

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	分子機械を利用した物質変換反応の制御				
研究テーマ (欧文) AZ	Application of Molecular Machines for Control of Chemical Reactions				
研究氏 代 表 名 者	カタカナ CC	姓)キンバラ	名)カズシ	研究期間 B	2008 ~ 2009 年
	漢字 CB	金原	数	報告年度 YR	2010 年
	ローマ字 CZ	Kinbara	Kazushi	研究機関名	東北大学
研究代表者 CD 所属機関・職名	東北大学多元物質科学研究所・教授				
<p>概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)</p> <p>「分子機械」というキーワードはナノテクノロジー分野で多くの研究者を魅了しており、これを元にした分子認識素子、分子メモリなどが報告されてきた。しかしながら機械的な動きをもって「初めて」可能となる特徴的な機能を明確に実証した例は限られている。本研究では、分子機械を利用して化学反応の制御を行ない、特徴ある物質合成手法の開拓を目指した。具体的には、フォトクロミック部位を駆動部として有する光駆動分子機械を設計し、光異性化に伴う構造変化を利用して、遷移金属触媒の反応サイト周囲の立体環境を可逆的に大きく変化させ、重合反応の制御を行うことを目指した。</p> <p>まず、フォトクロミック分子として代表的な分子である、アゾベンゼンを含むジイミン型配位子を設計した。実際に、パライソプロピルアニリンを原料として、11ステップで目的とする配位子を得ることができた。X線結晶構造解析により、合成時に得られた配位子のアゾベンゼン部位はトランス体であることを確認した。この配位子に紫外光(350 nm)を照射したところ、アゾベンゼン部位が異性化反応を起こし、光定常状態において、トランス/シス=25/75の混合物が得られた。また、この混合物に可視光(>430 nm)を照射したところ、トランス/シス=86/14の混合物が得られた。さらに、これらの配位子を PdCl(Me)(cod) と混合することにより、目的とする Pd(II) 錯体を得ることに成功した</p> <p>続いてこの Pd(II) 錯体の触媒活性について、ジアリルマロネートをモノマーとした閉環重合を検討した。その結果、トランス体錯体は重合活性を示し対応するポリマーを与えた。一方、シス体錯体はほとんど重合活性を示さないことが示唆された。興味深いことに、得られたポリマーの立体規則性を調べたところ、これまで報告例のない、シンジオタクティック型のポリマー生成したことが分かった。また、得られたポリマーがナノファイバーを形成し、塩素系有機溶媒に対しゲル化能を有するを見いだした。</p>					
キーワード FA	分子機械	フォトクロミック分子	重合	ジアリルマロネート	

(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}	論文投稿準備中です							
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}		発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	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

While the development of molecular machines is one of the hot issues in nanotechnology, molecular mechanisms that allow for the realization of unique features, which could be realized only by mechanical motions, have not been successfully investigated yet. The purpose of our research is to develop molecular machines, which are capable of controlling chemical reactions to give unique products, which could not be obtained by other conventional methods.

Actually, we have developed a novel initiator (1), which features a cyclic ligand with an azobenzene strap on one side and an α -diimine unit that accommodates a chloro(methyl)palladium(II) species on the other. We succeeded in crystallographic determination of the structure of as-synthesized 1 and confirmed that the azobenzene unit adopts a trans form. The crystal structure also showed that trans-1 possesses a C1 symmetry, where one side of the Pd(II) center is sterically blocked by the azobenzene strap. We found that polymerization of diallylmalonate, using a 1 in conjunction with NaBARF, proceeds stereospecifically, affording polymer 2 rich in threo-disyndiotactic sequences. Interestingly, in halogenated solvents, the resulting polymer 2, differently from its isotactic reference prepared by reported initiators, self-assembles into nanofibers, which eventually lead to the formation of a 3D network structure essential for physical gelation.