

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19750044
 研究課題名 (和文) フェロセンの酸化還元を利用した有機金属ロタキサンの分子運動と発光挙動の制御
 研究課題名 (英文) Development of Organometallic Rotaxanes and the Control of Molecular Motion and Its Photochemical Properties by Redox Reaction of Ferrocene Unit
 研究代表者
 須崎 裕司 (SUZAKI YUJI)
 東京工業大学・資源化学研究所・助教
 研究者番号：70436707

研究成果の概要：

大環状構造を有する有機鉄錯体を合成した。この環状分子の内孔に、軸状の構造を持つ有機化合物を貫通させて、さらにその軸状分子の両末端にかさ高い置換基を導入する手法によって、軸状分子と環状分子が絡まりあった分子集合体を合成した。この分子集合体の発光特性を評価した結果、軸状分子の光化学的性質が、環状分子と軸状分子の相対的位置関係に依存して変化することがわかった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	0	2,100,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	360,000	3,660,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：超分子、フェロセン、ロタキサン、クラウンエーテル

1. 研究開始当初の背景

ロタキサンとは環状分子の内孔に軸状の分子を貫通させ、なおかつその軸状分子の両末端にかさ高い置換基を導入した分子集合体である。ロタキサンの特徴は、構成分子が互い絡み合った構造を有しているために、これらの構成分子が相対的位置関係を比較的自由に変化させうることである。環分子と軸分子の位置関係を外部刺激で制御して、変化させると、ロタキサン内部の官能基の反応性や、電子移動過程が変化する。このように環分子と軸分子の位置の制御を初めて達成し、分子シャトルを合成したのは Stoddart ら

(Nature, 1994年)であり、現在では分子デバイスの創製にまで、応用されている。この報告では軸分子内部の有機官能基を化学的に、あるいは電気化学的に酸化還元することによって、環状分子と軸状分子との間に働く分子間相互作用を変化させて機能発現へとつなげている。この報告以来、ロタキサンの機能制御は、主に軸状分子内部に導入した置換基の反応性に由来するものが多く、環分子の反応性に着目するものは少なかった。また分子シャトルの機能の出力として、その分光学的性質の変化を起こすロタキサンの報告例についても限られている。

2. 研究の目的

本研究の目的は環状分子として、フェロセン部分を含んだ分子を用いてロタキサンを合成し、光化学的および電気化学的に活性な機能性超分子化合物を得ることである。研究に用いる環状分子はフェロセンの二つのシクロペンタジエニル環をオリゴエチレングリコール鎖で連結した構造を有する。このものを用いて合成したロタキサンで、その環状分子内部のフェロセン部分を消光性置換基とみなし、これを軸状分子内部に組み込んだ発光性置換基と組み合わせて、特徴ある光機能を発現するロタキサンを合成する。

具体的には、ロタキサン内部において、環状分子と軸状分子の相対的位置関係を可逆に制御してその光機能を制御する。すなわち、環状分子内部の鉄部分と軸状分子内部の発光性置換基が物理的に離れている場合には、軸状分子内部の置換基の発光特性は大きく変化しないが、これらが接近している場合にはフェロセン部分による消光がおこって、ロタキサン全体の発光強度が低下する。このときのロタキサン内部のフェロセン部分の電気化学的性質を、Fe(II)/Fe(III)間での酸化還元反応を観測することによって評価し、環状分子と軸状分子の相対的位置関係がこれら諸物性に与える影響を明らかにする。

3. 研究の方法

研究は図1に示す有機鉄部分(フェロセンニレン部分)を有するクラウンエーテルの合成を起点とする。このクラウンエーテルを用いて、金属イオンの包接及び有機小分子の包接、ロタキサンの合成を行い、これらを各種核磁気共鳴スペクトルや有機微量有機合成、質量分析、赤外吸収スペクトル等の手法を用いてその分子構造や、分子間にはたらく相互作用を評価する。

合成したロタキサンは、紫外可視吸収スペクトル及び発光スペクトル、サイクリックボルタンメトリーを測定することによって、その光及び電気化学的性質を評価して、これらとロタキサン構造との関連を考察する。

