

平成19年 2月27日

氏名 山下健一



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18年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	かした けんいち 山下 健一	生年月日	
所属機関名	東京大学大学院工学系研究科		
所在地	東京都文京区本郷7-3-1		
申請時点での 学年	D2		
研究題目	配集合性白金錯体の光誘起自己集合		
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 藤田誠		

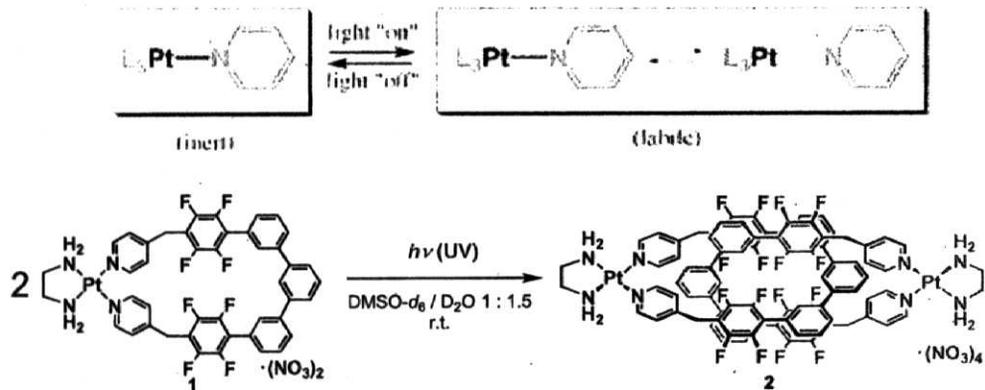
I 研究の成果 (1000 字程度)

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

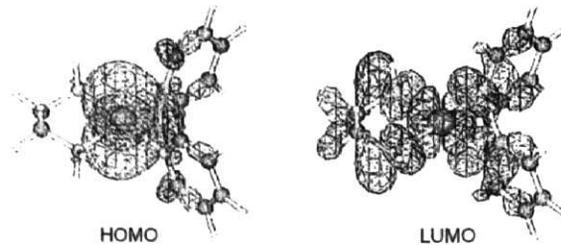
1. 光誘起自己集合；白金環状錯体の定量的光カテナン化

光や熱などの外部刺激に応答して環が運動するインターロック化合物は、新規分子素子としての応用が注目されている。当研究室では、パラジウム環状錯体の溶媒極性に応答する動的カテナン化を報告している。これは、パラジウム-配位子間の配位結合が室温で置換活性であるために起こる現象であり、置換不活性な白金を用いた場合は室温でカテナン化は起こらない。今回我々は、光照射によって配位結合が置換活性化する現象を新たに見出した。本研究では、その現象を利用して白金環状錯体の光誘起カテナン化に成功した。

白金環状錯体 **1** の DMSO-H₂O 溶液に超高圧水銀ランプを用いて紫外光を照射すると約 10 分でカテナン **2** が定量的に生成することを ¹H NMR から明らかにした。このカテナン化は、光照射時のみ進行する。一方、加熱(90°C)によるカテナン化では、カテナン化に数日を要し、光カテナン化の方が高効率であることがわかった。



白金錯体の光による置換活性化のメカニズムを調べるために、モデル錯体 $[\text{enPt}(\text{py})_2]^{2+}$ (py = pyridine) の DFT、TD-DFT 計算を行ったところ、305 nm に HOMO から LUMO への遷移が確認され、さらに LUMO が反結合性軌道であることがわかった。そのため、紫外線照射により反結合性の LUMO への遷移が起こることで、配位結合が弱くなり結合切断が起こることが強く示唆された。



図：モデル錯体 $[\text{enPt}(\text{py})_2]^{2+}$ の HOMO および LUMO

氏 名

山下 健一

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)

K. Yamashita, M. Kawano, and M. Fujita, "Photo-Switchable Molecular Lock. One-way Catenation of a Pt(II)-Linked Coordination Ring via the Photo-Labilization of a Pt(II)-Pyridine Bond." *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 1850.

氏 名

山下 健一

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)

1. ○山下健一、藤田誠、「One-way Catenation of a Pt(II)-Linked Coordination Ring via the Photo-Labilization of a Pt(II)-Pyridine Bond」、4th COE 21 International Symposium on Human-Friendly Materials Based on Chemistry: Frontier of Human-Friendly Materials and Processes for Sustainable Society, The University of Tokyo, 2006年10月
2. ○山下健一、河野正規、藤田誠、「One-way Catenation of a Pt(II)-Linked Coordination Ring via the Photo-Labilization of a Pt(II)-Pyridine Bond」、BK21 and COE Joint Seminar in Seoul 2006, Seoul National University, Korea, 2006年12月
3. ○山下健一、堀頭子、河野正規、藤田誠、「ゲスト包接による自己集合性ルテニウムかご状錯体の物性制御」、日本化学会第87春季年会、関西大学 (大阪)、2007年3月 (予定)