
| 研究 協力者 | 堀江 正樹 (HORIE Masaki) | 台湾國立精華大学・化学工学科・教授 | |