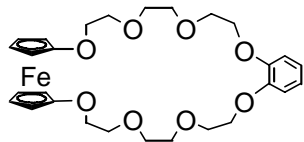


図1 含フェロセン環分子

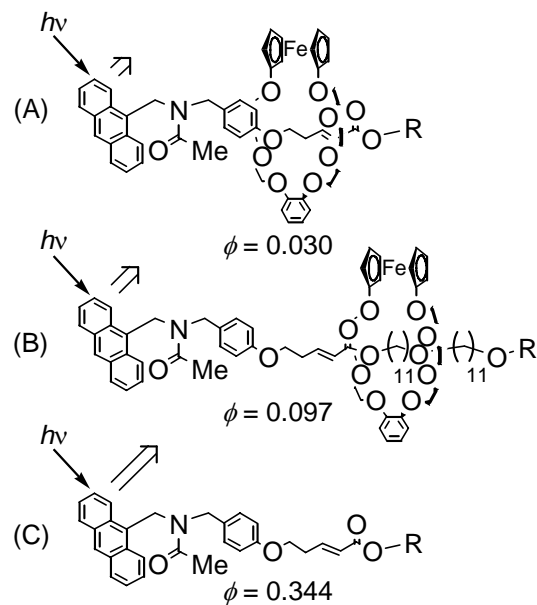
4. 研究成果

(1)含フェロセン大環状分子及びロタキサンの合成：フェロセンのシクロペンタジエニル配位子を22の元素で連結したクラウンエーテル(図1)の合成に成功した。このものは二級アルキルアンモニウム塩を内孔に取り込

んで、安定な会合体を形成することがわかった。このクラウンエーテルに包接させた二級アンモニウム塩のアルキル基末端に、かさ高い置換基を導入することによって、種々のロタキサンを合成した。末端基導入のための結合生成反応としては、Ru 錯体触媒によるクロスメタセシス反応が適していた。

(2)含金属ロタキサンの電気化学特性の評価：合成したロタキサンのフェロセン部分の酸化還元電位は、軸状分子の構造に依存することがわかった。すなわち、軸状分子内部にカチオン部分(二級アンモニウム部分)が存在する場合には、環状分子内部のフェロセン部分の酸化電位が高電位側にシフトした。この結果は環状分子と軸状分子の間の静電反発に由来すると考えられる。

(3)含金属ロタキサンの光化学特性の評価：合成したロタキサンの分光学的性質を評価した。軸状分子内部にアントラセン部分を有するロタキサンについては、そのアントラセン部分の発光特性が大きく変化することがわかった。すなわちアントラセン部分の発光の量子収率(ϕ)はクラウンエーテル内部のフェロセン部分によって大きく低下して0.030になる(図2(A))。これは軸状分子がより長いアルキル鎖を有する場合($\phi=0.097$, 図2(B))よりも小さい。一方で、環状分子を含まない単独の軸状分子の量子収率($\phi=0.344$, 図2(C))はこれらのロタキサンの量子収率よりも高く、この消光の過程に環状分子が関与していることがわかる。



(ϕ = quantum yield)

R = C₆H₄-4-C(C₆H₄-4-tBu)₃

図2 発光特性の比較

(4)含フェロセン側鎖型ポリロタキサンの合成：軸状分子としてアクリルアミド誘導体を有するロタキサンをモノマーとして用い、スチレンとのラジカル共重合によって側鎖型ポリロタキサンを合成した。このものはポリスチレン主鎖に対して、ロタキサン側鎖を導入した構造を有しており、その熱的性質及び電気化学的性質の評価をおこなった。

(5)両親媒性軸状分子を用いるロタキサンの合成：軸状分子としてシクロデキストリンを用いた場合、水中において両親媒性の線状分子を包接し、ロタキサンを形成した。ロタキサン軸状分子内部のピリジル基に、後期遷移金属を配位させることによって、水溶性の含金属ロタキサンの合成に成功した。

5. 主な発表論文等

(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 13 件)

① Yuji Suzaki, Shintaro Murata, Kohtaro Osakada, Ferrocene-containing Side Chain Polyrrotaxanes Obtained by Radical Copolymerization of Styrenes with Acrylamide with a [2]Rotaxane Structure, *Chem. Lett.*, 2009(in press), 査読有

