

平成 18 年 2 月 27 日

氏名 村瀬 隆史



## 21世紀COEプログラム

拠点：大学院工学系研究科  
応用化学専攻、化学システム工学専攻、  
化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成17年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	むらせ たかし 村瀬 隆史	生年月日
所属機関名	東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻	
所在地	東京都文京区本郷 7-3-1	
申請時点での 学年	博士 2 年	
研究題目	M <sub>12</sub> L <sub>24</sub> 球状錯体内でのラジカル重合反応	
指導教員の所属・氏名	東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻 教授 藤田 誠	

## I 研究の成果 (1000 字程度)

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

自己組織化中空錯体の内部空間に、限られた数のモノマーを精密に配置し、その重合反応を行った。メタクリル酸メチル (MMA) ユニットを末端に持つ配位子 **1a-1d** と、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  から、24 個の MMA ユニットを内部に閉じ込めた  $\text{M}_{12}\text{L}_{24}$  球状錯体 **2a-2d** を合成した (図 1)。

**2a-2d** の DMSO 溶液 (0.79 mM) に、ラジカル開始剤として AIBN (2 当量) を加え、70 °C で 17 時間攪拌し、錯体内でラジカル重合を行ったところ、錯体 **2c**

( $n = 3$ ) の内部では転化率 55% で重合が進行した (図 2 左)。

転化率は NMR における MMA ユニットの積分値の減少率から定量した。同様の条件下で、**2a**, **2b**, **2d** からの重合転化率はそれぞれ 22, 29, 44% であった。

分子モデリングより、錯体 **2c** の内部は、MMA ユニットが球の中心で最も密集し、重合が進行しやすい環境であることが示唆された (図 2 右)。

この球状錯体によるモノマーの密集効果は、錯体を組ませず配位子のみで、上記の低濃度条件下で重合を行っても反応が進行しなかったことから結論づけられる。

重合条件を検討した結果、70 °C で重合を行えば、球状錯体は壊れずに内面でのみ重合することが分かった。

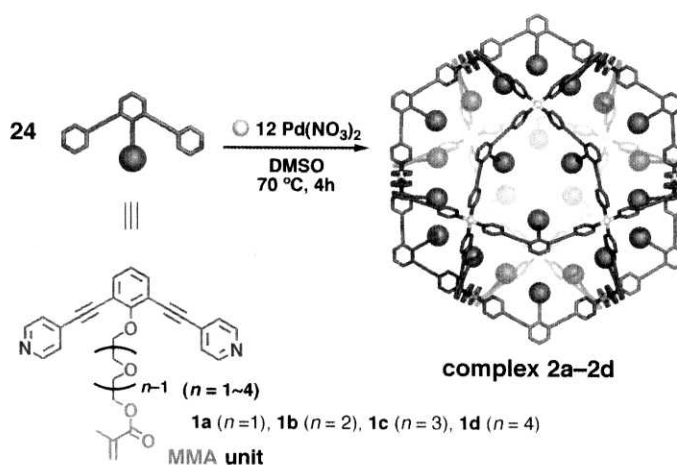
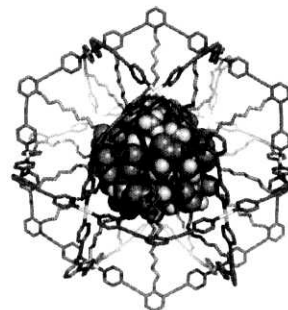
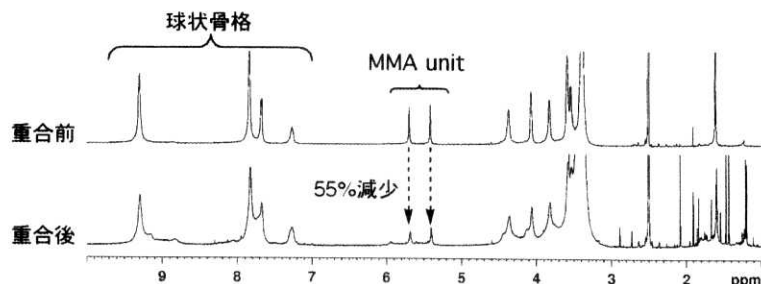
図 1  $\text{M}_{12}\text{L}_{24}$  球状錯体の合成

図 2 (左) 錯体 **2c** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (500 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) . (右) 錯体 **2c** ( $n = 3$ ) の分子モデリング (MMA ユニットを ball で表記) .

II (1) 学術雑誌等に発表した論文A (掲載を決定されたものを含む.)

共著の場合、申請者の役割を記載すること。

(著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入)

T. Murase and M. Fujita. "Highly Blue Luminescent Triazine-Amine Conjugated Oligomers", *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9269–9278.

M. Tominaga, K. Suzuki, T. Murase, and M. Fujita. "24-Fold Endohedral Functionalization of a Self-Assembled  $M_{12}L_{24}$  Coordination Nanoball", *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11950–11951.

\*一部の化合物の合成, 分子モデリング計算

II (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文  
(共同研究者(全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

Takashi Murase and Makoto Fujita, "Synthesis and optical properties of triazine-containing oligomers", Pacificchem 2005, Hawaii, 2005. Dec.

村瀬 隆史, 佐藤 宗太, 藤田 誠, 「 $M_{12}L_{24}$  球状錯体内での内面ラジカル重合」、日本化学会第 86 春季年会、千葉、2006 年 3 月 (発表予定)