② Kohtaro Osakada, Tomoko Abe, Eriko Chihara, Shintaro Murata, Yuji Suzaki, Masaki Horie, Rotaxanes and Pseudorotaxanes with Ferrocenyl Groups, *Proceedings of YAMADA Conference 2008*, 2009(in press), 査読無

③ Atsushi Sugie, Hirotohi Furukawa, Yuji Suzaki, Kohtaro Osakada, Munetaka Akita, Daiki Monguchi, Atsunori Mori, Electrophilic Substitution of Platinum(II) Complexes with Thiophene Derivatives, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2009(in press), 査読有

④ Yuji Suzaki, Toshiaki Taira, Kohtaro Osakada, Masaki Horie, Rotaxanes and Pseudorotaxanes with Fe-, Pd- and Pt-containing Axles. Molecular Motion in the Solid State and Aggregation in Solution, *Dalton Trans.*, 4823-4833, 2008, 査読有

⑤ Toshiaki Taira, Yuji Suzaki, Kohtaro Osakada, Pd(II) and Pt(II) Complexes with Amphiphilic Ligands: Formation of Micelles and [5]Rotaxanes with α -Cyclodextrin in Aqueous Solution, *Chem. Asian J.*, 3, 895-902, 2008, 査読有

⑥ Atsunori Mori, Atsushi Sugie, Hirotohi

Furukawa, Yuji Suzaki, Kohtaro Osakada, Munetaka Akita, Electrophilic Substitution of Platinum(II) Complexes with Thiophene Derivatives, *Chem. Lett.*, 37, 542-543, 2008, 査読有

⑦ Toshiaki Taira, Yuji Suzaki, Kohtaro Osakada, [5]Rotaxanes Composed of α -Cyclodextrin and Pd or Pt Complexes with Alkylbipyridinium Ligands, *Chem. Lett.*, 37, 182-183, 2008, 査読有

⑧ Toshiaki Taira, Yuji Suzaki, Kohtaro Osakada, [5]Rotaxanes Composed of α -Cyclodextrin and Pd or Pt Complexes with Alkylbipyridinium Ligands, *Chem. Lett.*, 37, 182-183, 2008, 査読有

⑨ 須崎裕司, 分子で作るボロメアンの環とソロモンの結び目, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, 50, 40-41, 2007, 査読有

⑩ Yuji Suzaki, Toshiaki Taira, Kohtaro Osakada, Preparation of a Zwitterionic Trichloroplatinum(II) Complex with an Alkylbipyridinium Ligand and Its Reaction in DmsO- d_6 Solution, *Transit. Met. Chem.*, 32, 753-756, 2007, 査読有

⑪ Yuji Suzaki, Takeyoshi Yagyū, Kohtaro Osakada, Transmetalation of Arylpalladium and Platinum Complexes. Reaction Mechanism and Application to Macrocyclic Synthesis, *J. Organomet. Chem.*, 692, 326-342, 2007, 査読有

⑫ Masaki Horie, Takafumi Sassa, Daisuke Hashizume, Yuji Suzaki, Kohtaro Osakada, Tatsuo Wada, A Crystalline Supramolecular Switch: Controlling the Optical Anisotropy via the Collective Dynamic Motion of Molecules, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 46, 4983-4986, 2007, 査読有

⑬ Yuji Suzaki, Kohtaro Osakada, Ferrocene-Containing [2]- and [3]Rotaxanes. Preparation via End-Capping Cross-Metathesis Reaction and Their Electrochemical Properties, *Dalton Trans.*, 2376-2383, 2007, 査読有

[学会発表] (計 34 件)

① 平 敏彰、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、両親媒性を有する軸状 Pt(II) 及び Pd(II) 錯体と α -シクロデキストリンによるロタキサン形成反応の速度論的解析、日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 30 日、日本大学理工学部 船橋キャンパス

② 嶋田 恭一、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、{ビス(エチニルピリジル)ベンゼン}パラジウム

錯体部分を有するクラウンエーテルを構成要素とするロタキサンの合成、日本化学会第89春季年会、2009年3月29日、日本大学理工学部 船橋キャンパス

③須崎 裕司、阿部 智子、橋爪 大輔、小坂田 耕太郎、溶媒の吸脱着を駆動力とする擬ロタキサンの固体状態での立体配座変換、日本化学会第89春季年会、2009年3月28日、日本大学理工学部 船橋キャンパス

④高城 敦子、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、含フェロセンクラウンエーテルを構成要素とするロタキサンの合成と溶液中での反応、日本化学会第89春季年会、2009年3月27日、日本大学理工学部 船橋キャンパス

⑤Tomoko Abe, Yuji Suzaki, Kohtaro Osakada, Crystal Synthesis of Ferrocene Containing [2]Pseudorotaxanes and Their Dynamic Motion in the Solid State, Yamada Conference 2008 "Topological Molecules", September 3, 2008, Awaji Yumebutai International Conference Center, Hyogo, Japan

⑥Toshiaki Taira, Yuji Suzaki, Kohtaro Osakada, [5]Rotaxanes Composed of α -Cyclodextrin and Amphiphilic Pt(II) or Pd(II) Complexes, Yamada Conference 2008 "Topological Molecules", September 3, 2008, Awaji Yumebutai International Conference Center, Hyogo, Japan

⑦Yuji Suzaki, Eriko Chihara, Kohtaro Osakada, Rotaxanes Composed of Ferrocene-Containing Crown Ether and Dialkylammonium and Its Photo- and Electrochemical Properties, Yamada Conference 2008 "Topological Molecules", September 3, 2008, Awaji Yumebutai International Conference Center, Hyogo, Japan

⑧阿部 智子、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、含フェロセン[2]擬ロタキサンの結晶合成と固体状態での機能、第58回錯体化学討論会、2008年9月22日、金沢大学

⑨嶋田 恭一、千原 恵理子、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、{ビス(エチニルピリジル)ベンゼン}パラジウム(II)錯体を有するクラウンエーテルの合成、第58回錯体化学討論会、2008年9月21日、金沢大学

⑩高城 敦子、千原 恵理子、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、含フェロセンクラウンエーテルを構成要素とするロタキサンの合成、第58回錯体化学討論会、2008年9月21日、金沢大学

⑪村田 信太郎、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、オレフィンメタセシス反応を用いた末端封止法によるロタキサンの合成、第58回錯体化学討論会、2008年9月20日、金沢大学

⑫平 敏彰、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、両親媒性を有する軸状白金(II)錯体の合成と水中での超分子形成反応、第58回錯体化学討論会、2008年9月20日、金沢大学

⑬Toshiaki Taira, Yuji Suzaki, Kohtaro Osakada, Synthesis of Amphiphilic Pd(II) and Pt(II) Complexes and Their Formation of Metallomicelles and [5]Rotaxanes with α -Cyclodextrin, The 23rd International Conference on Organometallic Chemistry, July 17, 2008, University of Rennes 1, Rennes, France

⑭Yuji Suzaki, Eriko Chihara, Kohtaro Osakada, Synthesis and Electrochemical Properties of [2]Rotaxanes Composed of Ferrocene-containing Cyclic and Axle Molecules, The 23rd International Conference on Organometallic Chemistry, July 14, 2008, University of Rennes 1, Rennes, France

⑮Yuji Suzaki, Toshiaki Taira, Kohtaro Osakada, Synthesis of [5]Rotaxanes Composed of α -Cyclodextrins and Pd or Pt Complexes with *N*-Alkylbipyridinium Ligands, 17th International Conference on Organic Synthesis, June 24, 2008, Daejeon Convention Center, Daejeon, Korea

⑯千原 恵理子、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、オクタオキサ[22]フェロセノファンと二級アンモニウム塩を構成要素とするロタキサンの合成と反応、日本化学会第88春季年会、2008年3月29日、立教大学

⑰平 敏彰、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、両親媒性Pt(II)及びPd(II)錯体のミセル形成と α -シクロデキストリンとのロタキサン形成反応、日本化学会第88春季年会、2008年3月29日、立教大学

⑱阿部 智子、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、含フェロセン[2]擬ロタキサンの合成とその固体中における構造、日本化学会第88春季年会、2008年3月29日、立教大学

⑲村田 信太郎、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、含フェロセン[2]擬ロタキサンの合成とその固体中における構造、日本化学会第88春季年会、2008年3月29日、立教大学

⑳須崎 裕司、含フェロセンロタキサンの合成と評価、第9回リング・チューブ超分子研

究会、2007年12月11日、京都大学

㉑ 村田信太郎、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、オレフィンメタセシス反応を用いる[2]-及び[3]ロタキサンの合成、第9回リング・チューブ超分子研究会、2007年12月10日、京都大学

㉒ 阿部 智子、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、フェロセン含有[2]擬ロタキサンの合成と熱物性評価、第9回リング・チューブ超分子研究会、2007年12月10日、京都大学

㉓ 千原 恵理子、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、含フェロセンクラウンエーテルを環状分子としたロタキサンの合成とその評価、第9回リング・チューブ超分子研究会、2007年12月10日、京都大学

㉔ 平 敏彰、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、ビス(ビピリジニウム)白金(II)錯体と α -シクロデキストリンを構成要素とする[5]ロタキサンの合成、第9回リング・チューブ超分子研究会、2007年12月10日、京都大学

㉕ Toshiaki Taira, Yuji Suzaki, Kohtaro Osakada, Synthesis of an Amphiphilic Pt(II) Complex and Its Assembly in Aqueous Solution, 2007 Workshop on Organometallic Chemistry, November 8, 2007, RIKEN, Japan

㉖ Yuji Suzaki, Eriko Chihara, Kohtaro Osakada, Rotaxanes Composed of Ferrocene-containing Crown Ether and Dialkylammonium, Workshop on Organometallic Chemistry, November 8, 2007, RIKEN, Japan

㉗ 須崎 裕司、千原 恵理子、小坂田 耕太郎、含フェロセンロタキサンの合成とその電気化学的および光化学的性質の評価、第54回有機金属化学討論会、2007年10月28日、広島大学

㉘ 平 敏彰、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、白金(II)錯体を末端基として有する[2]ロタキサン合成と溶液中での挙動、第54回有機金属化学討論会、2007年9月27日、首都大学東京

㉙ 阿部 智子、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、フェロセン含有[2]擬ロタキサンの合成と評価、第57回錯体化学討論会、2007年9月26日、名古屋工業大学

㉚ 村田信太郎、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、アクリル酸エステル部分を含むビピリジン配位子の合成とその錯形成反応、第57回錯

体化学討論会、2007年9月25日、名古屋工業大学

㉛ 千原 恵理子、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、含フェロセンクラウンエーテルを用いたロタキサンの合成とその評価、第57回錯体化学討論会、2007年9月25日、名古屋工業大学

㉜ 平 敏彰、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、両親媒性を有する軸状白金錯体の合成とシクロデキストリンとの超分子形成反応、第57回錯体化学討論会、2007年9月25日、名古屋工業大学

㉝ Yuji Suzaki, Eriko Chihara, Kohtaro Osakada, Synthesis and Electrochemical Properties of [2]Rotaxanes Composed of Ferrocene-containing Molecules. Application of Cross-metathesis Reactions of Olefins to End-capping of Pseudorotaxane, XVII EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry, September 15, 2007, Sofia Princess Hotel, Sofia, Bulgaria

㉞ Toshiaki Taira, Yuji Suzaki, Kohtaro Osakada, Irreversible and Reversible Formation of a [2]Rotaxane Containing Platinum(II) Complex via Partial Dissociation of Pt(II)-N Coordination Bond, XVII EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry, September 15, 2007, Sofia Princess Hotel, Sofia, Bulgaria

〔図書〕(計 1件)

① 須崎裕司、小坂田耕太郎(共著)、シーエムシー出版、超分子サイエンス、2009年、印刷中

〔その他〕

T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ(研究成果データベース、Webサイト):
<http://t2r2.star.titech.ac.jp/index.htm>
1

6. 研究組織

(1) 研究代表者

須崎 裕司 (SUZAKI YUJI)
東京工業大学・資源化学研究所・助教
研究者番号: 70436707

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし