

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	フェロセン誘導体の電気化学的特性を駆動力とした超分子の形成と光物性の制御
Title(English)	
著者(和文)	堀江正樹
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第5671号, 授与年月日:2004年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第5671号, Conferred date:2004/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成 15 年度 学位論文

フェロセン誘導体の電気化学的特性を駆動力とした
超分子の形成と光物性の制御

東京工業大学 総合理工学研究科 化学環境学専攻

堀江 正樹

本論文は 2001 年 4 月 ~ 2004 年 3 月の間，東京工業大学資源化学研究所
新金属資源部門においておこなった研究に関して記述したものである。

目次

第1章 序論

1-1 フェロセン	2
1-2 超分子	6
1-3 分子材料と素子化	8
1-4 本研究の目的	9
参考文献	10

第2章 フェロセニル基の電気化学反応を駆動力とした超分子の形成

2-1 緒言	14
2-2 フェロセニル基を有する擬ロタキサンの形成	19
2-2-1 軸分子の合成	
2-2-2 擬[2]ロタキサンの形成	
2-2-3 擬[3]ロタキサンの形成	
2-3 電気化学的反応を利用した擬ロタキサン形成	35
2-3-1 電気化学的な擬ロタキサンの形成と同定	
2-3-2 電気化学的な擬ロタキサンの形成機構	
2-4 まとめ	55
参考文献	56

第3章 アゾベンゼンを有するアザフェロセノファンの光および電気化学特性

3-1 緒言	59
3-2 アゾベンゼンを有するアザフェロセノファンの合成	63
3-2-1 <i>N</i> -アリール-2-アザ-[3]-フェロセノファンの合成	
3-2-2 アゾベンゼンを有する <i>N</i> -アリール-2-アザ-[3]-フェロセノファンの合成	
3-3 アゾベンゼンを有するアザフェロセノファンの電気化学的性質	66
3-3-1 <i>N</i> -アリール-2-アザ-[3]-フェロセノファンの電気化学特性	
3-3-2 アゾベンゼンを有するアザフェロセノファンの電気化学特性	

3-4	アゾベンゼンを有するアザフェロセノファンの光および熱異性化挙動	75
3-5	まとめ	81
	参考文献	82
第4章	アゾメチンを構成要素とするアザフェロセノファン誘導体の 分光電気化学特性	
4-1	緒言	86
4-2	アゾメチンを有するアザフェロセノファンの合成	89
4-3	アゾメチンを構成要素とするアザフェロセノファンの 分光電気化学特性の評価	91
	4-3-1 電気化学的酸化還元挙動	
	4-3-2 分光電気化学特性	
4-4	まとめ	101
	参考文献	102
第5章	アルカンチオールを有するアザフェロセノファンの 自己集合単分子膜の電気化学的挙動	
5-1	緒言	104
5-2	アルカンチオールを有するアザフェロセノファンの合成と 自己集合単分子膜の調製	107
	5-2-1 アルカンチオールを有するアザフェロセノファンの合成	
	5-2-2 自己集合単分子膜の調製	
5-3	アザフェロセノファン金修飾電極の電気化学的性質	112
	5-3-1 アザフェロセノファン金修飾電極の評価	
	5-3-2 修飾電極表面における電子移動反応	
5-4	まとめ	130
	参考文献	131
第6章	総括	132
第7章	実験項	137

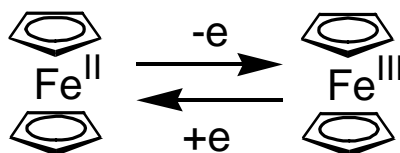
Appendix	150
論文リスト	153
学会発表	155
謝辞	

第 1 章

序論

1-1 フェロセン

フェロセンは、1950年代に Pauson および Miller によって発見されされた有機金属化合物であり、¹ Wilkinson および Fischer によって2価の鉄が2つのシクロペンタジエニル環に挟まれたサンドイッチ構造をとっていることが提案された。² その後、IR、NMR、X線解析により、構造が確立された。フェロセンの特徴は、18電子則を満足する安定な構造を有すること、芳香族性を有すること、化学的な修飾が容易であること、1電子の可逆な酸化還元が可能 (Scheme 1-1)であることである。発見から50年経過した現在でも、フェロセンに関する研究は精力的におこなわれている。フェロセンに関する代表的な研究を以下に記述する。



Scheme 1-1

電子供与性のフェロセンをドナー、電子受容性の分子をアクセプターとし、これらの分子を混合することにより、電荷移動型 (charge transfer, CT) 錯体が形成される。³ アクセプターとなる分子としてはテトラシアノエチレン (TCNE)⁴ やフラーレン (C₆₀)⁵ などが用いられる。フェロセンのシクロペンタジエニル環の水素をメチル基で置換したデカメチルフェロセンをドナーとすると電子供与性が強まるため、さらに多数のアクセプターと CT 錯体を形成できるようになる。^{6, 7} CT 錯体は、ドナー分子からアクセプター分子へ電子を供与することにより、HOMO と LUMO のエネルギーバンドギャップが小さくなり、半導体と同程度の電気伝導性 ($\sigma = 10^0 \sim 10^1 \text{ S cm}^{-1}$)を示す。さらには超伝導を示す可能性もあり、磁性の観点からも研究されている。

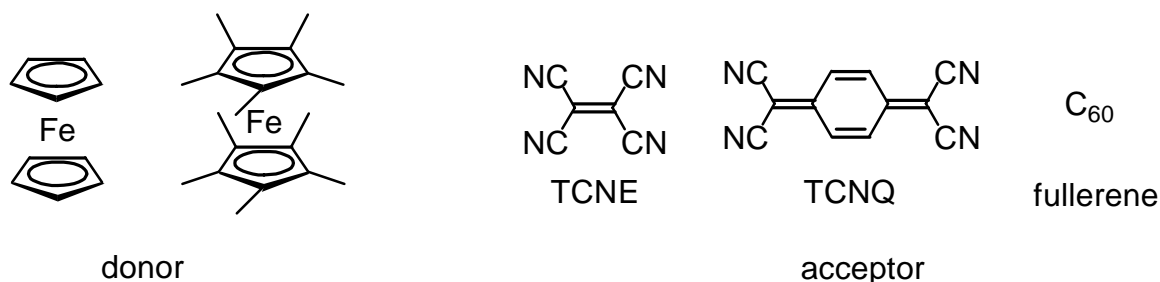
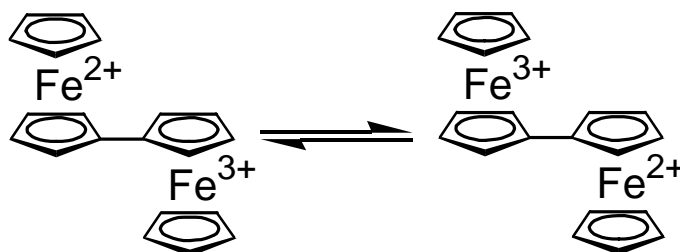


Figure 1-1

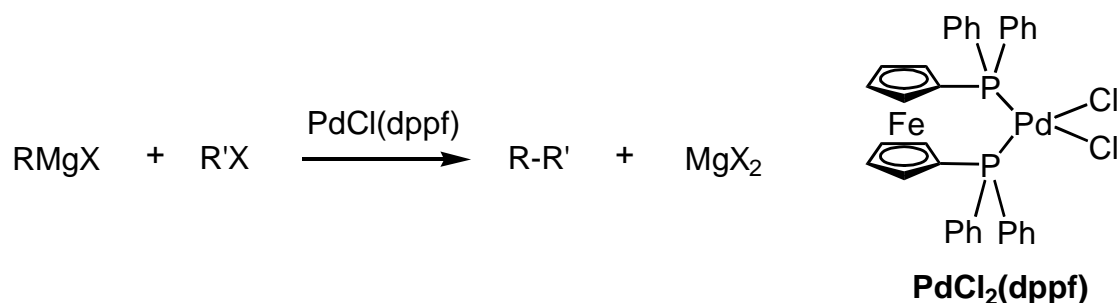
2つのフェロセンを結合したビフェロセンを1電子酸化すると、混合原子価状態 (mixed valence state) という特異な電子状態になる (Scheme 1-2)。^{8, 9} ここで、鉄原子は Fe^{2+} と Fe^{3+} の複数の原子価状態を示し、鉄原子間の距離が近いまたは π 共役系で結合されている時に相互の影響が強まり、原子価が平均化された $\text{Fe}^{2.5+}$ - $\text{Fe}^{2.5+}$ とみなすことができる。混合原子価状態の評価は、それぞれの原子価状態が独立に示す光吸収よりも長波長領域に観測される原子価間遷移 (intervalence transition) バンドを観測する分光学的な手法と、サイクリックボルタンメトリーによってピーク分離を観測し不均化 (disproportionation) 平衡定数を求める電気化学的手法によっておこなわれる。



Scheme 1-2

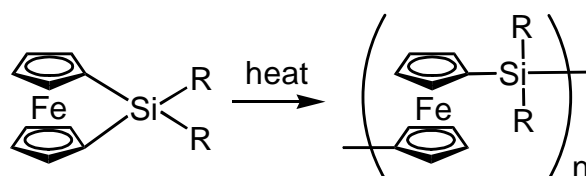
フェロセンは、 $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ ($\text{dppf} = 1,1'$ -bis(diphenylphosphino)ferrocene) に代表されるような触媒の配位子としても有能である (Figure 1-2)。¹⁰ 1970年代、熊田および林は、 $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ を Grignard 反応の触媒に用いた最初の報告をしている。¹¹ 触媒サイクルはハロゲン化アルキルまたはアリーの酸化的付加、トランスメタル化、カップリング生成物の還元的脱離を経ることとなり、反応の過程でパラジウムの価数は $\text{Pd}(0)$ $\text{Pd}(\text{II})$ $\text{Pd}(0)$ となる。¹² この反応では還元的脱離が律速段階であり、この過程を円滑に進行させること

が重要である。ジフェニルフォスフィノフェロセンを配位子として用いることにより、P-Pd-Pの配位角度(99.1°)が大きくなるため、Cl-Pd-Clの配位角度(87.8°)が小さくなる(Scheme 1-3)。その結果、還元的脱離が進行しやすくなる。HartwigとBuchwaldが検討したインドール環のN-アリール化においては、DPPF存在下でPd錯体触媒を用いることにより、収率が向上した。これまで、一般にインドール環のN-アリール化は難しいとされていたが、この反応において、dppfはフェロセンの電子供与性によってPd錯体に強く配位でき、立体的にかさ高く、Pd錯体に対して距離的に最適な配位結合ができることが利点となっている。¹³



Scheme 1-3

Mannersはフェロセンの2つのシクロペンタジエニル環をケイ素や硫黄などによって架橋して歪をもたせたフェロセノファンを加熱し、開環重合をおこなった(Scheme 1-4)。¹⁴このようにして得られる高分子は、フェロセンを主鎖骨格に有することから、強固な構造に由来する熱安定性と、その特異な電子状態に由来する電気伝導性、磁氣的性質、非線形光学特性、超伝導などの物性を示すことが期待され、研究されている。¹⁵



Scheme 1-4

フェロセンの酸化還元を利用して素子を作成する検討もおこなわれている。フェロセンに長鎖のアルカンチオールが結合した金修飾電極が開発されており、この電極はフェロセンの酸化状態を電気化学的に変化させることで電極界面の構造の変化がおこる (Figure 1-2a)。¹⁶ 魚崎は長鎖アルカンチオールを有するフェロセンに 2 次の非線形光学特性を示す置換基 (-C=C-Ph-NO₂) を導入した (Figure 1-2b)。¹⁷ そして、フェロセニル基が酸化状態の時、単分子膜の表面の構造が変化し非線形感受率が大きくなることを示した。すなわち、電気化学的に光学特性をスイッチングすることに成功している。

Abbott は、Figure 1-2a に示した修飾電極を用いて、室温で液晶相を有する 4,4'-ペンチルシアノビフェニル (5CB) を用いて液晶セルを作成し (Figure 1-2c)、フェロセンの電気化学的酸化還元をおこなったところ、セル中の液晶の配向を[乱す] [整列させる]といったことを可逆的に制御することに成功している。このセルを 2 枚の偏光板に挟み、同様にフェロセンの酸化還元をおこなったところ、電気化学的に明視野と暗視野のスイッチングが可能な表示素子となった。^{18, 19}

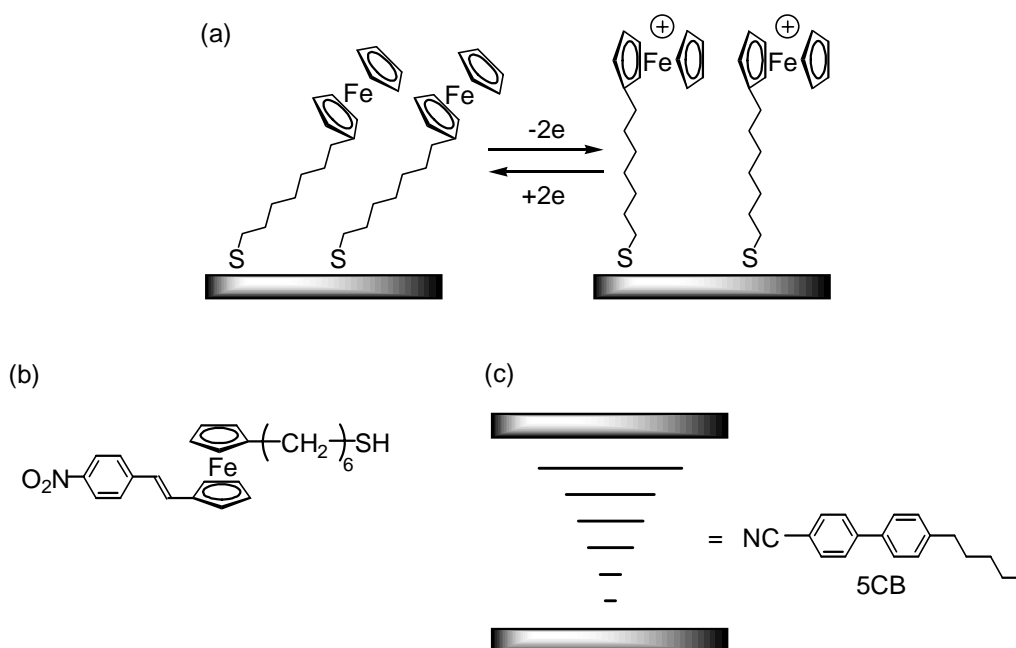


Figure 1-2

1-2 超分子

超分子とは、分子同士の相互作用によっていくつかの分子が自発的に会合した分子包接体や分子組織体のことであり、水素結合、疎水性相互作用、van der Waals 力、静電相互作用などにより形成される。リングを含む超分子としては、環状分子に軸分子を包接したロタキサン、2つの環状分子同士が包接し合っているカテナン^{20, 21}、1つの大環状分子内で3つの結び目があるノットが合成されている (Figure 1-3)。

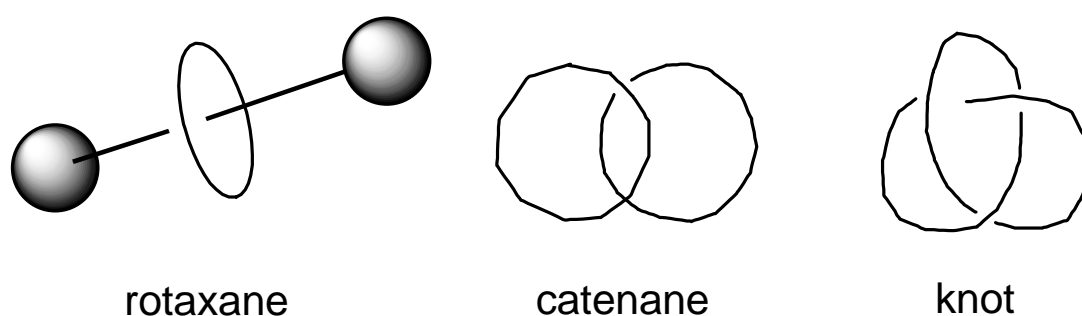


Figure 1-3

軸分子を末端封鎖して環状分子が解離できない分子をロタキサン、末端封鎖せず大環状分子が抜けてしまうような平衡状態にある分子を擬ロタキサン (pseudorotaxane)として区別される。Figure 1-3 に示したロタキサンは1つの軸分子と1つの環状分子から形成されるため、[2]ロタキサンと記述され、構成するコンポーネントの数がカッコ内に記される。ロタキサンを構成する大環状分子としてはピオローゲン、シクロデキストリン、クラウンエーテル、軸分子としてはピオローゲン、アンモニウムカチオン、ポリエチレングリコール (PEG)が用いられる (Figure 1-4)。いずれのコンポーネントの組み合わせでもロタキサン形成できるのではなく、ロタキサン形成には、環と軸の大きさのフィッティングと各種の相互作用など厳しい条件が必要である。ピオローゲンと芳香族鎖、クラウンエーテルと二級アンモニウムカチオン、シクロデキストリンとポリエチレングリコールの組み合わせがその例である。

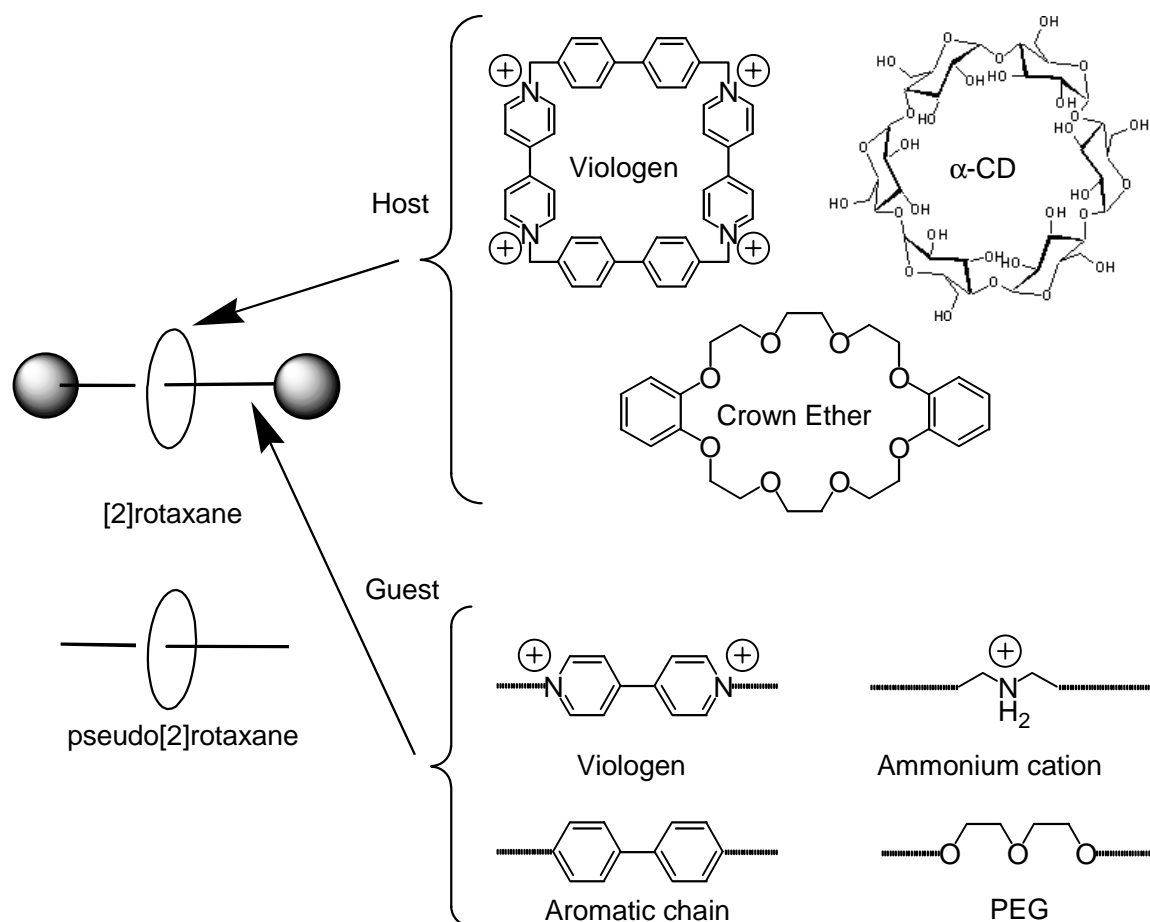


Figure 1-4

1 回ひねって両端をつないだメビウスの環と呼ばれる環状分子が合成されている。²² 通常, $4n+2$ の電子数で芳香族性を示すところ, π 共役系から形成されるメビウスの環は, $4n$ の電子数で芳香族性を示すような特異な電子状態を有する分子であった。²³ 1 回ひねったメビウスの環を環方向に沿って 1 周切り取ると, 倍の大きさの環となり, 2 回ひねった環を 1 周切り取るとカテナン, 3 回ではノットが形成され, 非常におもしろい構造を有するが, 合成的に困難であることから, 1 回ひねったメビウスの環だけが分子で実現されている。

多くのカテナンは構造的な興味により合成されているが, ロタキサンは軸分子と環状分子の弱い相互作用を利用して, 外部刺激により環状分子が軸分子上を移動するようなモレキュラーシャトルと呼ばれる分子を構築することができ, その機能を利用した応用研究が盛んにおこなわれている。

1-3 分子材料と素子化

「The number of transistors on a chip doubles every 24 months(半導体に集積されるトランジスタの数は, 24 カ月おきに 2 倍になる)」と, 1965 年 Gordon E. Moore (インテル社の創設者)は予想した。そして, この予想は, ムーアの法則として IT (Information Technology)業界の指針になり, 現在に至るまで, 半導体や CPU, コンピュータの処理速度はこのムーアの法則にしたがって高速化かつ微細化されてきた。しかし, この法則に従うためには, フォトリソグラフィーによるシリコン半導体の細密加工技術ではすでに限界に達している。さらなる高性能素子を作成するためには, 従来の大きなスケールから微細化していく「トップダウンストラテジー」ではなく, ナノスケールからの素子を構築していく「ボトムアップストラテジー」と呼ばれる細密加工を目指した検討が有力ではないかと考えられている。分子構造から機能を予想し, 分子レベルで各機能を発現させた分子を構築することは, 分子の特徴を把握している化学者の得意分野である。機能の発現が認められた分子に関しては, 分子を電極上に配向させ, 分子に情報をインプット-アウトプットできるような制御が必要である。分子を電極上に配向させる方法として, 自己組織化単分子 (self-assembled monolayer, SAM) 膜法, Langmuir-Brodgett (LB)膜法, キャスト法, 蒸着法などなどがあげられる。SAM 膜は, アルカンチオール溶液に金電極を浸漬するだけで作成でき, 高密度な単分子膜が形成される。LB 膜は, 気水界面に形成した単分子膜を横方向から加圧して配列させ, 基板上に膜をのせる方法である。キャスト法は, 高分子の溶液を基板上に滴下し, 溶媒を蒸発させて膜を作成する方法である。LB 膜作成の際には装置が必要となるが, SAM 膜作成は自己組織化過程によって膜が形成されることから, 容易に膜が作成できることが利点である。

1-4 本研究の目的

有機官能基を持つフェロセン誘導体は、中心金属が可逆な電気化学的酸化還元を示す一方、有機配位子の構造に応じて化学反応や光応答、電子移動などをおこすことが期待できる。したがって、新しいフェロセン誘導体を設計合成し、その分子および超分子としての複合機能をもたすことができれば、これまでにない電気化学的な刺激に応答する有機金属材料をつくることができる。これらの背景に基づいて、本研究では電気化学制御によるフェロセン類の新しい超分子形成、光応答性アゾベンゼン基を持つアザフェロセノファン誘導体の機能制御、クロモファーとして導入したアゾメチン誘導体の呈色、自己組織化単分子膜の電気化学的特性の評価を目的とした。本研究によって新しい分子材料化合物を得ることができる。

第2章では、軸分子前駆体のフェロセニル基を電気化学的に酸化することによってアンモニウムカチオンを生成させ、大環状分子であるクラウンエーテルとの擬口タキサン形成を検討した。

第3章では、アゾベンゼンを有するアザフェロセノファンを合成し、アザフェロセノファン部位を電気化学的に酸化することにより、アゾベンゼン部位のシス体からトランス体への熱異性化速度を変化させた。

第4章では、アザフェロセノファンに様々なアゾメチンをクロモファーとして導入し、電気化学的酸化還元特性および分光電気化学特性の評価をおこなった。

第5章では、長鎖アルカンチオールを有するアザフェロセノファンを合成した。SAM膜法により金修飾電極を作成し、電気化学的酸化還元挙動を調べた。

第6章では、本論文を総括した。

参考文献

-
- 1) (a) Kealy, T. J.; Pauson, P. L. *Nature* **1951**, *168*, 1039. (b) Miller, S. A.; Tebboth, J. A.; Tremaine, J. F. *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
 - 2) (a) Wilkinson, G.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C.; Woodward, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125. (b) Fischer, E. O.; Pfaff, W. Z. *Natureforsch.* **1952**, *7B*, 377.
 - 3) Togni, A.; Hayashi, T. *Ferrocenes, VCH, New York* **1995**, p. 433-458.
 - 4) (a) Webster, O. W.; Mahler, W.; Benson, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3678. (b) Rosenblum, M.; Fish, R. W.; Bennett, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5166. (c) Adman, E.; Rosenblum, M.; Sullivan, S.; Margulis, T. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4540. (d) Sullivan, B. W.; Foxman, B. M. *Organometallics*, **1983**, *2*, 187.
 - 5) Crane, J. D.; Hitchcock, P. B.; Kroto, H. W.; Taylor, T.; Walton, D. R. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1764.
 - 6) The first report of decamethyl ferrocene, see: King, R. B.; Bisnette, M. B. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 287.
 - 7) Other examples of CT complex of decamethyl ferrocene and acceptor, see: (a) Robbins, J. L.; Edelstein, N.; Spencer, B.; Smart, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1882. (b) Miller, J. S.; Calabrese, J. C.; Rommelmann, H.; Chittipeddi, S. R.; Zhang, J. H.; Reiff, W. M.; Epstein, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 769. (c) O'Hare, D.; Green, J. C.; Chadwick, T. P.; Miller, J. S. *Organometallics* **1988**, *7*, 1335.
 - 8) Müller-Westerhoff, U. T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 702. (b) Cowan, D. O.; Le Vanda, C.; Park, J.; Kaufman, F. *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 1.
 - 9) For examples of 1,1'-biferrocene, see: (a) Morrison, W. H.; Krogstad, Jr. S.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1998. (b) Matsumoto, T.; Sato, M.; Ichimura, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 1720.
 - 10) Togni, A.; Hayashi, T. *Ferrocenes, VCH, New York* **1995**, p. 47-88.
 - 11) (a) Hayashi, T.; Konishi, M.; Kumada, M. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1871. (b) Hayashi, T.; Konishi, M.; Kumada, M. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*,

-
- C1.
- 12) Yamamoto, A. *Organotransition Metal Chemistry*, John Wiley, New York **1986**, p. 374-390.
- 13) (a) Mann, G.; Hartwig, J. F.; Driver, M. S.; Fernández-Rivas, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 827. (b) Old, D. W.; Harris, M. C.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1403.
- 14) (a) Foucher, A.; Ziembinski, R.; Tang, B.; MacDonald, P. M.; Massey, J.; Jaeger, C. R.; Vancso, G. J.; Manners, I. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2878. (b) Manners, I.; Nerson, J. M.; Rensel, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7035.
- 15) Togni, A.; Hayashi, T. *Ferrocenes*, VCH, New York **1995**, p. 498-527.
- 16) Viana, A. S.; Jones, A. H.; Abrantes, L. M.; Kalaji, M. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *500*, 290.
- 16) Kondo, T.; Horiuchi, S.; Yagi, I.; Ye, S.; Uosaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 391.
- 17) Luk, Y. -Y.; Abbott, N. L. *Science* **2003**, *301*, 623.
- 18) Other examples of command surface, see: (a) Shah, R. R.; Abbott, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11300. (b) Skaife, J. J.; Abbott, N. L. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 612. (c) Rogers, J. A.; Bao, Z.; Baldwin, K.; Dodabalapur, A.; Crone, B.; Raju, V. R.; Kuck, V.; Katz, H.; Amundson, K.; Ewing, J.; Drzaic, P. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2001**, *98*, 4835. (d) Russell, T. P. *Science* **2002**, *297*, 964. (e) Shah, R. R.; Abbott, N. L. *J. Phys. Chem.* **2001**, *105*, 4936.
- 19) Reviews of supramolecules, see: (a) Dietrich-Buchecker, C. O.; Sauvage, J. -P. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 795, (b) *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots*; Sauvage, J. -P.; Dietrich-Buchecker, C., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **1999**.
- 20) (a) Fujita, M.; Ibukuro, F.; Hagihara, H.; Ogura, K. *Nature* **1994**, *367*, 720. (b) Amabilino, D. B.; Ashton, P. R.; Reder, A. S.; Spencer, N.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1286. (c) Collier, C. P.; Mattersteig, G.; Wong, E. W.; Luo, W.; Beverly, K.; Sampaio, J.;

-
- Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; Heath, J. R. *Science* **2000**, 289, 1172. (d)
Dietrich-Buchecker, C.; Colasson, B.; Fujita, M.; Hori, A.; Geum, N.;
Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Sauvage, J. -P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**,
125, 5717.
- 21) (a) Mauksch, M.; Gogonea, V.; Jiao, H.; von Ragué Schleyer, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 2395. (b) Castro, C.; Isborn, C. M.;
Karney, W. L.; Mauksch, M.; von Ragué Schleyer, P. *Org. Lett.* **2002**,
3431.
- 22) Ajami, D.; Simon, A.; Herges, R. *Nature* **2003**, 426, 819.

第 2 章

フェロセニル基の電気化学反応を駆動力とした

超分子の形成

2-1 緒言

A. E. Kaifer は複数のフェロセニル基を $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{R})-\text{CH}_2-$ で架橋した化合物を合成し、フェロセニル基間の電子状態のコミュニケーションを電気化学的に解析し報告している (Figure 2-1)。この化合物は電気化学的に2段階の可逆な酸化還元をおこなう。これは1電子酸化されたFe(II)-Fe(III)の錯体が混合原子価状態をとり、2個目のFeの酸化電位が高くなるためであり、このことは2つのフェロセニル基の鉄原子間で比較的速い電子移動がおきていることを意味する。一方、窒素原子がプロトン化されアンモニウムカチオンを生じると1段階の酸化還元のみを示すようになり、この時、フェロセニル基間の相互作用はない。すなわち、アミン窒素のプロトン化と脱プロトンとによって2つのFeの間のコミュニケーションを切ったり、連結したりできる分子スイッチとしての機能を潜在的に有している。^{1, 2}

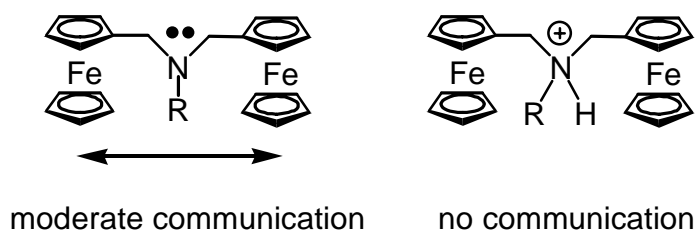
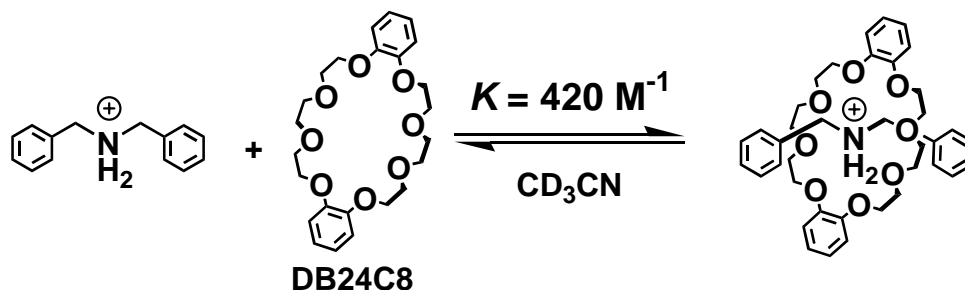


Figure 2-1 Ferrocenyl groups bridged by $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{R})-\text{CH}_2-$.

軸分子が環状分子に包接された「ロタキサン」³は軸および環状分子間に分子間力がはたらいた超分子である。その代表的な形成反応の一つは、含アミン軸分子をプロトン化して生じるカチオンへのクラウンエーテル等の包接である。J. F. Stoddart はジベンゾ[24]クラウン-8 (DB24C8) が二級アンモニウムイオンを包接して擬ロタキサンを形成すること、生成した擬ロタキサンでは、DB24C8中の酸素原子とアンモニウムイオン中のプロトンとの水素結合 $[\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}]$ およびベンジルのメチレンプロトンとの水素結合 $[\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}]$ の2種類の水素結合が作用していることを報告している (Scheme 2-1)。⁴特に $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ からなる水素結合は重要であり、相当するアミンとDB24C8で

は擬ロタキサンは生成しないが，酸存在化でアミンをプロトン化すると速やかに DB24C8 の包接によるロタキサン形成がおこる．



Scheme 2-1 Pseudorotaxane formation of dibenzylamine with DB24C8.

複数の錯形成部位を有するベンジルアミン軸分子とクラウンエーテルとの擬ロタキサン形成も検討されている．Figure 2-2 に示した例では，軸分子または大環状分子の多環芳香族基の蛍光が超分子構造によって速やかに消光するなどの特徴を持っている．⁵

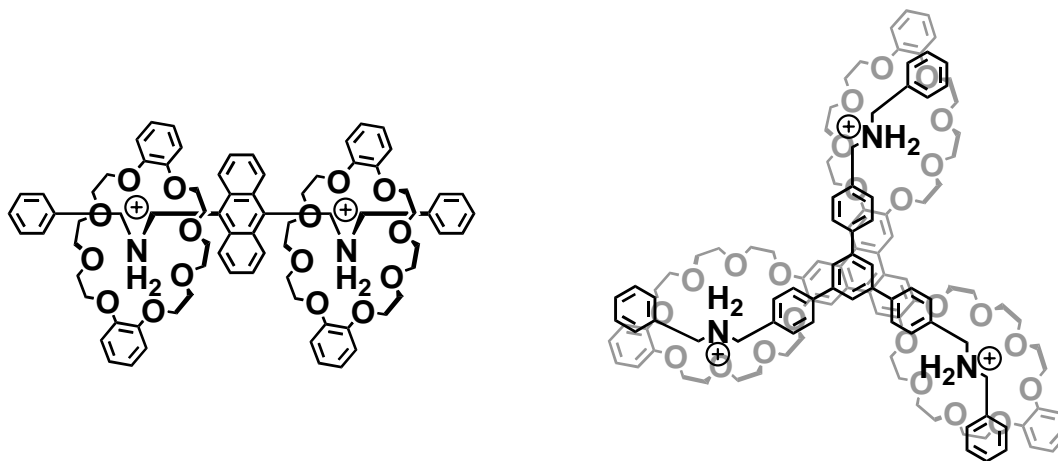


Figure 2-2 Multipoint interaction of benzylamine with crown ether.

ロタキサンはインターロック分子からなる特徴的な構造だけでなく、その構造に由来する物性の面からも興味をみつめている。

1992年に原田によって合成されたポリロタキサンは、高分子を原料とするインターロック型超分子として先駆的なものである (Figure 2-3)。^{6a} このポリロタキサンはシクロデキストリンとポリエチレングリコール鎖との相互作用によって錯形成され、糸に多数のリングを通したような形状であることから、「モレキュラーネックレス」と命名された。その後、ポリロタキサンを利用したモレキュラーチューブの合成^{6b} や環分子に対して高分子が2本鎖包接したロタキサン^{6c} などが合成されている。

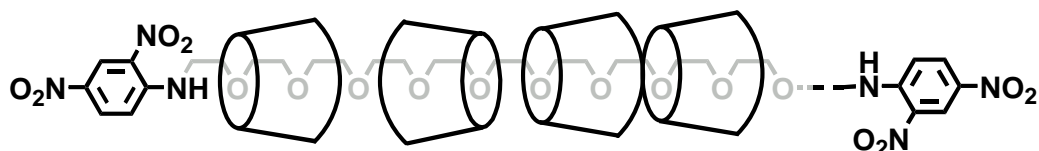


Figure 2-3 Polyrotaxane consisted of cyclodextrin and polyethyleneglycol.

また、由井は、ポリロタキサン酵素分解反応に着目し、薬剤のドラッグデリバリーシステム (DDS) や細胞応答性材料への応用を報告している。このポリロタキサンでは、個々の環状分子に薬剤が結合しており、鎖状分子を酵素が切断することによってロタキサン構造が分解し多数の薬理活性を持つ環状分子が一挙に放出される。⁷ さらにポリロタキサンを利用した生医学的機能や刺激応答機能の発現を目指した研究がおこなわれている。

1991年に J. F. Stoddart によって報告されたモレキュラーシャトルは、酸やアルカリの添加または電気化学的酸化還元によって環状のシクロファンが軸分子上でステーションとよばれる位置から別のステーションへと移動し、その位置を外部刺激によって制御できる。これは分子レベルでのスイッチング機能を開発したのものとして画期的な研究である (Figure 2-4)。^{8, 9}

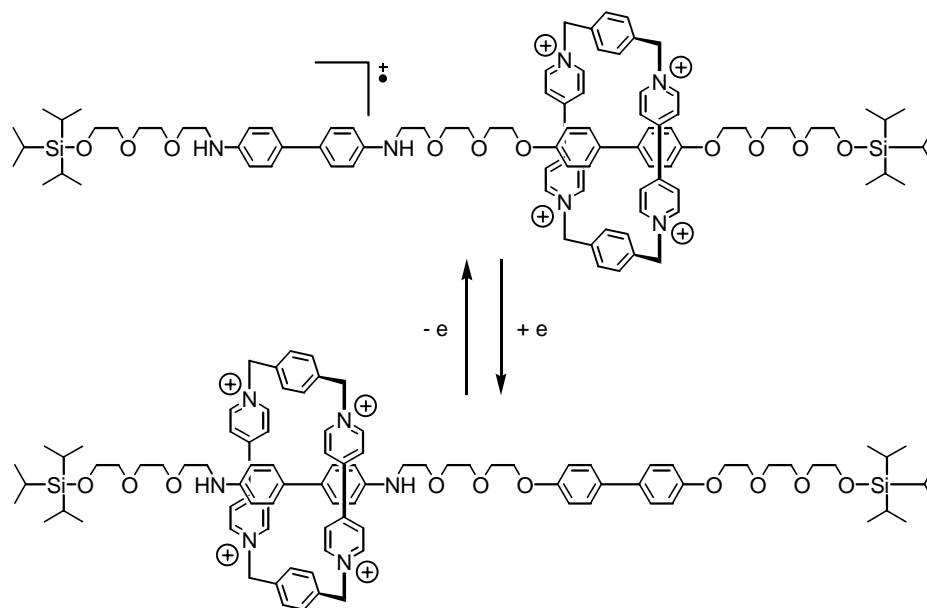


Figure 2-4 Molecular shuttle controlled by electrochemical reaction.

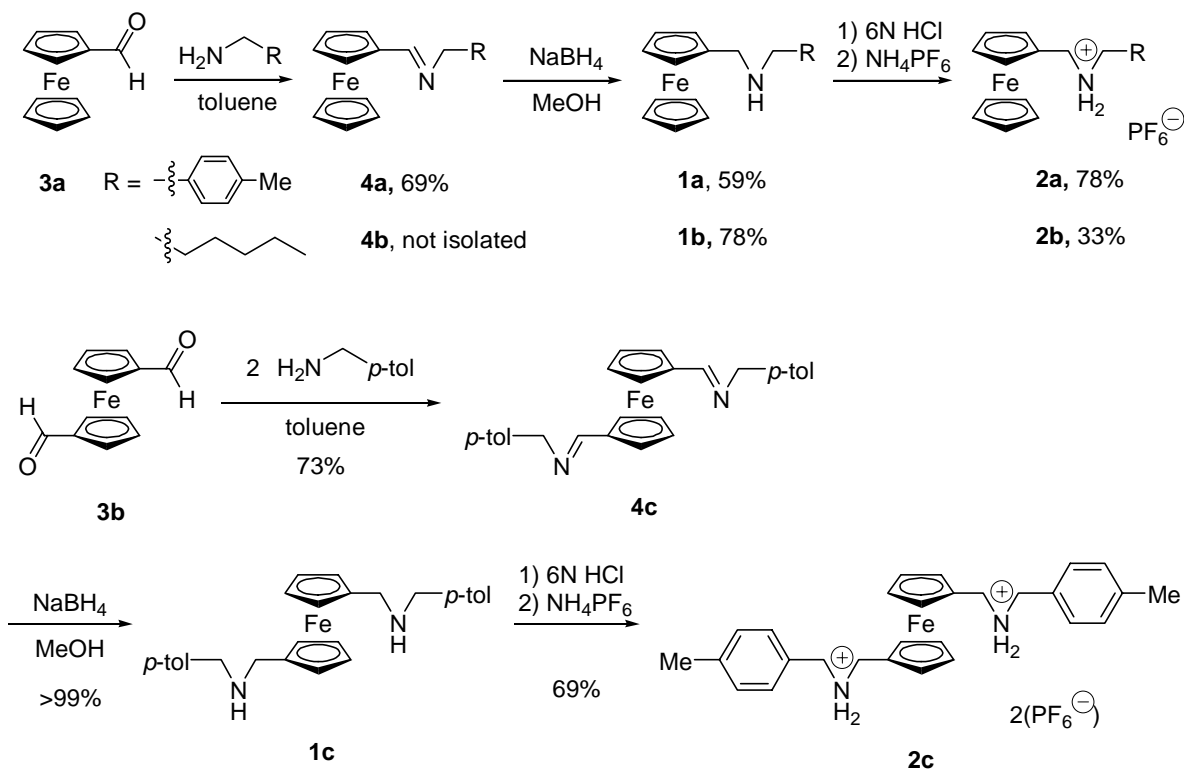
上述のシャトリングは溶液中のロタキサンの挙動として観測されたが、近年、モレキュラーシャトルを半導体や金などの電極上に固定化し、外部刺激でシャトリングをコントロールすることにより、電界効果型トランジスター¹⁰や分子メモリー¹¹を製作する研究がすすめられている。このような超分子は分子レベルの機能の発現を界面で制御し、これを部品としてコンピューターを構築していくモレキュラーコンピューティングとよばれる構想の一部として期待されるまでにいたっている。

本章では、電気化学的な刺激をトリガーとする擬口タキサンの形成について述べる。まず、フェロセンを電気化学的な刺激受容部分として軸分子に導入した。合成したフェロセニル基を有する軸分子と大環状のクラウンエーテルであるジベンゾ-24-クラウン[8] (DB24C8)との擬口タキサン形成を検討した。化学的に合成した擬口タキサンを単離し、X線結晶構造解析や熱物性および電気化学的物性の測定をおこなった。ここで、軸分子の合成およびX線結晶構造解析は、同研究室の須崎裕司氏がおこなった。

次に、DB24C8 および水素源として 1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TEMPOH)の存在下で軸分子の電気化学的酸化をおこない、擬口タキサンを形成させるとともにそのメカニズムの解明をおこなった。このような電気化学的手法による口タキサン形成は、これまでに例がなく、これを発展させることにより、印加電圧による擬口タキサン形成の制御が期待できる。

2-2 フェロセニル基を有する擬口タキサンの形成

2-2-1 軸分子の合成

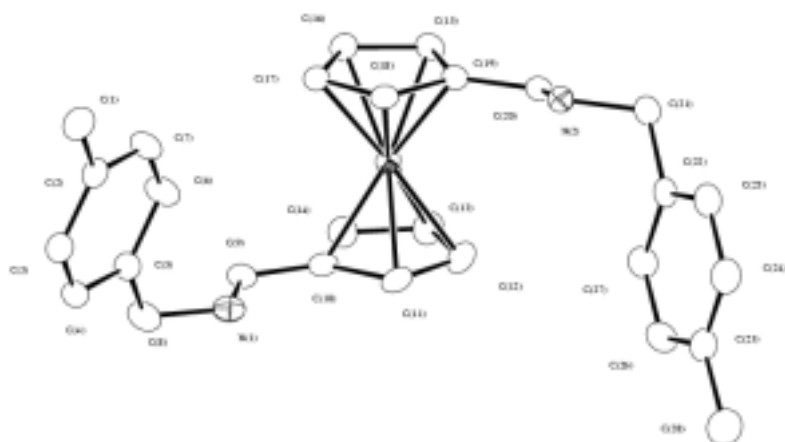


Scheme 2-2 Synthesis of guest molecules.

擬口タキサンの軸分子は，Scheme 2-2 に示す方法で合成した．まず，フェロセニルアルデヒド **3a** と一級アミンとの縮合反応によってイミン **4a**, **4b** を合成し，これらを NaBH_4 で還元することにより軸分子前駆体 **1a**, **1b** へ変換した．塩酸塩へと導いた後， NH_4PF_6 を用いて対アニオンを交換することで，目的とするフェロセン部分を有する二級アンモニウムカチオン **2a**, **2b** を合成した．類似の合成スキームによって2つのアミンを有する軸分子前駆体 **1c** と2つのアンモニウムカチオン部分を有する軸分子 **2c** も得た．

それぞれの化合物は， ^1H NMR および $^{13}\{^1\text{H}\}$ NMR, IR, 元素分析によって同定をおこなった．ジイミン **1c** については， Et_2O 溶液中から再結晶をおこなうことで良好な単結晶が得られたので，X 線結晶構造解析をおこなった．その結果を Figure 2-5, 結合長を Table 2-1 に示した．ゲスト分子の前駆体 **1c** は 結晶状態において2つのシクロペンタジエニル5員環の配向がそろっていた．これは一般的なフェロセン置換体の傾向と一致している．

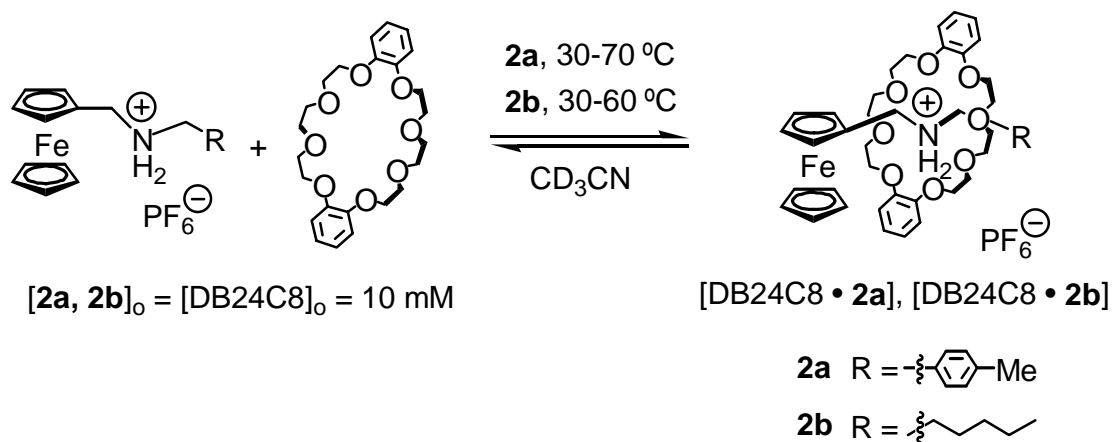
Table 2-1 Selected bond distances (Å)



atom	atom	
N1	C9	1.266(4)
N2	C20	1.277(4)
N1	C8	1.466(4)
N2	C21	1.469(4)

Figure 2-5 ORTEP drawing of **4c** with 50% ellipsoidal plotting.

2-2-2 擬[2]ロタキサンの形成



Scheme 2-3 Formation of pseudo[2]rotaxanes.

合成した軸分子 **2a**, **2b** と大環状分子であるジベンゾ-[24]-クラウン 8 (DB24C8) との錯形成反応を検討した (Scheme 2-3) 溶媒は CD_3CN を用い、溶液濃度は軸分子と環状分子がそれぞれ 10 mM となるように調製した。その溶液を 30-70 °C の範囲で 10 °C おきに ^1H NMR 測定をおこなうことで、溶液中での錯形成を観測した。Figure 2-6 に軸分子 **2a**, **2b** と DB24C8 の等モル溶液の 30 °C における ^1H NMR スペクトルをそれぞれ示した。図中では錯

形成を起こしたロタキサンのピークを c (= complexed) ,錯形成を起こしていない軸分子と環分子のピークは uc (= uncomplexed)とそれぞれ表記した .

2a と DB24C8 から形成させる擬ロタキサンにおいて , 軸分子の窒素の位のメチレンプロトンが 4.54 ppm に観測され , 軸分子 **2a** のみのシグナル位置 , 4.06, 4.04 ppm , よりも低磁場側へシフトしていた (Figure 2-6A) . このピーク位置のシフトは後に述べる X 線構造解析の結果に基づき , メチレンプロトンがクラウンエーテルの酸素と C-H...O 水素結合を形成したためである . ここで , 錯形成していない軸分子の 2 個のシクロペンタジエニル水素のピーク (4.28 ppm) と錯形成した軸分子の CH₂N⁺水素のピーク (4.54 ppm) の積分強度から , 錯形成していない軸分子と錯形成した擬ロタキサンとのモル比は 49:51 であることがわかった . 平衡状態における各成分の濃度と 2-1 式から求めた錯形成定数は 30 °C の時 , $K_a = 208 \text{ M}^{-1}$ であった .

$$K_a = \frac{[\text{DB24C8} \cdot \mathbf{2a}]}{[\mathbf{2a}] [\text{DB24C8}]} \quad (2-1)$$

また , 2-2 式に 30 °C の時の錯形成定数を代入して求めた擬ロタキサン形成の反応自由エネルギーは $\Delta G^0 = -3.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ となった . ($R = 1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $T = 303 \text{ K}$)

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a \quad (2-2)$$

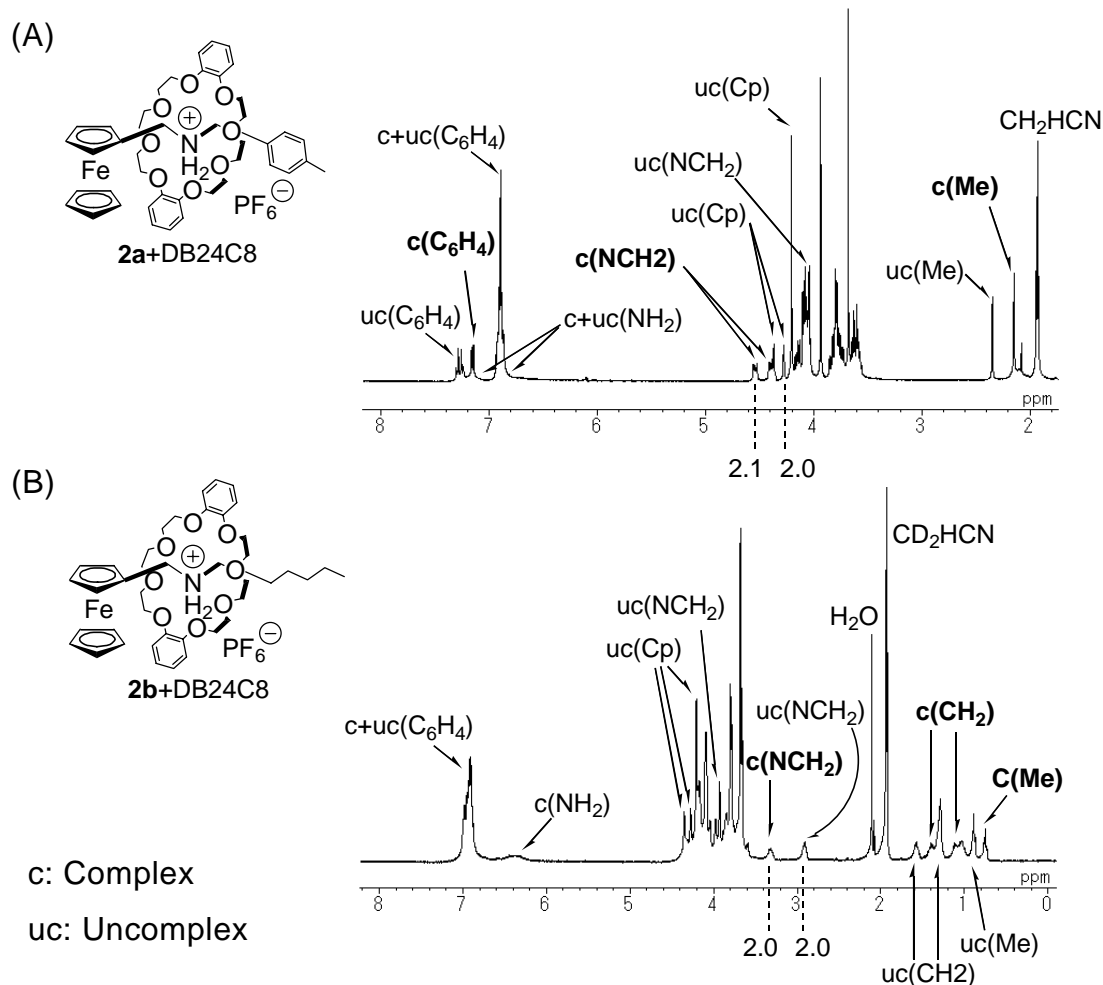


Figure 2-6 ^1H NMR spectra of pseudo[2]rotaxanes in CD_3CN (400 MHz, 30 °C). (A) **2a** + DB24C8, (B) **2b** + DB24C8.

30 °C から 70 °C の温度範囲で 10 °C 毎に同様の測定をおこなったところ、温度の上昇にともない擬口タキサンの生成比が減少し、錯形成定数が小さくなることがわかった。van't Hoff 式 (2-3 式) より、擬口タキサン形成反応の熱力学的パラメーターを求めた (Figure 2-7)。2a, 2b とともにプロットは良い直線関係を示した。

$$\ln K_a = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (2-3)$$

プロットから、得られた熱力学的パラメータを Table 2-2 に示した。

同様に **2b** と DB24C8 との錯形成においても ^1H NMR スペクトルの変化が観測された。錯形成していない軸分子のヘキシル基の CH_2N^+ 水素は 2.89 ppm に観測されたのに対し、擬[2]ロタキサン[DB24C8•**2b**][PF₆]ではこの水素は 3.35 ppm へと大きく低磁場シフトした (Figure 2-6B)。30 °C におけるその積分強度比は、1.0:1.0 だった。**2a** と同様に錯形成定数および熱力学的パラメータを算出し、Table 2-2 にまとめた。

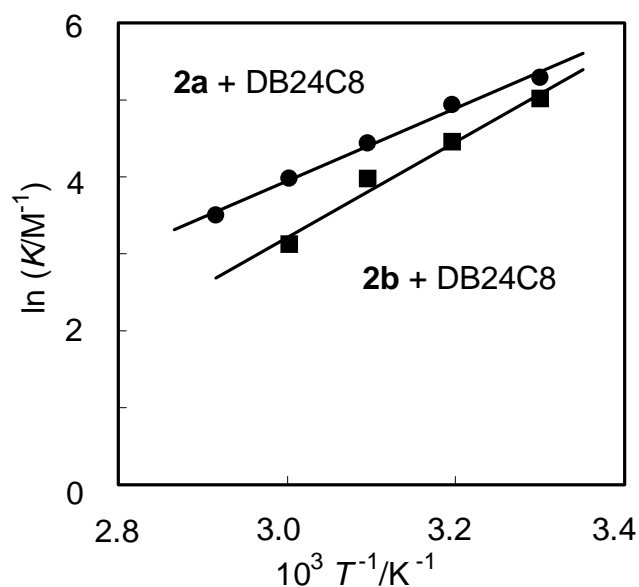


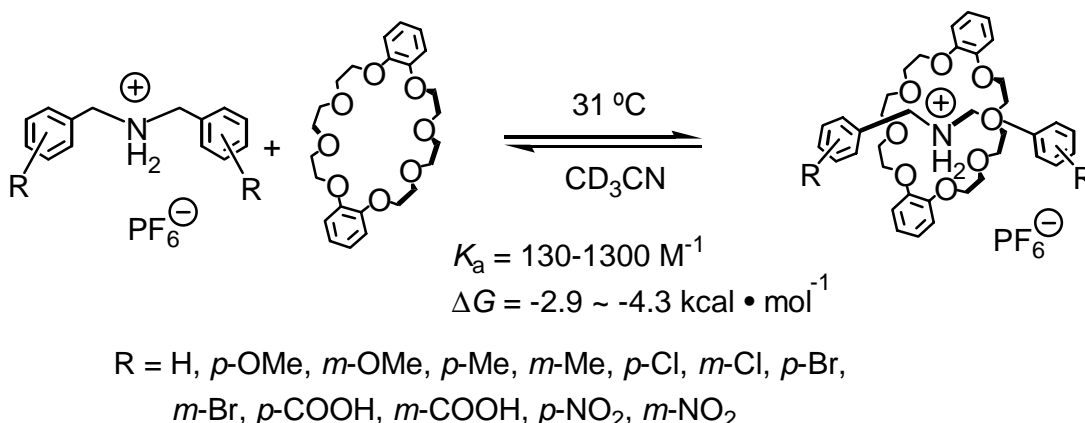
Figure 2-7 van't Hoff plots for pseudo[2]rotaxane formations of **2a** or **2b** with DB24C8.

Table 2-2 Thermodynamic parameters of pseudo[2]rotaxanes.

Component	- R	K_a/M^{-1}	$\Delta G/kcal\cdot mol^{-1}$	$\Delta H^0/kcal\cdot mol^{-1}$	$\Delta S^0/cal\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$
2a +DB24C8		208	- 3.2	- 2.4	- 5.2
2b +DB24C8		200	- 3.2	- 3.1	- 7.8

(T = 303 K)

錯形成にともなう自由エネルギー変化は，**2a** と DB24C8 との錯形成では $K_a = 208 \text{ M}^{-1}$, $\Delta G^0 = -3.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, **2b** と DB24C8 では $K_a = 200 \text{ M}^{-1}$, $\Delta G^0 = -3.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ であった . Stoddart らはアセトニトリル中 , 31 °C での標準的な二級アミンであるジベンジルアミンの誘導体と DB24C8 との錯形成の K_a および ΔG^0 が Scheme 2-4 に示した範囲にあることを報告している .¹² 本研究で得られた K_a , ΔG^0 もこの範囲内であることから **2a** , **2b** のようにフェロセニルメチル基をもつアンモニウム塩と DB24C8 からなる擬口タキサンの安定性は , 上記の有機軸分子からなる擬口タキサンと差がないことがわかった . 擬口タキサン形成に参与している 2 つの水素結合 (N-H...O , C-H...O) の生成に基づいて ΔH^0 は負の値となる . また , この錯形成において分子数が減るために ΔS^0 は負の値となる .



Scheme 2-4 Formation of pseudo[2]rotaxanes in previous report.¹²

また , **2a** または **2b** と等モル量の DB24C8 をジクロロメタンに溶解させ , 溶媒を留去して得られた固体の FAB マススペクトル測定を *m*-ニトロベンジルアルコールとグリセロールの混合物をマトリックスに用いておこなったところ , 擬[2]口タキサンのカチオン部分に相当するピークを観測することができた (DB24C8 + **2a** - PF₆⁻ = 768 , DB24C8 + **2b** - PF₆⁻ = 748) . 一般に , 口タキサンのようにインターロックした分子からなる超分子は , FAB マススペクトルにおいて会合体のピークが検出されることが知られており , このよう

なインターロック分子の重要な同定手段となっている。本研究においても **2a**, **2b** と DB24C8 とから溶液中で生成している化学種がインターロック構造を持つことを強く示唆している。

擬[2]ロタキサン[DB24C8•**2a**]を結晶として単離し、その固体状態における同定を X 線結晶構造解析、IR スペクトル、元素分析によっておこない、さらに TG および DSC 測定によって評価した。CH₂Cl₂/Et₂O 溶媒中から再結晶すると、錯形成状態を保ったまま黄色結晶として析出した。

擬[2]ロタキサン[DB24C8•**2a**]の X 線結晶構造解析結果を Figure 2-8 に示した。図中では対アニオンの PF₆⁻は省いた。結合距離および結合角を Table 2-3 に示した。軸分子のトリル基の芳香環と DB24C8 の一方の芳香環がほぼ平行に位置すること、C9...C24 の距離は 3.34 Å でベンゼン環のπ電子方向の van der waals 半径 (2.0 Å) の 2 倍よりも小さいことから両者にはπ-πスタッキング相互作用が働いていることを示唆している。NH₂ 基の水素のうち H1 はクラウン環の O6, O7 と 2,2-2.3 Å の距離に、H2 は O1 に 2.35 Å の距離にあり、水素結合が存在している。また軸分子の CH₂N⁺水素もクラウン環の酸素原子と相互作用を持つことがわかる。このように 2 つの分子間のπ-πスタッキングと多点水素結合 (N-H...O, C-H...O) によってインターロック構造が三次元的に固定化され安定化している。ここでみられた固体状態での N-H...O 水素結合は後述する IR スペクトルでも観測され、¹H NMR スペクトルにおいては溶液中でも存在することが示唆された。

¹H NMR から算出された錯形成定数が **2a** の方が **2b** よりも大きくなった理由は、**2a** では軸分子と環状分子との間でπ-πスタッキングによって擬ロタキサン構造が安定化されるためである。

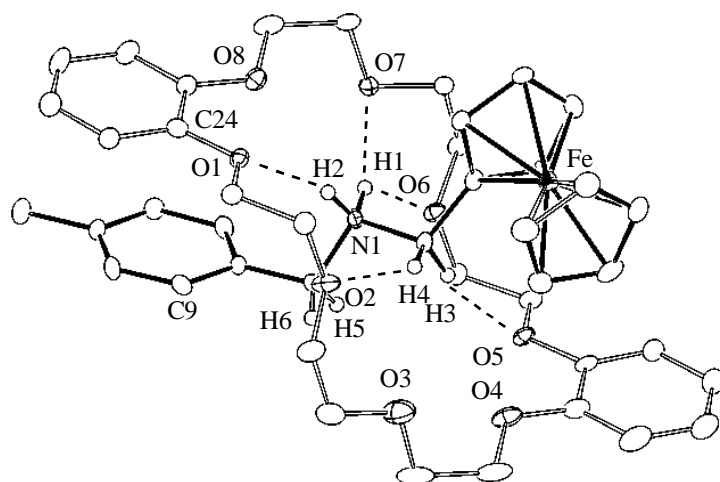


Figure 2-8 ORTEP drawing of pseudo[2]rotaxane of [DB24C8•2a] with 30% ellipsoidal plotting. PF_6^- anion was omitted. Single crystal suitable for X-ray determination was obtained by recrystallization from $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$. (host/guest = 58.3 mg/46.5 mg, CH_2Cl_2 = 2 mL, yield, 65.3 mg, 0.0715 mmol, 72%)

Table 2-3 Selected bond distances (Å) and angles($^\circ$).

atom	atom		
N1	C1	1.505(6)	
N1	C2	1.499(7)	
atom	atom	atom	
C1	N1	C2	110.5(4)
atom	atom		
H1	O6	2.18	
H1	O7	2.29	
H2	O1	2.35	
H3	O5	2.50	
H4	O2	2.35	
C9	C24	3.34	

擬[2]ロタキサンの[DB24C8•2a]の IR スペクトルを Figure 2-9a に示した。このスペクトルは 2a と DB24C8 の機械的な混合物のスペクトル (b) と 3500 ~ 3000 cm^{-1} の領域が大きく異なることからインターロック分子の特徴が関連する結合に影響していることがわかる。擬[2]ロタキサン[DB24C8•2a]では NH_2 逆対称伸縮振動と対称伸縮振動に由来する吸収が 3166, 3067 cm^{-1} に観測され、錯形成していない軸分子 2a の吸収 (3266, 3233 cm^{-1}) (Figure 2-9c) よりもそれぞれそれぞれ 100, 166 cm^{-1} 低波数にシフトしていた。このことは軸分子の窒素 - 水素間の結合強度の低下を示しており、X 線構造解析の結果でもみられたように、擬ロタキサン形成によって軸分子のアミノ窒素上の水素原子と DB24C8 の酸素原子との間に水素結合 (N-H...O) が形成していることを示す。これ以外の吸収に顕著な変化は観測されなかった。構造解析で示された C-H...O 水素結合は IR スペクトルの変化として観測するにはいたらなかった。これは、C-H 伸縮振動に軸環分子の全ての脂肪族 CH_2 , CH_3 基が関与しているためである。

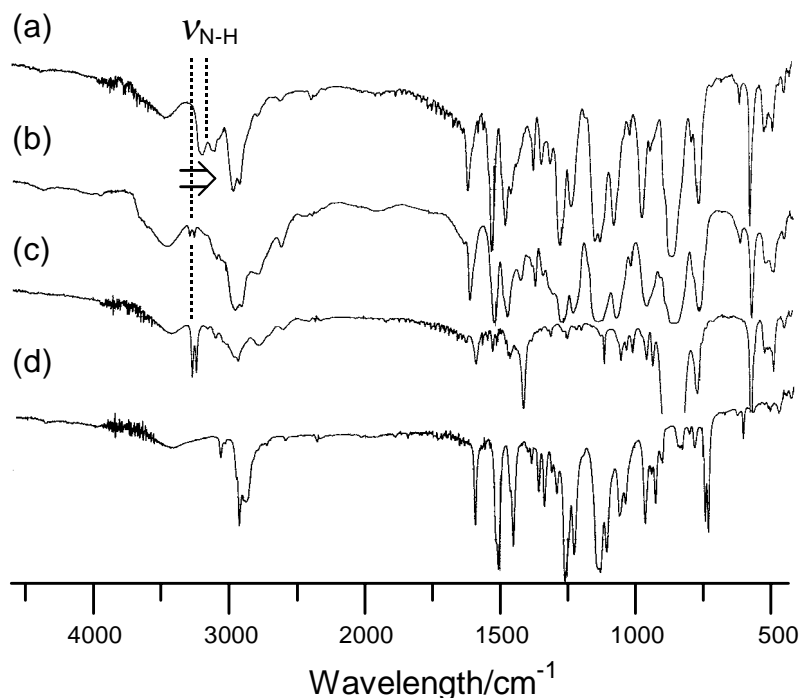


Figure 2-9 IR spectra of (a) pseudo[2]rotaxane of [DB24C8•2a], (b) mixture of **2a** and DB24C8, (c) **2a**, and (d) DB24C8.

ロタキサンおよび擬ロタキサン類の固体状態における熱物性を調べた研究はこれまでにあまり報告例がない。¹³ 擬[2]ロタキサンの[DB24C8•**2a**]のTG曲線を Figure 2-10a に示した。[DB24C8•**2a**]の5%熱重量減少温度は237 °Cであった。この温度は軸分子 **2a** (Figure 2-10b, 217 °C)より高く、環状分子DB24C8 (Figure 2-10c, 309 °C)より低かった。**2a**とDB24C8の1:1の混合物のTG測定をおこなった結果、5%熱重量減少温度(231 °C)およびTG曲線の形状ともに[DB24C8•**2a**]と類似の結果が得られた (Figure 2-10d)。このことから、擬ロタキサンの熱分解は、まず、固体状態においてDB24C8と**2a**とに解離した後、それぞれの熱分解がおこったと考えた。また、これらの熱分解曲線の比較から[DB24C8•**2a**]の熱重量減少のうち1段階目は**2a**、2段階目はDB24C8の分解に対応していることも明らかになった。

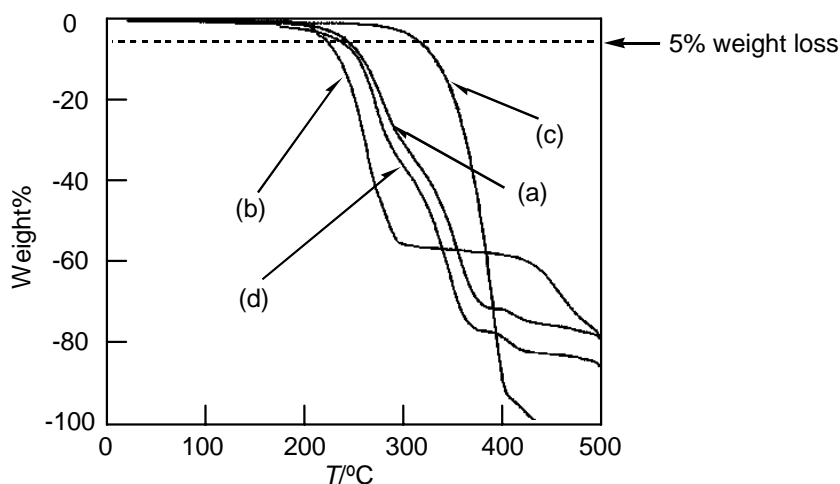


Figure 2-10 TG curves of (a) pseudo[2]rotaxane of [DB24C8•2a], (b) **2a**, (c) DB24C8, and (d) mixture of **2a** and DB24C8 (1:1). Heating rate = 10 °C/min.

擬[2]ロタキサンの[DB24C8•2a]のDSCをFigure 2-11a, bに示した。0 ~ 140 °Cの温度範囲での測定では、可逆な吸熱ピーク (123 °C)と発熱ピーク (114 °C)が観測された (Figure 2-11a)。さらに200 °Cまで加熱すると172 °Cに比較的大きな吸熱ピークが観測できたが、発熱ピークは観測されず熱的挙動全体が不可逆となった (Figure 2-11b)。これらのDSCでは環状分子DB24C8、軸分子**2a**、環と軸の混合物とは異なる温度でピークが観測されたことから (Figure 2-11c – e)、擬[2]ロタキサン[DB24C8•2a]に固有の熱物性が示されたといえる。擬ロタキサン[DB24C8•2a]の123 °Cにおける吸熱ピークの面積からエンタルピー変化とエントロピー変化を求めると、 $\Delta H^0 = 1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、 $\Delta S^0 = 4.6 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ となった。この値は、 $^1\text{H NMR}$ およびvan't Hoff plotから求めた擬ロタキサン形成の熱力学的パラメーター (Table 2-2)よりも小さな値であったことから、140 °C以下の温度では擬ロタキサンの解離は起こらず、可逆な相転移がおきている可能性がある。また、171 °Cにおける吸熱ピークは、 $\Delta H^0 = 11 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、 $\Delta S^0 = 25 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ となり、Table 2-2に示した値よりも遥かに大きかった。偏光顕微鏡観察によって高温における状態変化を調べたところ140 °Cで視覚的な変化はなく固体状態を保っていたが、170 °C以上では結晶が融解した。これらの結果から次のように考えた。

170 °C における変化は結晶の融解とともに擬口タキサンからの軸分子, 環状分子への解離を含んでおり, これが再び口タキサンとして結晶化することはない. そのため DSC の降温時に発熱ピークが観測されず, さらに 230 °C では DB24C8 の熱分解が開始した. 擬口タキサン[DB24C8•**2a**]の 125 °C 付近の固相 - 固相転移とみられる変化を明らかにするために, 段階的に加熱しながら粉末 X 線および単結晶 X 線構造解析を試みたが, 130 °C 以上で結晶性が低下し, 結晶構造の変化は確認できたものの 125 °C より高温側の相の結晶構造決定にはいたらなかった.

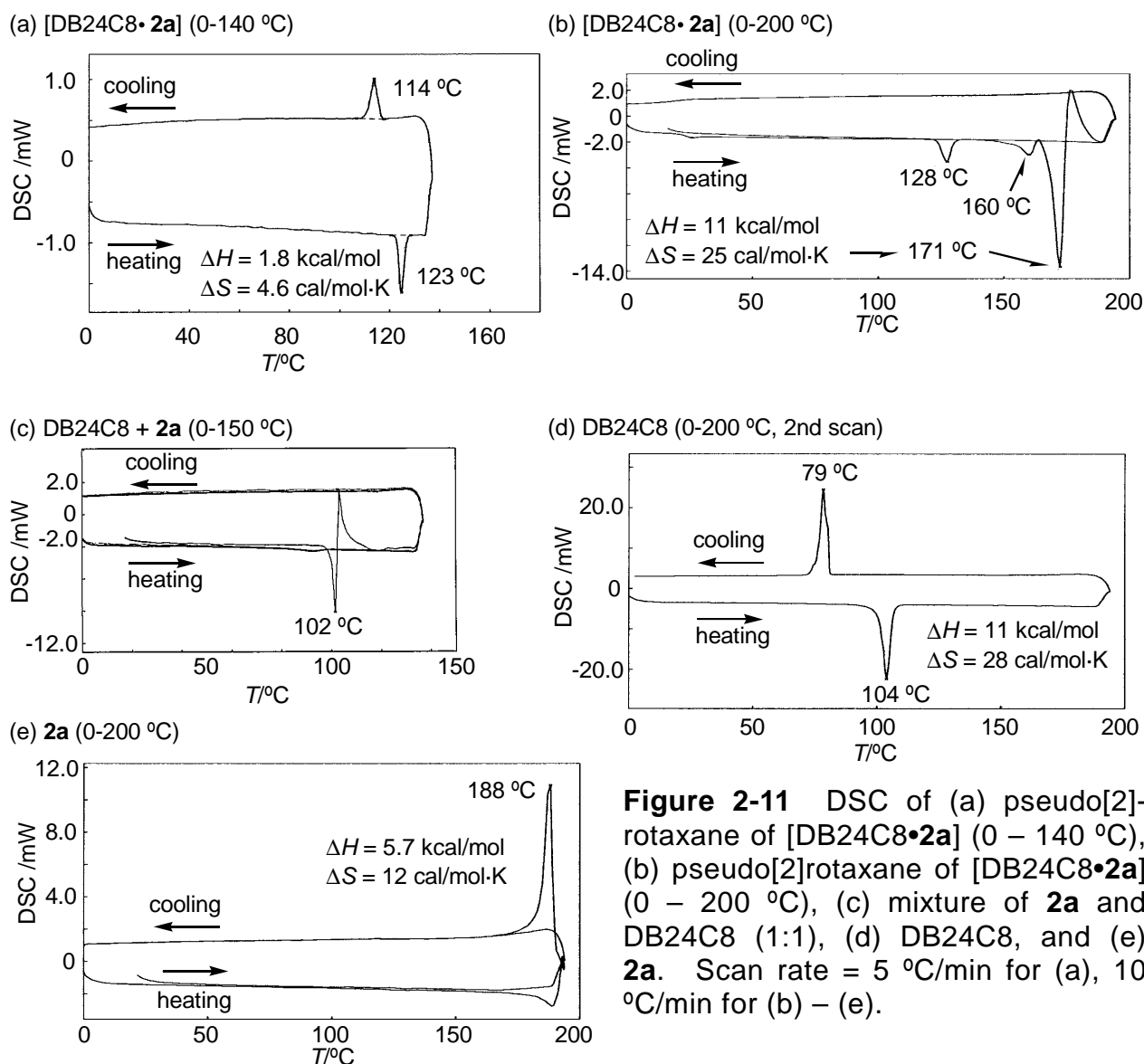
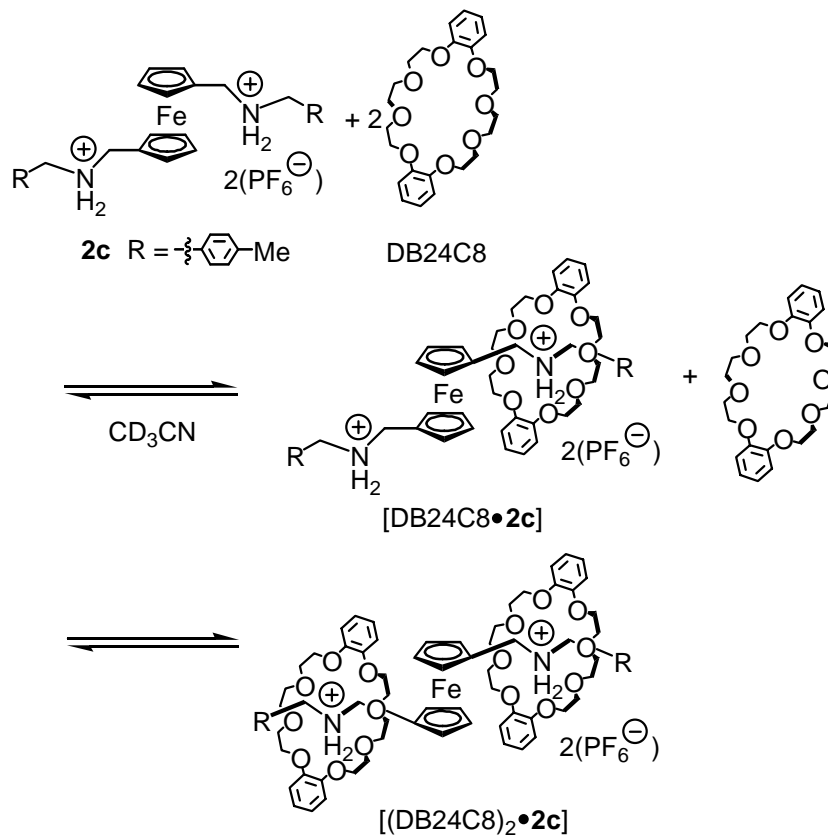


Figure 2-11 DSC of (a) pseudo[2]-rotaxane of [DB24C8•**2a**] (0 – 140 °C), (b) pseudo[2]rotaxane of [DB24C8•**2a**] (0 – 200 °C), (c) mixture of **2a** and DB24C8 (1:1), (d) DB24C8, and (e) **2a**. Scan rate = 5 °C/min for (a), 10 °C/min for (b) – (e).

2-2-3 擬[3]ロタキサンの形成



Scheme 2-5 Formation of pseudo[3]rotaxane.

本節では，Scheme 2-5 に示したように 2 個の錯形成部位を有する軸分子 **2c** をもちいて 2 分子の DB24C8 と擬[3]ロタキサン形成をおこない， ^1H NMR，FAB マススペクトル，X 線結晶構造解析により同定した。

Figure 2-12 に CH_3CN 中における **2c** , DB24C8 と **2c** の 1:1 および 1:5 の混合物の ^1H NMR スペクトルをそれぞれ示した . 軸分子 **2c** のシクロペンタジエニル水素のピークが 4.44 ppm に , CH_2N^+ 水素のピークが 4.01 - 4.09 ppm に観測された . 一方 , 等モルの **2c** と DB24C8 を混合すると , 軸分子の CH_2N^+ 水素のピークが 4.56, 4.51, 4.40, 4.24 ppm に低磁場シフトして観測された . DB24C8 と **2c** の 5:1 の混合物の ^1H NMR スペクトルでは , CH_2N^+ 水素のシグナルが 4.51, 4.24 ppm のみに観測された . ここでは , 1 分子の DB24C8 と 1 分子の **2c** から錯形成した擬[2]ロタキサン[DB24C8•**2c**]と 2 分子の DB24C8 と 1 分子の **2c** から錯形成した擬[3]ロタキサン[(DB24C8)₂•**2c**]が生成したことを示している . すなわち , 4.56, 4.40 ppm に観測されたピークは擬[2]ロタキサン[DB24C8•**2c**]由来のピークであり , 4.51, 4.24 ppm のピークは擬[3]ロタキサン[(DB24C8)₂•**2c**]であると帰属した . また , これに対応するシクロペンタジエニル水素についてもシグナルの帰属をおこなうと , **2c** と DB24C8 の 1:1 の混合比では , 擬[2]ロタキサン[(DB24C8)₂•**2c**]のピークは 4.27, 4.21 ppm に , 擬[3]ロタキサン[(DB24C8)₂•**2c**]のピークは , 3.96 ppm に観測された . これらに基づいて平衡混合物における各化合物の比を求めた . **2c** と DB24C8 の 1:1 混合物のスペクトルで錯形成していない軸分子 **2c** のシクロペンタジエニル水素のピーク(4.44 ppm, 4H) , 擬[2]ロタキサン[(DB24C8)₂•**2c**]の CH_2N^+ 水素のピーク(4.56 ppm, 2H) , 擬[3]ロタキサン[(DB24C8)₂•**2c**]の CH_2N^+ 水素のピーク(4.51 ppm, 4H)の積分強度は 4.0 : 2.1 : 1.1 であった . したがって , このとき , **2c** : [DB24C8•**2c**] : [(DB24C8)₂•**2c**] = 4.0 : 4.2 : 2.2 の割合でそれぞれの擬ロタキサンが生成したことがわかった . **2c** と DB24C8 の 1:5 の混合物中では軸分子は全て擬[3]ロタキサン[(DB24C8)₂•**2c**]を形成していることもわかった .

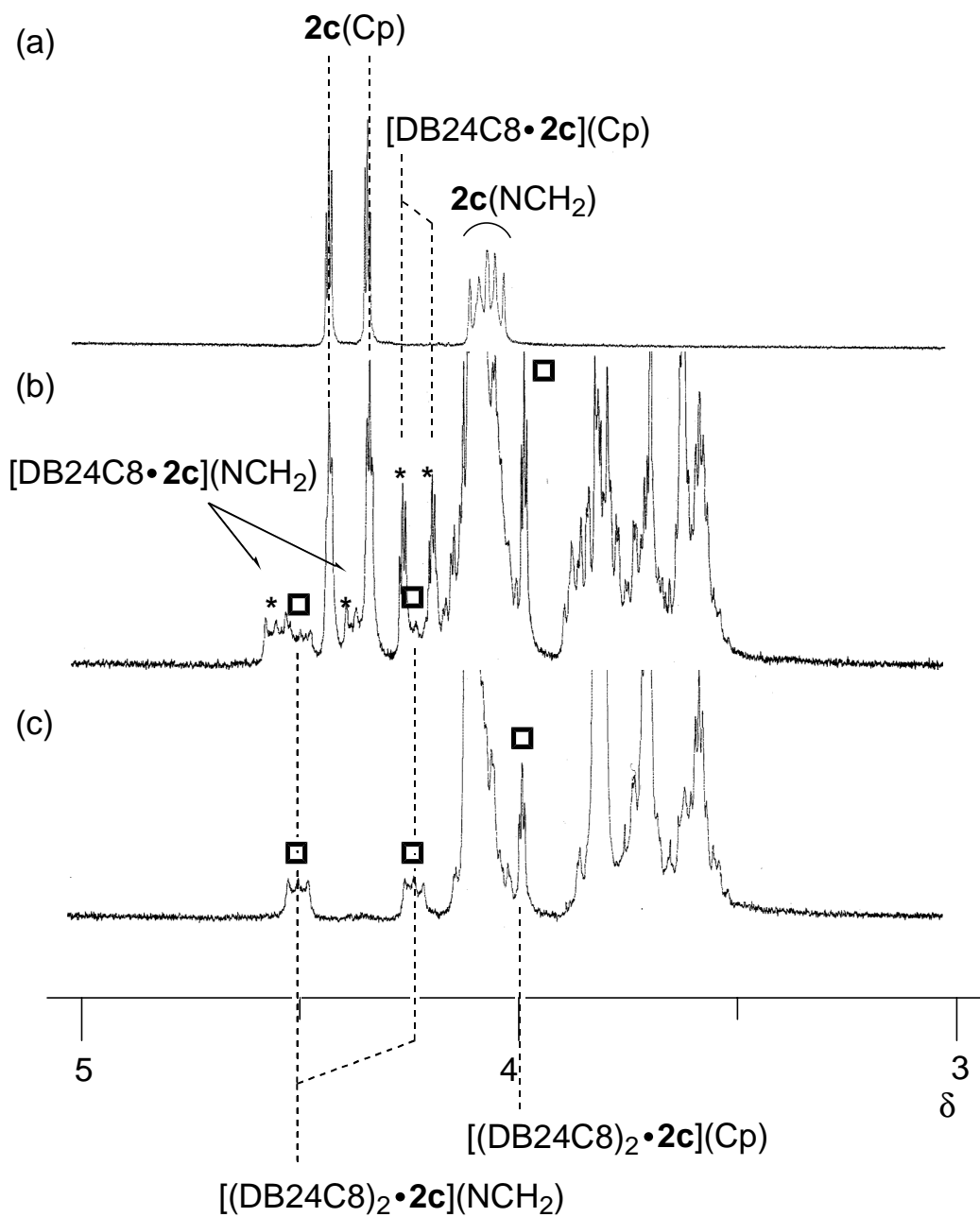


Figure 2-12 Partial ^1H NMR spectra in CD_3CN (300 Hz, r. t.). (a) $2c$, (b) $\text{DB24C8} : 2c = 1:1$, (c) $\text{DB24C8} : 2c = 5:1$.

FAB マススペクトルの測定は, DB24C8 と **2c** をジクロロメタン中で混合し, *m*-ニトロベンジルアルコールをマトリックスに用いておこなった. Figure 2-13 に示すように, 1 分子の PF₆⁻ アニオンが解離したモノカチオン性の擬[3]ロタキサン ([DB24C8]₂•**2c**-PF₆⁻), $m/z = 1496$) に由来するピークが観測されたほか, 擬[2]ロタキサン ([DB24C8]•**2c**-PF₆⁻), $m/z = 1047$) に由来するピークが観測され, 目的とする擬ロタキサンが生成していることがわかった. このようなアニオンが 1 分子解離した状態は, J. F. Stoddart が合成した擬[3]ロタキサンでも観測されている.^{5a}

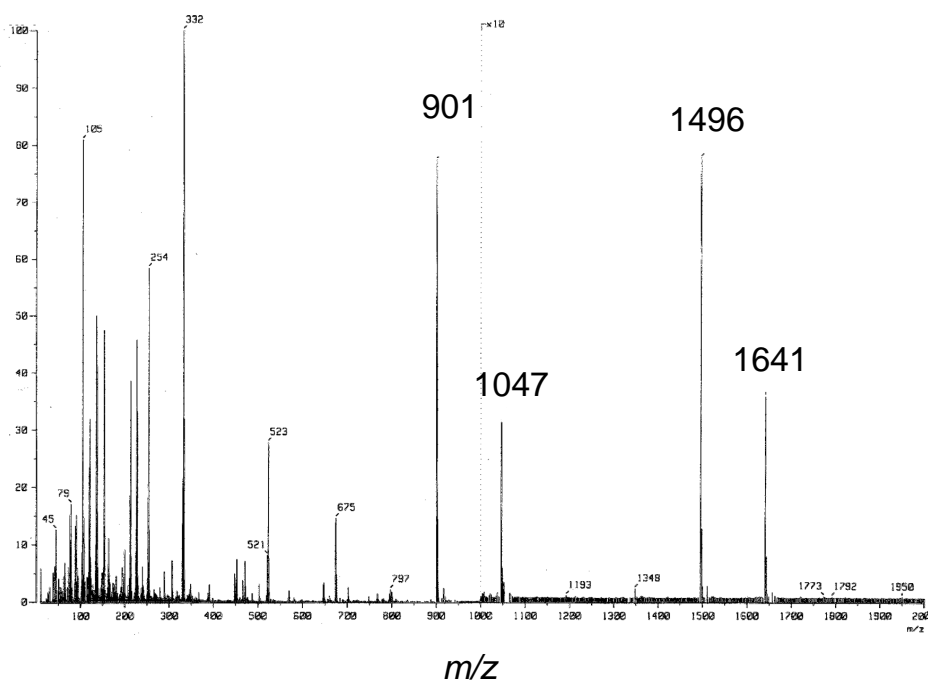


Figure 2-13 FAB mass spectrum of pseudo[3]rotaxane. Nitrobenzyl alcohol was used for matrix.

2 個の錯形成部位を有する軸分子 **2c** と環状分子 DB24C8 を混合し， $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acetone}/^n\text{Pr}_2\text{O}$ 溶液から再結晶して得た単結晶を用い X 線結晶構造解析をおこなった．そのカチオンロタキサン部分の結果を Figure 2-14 に示した．最小二乗計算の収束が悪く，精密な構造決定にはいたらなかったものの，1 分子の **2c** と 2 分子の DB24C8 が錯形成した擬[3]ロタキサンを形成していることがわかった．フェロセンのシクロペンタジエニル環上の置換基は，クラウンエーテルによる立体反発が小さくなる方向を向いている．これは軸分子の前駆体であるイミン **4c** の結晶構造 (Figure 2-5) でトリル基とフェロセン部分が近接したコンフォメーションをとっている結果とは異なり，軸分子のフェロセンの両側をクラウンエーテルが包接した擬[3]ロタキサンに特有のコンフォメーションである．また，軸分子 **2c** は DB24C8 へ包接によって立体障害が大きくなったのにもかかわらず，シクロペンタジエニル環の配向は eclipsed 配座にそろっていた．擬[2]ロタキサン[DB24C8•**2a**] (Figure 2-8) で観測された軸分子と環状分子との間での芳香環の π - π スタッキングは存在していなかった．

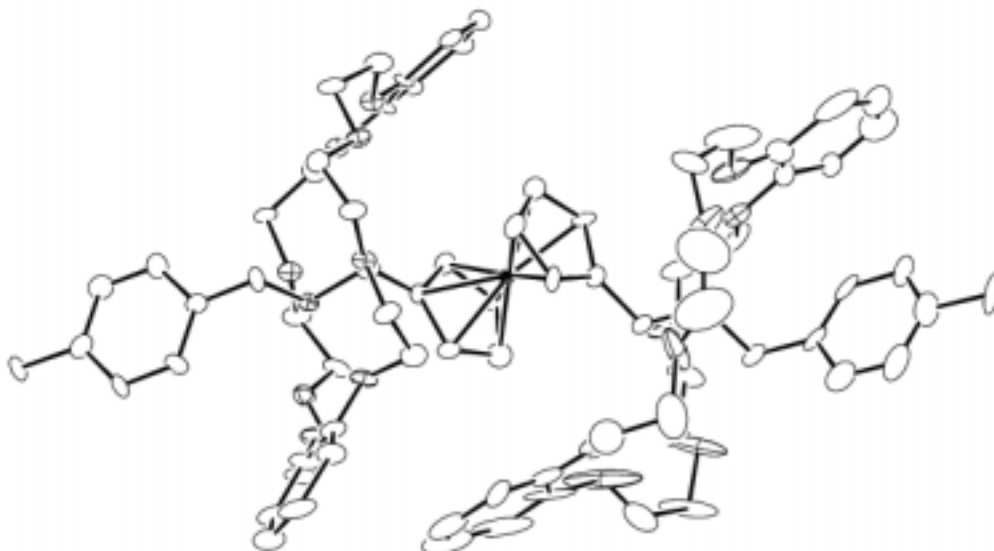
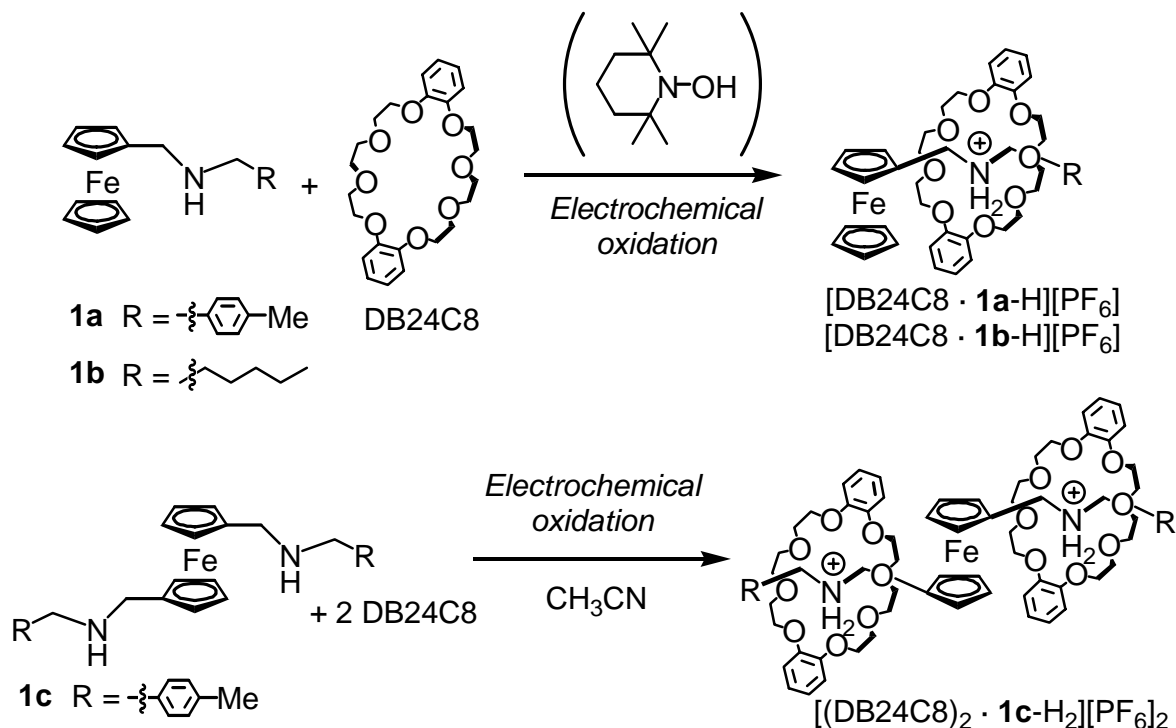


Figure 2-14 ORTEP drawing of pseudo[3]rotaxane $[(\text{DB24C8})_2 \cdot \mathbf{2c}]$ with 30% ellipsoidal plotting. PF_6^- anion was omitted. Single crystal suitable for X-ray determination was obtained by recrystallization from $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acetone}/^n\text{Pr}_2\text{O}$.

2-3 電気化学的反応を利用した擬口タキサン形成

2-3-1 電気化学的な擬口タキサンの形成と同定



Scheme 2-6 Formation of pseudorotaxane triggered by electrochemical oxidation.

本節では、フェロセンの電気化学的特性を利用した新規な口タキサン形成を検討した (Scheme 2-6)．軸分子のフェロセニル基を電気化学的に酸化すると 位の窒素原子と鉄との間にすみやかな電子移動が可逆におきて一部窒素のカチオンラジカルを生成する．このカチオンラジカルがアンモニウムカチオンへ変化し、クラウンエーテルと口タキサンを形成することをみいだした．詳細を次ページ以降に述べるが、ここで、水素源となる化合物としては 1-hydroxy-2,2,6,6-tetra-methylpiperidine (TEMPOH)を用いた．これまでに、TEMPOH は、ここから生じる安定な TEMPO ラジカルを重合のラジカル開始剤に用いられる例が多かったが、水素ラジカル源としてもみなすことができる．¹⁴ この手法によって、制御性の良い外部刺激である電気化学的酸化による擬口タキサン形成が可能になる．

電気化学的なロタキサン形成は、自作のフロー電解装置を使用して検討した (Figure 2-15) . 中性のフェロセニル基を有する軸分子とクラウンエーテルの混合溶液を送液し、電解カラムに導入する。カラムを通過する溶液に作用極、対極、参照電極の3極を用いて電気化学反応をおこなう。電解後の溶液は紫外可視吸収分光分析用のフローセルに直接導入され、in situ で測定をおこなうことができる。フロー電解法を用いる利点は、電位の制御が容易であることと溶存化合物の電解効率が高いことである。電解カラムの電解効率は、電気化学的標準試料としてフェロセンを用いてリニアスイープボルタメトリー (LSV)をおこなうことによって求めた。すなわち、溶液を送液しながら電位を掃引して電流値を観測すると、最大の電流値 (限界電流値) が求まり、その電流値と単位時間あたりに電解カラムを通過した電気化学活性な分子の数とを比較することにより、電解効率が求められる。Figure 2-15 に示したフロー電解装置を用い、流速 0.5 mL min^{-1} 、掃引速度 0.1 mV s^{-1} で電解質として 0.1 M の Et_4NBF_4 を含むアセトニトリル中でフェロセン 1 mM の限界電流値の測定をおこなうと、 0.3 V 以上で $8 \times 10^{-4} \text{ A}$ の電流値が観測できた。

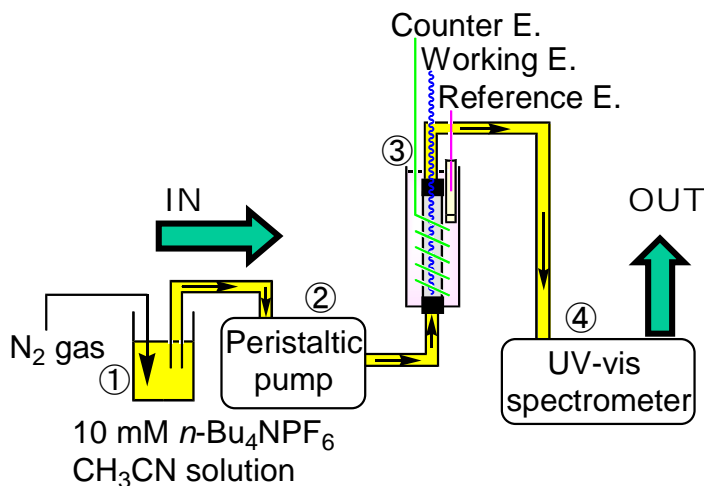


Figure 2-15 Schematic illustration of flow electrolysis system.

ここで、フェロセン濃度を c 、送液ポンプの流速を v とすると、1 秒間あたりに電解カラムを通過するフェロセンのモル数は cv なので、この流速とフェロセンの濃度でフェロセンが完全に 1 電子酸化する場合の理論的な電流値は、

$$I = Fcv = 96500 \text{ C s}^{-1} \times 1 \text{ mM} \times 0.5 \text{ mL min}^{-1} = 8 \times 10^{-4} \text{ A}$$

となる (F はファラデー定数)。したがって、ここで使用した電解カラムは 99%以上の高い電解効率であることが確認できた。

最初に TEMPOH を加えないで電気化学反応をおこない、軸分子の変換過程の解明をおこなった。電気化学的擬口タキサン形成の際に電気化学反応に関与する電子数を測定するため、電解質($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$)を含むアセトニトリル中で **1a** と DB24C8 の溶液の LSV をおこなった (Figure 2-16)。フロー電解装置を用いて溶液を 0.7 mL min^{-1} の流速でフローしながら電位を 1 mV s^{-1} の掃引速度で掃引して電流値を観測したところ、正電位側に電位を増加させるとアノード側の電流値が増加した。電解効率が定量的であることに基づくと、 0.4 V における電流値から、基質 1 分子について 1 電子に相当する酸化がおきていることがわかった。LSV の波形および電流値は、DB24C8 の有無によらず同じであった。すなわち、 0.4 V の掃引幅ではクラウンエーテルの電解はおこらず、フェロセン部位が酸化したフェロセニウムが生成したことがわかった。同様に **1b**、**1c** についても LSV 測定をおこなったところ、**1a** と電流値および電位において同様の結果が得られた。したがって、以後 0.4 V で軸分子の定電位電解をすることにより、電気化学的擬口タキサン形成反応をおこなった。

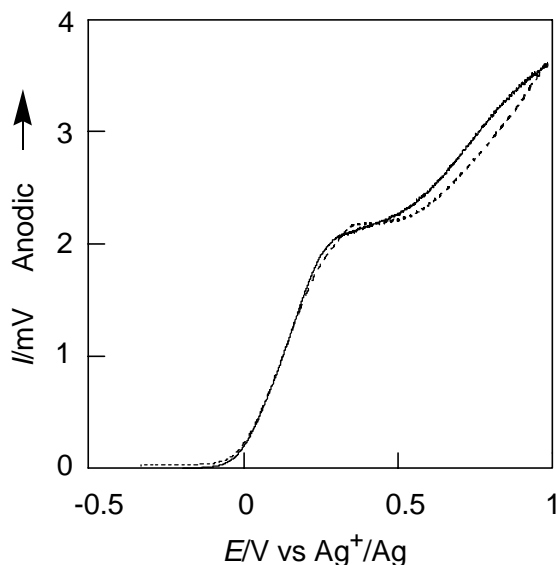


Figure 2-16 Linear sweep voltammograms of **1a** (2 mM) (—) in the presence of DB24C8 (4 mM) (---) in acetonitrile solution of 10 mM $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$. Flow rate = 0.7 mL min^{-1} . Scan rate = 1 mV s^{-1} .

電解質として $0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ を含むアセトニトリル中でフロー電解装置を用いて **1a** (2 mM) と DB24C8 (4 mM) の混合溶液を 0.4 V で定電位電解後、溶媒のアセトニトリルを減圧除去し、FAB マススペクトルを測定した (Figure 2-17a)。マトリックスとしてはグリセロールと m -ニトロベンジルアルコールの混合物を用いた。マススペクトルは、軸分子 **1a** と環状分子 DB24C8 の分子量の位置にはほとんどピークが観測されず、軸分子と環状分子の擬口タキサンに相当する $m/z = 768$ に分子イオンピークが観測された。したがって軸分子 **1a** を電気化学的に酸化することにより、目的とする擬[2]口タキサン $[\text{DB24C8}\cdot\mathbf{1a}\text{-H}]^+$ が形成したことがわかった。ここで、 $[\text{DB24C8}\cdot\mathbf{1a}\text{-H}]^+$ についてのみ高分解能 FAB マススペクトル測定をおこなったところ、 $m/z = 768.3187$ (error: -1.5 ppm) にピークが観測され、分子量のみならず元素の組成も明らかにすることができた。

同様に、**1b** (2 mM) に関しても DB24C8 (4 mM) の存在下 0.4 V で定電位電解したところ、 $m/z = 748$ に分子イオンピークが確認でき、擬[2]口タキサン $[\text{DB24C8}\cdot\mathbf{1b}\text{-H}]^+$ の生成が確認できた (Figure 2-17b)。

また、**2c** (2 mM) では 2 個の錯形成部位を有するため 4 倍の DB24C8 (8

mM)の存在下 0.4V で定電位電解をおこなった。その結果, FAB マススペクトルにおいて,軸分子と環分子が 2:1 のジカチオン性 ($z = 2$)の擬[3]ロタキサン ($[(DB24C8)_2 \cdot 1c-H]^{2+} = 674$)と 1:1 のカチオン性の擬[2]ロタキサン ($[DB24C8 \cdot 1c-H]^{2+} = 901$)のピークが観測できた (Figure 2-17c)。

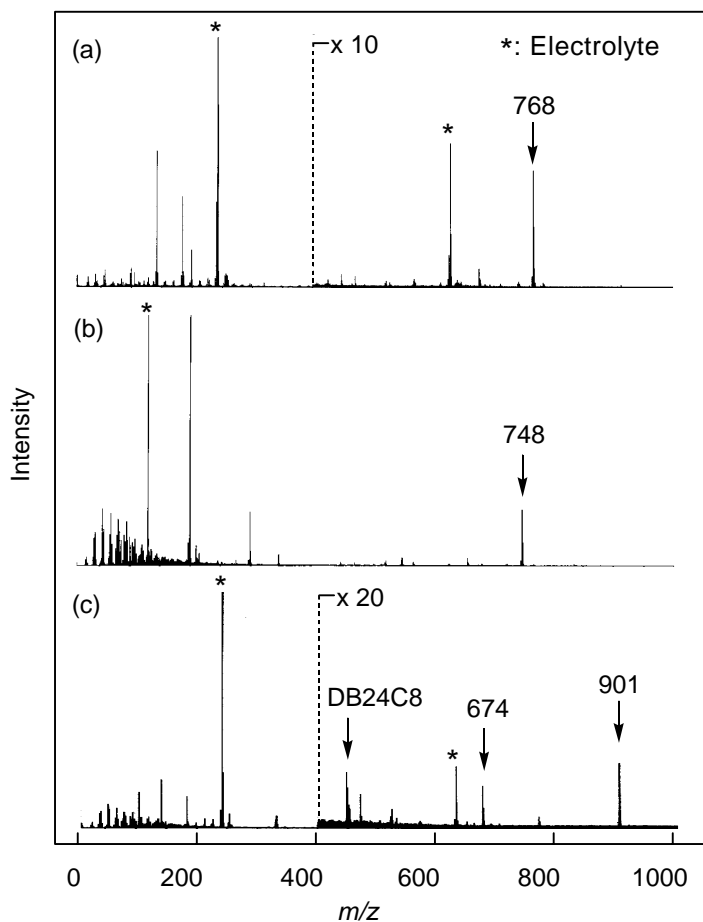
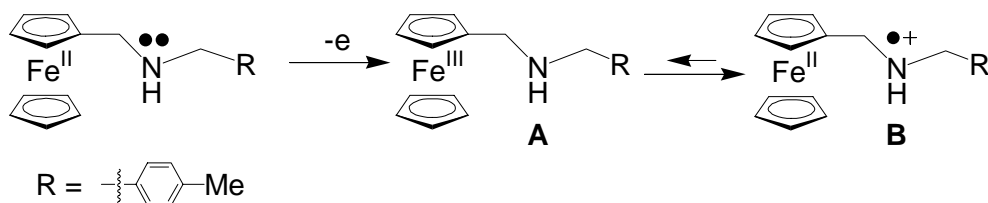


Figure 2-17 FAB mass spectra of (a) $[DB24C8 \cdot 1a-H]^+$, (b) $[DB24C8 \cdot 1b-H]^+$, and (c) $[(DB24C8)_2 \cdot 1c-H]^{2+}$. These solutions were measured after electrochemically oxidation at 0.4 V by using of flow electrolysis system. Mixture of glycerol and *m*-nitrobenzyl alcohol was used for matrix.

電解質として 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ を含むアセトニトリル中で **1a** (2 mM) と DB24C8 (4 mM) の混合溶液のサイクリックボルタモグラム (CV) を測定したところ、半波電位 $E_{1/2} = 0.07$ V にフェロセニル基の Fe(II)/Fe(III) に由来する可逆な酸化還元波が観測された (Figure 2-18a) . この溶液をフロー電解装置を用いて 0.4V で定電位電解し 12 時間静置した後、CV 測定をおこなったところ、 $E_{1/2} = 0.23$ V に酸化還元波が観測され、フェロセニル基に由来するピークが高電位側にシフトした . 化学的に合成した二級アンモニウムカチオンをもつ軸分子 **2a** の CV も Figure 2-18b とほぼ同様の半波電位 $E_{1/2}$ を示した . このことから、フロー電解酸化による生成物はさらに電気化学的に酸化が可能であることがわかった . このことは以下のように考察した . 定電位酸化によって **1a** は Fe(III) 中心を持つ化合物に変化するが、シクロペンタジエニル環の β 位にある窒素と Fe(III) の間には速やかで可逆な電子移動がおこるため、Fe(II)-アミンカチオンラジカル種が平衡混合物の成分として一部生成する (Scheme 2-7) .



Scheme 2-7

これを長時間静置すると系中の DB24C8 などとカチオンラジカルとが非可逆的に反応して Fe(II) 中心をもつ二級アンモニウムカチオンが生成する . このアンモニウムカチオンが存在するため、化合物のフェロセン部分は Fe(II) 中心をもつにもかかわらず、その酸化は近傍にあるカチオンによる影響を受けて高電位側にシフトした . 軸分子前駆体 **1a** はフロー電解酸化によって **2a** と同等のカチオン性軸分子 **1a-H⁺** へと変化したことがわかった . アンモニウムカチオンをもつ軸分子 **2a** に DB24C8 を加えて擬ロタキサンを合成したところ、CV の波形はほとんど変化しなかった . ロタキサンの大環状分子がレドックス中心の外側を遮蔽し、電子移動を阻害した場合には、その酸化還元電位は軸分子のみの電位と異なるはずである .

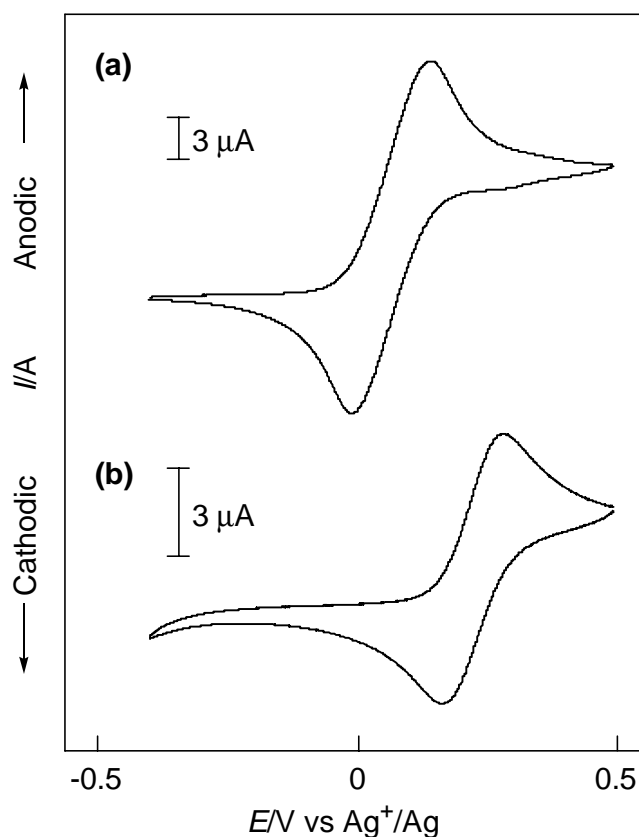


Figure 2-18 Cyclic voltammograms of the mixture of DB24C8 and **2a** in acetonitrile solution of 10 mM $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ at scanning rates of 0.1 V s^{-1} , (a) before flow electrolysis, (b) after flow electrolysis at 0.4 V and kept at $20 \text{ }^\circ\text{C}$ for 12 h.

Kaifer が報告しているフェロセニル基を有するアンモニウムカチオンと大きさの異なる各種のシクロデキストリン (CD)との包接化合物では、錯形成によってフェロセニル基の酸化還元電位が高電位側へと変化する。^{2,15} Figure 2-19 に示したように、 β -CD はフェロセニル基を包接し、 α -CD はフェロセニル基の側鎖を包接するため、酸化還元活性種であるフェロセニル基を完全に取り込める β -CD を用いた方がフェロセニル基の電気化学的酸化還元挙動に与える影響、つまり遮蔽効果は大きいとされている。本節で述べた **2a** と DB24C8 から形成される擬[2]ロタキサン [DB24C8•**2a**] では、錯形成による電位の変化がおこらなかったことから、フェロセニル基とクラウンエーテルの間で空間的および電子的な遮蔽の効果はないことが示された。

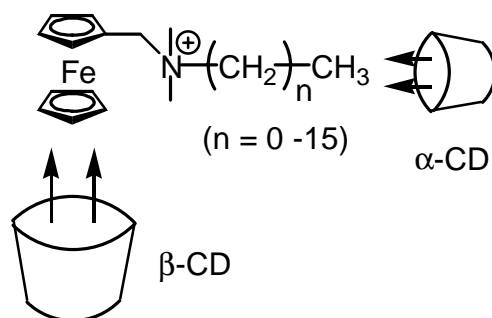


Figure 2-19 Complexation of α - or β -cyclodextrin with ferrocene tethered with ammonium cation.

Figure 2-20 に(a)軸分子前駆体 **1a** ,(b) 化学的にプロトン化した軸分子 **2a** , (c) 電気化学的に水素化した軸分子 **1a-H⁺** , (d) DB24C8 を添加後の ¹H NMR スペクトルを示した。0.4 V で H₂O の存在化でフロー電解した後、溶媒を減圧除去し、アセトニトリル中にて ¹H NMR 測定をおこなったところ、化学的にプロトン化したときと同様のスペクトルが得られた。次に、0.4 V でフロー電解した後の溶液に軸分子に対して 2 当量の DB24C8 を添加した後、¹H NMR 測定をおこなったところ、擬口タキサン[DB24C8•**1a-H⁺**]軸分子のメチレンプロトンの位置にピークが観測され、口タキサンの形成が示唆された。この実験から、電気化学的な反応を用いても軸分子の水素化とそれに続く擬口タキサン形成がおこることがわかった。

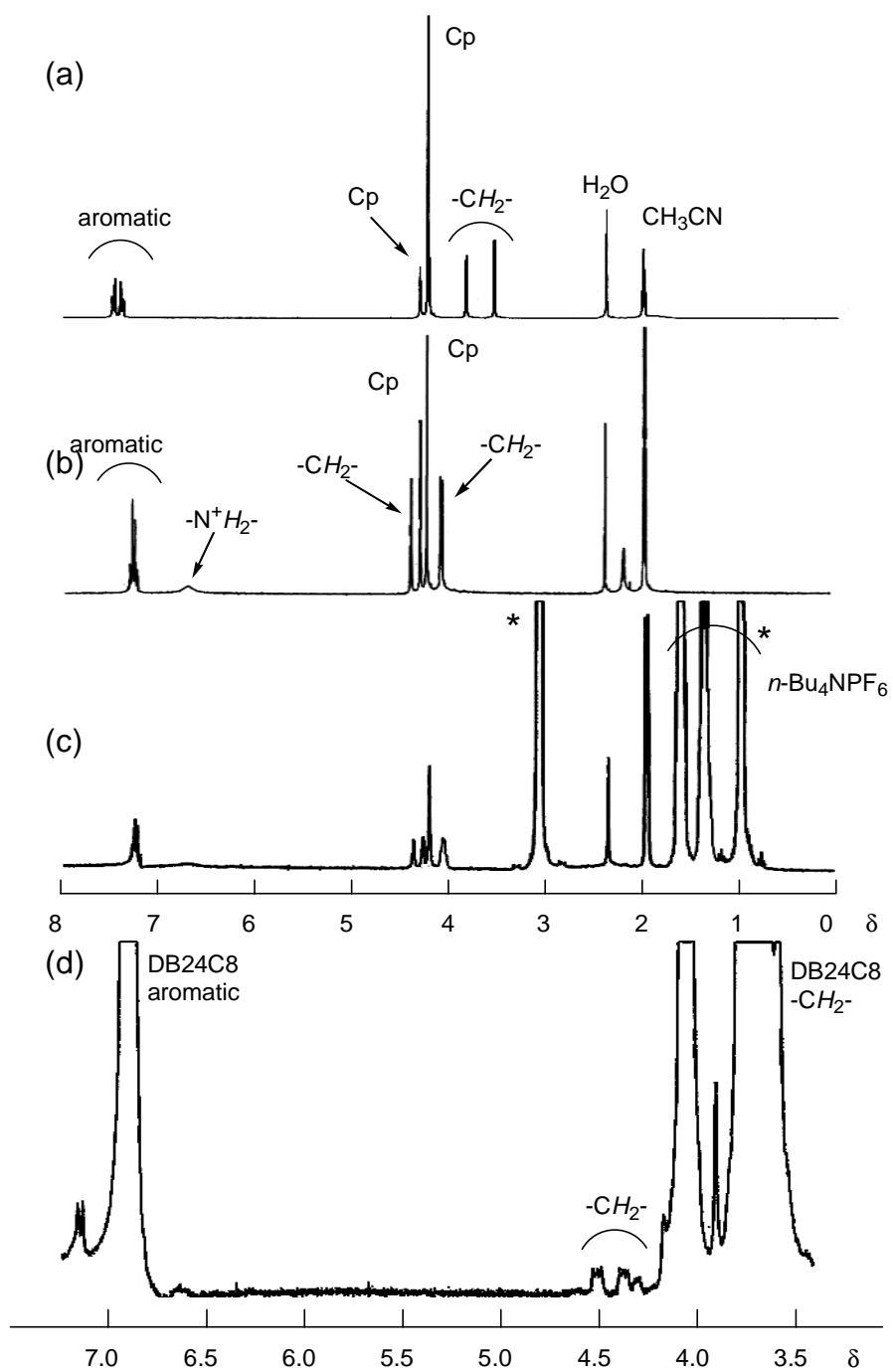


Figure 2-20 ^1H NMR of (a) **1a**, (b) **2a**, (c) **1a-H⁺**, and (d) $[\text{DB24C8}\cdot\text{1a-H}^+]$ after addition of 2eq DB24C8 in CD_3CN (300 MHz).

2-3-2 電気化学的な擬口タキサンの形成機構

フロー電解酸化にともなう電子状態に関する知見を得るため、Figure 2-15 に示したフロー電解装置を用いて、DB24C8 と **1a** を含むアセトニトリルの $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1 M) 溶液を -0.4V から 0.5V まで定電位電解し、各電位に紫外可視吸収スペクトルの測定をおこなった。電位の増加とともに 630nm の吸光度は増加したことから、フェロセンが電気化学的に酸化されたフェロセニウムが生成していることがわかった (Figure 2-21)。無置換のフェロセン (Fe(II)) はオレンジ色を呈し 440 nm ($\epsilon = 95 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 付近に MLCT (metal to ligand charge transfer) バンドをもつ一方、フェロセンを化学的または電気化学的に酸化するとフェロセニウムと呼ばれる Fe(III) をもつ青緑色の 1 電子酸化体を生成し、630 nm ($\epsilon = 170 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 付近に LMCT (ligand to metal charge transfer) バンドが観測される。¹⁶

Figure 2-21 の中図では、630 nm の吸光度を印可電位に対してプロットしたものである。吸収強度は 0 V 付近から上昇し、0.2 V で最大となった。このことは電気化学的な酸化によるフェロセニウムの生成に対応している。このプロットをネルンスト式(2-4 式)を用いてフィッティングしたところ、実線のカーブが得られ、フェロセン - フェロセニウムの酸化還元電位は、0.1 V、反応に関与する電子数は、1 分子当たり 0.5 電子であると見積られた。LSV (Figure 2-16) では電気化学的なフェロセニル基の酸化は、1 電子酸化であったのに対し、紫外可視吸収スペクトルから得られた結果では、反応の電子数が実際よりも小さく評価されてしまった理由は、電気化学的に生成したフェロセニウムが安定に存在できず、化学的な後続反応によって減少してしまい、吸光度が減少するからであると考えた。以下、後続のフェロセニウムが減少する反応について検討した。

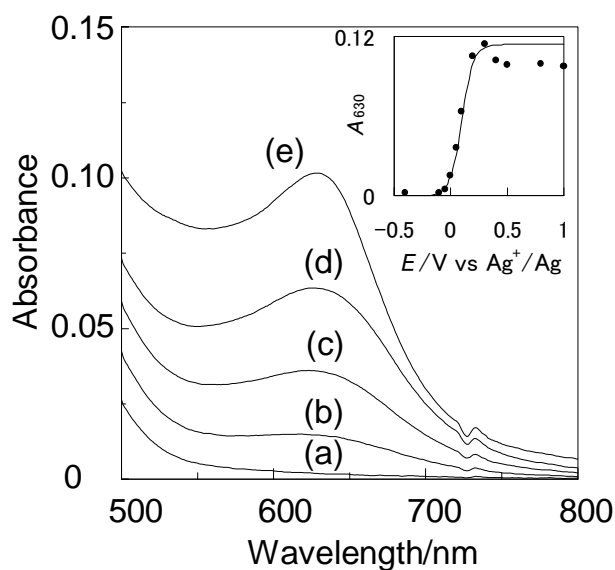
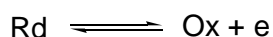


Figure 2-21 UV-vis spectra of **1a** in the presence of DB24C8 in a CH₃CN solution of 10 mM *n*-Bu₄NPF₆. Spectra measured soon after the electrolysis at (a) -0.4 V (vs Ag⁺/Ag), (b) 0 V, (c) 0.05 V, (d) 0.1 V, (e) 0.4 V. Plot of absorption intensity at 630 nm versus applied potential are shown in the inset (solid line: simulated by Nernst equation).

Nernst equation



$$E_{\text{app}} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Rd}]} \quad (2-4)$$

DB24C8 と **1a** を含むアセトニトリル 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆ 溶液を 0.4 V でフクロー電解した後、紫外可視吸収スペクトルを観測した (Figure 2-22a)。その溶液に **1a** と等モル量の TEMPOH (10 mL 中, 3.2 mg) を添加すると 2 秒以内に 630 nm の吸光度は消失し、フェロセニウムが直ちに変わることが観測できた (Figure 2-22b)。

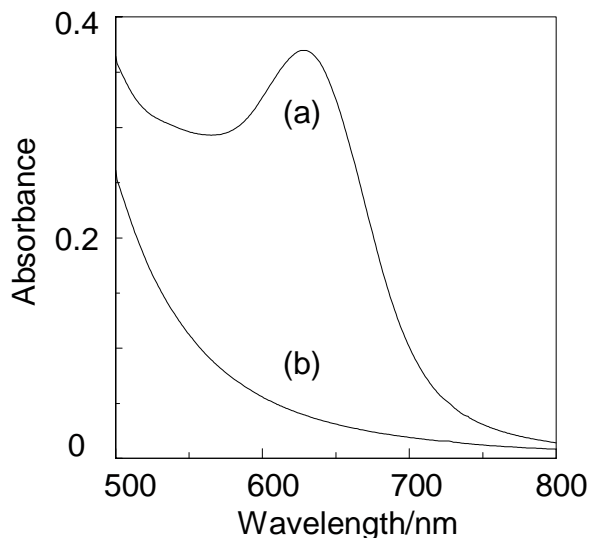


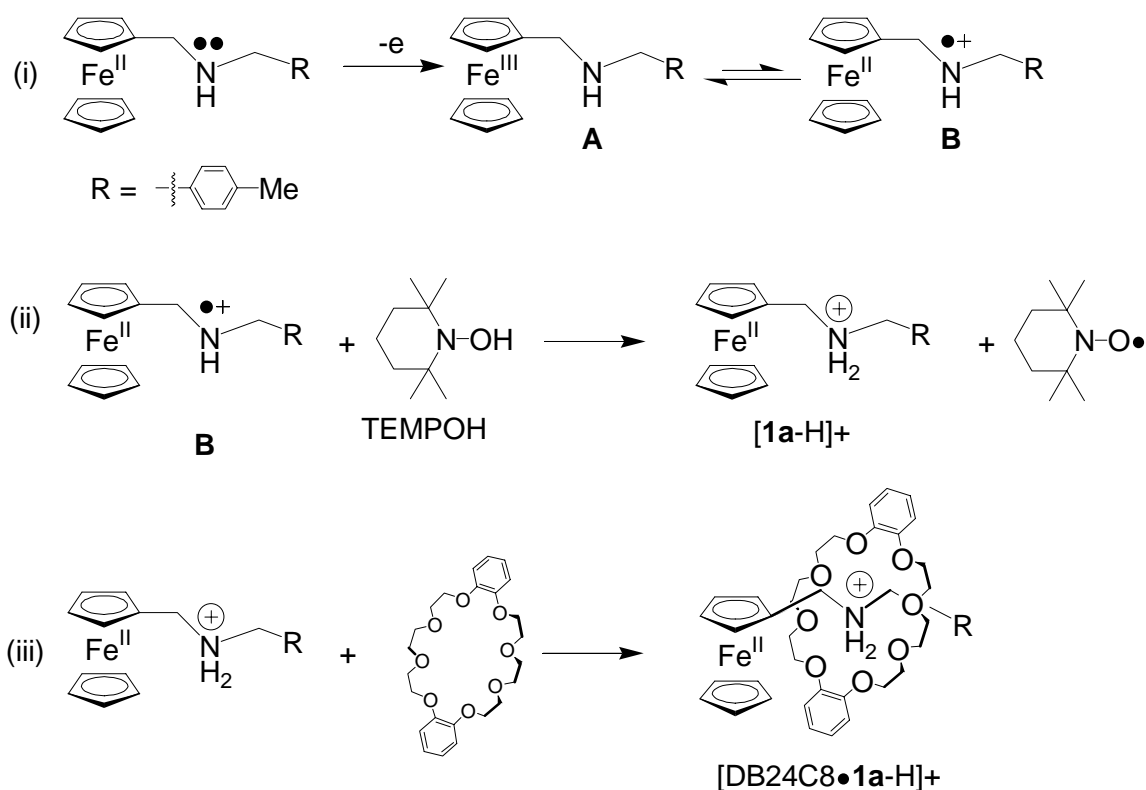
Figure 2-22 UV-vis spectra of **1a** (2 mM) in a CH₃CN solution of 10 mM *n*-Bu₄NPF₆. Change of the spectra after flow electrolysis at 0.4 V (293 K) for (A) (a) 0 s, (b) 2 s by addition of 2 mM of TEMPOH.

この溶液の溶媒を減圧除去し、FAB マスペクトルを測定したところ、Figure 2-17a と同様に $m/z = 768$ に分子イオンピークが観測され、擬[2]ロタキサン [DB24C8•**1a**-H]⁺が生成したことがわかった。

以上の反応過程の経路を Scheme 2-8 にまとめた。まず、フェロセニル基が電気化学的に酸化され、フェロセニウム中間体 **A** を生じる。このときフェロセニウムのシクロペンタジエニル基のβ位の窒素との間に速やかな電子移動が起こり、Fe(II)のカチオンラジカル中間体 **B** が一部生成する (Scheme 2-8i)。フェロセニウム中間体 **A** と無置換のフェロセニウムのモル吸光係数を比較すると、

$$(\text{中間体 A})/(\text{無置換のフェロセニウム}) = \varepsilon_{630}/\varepsilon_{615} = 146/170 = 0.86$$

であることから、フェロセニウム中間体 **A** の濃度が高く、熱的に安定なカチオンラジカル中間体 **B** がわずかに生成するのみである。ここで、水素化剤 TEMPOH を添加すると、中間体 **B** のカチオンラジカルは直ちに水素化され、Fe(II)のアンモニウムカチオン[**1a**-H]⁺を与える (Scheme 2-8ii)。クラウンエーテルである DB24C8 と[**1a**-H]⁺との擬[2]ロタキサン[DB24C8•**1a**-H]⁺の生成定数は大きいので反応系に DB24C8 がある場合にはカチオン部分をもつ軸分子は速やかに擬ロタキサンを形成する (Scheme 2-8iii)。



Scheme 2-8 Pseudo[2]rotaxane formation in the presence of TEMPOH.

プロトン化されていない軸分子前駆体 **1a** が水素化剤 TEMPOH と直接反応しないことを以下の実験で確認した。重水素化アセトニトリル中, **1a** (Figure 2-23a) に等モル量の電解質 $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 存在下で添加し, ^1H NMR スペクトルを測定したところシグナルの変化はみられなかった (Figure 2-23b)。次に, この溶液に **1a** と等モル量の TEMPOH を添加しても, 何もスペクトルの変化はおこらなかった (Figure 2-23c)。さらに **1a** と等モル量の DB24C8 を添加しても擬ロタキサン形成はおこらなかった (Figure 2-23d)。以上の実験により, 軸分子 **1a** が電気化学的に酸化されアミンカチオンラジカルが生じた時だけ, TEMPOH が水素源として作用し擬[2]ロタキサンを形成することがわかった。

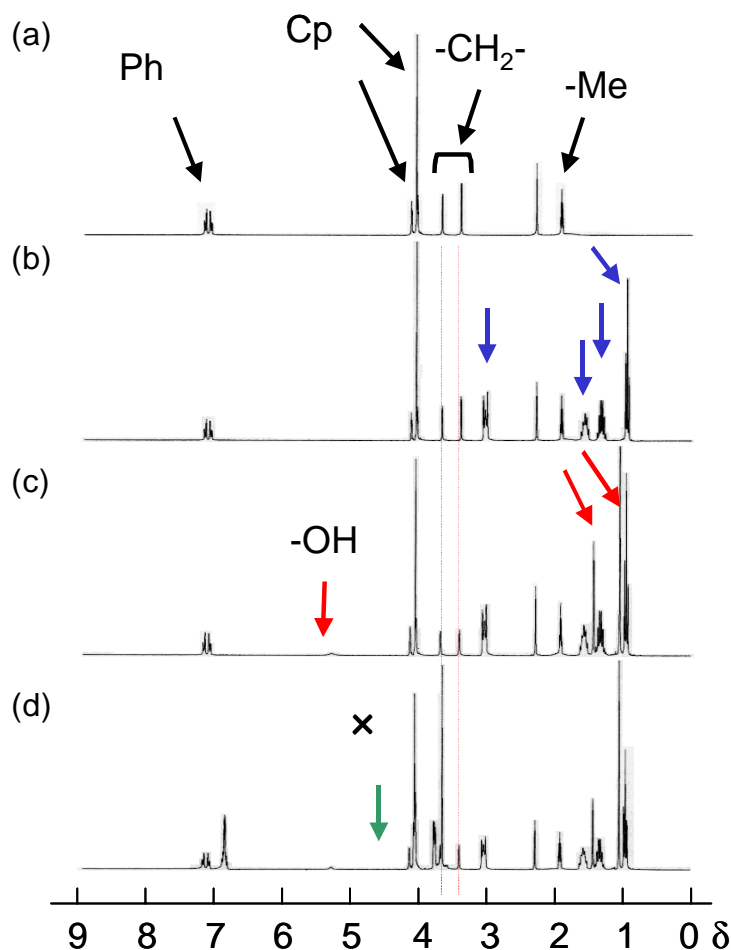


Figure 2-23 ^1H NMR spectra of (a) **1a**, by addition of (b) $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, (c) $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ and TEMPOH, and (d) $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, TEMPOH, and DB24C8 in CD_3CN (300 MHz).

さらに, TEMPOH が軸分子のカチオンラジカルと反応して TEMPO ラジカルが生成することを ESR スペクトルで確認した。アセトニトリル中, 軸分子前駆体 **1a**, 水素化剤 TEMPOH, 電解質 $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ の混合物の ESR スペクトルには強いシグナルが観測されなかった (Figure 2-24a)。電解質として $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ が存在するアセトニトリル中, 同じ濃度の軸分子前駆体 **1a** を 0.4 V でフロー電解酸化した後, **1a** と等モル量の TEMPOH を添加したところ, ESR スペクトルにおいて hyper fine coupling により 3 本に分裂した TEMPO ラジカルのシグナルが観測された (Figure 2-24b)。このシグナルの積分強度を, 別途調製した TEMPO フリーラジカル溶液と比較し, 当初加えた TEMPOH のうち 92% の TEMPO フリーラジカルが上記溶液中に含まれていることがわかった。

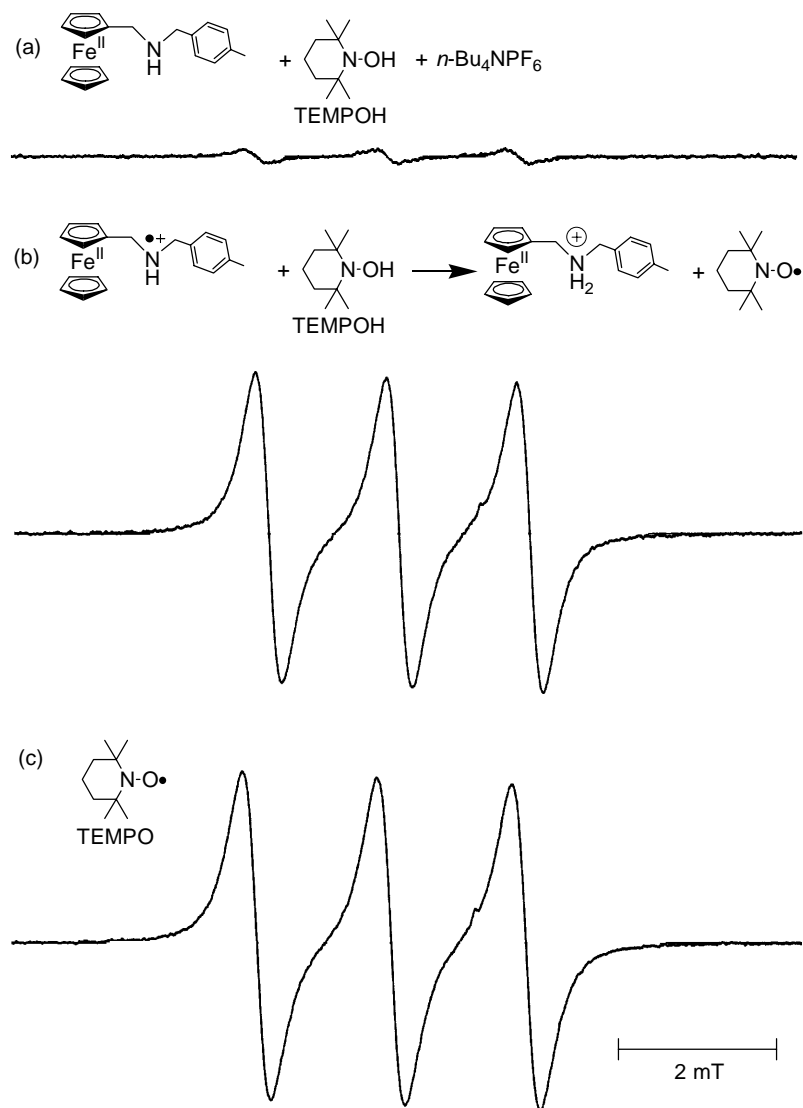


Figure 2-24 ESR spectra of (a) mixture of **1a** (1 mM), $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (1 mM) and TEMPOH (1 mM), (b) **1a** (1 mM), $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (1 mM) after flow electrolysis at 0.4 V and addition of TEMPOH (1 mM), and (c) TEMPO (1 mM). $g = 2.0059$. Integral intensity ratio (b/c) = 0.92.

上述のように **1a** の電気化学的な酸化によって最初に生成するフェロセニウムは, TEMPOH によって速やかにアンモニウムカチオンをもつ軸分子に変化することがわかった.

以下に述べるように, TEMPOH を添加しない場合のフェロセニウムの反応について検討した. 軸分子前駆体 **1a** (2 mM) のアセトニトリル溶液を 0.4 V でフロー電解した後, DB24C8 (4 mM) を添加し, 紫外可視吸収スペクトルを観測したところ, 630 nm の吸収が徐々に減少することがわかった (Figure 2-25). 約 90 分で吸収が消失し, これは TEMPOH による変化が 2 秒以内に完結したことに比べてきわめて遅い.

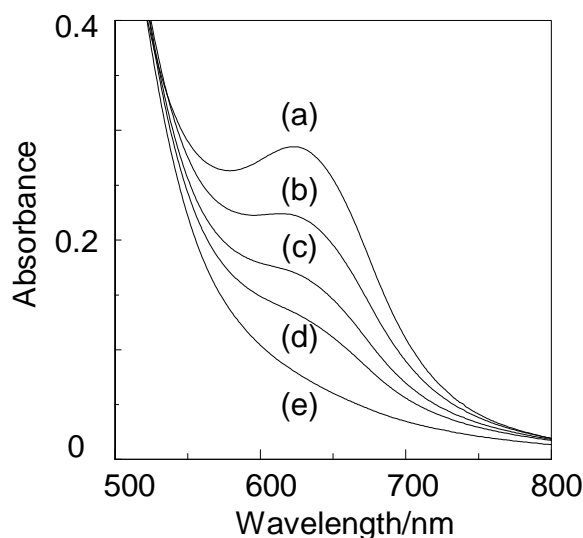


Figure 2-25 UV-vis spectra of **1a** (2 mM) in the presence of DB24C8 (4 mM) in a CH₃CN solution of 10 mM *n*-Bu₄NPF₆. Change of the spectra after flow electrolysis at 0.4 V (293 K) for (a) 0 min, (b) 6min, (c) 12min, (d) 24 min, (e) 90 min.

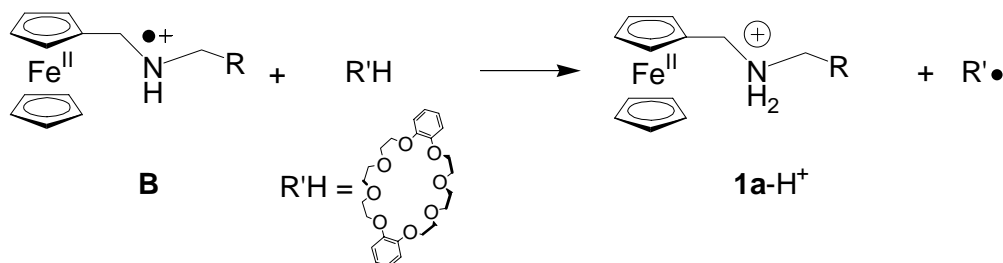
フェロセニウム中間体に由来する 630 nm の吸光度の変化速度を 20 °C において一次プロットした (Figure 2-26A). 反応のみかけの速度定数 k_{obsd} をクラウンエーテル DB24C8 の添加量を変化させて測定した. DB24C8 を添加しない場合にはゆっくりと反応が進行し ($k_{\text{obsd}} = 3.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), 2 mM から 20 mM の範囲で添加していくとその添加量にしたがって k_{obsd} は増加した. 20 mM の DB24C8 を含む溶液では $k_{\text{obsd}} = 4.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ であり, この値はさら

に DB24C8 と等モル量の水を加えても変化しなかった。ただし、図には含まなかったが DB24C8 が存在しない場合には水による反応加速がみられた。ここで、フェロセニウム減少速度 r は次式で示すことができる。

$$r = k[\mathbf{A}][\text{DB24C8}] + k'[\mathbf{A}] \quad (2-5)$$

k は DB24C8 存在下での二次反応速度定数， k' は DB24C8 が存在しない時の一次反応速度定数， $[\mathbf{A}]$ はフェロセニウム中間体濃度である。2-5 式と Figure 2-26B のプロットより，2 次速度定数 k は $2.1 \times 10^{-4} \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と見積ることができた。

反応速度のうち $k[\mathbf{A}][\text{DB24C8}]$ 部分はフェロセニウム \mathbf{A} がラジカルカチオン \mathbf{B} を経由して DB24C8 と反応してその C-H 水素をラジカルとして引抜いて $[\mathbf{1a-H}]^+$ を生じる過程である。つまり，Scheme 2-9 で示したように中間体 \mathbf{B} が生成すると，次に中間体 \mathbf{B} の窒素原子上のカチオンラジカルがクラウンエーテルのメチレンプロトン (-OCH₂CH₂O-) を引抜き，アンモニウムカチオン $[\mathbf{1a-H}]^+$ を生成する。観測される速度定数 k_{obsd} は，この反応の速度定数を示しており，これが全体の律速段階となる。



Scheme 2-9

この時，DB24C8 からの水素引抜きは TEMPOH にくらべて遅い。またこの反応速度は \mathbf{A} と \mathbf{B} の平衡定数 K にも影響される。つまり，DB24C8 や TEMPOH との反応は \mathbf{A} ではなく \mathbf{B} に対しておきるので k が小さい場合にはこの前平衡も律速段階に含まれることになる。

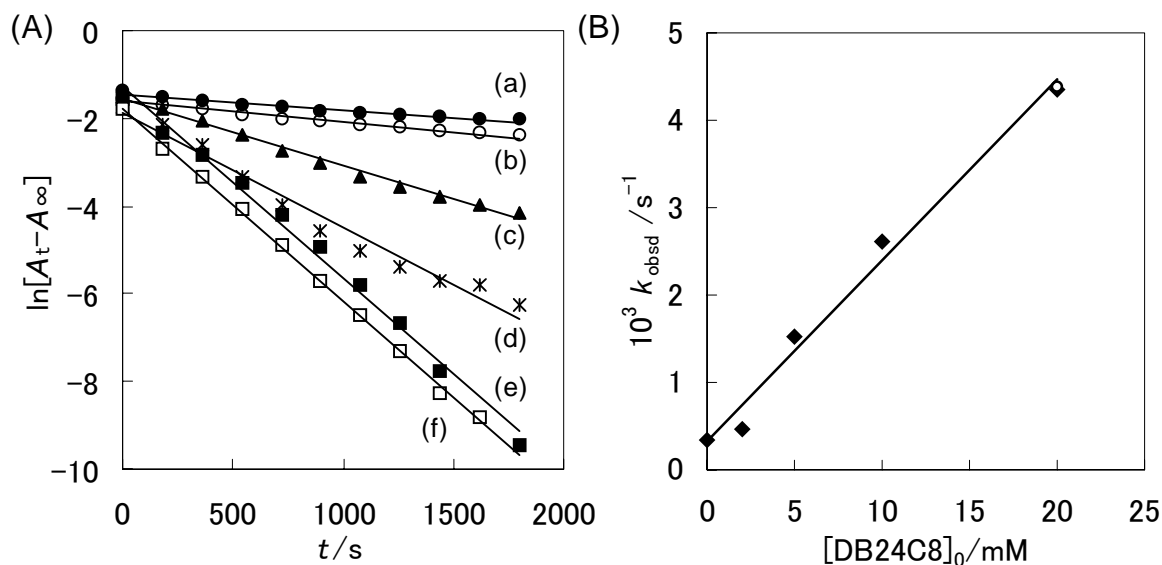
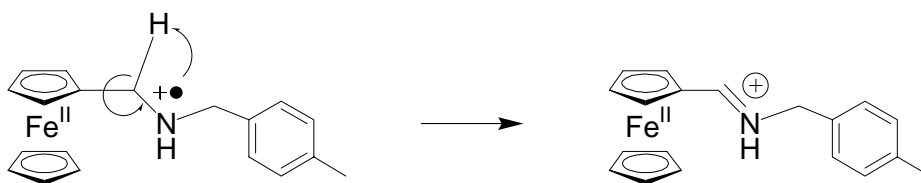


Figure 2-26 (A) Pseudo-first-order plots of consumption of ferricinium in the presence of DB24C8 of (a) 0 mM ($k_{\text{obsd}} = 3.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), (b) 2 mM ($k_{\text{obsd}} = 4.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), (c) 5 mM ($k_{\text{obsd}} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), (d) 10 mM ($k_{\text{obsd}} = 2.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), (e) 20 mM ($k_{\text{obsd}} = 4.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), (f) 20 mM with H_2O of 20 mM ($k_{\text{obsd}} = 4.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). (B) Plot of pseudo-first-order rate constants versus the concentration of the DB24C8. $k = 2.1 \times 10^{-4} \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 293 K.

また、DB24C8 より環のサイズが小さく軸分子 **1a** とは錯形成できない環状分子 15 crown[5]ether (20 mM: $k_{\text{obsd}} = 2.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)や H_2O (20 mM: $k_{\text{obsd}} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)を添加した時にも DB24C8 の添加と同様にフェロセニウム減少速度の加速が観測できた。このことから、その他のクラウンエーテルや H_2O も水素源として作用することがわかった。ここで DB24C8 は軸分子のカチオンラジカル部分を包接してから水素引抜きに関与する場合と直接分子間でカチオンラジカルと反応する場合の両方が可能である。15crown[5]ether が DB24C8 よりも程度は小さいが水素源として機能したことから、DB24C8 の後者の反応がおきていることがわかる。15crown[5]ether では、前者の包接後前者の反応はおきないが、DB24C8 で前者の反応がおきているかどうか反応全体への寄与がどの程度かについてはわかっていない。

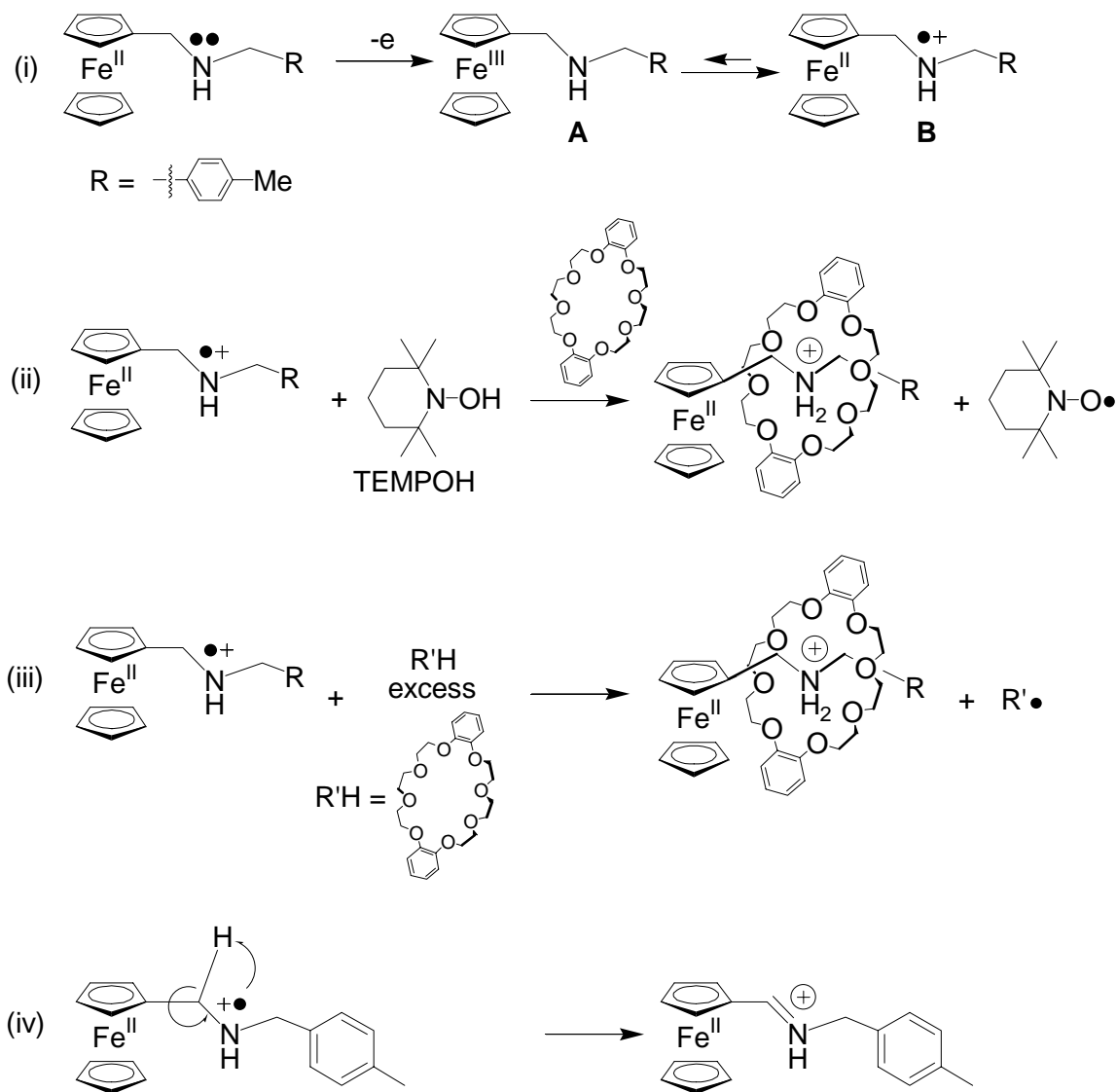
一方で、TEMPOH、クラウンエーテル、 H_2O などの水素化剤が存在しない時、窒素原子上に生成したカチオンラジカルは分子内反応をおこし、イミニウムカチオン $[-\text{CH}=\text{N}^+]$ ($m/z = 319$)を生成することが FAB マススペクトル

測定より示唆された (Scheme 2-10) . この過程は 2-5 式における一次反応速度部分 $k[A]$ に相当する .



Scheme 2-10

以上の結果から , Scheme 2-11 に電気化学的擬口タキサン形成機構をまとめた . まず , フェロセニル基の Fe(II)が電気化学的に酸化されフェロセニウム Fe(III)中間体 **A** となる . この時 , 中間体 **A** は一部直ちに窒素原子のローンペアから鉄原子へ電子移動が起こり , 窒素原子上にカチオンラジカルを有する Fe(II)中心の中間体 **B** との平衡状態を与える (Scheme 2-11i) . 中間体 **B** は TEMPOH が存在すれば直ちにアンモニウムカチオン $[1-H]^+$ と TEMPO ラジカルを生じ , クラウンエーテル DB24C8 の存在下 , 速やかに DB24C8 と擬[2]口タキサン $[DB24C8 \cdot 1-H]^+$ を形成する (Scheme 2-11ii) . 一方 , TEMPOH が存在しない時 , 中間体 **B** は DB24C8 の CH_2 部分から水素化され , アンモニウムカチオンを有する軸分子 $[1-H]^+$ を生成し , DB24C8 と擬[2]口タキサン形成をおこす (Scheme 2-11iii) . また , 水素化剤として TEMPOH やクラウンエーテルが存在しない時には , 分子内で反応が起こり , イミニウムカチオン $[-CH=N^+]$ を生成する (Scheme 2-11iv) .



Scheme 2-11 Plausible mechanism of formation of pseudo[2]rotaxane triggered by electrochemical oxidation.

2-3 まとめ

本章では、電気化学的な刺激をトリガーとしたロタキサン形成をおこなうことを目的として、フェロセニル基を導入した軸分子を合成した。軸分子と大環状分子である DB24C8 との錯形成をおこない、 ^1H NMR スペクトルを用いて錯形成定数を評価した。また、化学的に単離した擬ロタキサンに関して X 線結晶構造解析や熱分析をおこなった。その結果、フェロセニル基を有するアンモニウムカチオンとクラウンエーテル DB24C8 は、安定に擬ロタキサン形成することがわかった。以上の結果に基づいて、次に、電気化学的酸化による擬ロタキサン形成を検討した。軸分子前駆体のフェロセニル基を電気化学的に酸化すると、フェロセニウム中間体を生じる。そして、直ちに窒素原子から鉄原子へと電子移動がおり、窒素原子上にカチオンラジカルが生じた平衡状態となる。軸分子前駆体の窒素原子上に生じたカチオンラジカルは TEMPOH から水素化され、アンモニウムカチオン軸分子へと変換された。このようにして生じたアンモニウムカチオンは DB24C8 と容易に擬ロタキサン形成することができた。一方、TEMPOH 以外にもクラウンエーテルも水素化剤として作用することがわかった。以上、本章では電気化学的な刺激を系中にあたえることにより擬ロタキサンを形成させることに成功し、その形成機構の解明をおこなった。この電気化学的刺激をトリガーとする擬ロタキサン形成法の特徴は、新規な手法であること、それから、印加電圧による擬ロタキサン形成の制御が可能となる点である。電気化学的な刺激という制御性の良い刺激を用いてインターロック化合物を形成させることにより、分子機械を構築するといった近未来の分子エレクトロニックデバイスとしての可能性を示す結果となった。

参考文献

-
- 1) (a) Alvarez, J.; Kaifer, A. E. *Organometallics* **1999**, *18*, 5733. (b) Alvarez, J.; Ren, T.; Kaifer, A. E. *Organometallics* **2001**, *20*, 3543.
 - 2) Other examples of electrochemically responsive supramolecules containing [Fc-CH₂-N(R)-CH₂-] (Fc = ferrocenyl group) moiety, see: (a) Isnin, R.; Salam, C.; Kaifer, A. E. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 35. (b) Liu, J.; Alvarez, J.; Ong, W.; Román, E.; Kaifer, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11148. (c) González, B.; Cuadrado, I.; Alonso, B.; Casado, C. M.; Morán, M.; Kaifer, A. E. *Organometallics* **2002**, *21*, 3544.
 - 3) (a) Balzani, V.; Gómez-López, M.; Stoddart, J. F. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 405. (b) *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots*; Sauvage, J.-P., Dietrich-Buchecker, C., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 1999. (c) Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348.
 - 4) (a) Ashton, P. R.; Chrystal, E. J. T.; Glink, P. T.; Menzer, S.; Schiavo, C.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; Tasker, P. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 709. (b) Ashton, P. R.; Ballardini, R.; Balzani, V.; Baxter, I.; Credi, A.; Fyfe, M. C. T.; Gandolfi, M. T. G.; Gómez-López, M.; Martínez-Díaz, M. -V.; Piersanti, A.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; Venturi, M.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11932.
 - 5) (a) Chang, T.; Heiss, A. M.; Cantrill, S. J.; Fyfe, M. C. T.; Pease, A. R.; Rowan, S. J.; Stoddart, J. F.; Williams, D. J. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2943. (b) Balzani, V.; Clemente-León, M.; Credi, A.; Lowe, J. N.; Badjic, J. D.; Stoddart, J. F.; Williams, D. J. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5348. (c) Gibson, H. W.; Yamaguchi, N.; Jones, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3522.
 - 6) (a) Harada, A.; Li, J.; Kamachi, M. *Nature* **1992**, *356*, 325. (b) Harada, A.; Li, J.; Kamachi, M. *Nature* **1993**, *364*, 516. (c) Harada, A.; Li, J.; Kamachi, M. *Nature* **1994**, *370*, 126.
 - 7) (a) Ooya, T.; Mori, H.; Terano, M.; Yui, N. *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 259. (b) Ooya, T.; Eguchi, M.; Yui, N. *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 200.

-
- 8) (a) Spencer, N.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5131. (b) Bissell, R. A.; Córdova, E.; Kaifer, A. E.; Stoddart, J. F. *Nature* **1994**, *369*, 133. (c) Balzani, V.; Credi, A.; Mattersteig, G.; Matthews, O. A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; Venturi, White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1924. (d) Altieri, A.; Gatti, F. G.; Kay, E. R.; Leigh, D. A.; Martel, D.; Paolucci, F.; Slawin, A. M. Z.; Wong, J. K. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8644.
- 9) For examples of molecular shuttles, see: (a) Ashton, P. R.; Ballardini, R.; Balzani, V.; Baxter, I.; Credi, A.; Fyfe, M. C. T.; Gandolfi, M. T. G.; Gómez-López, M.; Martínez-Díaz, M. –V.; Piersanti, A.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; Venturi, M.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11932. (b) Murakami, H.; Kawabuchi, A.; Kotoo, K.; Kunitake, M.; Nakashima, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7605. (c) Brouwer, A. M.; Francesco, G. G.; Leigh, D. A.; Mottier, L.; Paolucci, F.; Roffia, S. Wurpel, G. W. H. *Science* **2001**, *291*, 2124.
- 10) (a) Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Aviram, A. *Nature* **2000**, *408*, 541. (b) Cavallini, M.; Biscarini, F.; León, S.; Zerbetto, F.; Bottari, G.; Leigh, D. A. *Science* **2003**, *299*, 531.
- 11) Collier, C. P.; Wong, E. W.; Belohradsky, M.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; Kuekes, P. J.; Williams, R. S.; Heath, J. R. *Science* **1999**, *285*, 391.
- 12) Ashton, P. R.; Fyfe, M. C. T.; Hickingbottom, S. K.; Stoddart, J. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, 2117.
- 13) Gibson, H. W.; Liu, S.; Lecavalier, P.; Wu, C.; Shen, Y. X. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 852.
- 14) (a) Keana, J. F. W. *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 37. (b) Roth, J. P.; Yoder, J. C.; Won, T. –J.; Mayer, J. M. *Science* **2001**, *294*, 2524.
- 15) (a) Menger, F. M.; Sherrod, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8606. (b) Matsue, T.; Evans, D. H.; Osa, T.; Kobayashi, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3411.
- 16) Winter, R.; Wolmershäuser, G. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *570*, 201.

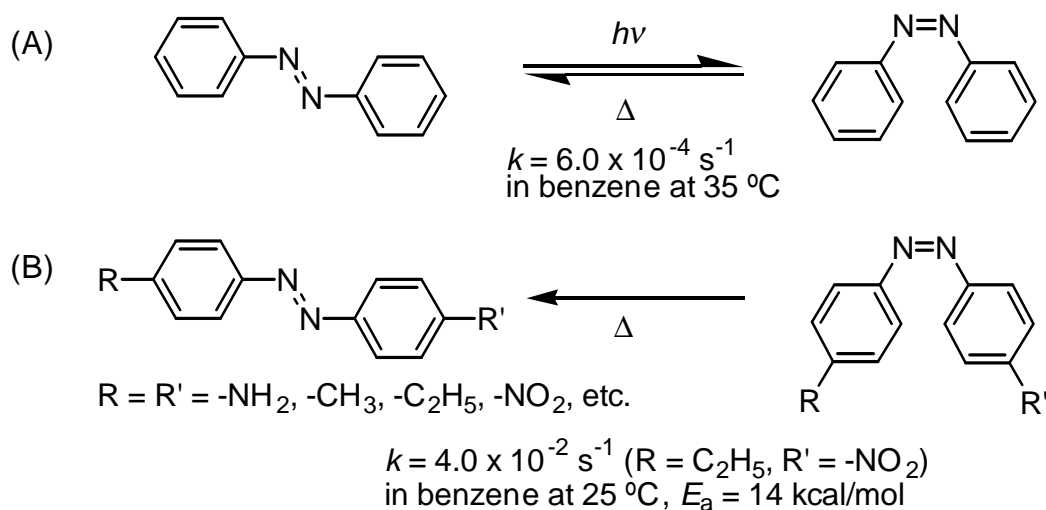
第 3 章

アゾベンゼンを有するアザフェロセノファンの光 および電気化学特性

3-1 緒言

有機金属化合物に機能性有機基を導入することにより，酸化還元特性，金属-炭素結合の容易な化学変換，金属間および金属配位子間電子移動などの有機金属化合物の特性と機能性と有機基の光特性，電子易動性，柔軟性などをあわせ持つ分子化合物を得ることができる．このような化合物を用い，それぞれの特徴を利用したエネルギー伝達・変換材料や分子素子として応用する研究が盛んになってきた．¹ 有機金属化合物の中でもフェロセンは，安定した酸化還元活性をもつ有機金属錯体である一方，化学修飾が比較的容易であり，機能性有機基を容易に配位子に導入することができるため複合機能を持つ分子材料としての可能性が期待される．フェロセンに光応答性有機基を導入すれば，フェロセンの安定かつ容易な酸化還元と有機基部分の光応答性をあわせ持つ化合物を得ることができる．このフェロセンと有機基とを長鎖で連結すると，多くの場合両者の機能は独立に発現する．一方，フェロセンと機能性有機基が近接していたり，その間に π 共役系が効果的に配置されている場合には，両者の機能が相互に依存する．例えばフェロセンの中心金属の価数によって有機基の電子状態が変化し，結果としてその吸収領域や発光挙動に変化が生じる化合物などを考えることができる．このような化合物で金属の酸化状態を変化させれば有機基の光物性が変化するので，外部刺激によって光機能が変化する分子化合物としてとらえることができ，分子メモリーや分子スイッチング素子への応用が期待される．²

代表的な光応答性有機基であるアゾベンゼン^{3, 4} はアゾベンゼンは2つのフェニル基をアゾ基 (-N=N-) で結合した分子である．2つの異性体のうちトランス体は320 nm に π - π^* 遷移に由来する吸収があり，この波長の光を照射するとシス体へと光異性化する．一方，シス体の n - π^* 遷移に由来する吸収バンド (365 nm) の光を照射するとトランス体へと異性化する．シス体の熱力学的に安定なトランス体への熱異性化は熱反応でもおこる (Scheme 3-1A)．異性化にともなって吸収波長や分子構造，極性などが変化すること，異性化が高い繰り返し性を有することから，アゾベンゼンを含む化合物は光を入力，出力として用いる材料の基本構成要素として広く用いられている．^{5, 6}



Scheme 3-1

アゾベンゼンのシス体からトランス体への熱異性化はそのフェニル基の4位にアゾベンゼンに置換基を導入すると加速される。これまでに様々な置換基を導入して異性化反応速度が検討されており、アミノ基やメチル基など電子供与性の高い置換基を導入した場合にもニトロ基などの電子吸引性の置換基を導入した場合にも反応の加速がみられている。また、電子供与性の置換基と電子受容性の置換基を同じ分子中に導入することによりさらに大きな加速がみられる。この加速効果は置換基による単純な電子供与、吸引のみならず、置換基導入に基づくアゾベンゼン部分の共鳴構造の安定性の変化によって異性化の中間体が安定化されるためと考えられている (Scheme 3-1B)。⁷

西原は、フェロセニル基をアゾ基で結合させた化合物⁸ やフェロセンのシクロペンタジエニル (Cp)環に直接アゾベンゼンを結合させた化合物⁹ を合成し、フェロセンの MLCT (metal to ligand charge transfer)バンの光を照射することにより、アゾベンゼン部位を異性化させることに成功している (Figure 3-1)。*m*-フェロセニルアゾベンゼンの緑色単色光照射において、Fe(II)ではアゾベンゼンがシス体 rich (トランス:シス = 65:35)の光定常状態になり Fe(III)の場合にはアゾベンゼンはトランス体になる。ここでシス体からトランス体への熱異性化はおそく無視できるので、電気化学的な酸化還元によって単色光による異性化が逆方向に制御できることになる。この中では、アゾ

ベンゼン部位の熱異性化の速度定数はフェロセニル基が中性の時，70 °Cで $1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ であったのに対し，フェロセニル基を化学的に酸化して生成した時，70 °Cで $8.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ となり熱異性化がはやくなったことを報告している．すなわち，フェロセニル基の電子状態を変化させることにより，アゾベンゼン部位の熱異性化反応速度は変化している．

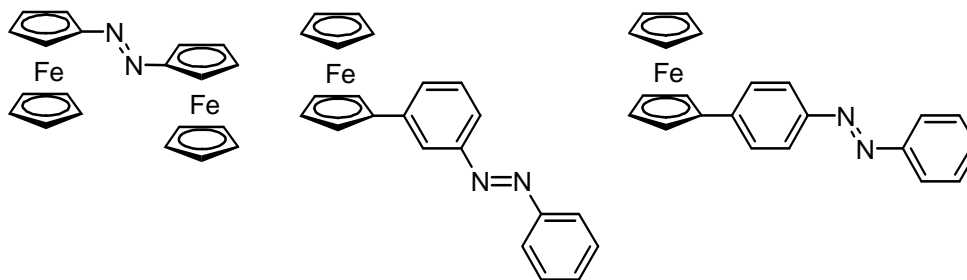


Figure 3-1

フェロセニル基とアゾベンゼンとを組み合わせた特徴ある化合物として，相田は Figure 3-2 に示すモレキュラーシザーズを合成した．この分子は，大環状分子内のアゾベンゼン部位が吸収する光を照射すると，シス-トランス構造を変化させることができ，それによりフェロセンのシクロペンタジエニル環の配向が変化し，あたかもはさみのように動くものであり，新規な分子機械として提案されている (Figure 3-2)．¹⁰

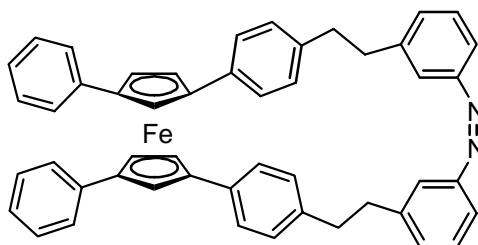
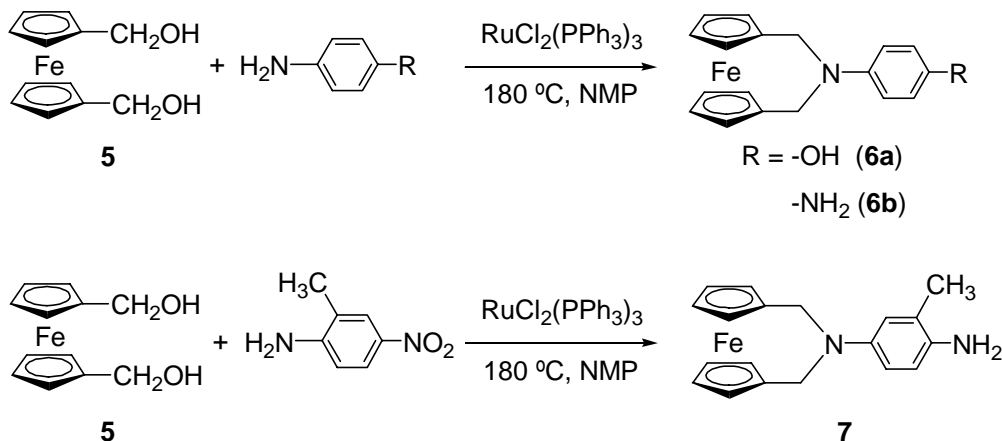


Figure 3-2

本章では、アゾベンゼンを有するアザフェロセノファンの電気化学的な酸化還元特性と光学的物性について述べる。これまでの研究結果から、アザフェロセノファンは有機部位における官能基変換や化学修飾が容易であるという利点を持ち、フェロセン近傍にあるアミノ基を通じて置換基部分と中心金属が強い電子的な影響をおよぼしあうことが示唆されている。¹¹ そこで、アザフェロセノファンの基本骨格を有する化合物を合成し、電気化学的酸化還元機構の解明をおこなった。次に、アザフェロセノファンの中心金属の電気化学活性とアゾベンゼンの光応答性の分子内での連携機能を目指して、アゾベンゼンを有するアザフェロセノファンの光および電気化学特性について検討した。アザフェロセノファンの電気化学的酸化は、フロー電解装置を用いておこない、紫外可視吸収スペクトル測定により化合物の酸化還元にもなう電子状態の変化を観測した。さらに、この化合物の電気化学制御によるアゾベンゼン異性化速度を制御し、異性化機構の解明をおこなった。既存の化合物との比較をおこない、アザフェロセノファンの特有の性質を発見した。

本章で用いた化合物の合成法の確立およびX線結晶構造解析は、当研究室の坂野によっておこなわれた。

3-2 アゾベンゼンを有するアザフェロセノファンの合成

3-2-1 *N*-アリール-2-アザ-[3]-フェロセノファンの合成Scheme 3-2 Synthesis of *N*-aryl-2-aza-[3]-ferrocenophane.

ルテニウム錯体触媒 ($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)¹² を用いる 1,1'-フェロセンジメタロール **5** と 1 級のアリールアミンとの脱水縮合反応により、アザフェロセノファンのパラ位にヒドロキシル基 (**6a**) またはアミノ基 (**6b**) を有する化合物を合成した (Scheme 3-2)。パラ位にニトロ基を有するアザフェロセノファンを基質に用いた場合にはニトロ基の還元が併発し、アミノ基を有するアザフェロセノファン **7** が低収率ではあるが生成した。この反応では、ルテニウム錯体によって生成したアミノ基も、さらに触媒存在下での反応基質としてはたらくため、オリゴマー生成などの複反応が起こり、結果として目的生成物の収率は低かった。**7** は X 線結晶構造解析によっても分子構造を決定した (Figure 3-3)。**7** はアザフェロセノファンの窒素原子が *p*-フェニレンジアミン側鎖に結合しており、また芳香環平面からは少し外れていた。2 つのシクロペンタジエニル (Cp) 環平面の角度はほぼ平行であり、また、Cp 環の配向はその他のフェロセン化合物と同様にそろっていた。ヒドロキシル基およびアミノ基は、フェニル基に対して電子供与性の共鳴効果を有する置換基であることから、これらの化合物を酸化すると安定なキノンイミンもしくはキノジイミン構造を生じやすく、その変化は興味深い。

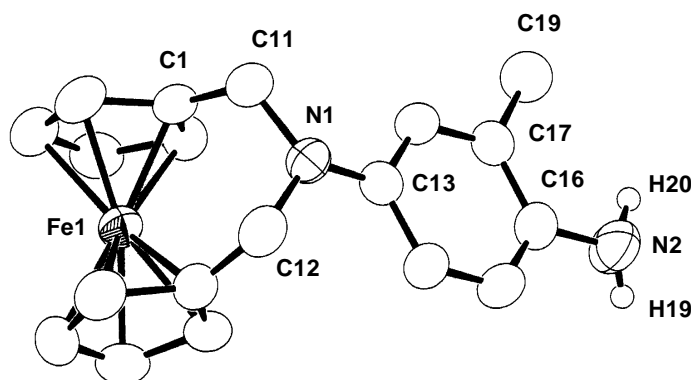
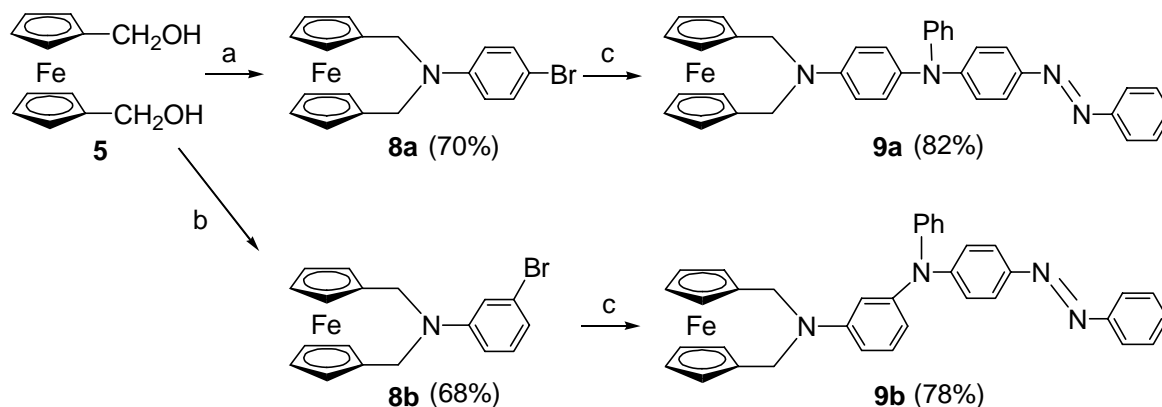


Figure 3-3 ORTEP drawing of **7** with 50% ellipsoidal plotting. Single crystal suitable for X-ray determination was obtained by recrystallization from CHCl_3 .

Table 3-1 Selected bond distances (Å) and angles($^\circ$).

atom	atom		
Fe	Cl	2.001	
N1	C11	1.468	
N1	C13	1.424	
N2	C16	1.415	
C17	C19	1.493	
atom	atom	atom	
C11	N1	C12	113.8
C11	N1	C13	118.7

3-2-2 アゾベンゼンを有する *N*-アリール-2-アザ-[3]-フェロセノファンの合成



(a) 4-bromoaniline, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (5 mol%), 180 $^\circ\text{C}$, NMP; (b) 3-bromoaniline, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (5 mol%), 180 $^\circ\text{C}$, NMP; (c) 4-phenylazodiphenylamine, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (dba = dibenzylideneacetone, 1.3 mol%), $\text{NaO}-t\text{-Bu}$ (1.5 eq.), $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ (7.5 mol%), 100 $^\circ\text{C}$, toluene.

Scheme 3-3 Synthesis of azaferrocenophane-containing azobenzene.

Scheme 3-2 と同様の反応を用いて 1,1'-フェロセンジメタノール (5) と *p*-または *m*-ブromoアニリンとの脱水縮合反応により, プロモフェニル基が窒素原子に結合した **8a**, **8b** を得た. 続いて, パラジウム錯体触媒 Pd₂(dba)₃ (dba = ジベンジリデンアセトン) を用いてパラアミノアゾベンゼンと **8a**, **8b** とのクロスカップリング反応^{13, 14} により, アゾベンゼンを有するアザフェロセノファン **9a** および **9b** を合成した. 坂野による X 線結晶構造解析結果を Figure 3-4 に示す. **9a** および **9b** とともにアゾベンゼン部分は共役による平面性をたもち, トランス構造をもっている.

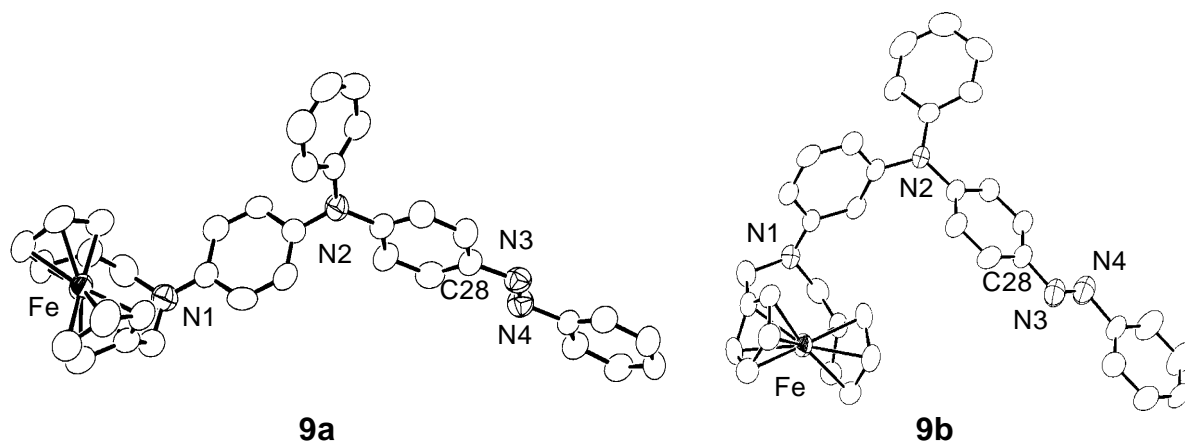


Figure 3-4 ORTEP drawings of **9a** and **9b** with 30% ellipsoidal plotting.

3-3 アゾベンゼンを有するアザフェロセノファンの電気化学的性質

3-3-1 *N*-アリール-2-アザ-[3]-フェロセノファンの電気化学特性1) **6a** の電気化学的酸化還元挙動

6a, **6b** のサイクリックボルタモグラム (CV) を Figure 3-5 に示した。いずれの化合物においても 2 段階の可逆な酸化還元波が観測された。低電位側の酸化還元波は鉄 2 価と 3 価の間の酸化還元であると帰属した。このピークにおいて **6b** ($E_{1/2} = -0.14$ V) の位置が **6a** ($E_{1/2} = 0.01$ V) よりも低電位側に観測された理由は、電子供与性のアミノ基の共鳴効果はヒドロキシル基よりも高く (σ_R^0 値は NH_2 基 -0.48 , OH 基 -0.40) これが生クロペンタジエニル配位子の電子密度に影響を与えるため、**6b** の Fe(II) が **6a** よりも酸化されやすいためである。第 2 段階目の酸化還元電位の **6a**, **6b** 間での違いについては後述する。

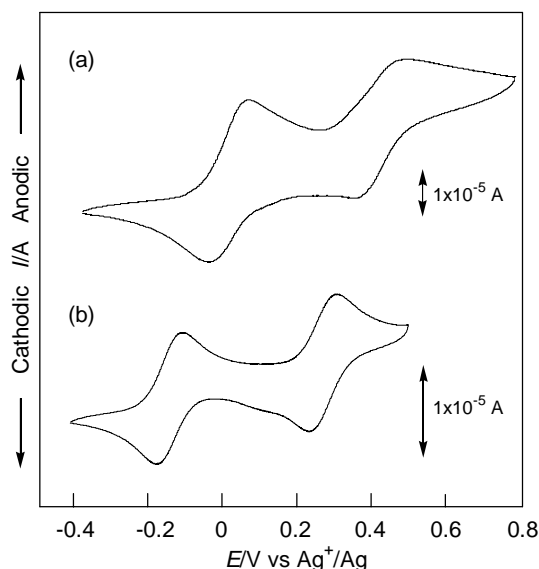


Figure 3-5 Cyclic voltammograms in CH_3CN containing 0.10 M $n\text{-Et}_4\text{NBF}_4$ and 25°C . Sweep rate: 0.10 V s^{-1} . (a) **6a** (1.0 mM). $E_{1/2} = 0.01$ V and 0.42 V. (b) **6b** (1 mM). $E_{1/2} = -0.14$ V and 0.27 V.

これらの化合物の電気化学的酸化還元機構を解明するため、前章の Figure 2-15 に示したフロー電解装置を用いて **6a** を定電位酸化し、紫外可視吸収スペクトル測定をおこなった (Figure 3-6A)。Figure 3-6B に 535 nm, 375 nm,

800 nm のそれぞれの波長において吸光度の最大値を 1 として規格化した相対的な吸光度変化をプロットした。いずれの波長においても 0 V 付近で吸光度が増加し、これらの吸収を持つ中間体が生成した。さらに 0.25 V 付近から、535 nm, 375 nm の吸光度は減少し、800 nm の吸光度は増加した。第 1 段階で生成する化合物の吸収スペクトルを比較すると長波長側に吸収を持つ化合物が第 2 段階目の反応によって生成することがわかる。実線はこれらの過程について Nernst 式 (2-4 式) をフィッティングした理論曲線である。第 1 段階目の反応における 525 nm の吸光度の増加はフェロセニウム (Fc^+) の生成に対応しており、Nernst 式より Fc/Fc^+ の標準電極電位は $E^{0'} = -0.04 \text{ V}$ 、電極反応に関与した電子数は $n = 0.6$ 電子であった。ほぼ同じ電位範囲での 375 nm の吸光度の増加は、局在化した窒素ラジカルカチオン ($=\text{N}^+\cdot-$) の生成に対応している。第 2 段階目の反応における 800 nm の吸光度の増加はキノイミン ($=\text{N}^+=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$) の生成によるものであった。酸化状態にあるポリアニリンも 600 ~ 800 nm 付近に π 共役系の発達に由来する吸収が観測される。¹⁶ ここで示した 2 段階の反応のうちいずれの反応においても関与する電子数は 1 よりも小さく評価された。このことは生成物が直ちに次の反応を起こし、新たな生成物に変化する可能性を示している。

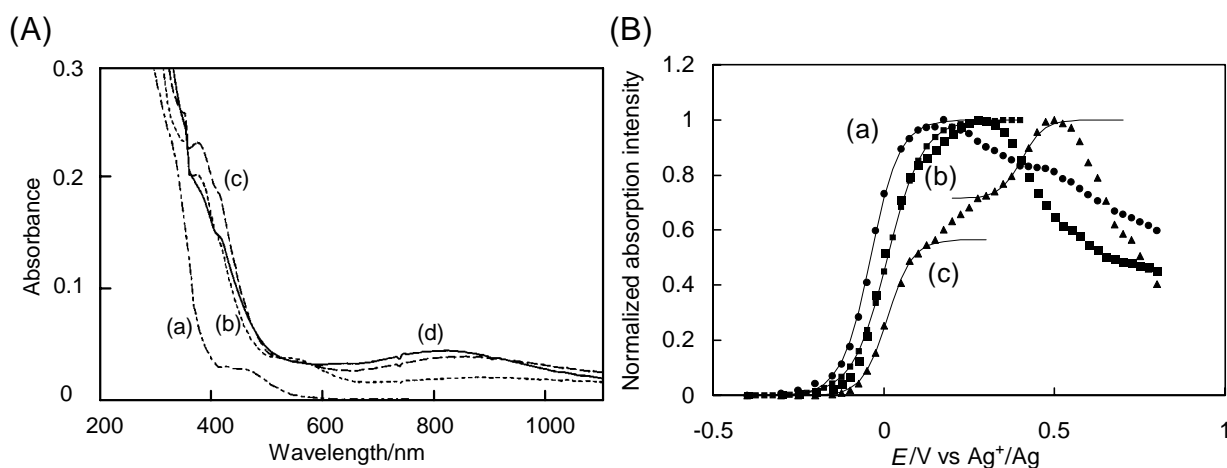
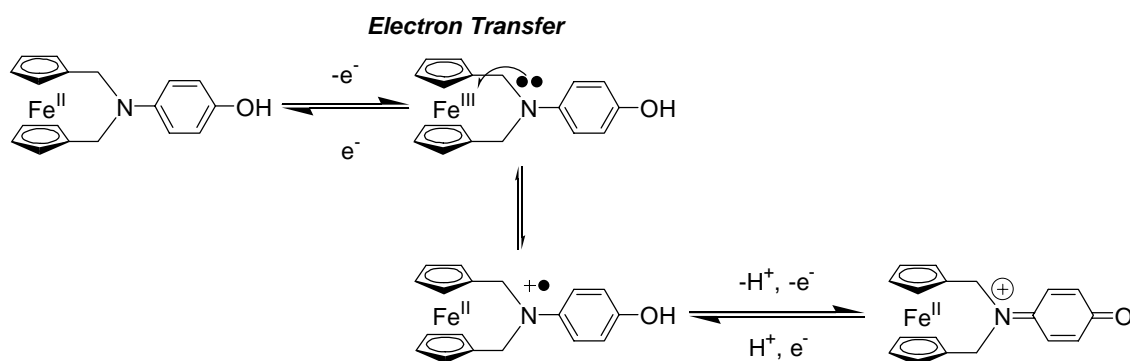


Figure 3-6 (A) Changes of absorption spectra of **6a** (0.1 mM) in acetonitrile solution of 0.1 M $n\text{-Et}_4\text{NBF}_4$ at (a) -0.4 V , (b) 0 V , (c) $+0.3 \text{ V}$, and (d) $+0.4 \text{ V}$ (vs Ag^+/Ag). (B) Relative intensity changes of absorption spectra of **6a** induced by oxidation potentials (a) at 535 nm ($E^{0'} = -0.04 \text{ V}$, $n = 0.6$), (b) at 375 nm ($E^{0'} = 0.01 \text{ V}$, $n = 0.6$), and (c) at 800 nm ($E^{0'} = 0.01 \text{ V}$, $n = 0.7$; $E^{0'} = 0.41 \text{ V}$, $n = 0.8$).

Scheme 3-4 に CV と紫外可視吸収スペクトルの結果に基づいて考えた **6a** の電気化学的酸化還元機構を示した。アザフェロセノファン **6a** の 2 段階の可逆な酸化還元挙動のうち、最初の段階では、鉄原子が 1 電子酸化によって 2 価から 3 価に酸化される。ここで生成した 3 価の鉄中心は窒素上のローンペアと可逆な電子移動をおこし、2 価の鉄とアミンのカチオンラジカルを持つ状態と速い平衡にある。ここでフェノール性 OH 基がさらに 1 電子酸化されるとともにプロトンが脱離することによってキノイミン骨格が生じる。このうち、カチオンラジカル中間体とキノイミン中間体は吸収スペクトルによって同定することができた。



Scheme 3-4 Electrochemical redox mechanism of **6a**.

2) **6b** の電気化学的酸化還元挙動

フロー電解装置を用いて **6b** を定電位電解すると溶液は濃青色になり、紫外可視吸収スペクトルで 550 nm に強い吸収があらわれた (Figure 3-7A)。これは、*p*-フェニレンジアミンの酸化体のウルスターブルーと呼ばれるキノジイミン構造に由来するものである。印可電圧に応じた 325 nm, 550 nm, 870 nm の吸収の変化を観測したところ、-0.1 V 付近ですでにいずれの波長においても吸収が増加し、これをさらに高電位側に掃引してもあまり変化しなかった。キノジイミン構造に由来する吸光度が大きいため、フェロセン部分の酸化体であるフェロセニウム (Fc^+) を観測することはできなかった。Scheme 3-5 に **6b** の酸化還元機構を示した。ここではフェロセンの 1 電子酸化によって生成した Fe(III)種は Fe(III)と三級アミン窒素との速い電子移動によって三

級窒素上のカチオンラジカルと平衡にあるとともに、さらに NH₂ 上にカチオンラジカルを有する中間体ともはやい平衡にあるため、1 電子酸化種が全体として安定化されている。このためヒドロキシフェニル基を持つ **6a** に比べて平衡がカチオンラジカルの側に偏っており、このため第2段階の酸化が **6a** より円滑におき、酸化電位も **6b** < **6a** の順になった。**6b** の第2段階目の酸化で生成するキノジイミンは対称性が良く安定であることも **6b** の酸化反応が容易であることと関連している。

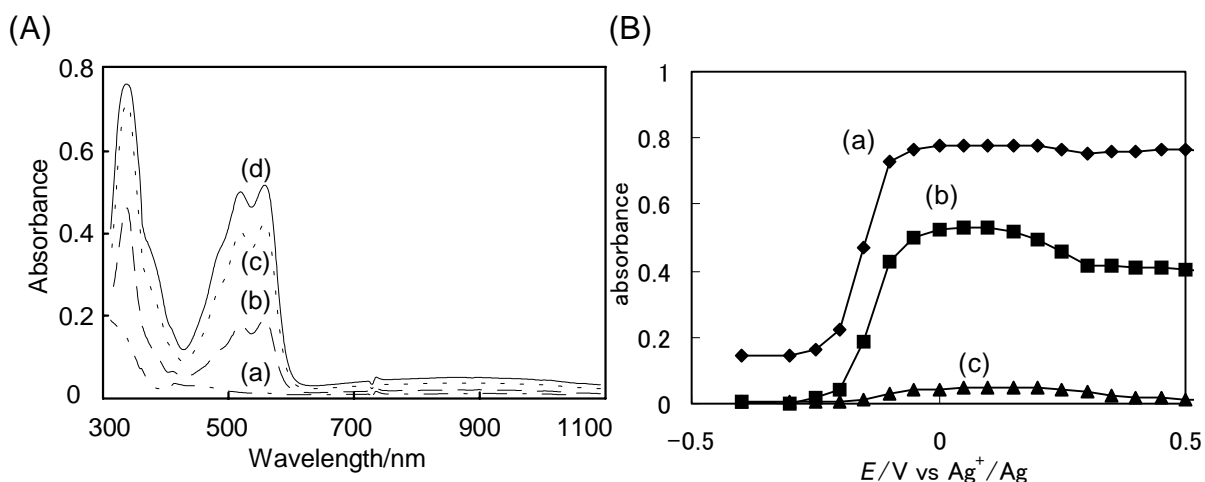
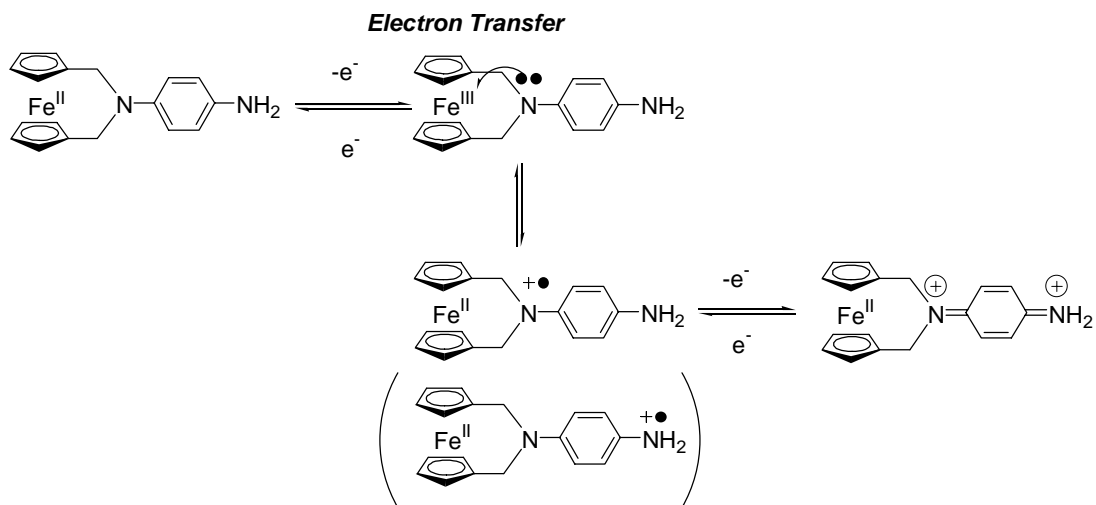


Figure 3-7 (A) Changes of absorption spectra of **6b** (0.1 mM) in acetonitrile solution of 0.1 M *n*-Et₄NBF₄ at (a) -0.4 V, (b) -0.2 V, (c) -0.15 V, and (d) 0 V (vs Ag⁺/Ag). (B) Relative intensity changes of absorption spectra of **6b** induced by oxidation potentials (a) at 325 nm, (b) at 550 nm, and (c) at 870 nm.



Scheme 3-5 Electrochemical redox mechanism of **6b**.

3-3-2 アゾベンゼンを有するアザフェロセノファンの電気化学特性

9aの酸化還元挙動をサイクリックボルタンメトリー (CV)によって評価したところ, 0.17, 0.41, 0.92 V に半波電位を示す 3 段階の可逆な酸化還元波が観測された (Figure 3-8a) . 一方, **9b** の CV では 0.1 V に半波電位を示す 1 段階の可逆な酸化還元波と 0.73 V に不可逆な酸化波が観測された (Figure 3-8b) . いずれの CV も低電位側の酸化還元波はフェロセノファン部位の鉄原子が 2 価から 3 価に酸化されたことによるものである . 更に高電位側に観測された酸化波は, 有機配位子部分に由来する酸化ピークであり, 有機配位子部分も比較的容易に酸化されることがわかった . **9a** では第 2 段階目, 第 3 段階目とも良好な可逆性を示したが, **9b** では第 2 段階の酸化還元波は可逆性に劣り, この掃引範囲では第 3 段階目の酸化還元は観測されなかった .

電気化学的酸化還元機構の解明のため, フロー電解装置を用いて **9a** の定電位電解をおこなった後, 系中で紫外可視吸収スペクトルを測定した (Figure 3-9A) . サンプル溶液は, 遮光しながら 60 °C で 5 時間加熱した (0.1 M Et₄NBF₄ を含む) アセトニトリル溶液を用いた . この条件下ではアゾベンゼンは全てトランス体である . 電解前からみられる 440 nm 付近の吸収は印可電圧を -0.4 V から 1.0 V に変化させると減少する . -0.1 V より 770 nm 付近に吸収が生じ 0.3 V まで掃引するとさらにこの吸収は増大した . Figure 3-9B にはこの変化を 375 nm, 440 nm, 550 nm, 770 nm で追跡した結果を示す . 最初の 440 nm の吸収は減少するとともに +0.4 V 付近で 550 nm 付近の吸収が増大し, さらに高電位側では 770 nm 付近の吸収が増加した . このように反応の中間に生じる各波長の吸収の帰属を Figure 3-10 に示した . **9a** と類似の部分構造を有し, また酸化還元状態によって色が変化するポリアニリン¹⁵ やテトラメチル-*p*-フェニレンジアミン¹⁶ を比較の対象とし, 以下のように吸収位置に基づいて定性的な考察をおこなった .

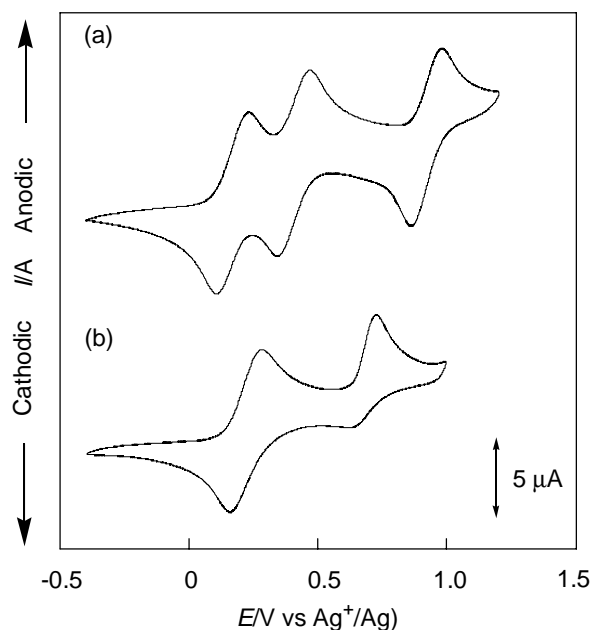


Figure 3-8 Cyclic voltammograms in CH_2Cl_2 containing 0.10 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ and 25 °C. Sweep rate: 0.10 V s^{-1} . (a) **9a** (1.0 mM). $E_{1/2} = 0.17 \text{ V}$, 0.41 V , and 0.92 V . (b) **9b** (1 mM). $E_{1/2} = 0.22 \text{ V}$ and $E_{\text{pa}} = 0.73 \text{ V}$.

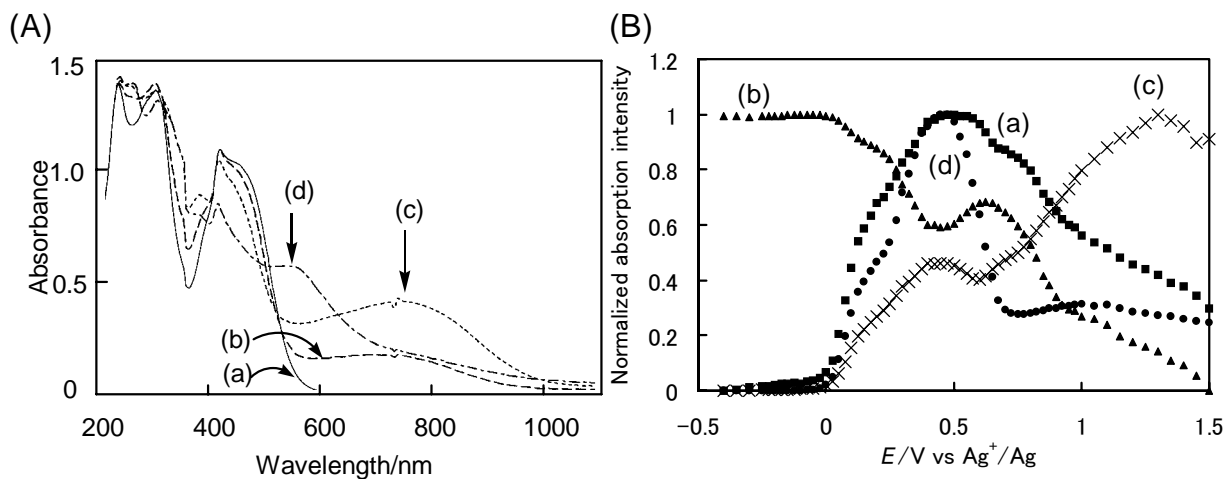


Figure 3-9 (A) Changes of absorption spectra of **9a** (0.05 mM) in acetonitrile solution of 0.1 M $n\text{-Et}_4\text{NBF}_4$ at (a) -0.4 V , (b) -0.1 V , (c) 0.3 V , and (d) 1.0 V (vs. Ag^+/Ag). (B) Relative intensity changes of absorption spectra of **9a** induced by oxidation potentials (a) at 375 nm , (b) at 440 nm , (c) at 550 nm , and (d) at 770 nm .

A₄₄₀ のアゾベンゼントランス体の濃度は電位が高くなるに従って減少し，電気化学的酸化によってこの部分の構造が変化したことがわかる。0 V ~ 0.50 V (vs Ag⁺/Ag) では A₃₇₅, A₅₅₀, A₇₇₀ の増加がほぼ同時に起こり，局在化した窒素ラジカル，キノジイミン構造，非局在化した窒素ラジカルが生成した。さらに高電位側では，A₃₇₅, A₇₇₀ のラジカル濃度が減少し，A₅₅₀ のキノジイミン構造の濃度が増加した。

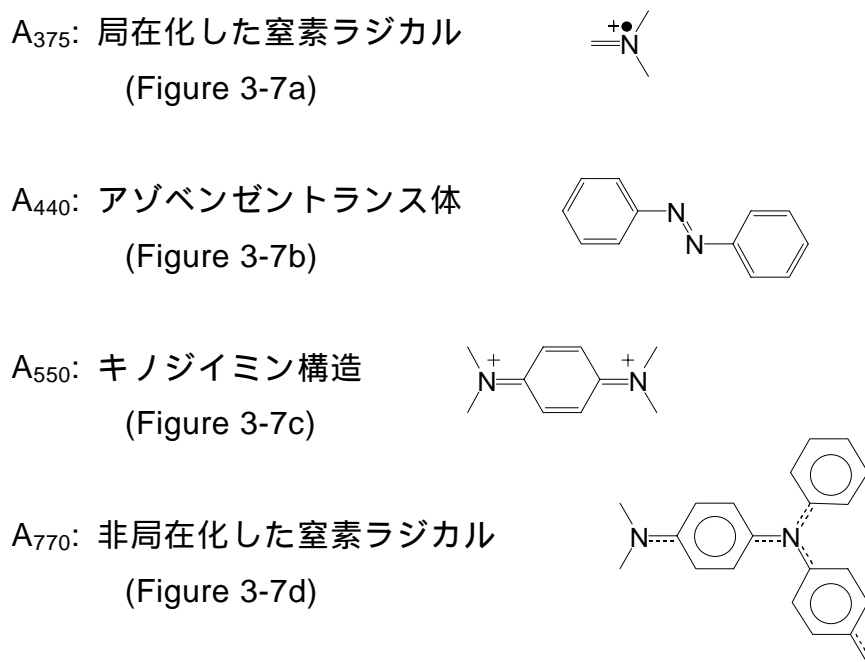
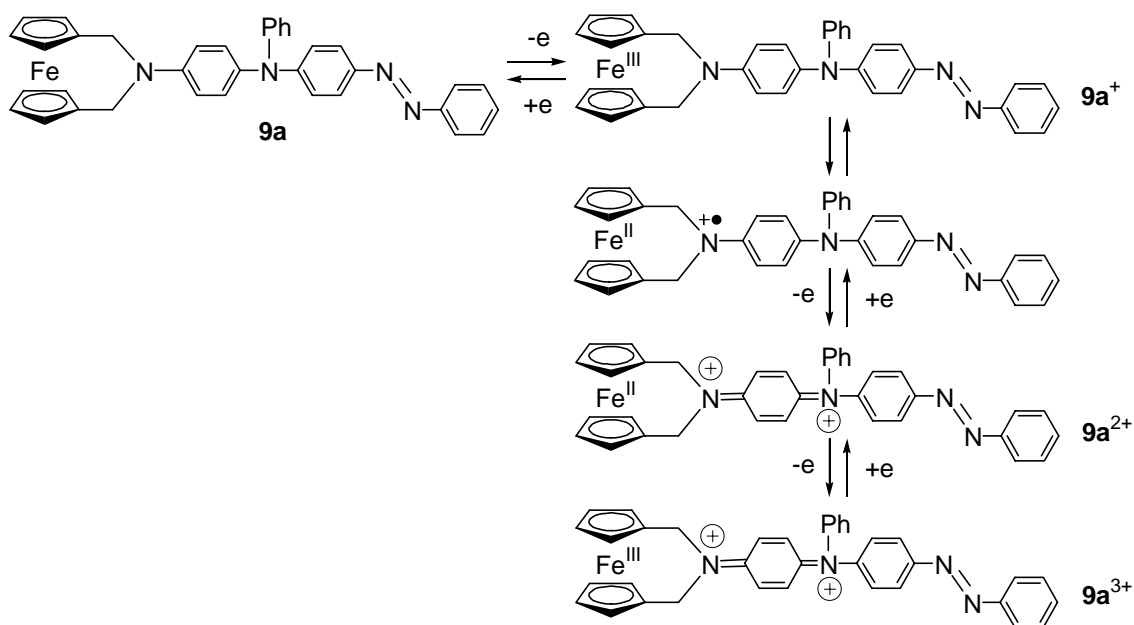


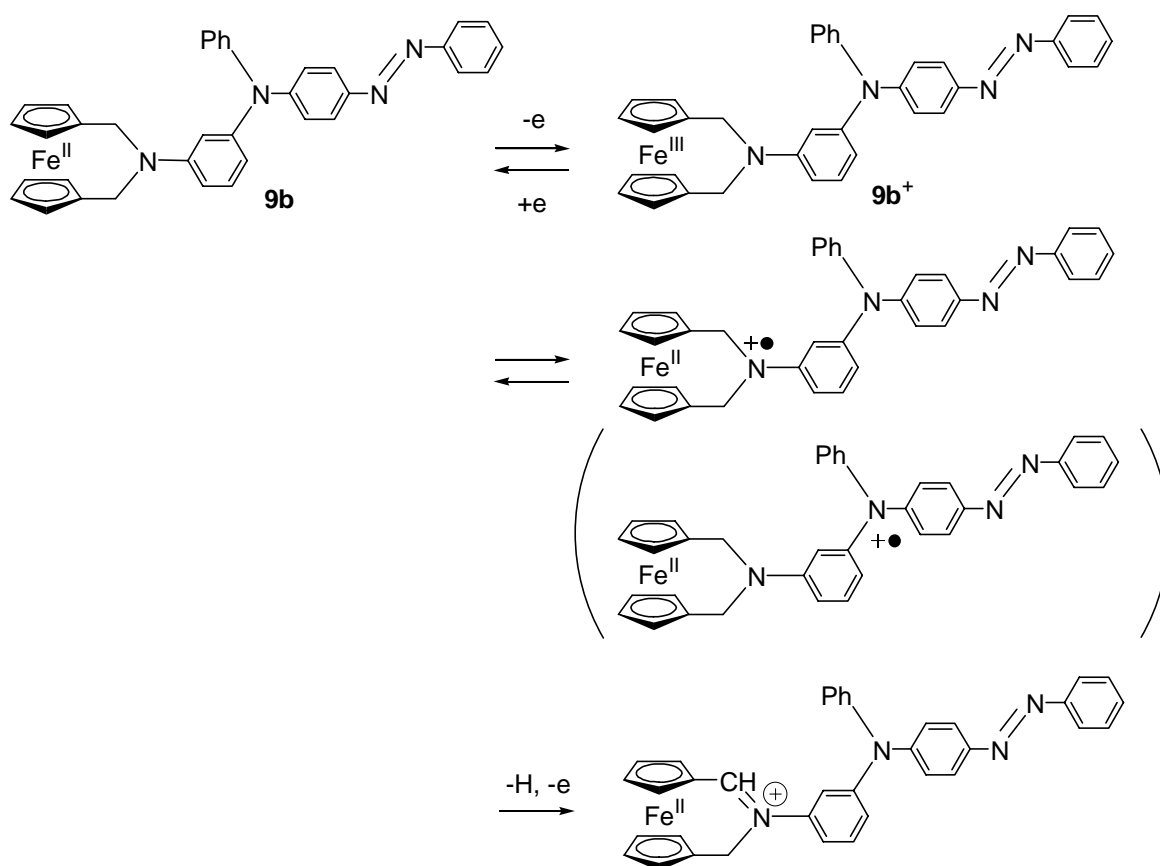
Figure 3-10 Electrochemically oxidized species of **9a**.

以上の結果に基づいて，**9a** の電気化学的酸化還元反応機構を Scheme 3-6 のように提案する．1 段階目の酸化では，フェロセノファン部分の鉄が 2 価から 3 価に酸化される．この時，窒素と鉄との間の可逆な電子移動によって鉄 3 価の状態と鉄 2 価のカチオンラジカル状態との平衡が生じる．2 段階目の酸化で有機配位子部分が酸化されキノジイミン構造を形成する．このキノジイミン体は安定であるために溶液中で分解や化学反応をおこさないため 2 段階目の酸化反応の可逆性は高い．さらに 3 段階目の酸化で再度鉄原子が 2 価から 3 価に酸化される．このときキノジイミン部分が正電荷をもつ有機配位子として鉄 2 価の酸化に影響するので酸化還元電位は通常のフェロセン誘導体と比較して遥かに高い (0.92 V) ．



Scheme 3-6 Electrochemical redox mechanism of **9a**.

9b の電気化学的酸化還元反応を Scheme 3-7 に示した．**9a** と同様にまず低電位側でフェロセノファン部分の鉄が 2 価から 3 価に酸化される．CV 測定により **9b** においても酸化種から窒素のカチオンラジカルが生じる．しかしこれは **9a** から生じるパラ体のカチオンラジカルと比較して共鳴による安定化の度合いが低い．またこのカチオンラジカルの安定性が低いために，平衡も Fe(III)側に偏っていると考えられ，さらにこれを酸化すると窒素に隣接した CH₂ 基の水素を引抜いて -CH=N⁺-種を生じるなどの非可逆な反応をおこなうため，その 2 段階目の酸化還元の可逆性は **9a** に比べて低い．メタ位の窒素原子にラジカルカチオンが移動するような共鳴構造もとれるがこの状況で安定化への寄与は小さい．



Scheme 3-7 Electrochemical redox mechanism of **9b**.

3-4 アゾベンゼンを有するアザフェロセノファンの光および熱異性化挙動

本節では **9a**, **9b** のアゾベンゼン部分の光反応と熱反応について記述する。**9a** および **9b** のトルエン中の紫外可視吸収スペクトルでは、トランスアゾベンゼンの π - π^* 遷移に由来する吸収が **9a** では $\lambda_{\max} = 442 \pm 3 \text{ nm}$ ($\epsilon = 28000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $30 \text{ }^\circ\text{C} \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$), **9b** では $\lambda_{\max} = 426 \pm 4 \text{ nm}$ ($\epsilon = 31500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $10 \text{ }^\circ\text{C} \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$)に観測された (Figure 3-11)。この吸収波長はアゾベンゼン分子の吸収波長 (320 nm) よりも大きく長波長側にシフトしており、これは他のアミノ基置換アゾベンゼンと同じ傾向である。溶液温度の λ_{\max} に対する影響を調べたところ **9a** で $30 \text{ }^\circ\text{C}$ では 445 nm, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ では 439 nm と変化を示した。高い温度で λ_{\max} が短波長側に観測された理由は、分子運動が温度の上昇で活発になり、 π 共役長が短くなるためである。次に、このトランス体アゾベンゼンを持つ化合物に 420 nm の光を照射すると、最大吸収波長の吸光度は **9a** では 41% (442 nm), **9b** では 73% (426 nm) 減少し、吸収位置も長波長側へシフトした。このことは、トランス体のアゾベンゼンが光により一部シス体へ異性化し、シス体とトランス体の混合物である光定常状態が発現したことを意味する。この溶液を放置すると熱反応によりシス体からトランス体のアゾベンゼンを再生する。例えば、 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ においてもシス-トランス熱異性化反応は円滑に進行した。

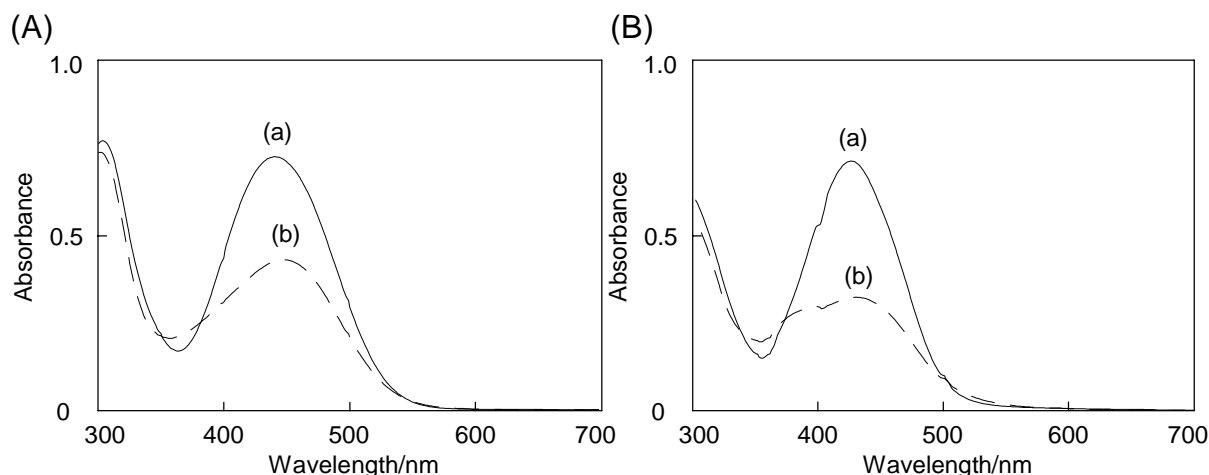
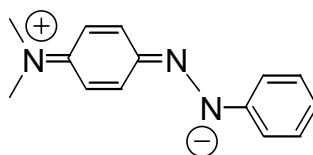


Figure 3-11 UV-vis spectra of (A) **9a** and (B) **9b**. (a) Before photoirradiation (*trans*-type) and (b) at the photostationary state (*cis/trans* mixture) by irradiation at 420 nm from a cut-off filtered Xenon lamp for 1 h at $20 \text{ }^\circ\text{C}$ in toluene.

反応を吸収スペクトル変化で追跡したところ, 10 °C での速度定数は **9a** では $1.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, **9b** では $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ であった. 30 °C から 70 °C の範囲における速度定数の温度変化のアレーニウスプロットによって求めた活性化エネルギーを **9a** は $E_a = 10 \text{ kcal mol}^{-1}$, **9b** は $E_a = 13 \text{ kcal mol}^{-1}$ と決定することができた.

ここで, **9a** と **9b** の電子状態, 構造と光物性の違いを比較した. **9a** と **9b** の λ_{max} を比べると **9a** が長波長側に観測される. この理由は, **9a** はアザフェロセノファン部位とアゾベンゼン部位がパラ位で結合しているため, アミノ基の窒素原子を介して π 共役系が長くのびているからである. また, 420 nm の光を照射した時の吸光度の減少率が **9a** の方が **9b** よりも小さかったことは光定常状態におけるシス体/トランス体の比が **9a** < **9b** であることを意味する. **9a** の熱異性化速度定数が **9b** よりも大きいことは光定常状態における平衡定数にも関連している. すなわち, **9a** では電子供与性であるアミノ基がアゾベンゼンのパラ位に結合することにより,



上記の共鳴構造が比較的安定に存在する. ここでは N-N 結合が単結合性を持つのでその回転によって容易に異性化がおり熱異性化によって安定なトランス体を円滑に生成する. 一方, アミノ基がアゾベンゼンのメタ位に結合した **9b** ではこのような共鳴構造をとることができないため, 熱異性化速度が小さくこのため光定常状態におけるシス体の含有率も高い. これまでの研究により, アゾベンゼンは置換基を導入して分極させることにより, 異性化が加速されることが報告されている.⁷

次にフロー電解装置を用いてトランス体の **9a** を 0.3 V, 0.6 V, 1.0 V のそれぞれの電位で定電位電解した後, そのトルエン溶液に 420 nm の光を照射してトランス-シス異性化反応を検討した. その結果, 430 nm における吸光度は光照射前と比較して **9a** は 5%, **9b** は 8% 減少した. この結果を Figure 3-12 に示す. ここで電解酸化後における光照射により生じる定常状態はトランス

体が主成分であることがわかった。0.3 V, 0.6 V, 1.0 V の電位で電解することによって **9a** は 1 電子酸化, 2 電子酸化, 3 電子酸化された化学種が生成したことに対応している。したがって 1 電子酸化した状態で照射下でのシス体生成量は酸化されていない **9a** の光定常状態に比べてはるかに少ない。このことは以下に述べるようにシス体の熱異性化反応が酸化状態で加速されていることに強く関連している。

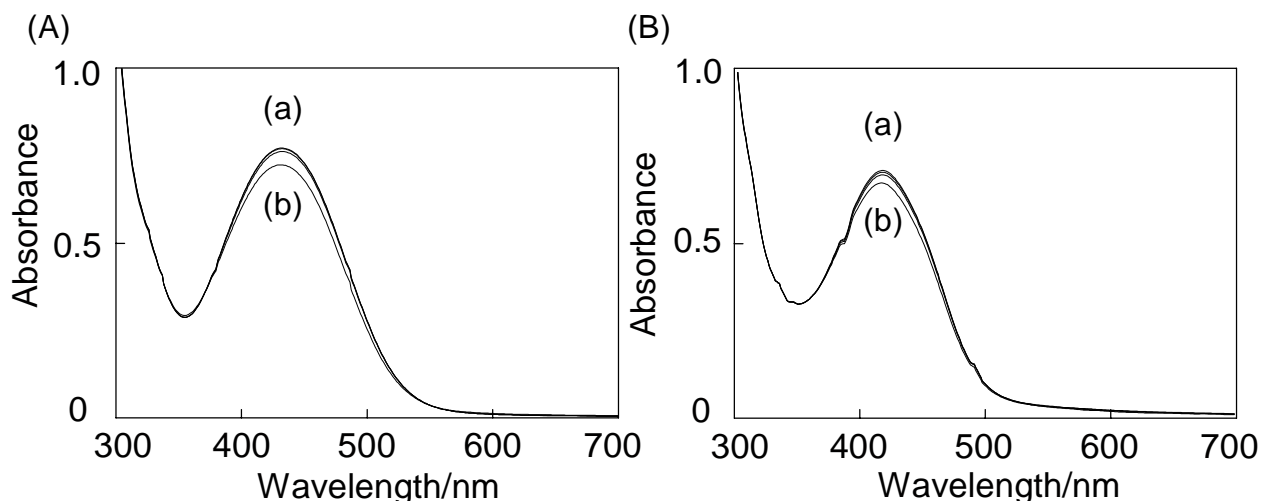


Figure 3-12 UV-vis spectra of (A) **9a**³⁺ after flow-electrolysis at 0.3 V and (B) **9b**⁺ after flow-electrolysis at 0.4 V. (a) Before photoirradiation (*trans*-type) and (b) at the photostationary state (*cis/trans* mixture) by irradiation at 420 nm from a cut-off filtered Xenon lamp for 1 h at 20 °C in toluene.

10 °C におけるシス-トランス熱異性化反応の 1 次プロットを Figure 3-13 に示した。電気化学的酸化後はシストランス熱異性化速度定数が **9a** では中性状態で $1.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ から 1 電子酸化体で $6.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 2 電子酸化体で $1.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, 3 電子酸化体で $1.9 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, **9b** では中性状態で $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ から $1.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ へと大きくなり、いずれにおいても酸化によって熱異性化が大きく加速されている。鉄の価数はシス, トランスそれぞれの化合物の電子状態に影響するため, 光定常状態におけるシス/トランス比が鉄の酸化状態によって変化することも一部はこのことに原因を帰せられる。しかし, Fe(II) の光定常状態に比べて Fe(III) の光定常状態でははるかにトランス体が多いこと理由は, 熱による異性化反応でのシス体からトランス体への変換が Fe(III) できわめて速いことにある。

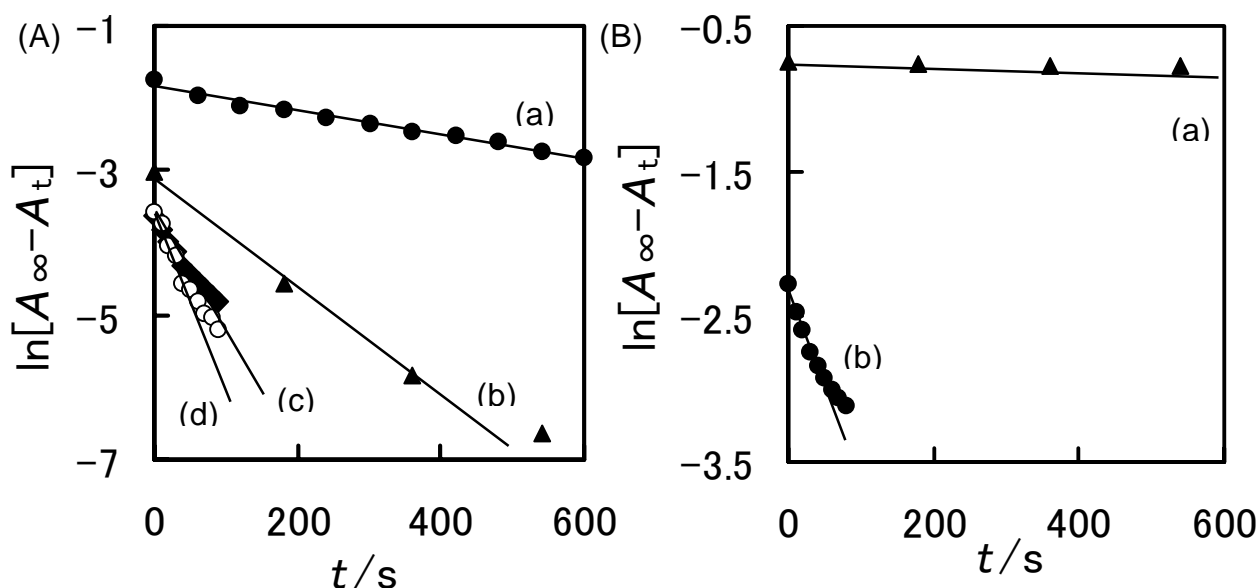
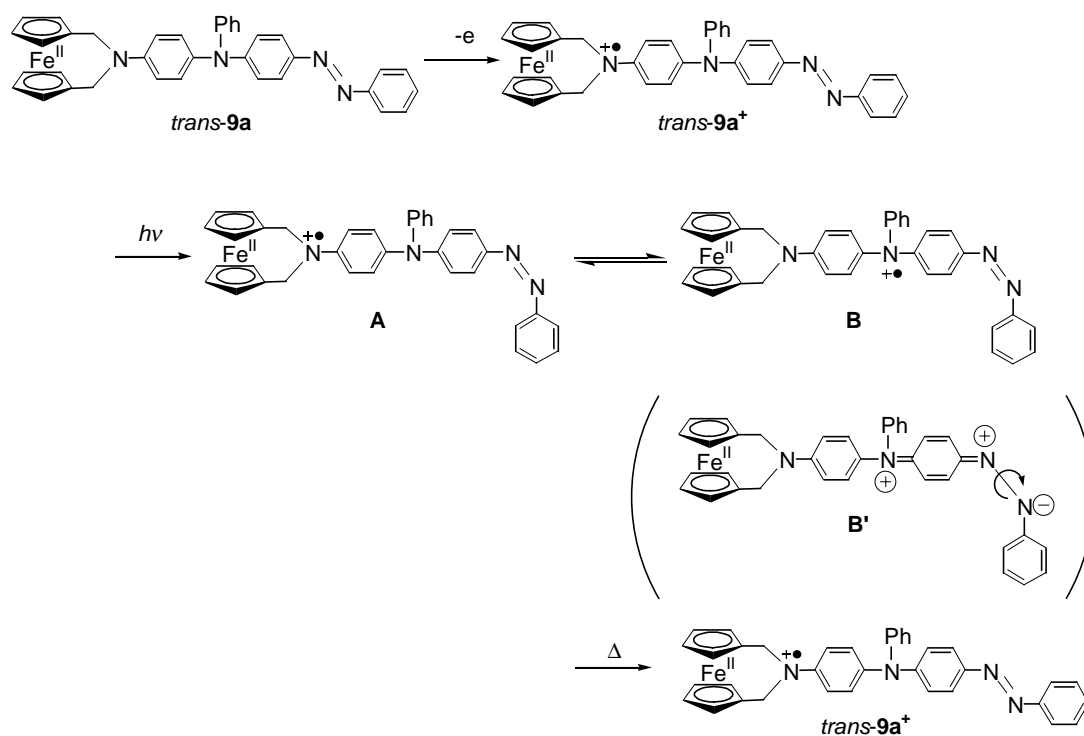


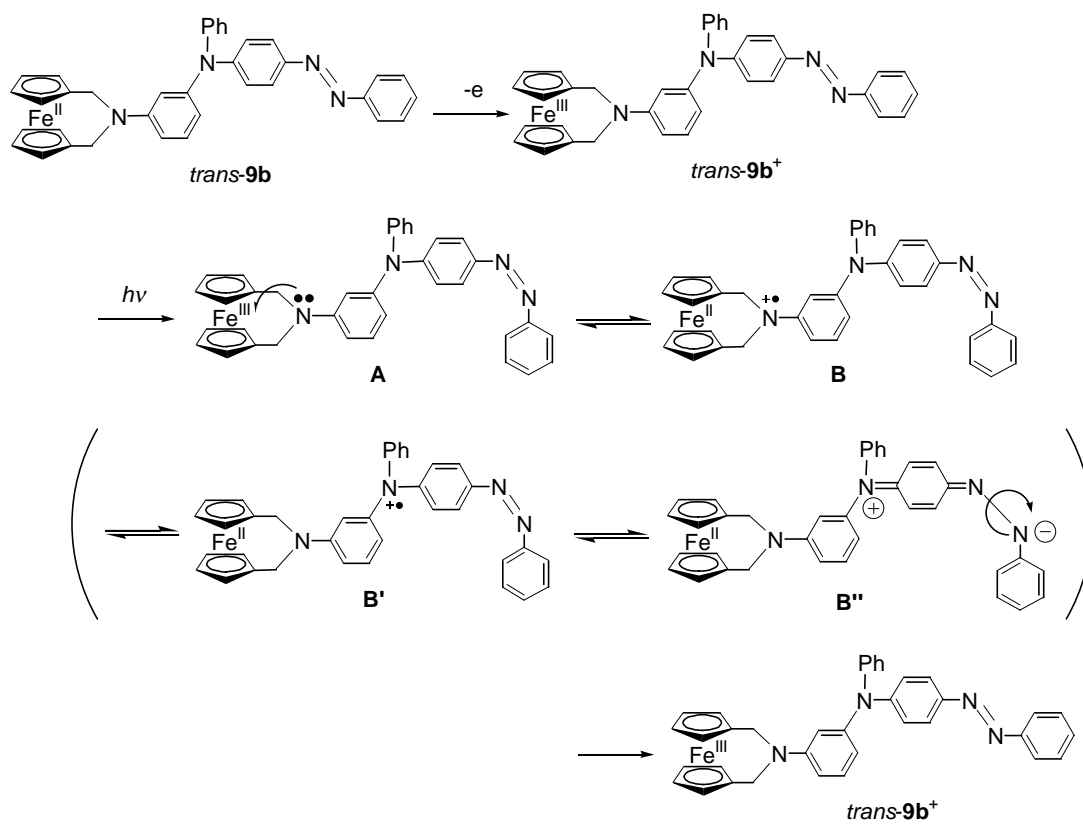
Figure 3-13 First-order plots of thermal isomerization (283 K) of (A) **9a** in the photostationary state (a) without oxidation ($k = 1.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) and (b) after oxidation at 0.3 V ($k = 6.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), (c) 0.6 V ($k = 1.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$), (d) 1.0 V ($k = 1.9 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) and (B) **9b** in the photostationary state (a) without oxidation ($k = 1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) and (b) after oxidation at 0.4 V ($k = 1.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$). A_t denotes the absorption at t .

以上の結果から **9a**, **9b** の酸化による熱異性化の加速について考察し, その機構を Scheme 3-8, 3-9 に示した. **9a** は 1 電子酸化した状態ではカチオンラジカルがアゾベンゼンのパラ位の窒素上にある中間体 **B** と **B'** の平衡にある. **B** の共鳴構造の 1 つである **B''** では窒素 - 窒素結合の二重結合性が低いため熱異性化が加速される. 一方で, **9b** を 1 電子酸化すると, フェロセン部分の酸化と窒素原子からの電子移動が起こり, さらにアゾベンゼンのアミノ置換基へのカチオンラジカルの移動を経てアゾベンゼンの窒素原子を利用したキノジイミン構造をとることができるため, アゾベンゼンの窒素原子の二重結合性が弱くなる. その結果, シスからトランスへの異性化が円滑におこる. 中性状態では **9a** の方が **9b** よりも明らかに異性化速度が速かったのに対し, **9a**²⁺ と **9b**⁺ の酸化状態では速度定数に大きな差はみられなかった. このことも, 酸化状態において **9a**, **9b** とともにアザフェロセノファンからアゾベンゼンのパラ位へと電子が移動し, アゾベンゼンの異性化に直接影響をおよぼしていることを示している. 西原は, フェロセンにアゾベンゼンを直接結合さ

せた化合物でフェロセンが吸収する光を照射した時に、シスからトランスへの異性化速度が加速されたことを報告している。⁹ さらにフェロセンを化学的に酸化した Fe(III)化合物でシス体からトランス体への異性化速度が加速されたことを報告しているが、本節の **9a**, **9b** ではこれよりもさらに大きな加速効果が観測された。この理由は、**9a**, **9b** ではフェロセンのレドックスを介して窒素原子へと電子が移動し、有機基から直接アゾベンゼンの異性化に影響を与えているからであると考察した。本研究によって、アゾベンゼンを有するアザフェロセノファンはその光異性化挙動が分子の酸化状態によって制御でき、電気化学的な酸化還元によって有機基の光物性を制御できることがわかった。



Scheme 3-8 Proposed mechanism of isomerization of **9a⁺**.



Scheme 3-9 Proposed mechanism of isomerization of **9b⁺**.

3-5 まとめ

本章では、アゾベンゼンを有するアザフェロセノファン (**9a**, **9b**) およびその類似化合物 (**6a**, **6b**) を合成した。これらの化合物の電気化学的な酸化還元挙動をサイクリックボルタンメトリーにより観測したところ、多段階の複雑な波形を示した。この酸化還元機構を解明するため、フロー電解装置を用いて紫外可視吸収スペクトルの変化を観測した。その結果、電気化学酸化にともないフェロセニウム、窒素原子のカチオンラジカル、キノジイミン構造に由来する酸化種が段階的に観測できた。

9a, **9b** のアゾベンゼン部位の光および異性化挙動を紫外可視吸収スペクトルにより観測したところ、電子状態および構造による物性の違いが観測された。すなわち、パラ位で結合している **9a** はアザフェロセノファン部位の電子供与性がアゾベンゼン部位の熱異性化を促進し、メタ位で結合している **9b** は熱異性化が阻害された。フロー電解装置を用いて **9a**, **9b** を定電位電解することにより、それぞれの酸化体 **9a**⁺ および **9b**⁺ を得ることができた。これらの酸化体は光定常状態でトランス体の割合が増加し、熱異性化速度が速くなった。以上の観測結果から、電気化学的に酸化した **9a**⁺ および **9b**⁺ の熱異性化の機構を提案した。これまでに報告されているフェロセンとアゾベンゼンを結合した系と比較して、本節で検討したアゾベンゼンを有するアザフェロセノファンは、鉄原子と窒素原子の電子移動を利用することによってアゾベンゼンの異性化で大きな加速効果が観測できた。このことから、アザフェロセノファンの利点を十分に活用できたと言える。

以上の電気化学的刺激による光物性の制御を利用して、分子メモリーや分子スイッチングへと応用する場合には **9b** の方が中性状態と酸化状態の挙動が明確であるため、出力に適していることがわかった。

参考文献

-
- 1) (a) Coe, B. J.; Jones, C. J.; McCleverty, J. A.; Bloon, D.; Kolinsky, P. V.; Jones, R. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1485. (b) de Silva, A. P.; Dixon, I. M.; Gunaratne, H. Q. N.; Gunnlaugsson, T.; Maxwell, P. R. S.; Rice, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1393. (c) de Silva, A. P.; McClenaghams, N. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3965. (d) Lukas, A. S.; Bushard, P. J.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2440. (e) Alvarez, J.; Ren, T.; Kaifer, A. E. *Organometallics* **2001**, *20*, 3543.
 - 2) (a) Jayaprakash, K. N.; Ray, P. C.; Matsuoka, I.; Bhadbhade, M. M.; Puranik, V. G.; Das, P. K.; Nishihara, H.; Sarkar, A. *Organometallics* **1999**, *18*, 3851. (b) Tarraga, A.; Molina, P.; López, J. L.; Velasco, M. D. *Organometallics* **2002**, *21*, 2055. (c) Murata, M.; Yamada, M.; Fujita, T.; Kojima, K.; Kurihara, M.; Kubo, K.; Kobayashi, Y.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12903. (d) Imahori, H.; Guldi, D. M.; Tamaki, K.; Yoshida, Y.; Luo, C.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6617.
 - 3) For the examples of transition metal complex containing azo group, see:
(a) Barlow, S.; Bunting, H. E.; Ringham, C.; Green, J. C.; Bublitz, G. U.; Boxer, S. G.; Perry, J. W.; Marder, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3715. (b) Miyaki, Y.; Onishi, T.; Kurosawa, H. *Chem. Lett.* **2000**, 1334. (c) Yutaka, T.; Kurihara, M.; Kubo, K.; Nishihara, H. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3438. (d) Kume, S.; Kurihara, M.; Nishihara, H. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2194. (e) Nihei, M.; Kurihara, M.; Mizutani, J.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2964.
 - 4) Other examples of azobenzene connecting to ferrocene. See: (a) Lee, S.-M.; Marcaccio, M.; McCleverty, J. A.; Ward, M. D. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3272. (b) Walter, D. G.; Campbell, D. J.; Mirkin, C. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 402. (c) Kurihara, M.; Kurosawa, M.; Matsuda, T.; Nishihara, H. *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1517.

-
- 5) (a) Delaire, J. A.; Nakatani, K. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1817. (b) Ichimura, K. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1847.
- 6) (a) Liu, Z. F.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. *Nature* **1990**, *347*, 658. (b) Ikeda, T.; Sasaki, T.; Ichimura, K. *Nature* **1993**, *361*, 428. (c) Ikeda, T.; Tsutsumi, O. *Science* **1995**, *268*, 1873. (d) Jiang, D. -L.; Aida, T. *Nature* **1997**, *388*, 454. (e) Yu, Y.; Nakano, M.; Ikeda, T. *Nature* **2003**, *425*, 145.
- 7) (a) Nishimura, N.; Sueyoshi, T.; Yamanaka, H.; Imai, E.; Yamamoto, S.; Hasagawa, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1381. (b) Nishimura, N.; Kosako, S.; Sueishi, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 1617.
- 8) Kurihara, M.; Matsuda, K.; Hirooka, A.; Yutaka, T.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12373.
- 9) Kurihara, M.; Hirooka, A.; Kume, S.; Sugimoto, M.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8800.
- 10) Muraoka, T.; Kinbara, K.; Kobayashi, Y.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5612.
- 11) Yamaguchi, I.; Sakano, T.; Ishii, H.; Osakada, K.; Yamamoto, T. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 213.
- 12) (a) Murahashi, S. -I.; Kondo, K.; Hakata, T. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 229. (b) Tsuji, Y.; Huh, K. T.; Ohsugi, Y.; Watanabe, Y. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1365. (c) Tsuji, Y.; Huh, K. T.; Yokoyama, Y.; Watanabe, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1575.
- 13) (a) Hartwig, J. F.; Richards, S.; Barañano, D.; Paul, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3626. (b) Hartwig, J. F. *Synlett* **1997**, 329. (c) Driver, M. S.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8232. (d) Alcazar-Roman, L. M.; Hartwig, J. F.; Rheingold, A. L.; Liable-Sands, L. M.; Guzei, I. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4618.
- 14) (a) Guram, A. S.; Rennels, R. A.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1348. (b) Wolfe, J. P.; Wagaw, S.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7215. (c) Wagaw, S.; Rennels, R. A.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8451. (d) Singer, R. A.;

- Sadighi, J. P.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 213. (e)
Old, D. W.; Harris, M. C.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1403.
- 15) (a) Somoano, R.; Hadek, V.; Yen, S. P. S.; Rembaum, A. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 1061. (b) Yamaguchi, J.; Fujita, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2928.
- 16) (a) McDiarmid, A. G.; Chiang, J. -C.; Halpern, M.; Huang, W. -S.; Mu, S. -B.; Somasiri, N. L. D.; Wu, W.; Yaniger, S. I. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *125*, 173. (b) Awano, H.; Murakami, H.; Yamashita, T.; Ohigashi, H. *Synth. Met.* **1991**, *39*, 327. (c) Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Tan, K. L. *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 277.

第 4 章

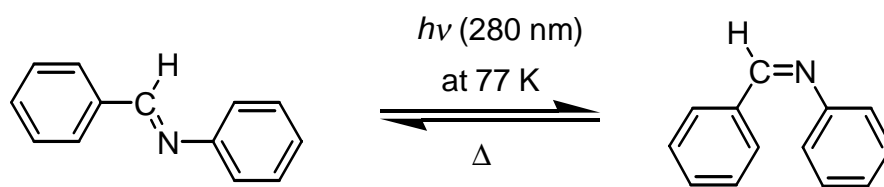
アゾメチンを構成要素とするアザフェロセノファン

誘導体の分光電気化学特性

4-1 緒言

アゾメチンは2つのフェニル基を $-\text{CH}=\text{N}-$ で結合したジフェニルアゾメチンに代表される化合物である。ジフェニルアゾメチンはアゾベンゼンと類似の構造を有する光応答性有機基である。トランス体のアゾメチンは 364 nm に $\pi-\pi^*$ 遷移に由来する吸収をもち、この波長の光を照射すると 377 nm に $n-\pi^*$ 遷移に由来する吸収を示すシス体へと光異性化する。アゾメチンのシス体からトランス体への熱異性化反応はアゾベンゼンよりも速いため、熱力学的に不安定なシス体を生成させることが困難とされている。このため、アゾメチンのトランス体からシス体への光異性化は低温 (77 K など) でおこなわれる。

1



Scheme 4-1

アゾメチンが結合した有機金属錯体も報告されている。Figure 4-1 には、フェニルヒドラジンと芳香族アルデヒドの縮合で得られたアゾメチンを配位子に含む鉄錯体を示す。この錯体は、アミノ基やアルコキシ基などの電子供与性置換基を持つベンゼン環を電子ドナー (D)、鉄錯体部分を電子アクセプター (A) としてもつ (A-NHN=CH-D)。このように極性が高く、固体状態では不斉中心をもつ構造に基づいて、この化合物は非線形光学材料として期待される。この報告では錯体の構造と電気化学特性について検討されており、レドックスが不可逆であり、電気化学的には安定性が低いことが示されている。²

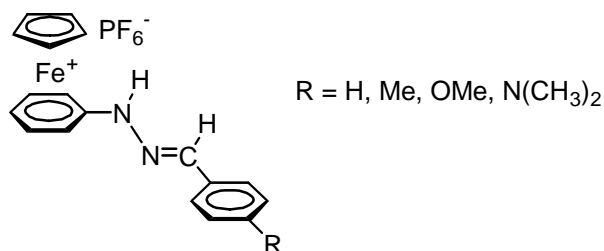


Figure 4-1

アゾメチンの窒素原子上のローンペアを用いて配位子として利用する研究もおこなわれている。³ Figure 4-2 に示した錯体は、抗がん剤として知られるシスプラチンの誘導体にフェロセニル基を有するアゾメチンを配位させた2核錯体である。この錯体とプラスミド DNA を錯化させて錯体が DNA へ与える影響について検討されている。この錯体ではフェロセニル基を導入することにより、シスプラチンよりも低い酸化還元電位を持つことが特徴であり、このことにより、シスプラチンよりも高い抗がん剤としての活性を示す可能性がある。⁴

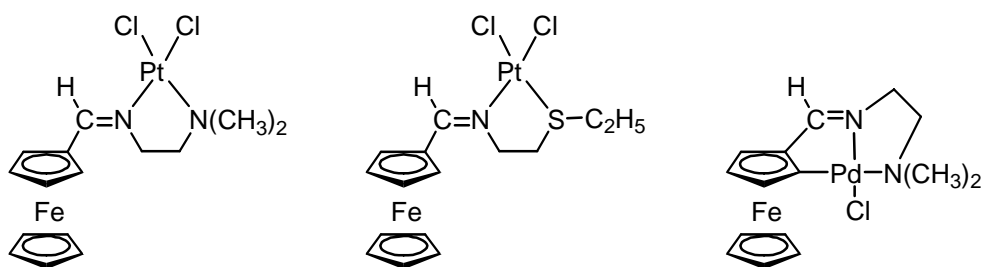
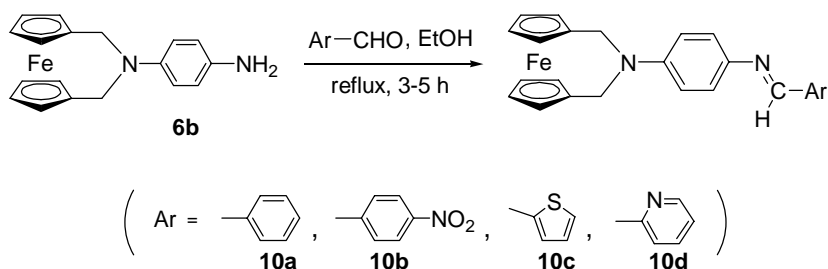


Figure 4-2

第3章では Ru および Pd 錯体触媒を用いた反応によってアゾベンゼン基を有するアザフェロセノファンの合成について述べた。これらのフェロセノファンは、フェロセン部位の電気化学的応答とアゾベンゼン部位の光応答の相互作用が解明されており、このような特性を利用してさらに異なる酸化還元型光応答系の構築ができると考えた。アゾメチンを有機金属化合物に結合させて電気化学的酸化還元と電子スペクトルを組み合わせた研究はあまり報告例がない。そこで本章では、アゾベンゼン基と類似の構造単位を有するアゾメチン基をアザフェロセノファンに導入した誘導体を合成し、分光電気化学的特性を評価した。これらの化合物は、合成上、比較的容易に誘導体を得られることが利点であり、置換基による効果についても検討した。

4-2 アゾメチンを有するアザフェロセノファンの合成



Scheme 4-2 Synthesis of azaferrocenophane-containing azomethyne.

第3章で合成した **6b** と様々なアリールアルデヒドの脱水縮合反応により、アゾメチンを有するアザフェロセノファン (**10a-10d**) を合成した (Scheme 4-2)。得られた化合物は、 $^1\text{H NMR}$ によって同定した。**10a** の $^1\text{H NMR}$ スペクトルでは、アゾメチンのメチンプロトン (-CH=N-) のピークが 8.54 ppm に観測された他、芳香族のプロトンのピークが 6.97 ~ 7.89 ppm に、シクロペンタジエニル環のプロトンのピークが 4.05, 4.19 ppm に、アザフェロセノファンを架橋するメチレンプロトンのピークが 3.89 ppm 観測され、それぞれのピークを十分に帰属することができた。**10b-10d** についても同様に帰属した。

10c に関しては、X線結晶構造解析結果をおこなっており、その結果を Figure 4-3 に示した。構造パラメーターを比較する対象として、アザフェロセノファン構造をもつ 4-アミノ-3-メチルアザフェロセノファン **7** (Figure 3-3, Table 3-1)とアゾメチンに類似のアゾベンゼンを有するアザフェロセノファン **9a**, **9b** (Figure 3-4)を選択した。フェロセン部分の鉄と配位子の距離 Fe1...C1 (**10c** (2.01 Å), **7** (2.00 Å)), シクロペンタジエニル環を架橋している窒素原子と炭素原子の距離 N1...C11 (**10c** (1.47 Å), **7** (1.46 Å)), シクロペンタジエニル環を架橋する窒素原子と炭素原子の角度 C11-N1-C12 (**10c** (113 °), **7** (114 °))であり、アザフェロセノファン部分はほぼ同様の構造であることがわかった。また、**10c** のアゾメチンの 2 重結合の距離 N2...C19 (1.26 Å)と **9a**, **9b** のアゾベンゼンの 2 重結合 (N=N)の距離 (1.23 Å)は近い値を示した。一方、アゾメチン部分の角度 C16-N2-C19 (121 °)はアゾベンゼンの相当する角度 C28-N3-N4 よりも(**9a**: 113 °, **9b**: 112 °)大きくなっていた。これは、アゾメチンのメチンプロトンの立体的なかさ高さのためである。アゾメチン部分は共役による平面性をたもち、トランス構造をもっていることが示された。

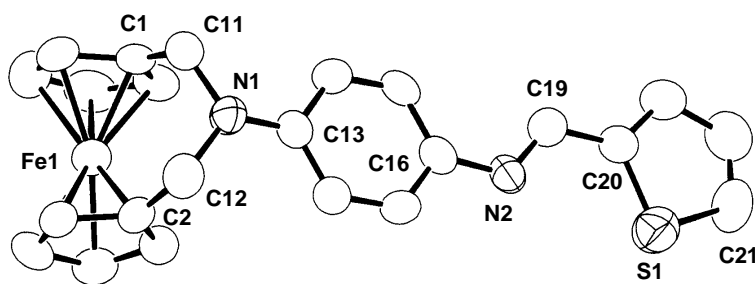


Figure 4-3 ORTEP drawings of **10c** with 50% ellipsoidal plotting.

Table 4-1 Selected Bond Distances (Å) and Angles (°)

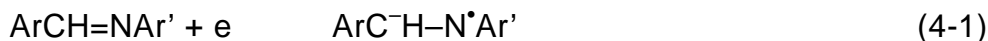
Fe-C1	2.007(7)
N1-C11	1.463(8)
N1-C13	1.346(8)
N2-C16	1.408(8)
N2-C19	1.260(8)
S1-C20	1.715(8)
C(11)-N(1)-C(12)	112.9(6)
C(11)-N(1)-C(13)	121.8(6)
C(16)-N(2)-C(19)	121.4(7)
C(20)-S(1)-C(21)	91.7(4)

4-3 アゾメチンを構成要素とするアザフェロセノファンの 分光電気化学的特性の評価

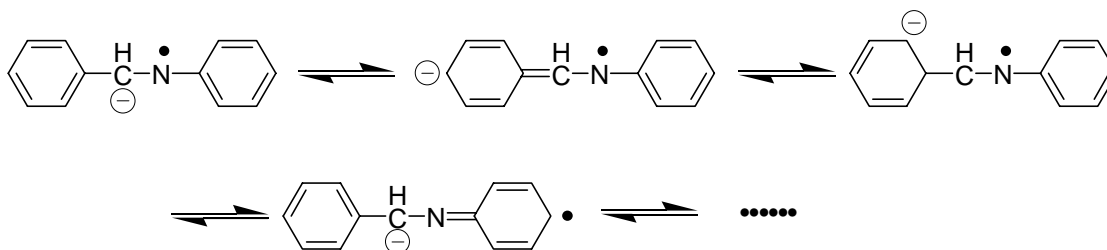
4-3-1 電気化学的酸化還元挙動

アセトニトリル溶液中における **10a-10d** (0.1 mM) のサイクリックボルタモグラム (CV) を Figure 4-4 に示した。負電位方向に掃引すると **10c**, **10d** においては1段階の非対称な還元波 ($E_{pa} = -1.39$ V (**10c**), -1.50 V (**10d**)) が観測され、**10b** においては多段階の還元ピークが観測された。一方、正電位方向に掃引すると、いずれの化合物においても低電位側に1段階の可逆な酸化還元波 ($E_{pa} = 0.13 \sim 0.17$ V) と高電位側に不可逆な酸化波 ($E_{pa} = 0.59 \sim 0.87$ V) が観測された。酸化および還元ピークの帰属について以下に記述する。

10c, **10d** の還元波はアゾメチン部分の還元由来する。これまでに、アゾメチンに関する電気化学反応は、水溶液中または有機溶媒中で検討されている。⁵ アゾメチンを電気化学的に還元すると、1電子還元によってラジカルアニオン (4-1 式)、2電子還元によってジアニオン (4-2 式) を生成する。これらの電気化学反応は、芳香環の置換基によって異なり、 $E_{1/2} = -1.1 \sim -2.0$ V (vs SCE) (SCE + 0.26 V = Ag⁺/Ag in MeCN) の範囲内でおけると報告されている。



ここで生成したアニオンラジカルおよびジアニオンは比較的安定性が高い。アニオンラジカルを例にとると、下に示すように炭素アニオン、窒素ラジカルとともに共鳴構造によって安定化されている (Scheme 4-3)。



Scheme 4-3

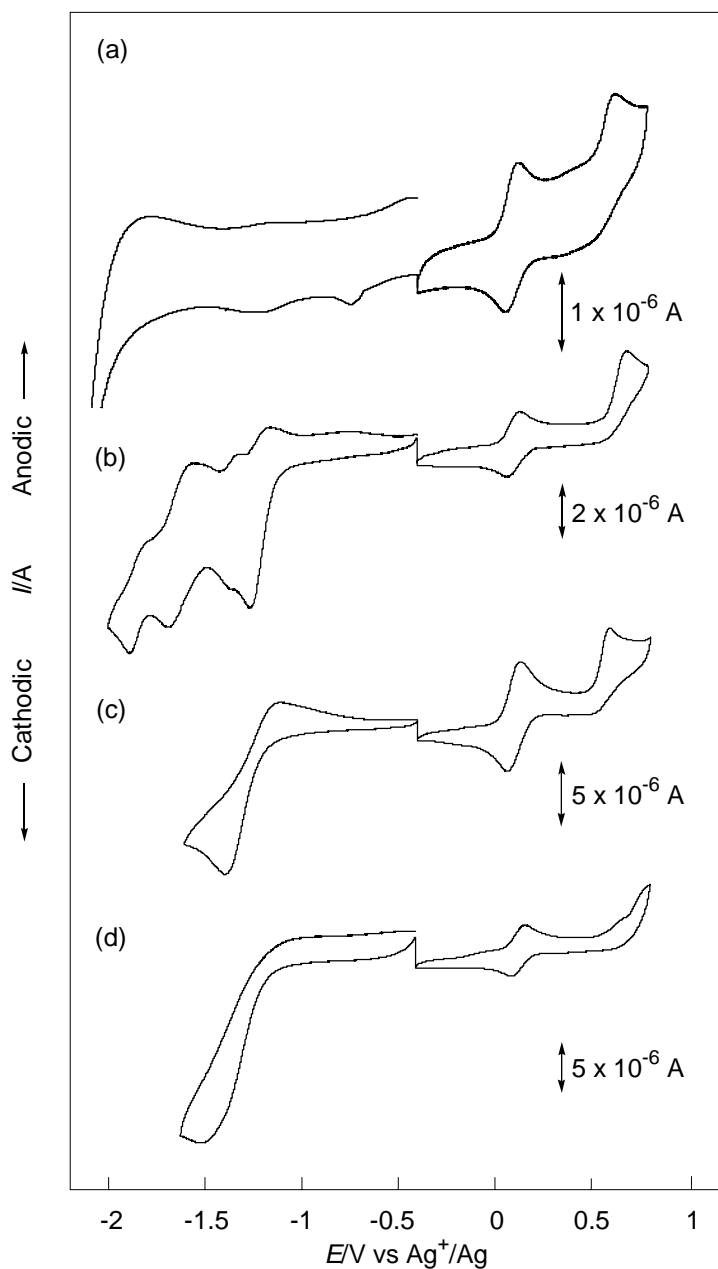
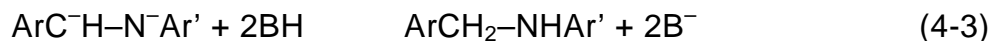
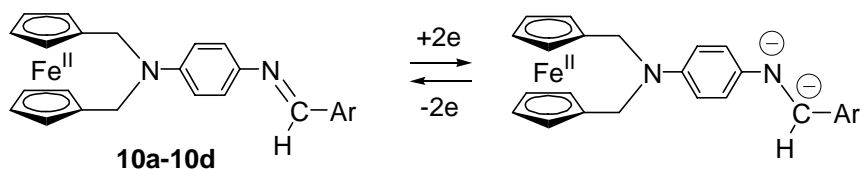


Figure 4-4 Cyclic voltammograms of **10a-10d** (1.0 mM) in CH₃CN solution containing Et₄NBF₄ (0.1 M) (scan rate = 0.1 Vs⁻¹, reference electrode: Ag⁺/Ag). (a) **10a**, $E_{pa} = 0.13$ V and 0.68 V, (b) **10b**, $E_{pa} = 0.13$ V and 0.68 V, $E_{pc} = -1.26$ V, -1.69 V, -1.89 V, (c) **10c**, $E_{pa} = 0.13$ V and 0.59 V, $E_{pc} = -1.39$ V (b) **10d**, $E_{pa} = 0.17$ V and 0.87 V, $E_{pc} = -1.50$ V.

したがって、プロトン源が存在しなければアニオンラジカル、ジアニオンとともに安定に存在できるため CV の還元ピークは可逆になる。一方、酸などのプロトン源が存在すればジアニオンはプロトン化されて飽和アミンを生成するため CV は不可逆になる (4-3 式)。

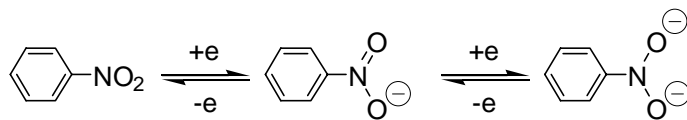


上記の報告から、**10a-10d** においても負電位方向の掃引では、4-2 式と同様の電気化学反応によってアゾメチン部分が 2 電子還元されたジアニオンが生成しているものと考察した (Scheme 4-4)。



Scheme 4-4

ただし、ニトロ基を有する **10b** に関しては、複雑な還元ピークが観測された。ここで、Scheme 4-5 に Bard によって報告されているニトロベンゼンの酸化還元反応を示した。

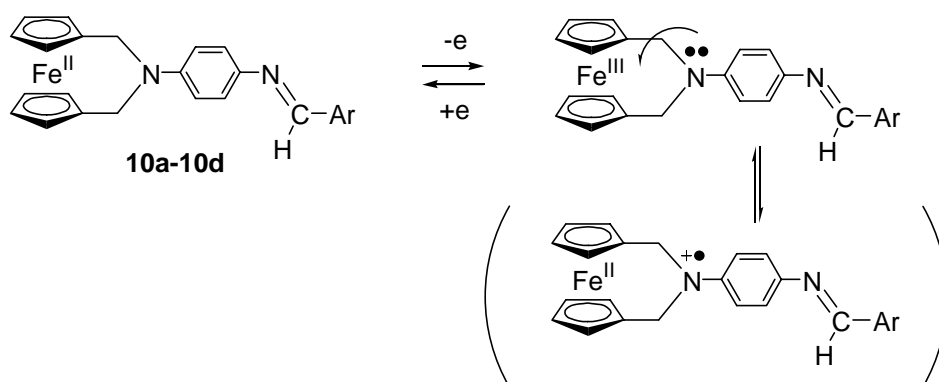


Scheme 4-5

これによると、非プロトン性溶媒中でニトロベンゼンを電気化学的に還元すると、 -0.44 V (vs Ag^+/Ag) でアニオンが生成し、 -1.26 V でジアニオンが生成

する 2 電子還元がおこることが示されている。⁶ したがって、**10b** は、アゾメチンの 2 電子還元とニトロ基の 2 電子還元が同じ領域でおこることから、CV における還元ピークを詳細な帰属ができなかった。

正電位方向の掃引で観測された低電位側の可逆な酸化還元ピークは、アザフェロセノファン部分の鉄 2 価と 3 価の間の酸化還元であると帰属した。全章までの研究により、ここでは、シクロペンタジエニル環を架橋している窒素原子のローンペアから 3 価の鉄原子へと電子が移動する平衡がおこる (Scheme 4-6)。



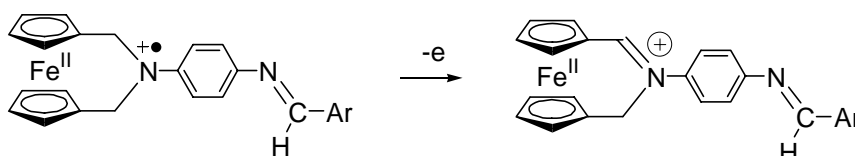
Scheme 4-6

アゾメチンをアセトニトリル中で電気化学的に酸化すると 1 電子酸化によってアゾメチンの窒素原子上にラジカルカチオンが生成する (4-4 式)，ここで生じるラジカルカチオンは芳香環で安定化されているのでこの酸化は可逆過程である。続く 2 電子目の酸化にともなってメチン水素が引抜かれ、 $C=N^+$ を生じる (4-5 式)。この過程は不可逆であることが報告されている。⁷



これらの電気化学反応は、 $E_{1/2} = 1.0 \sim 1.3 \text{ V (vs SCE)}$ ($\text{SCE} + 0.26 \text{ V} = \text{Ag}^+/\text{Ag}$ in MeCN)と比較的高電位でおこることが報告されている。**10a-10d**の CV 測定で観測された $E_{\text{pa}} = 0.59 \sim 0.87 \text{ V (vs Ag}^+/\text{Ag)}$ における不可逆な酸

化反応は、上で述べたアゾメチンの酸化より遥かに低い電位でおこることから、フェロセノファン基の酸化に基づくことが示唆された。10a-10d が 1 電子酸化した化学種においてアザフェロセノファンの窒素原子のβ位の水素が引抜かれやすい。したがって $E_{1/2} = 0.09 \sim 0.13 \text{ V (vs Ag}^+/\text{Ag)}$ の可逆なレドックスはフェロセンの Fe(II)/Fe(III) であると帰属し、さらに高電位側の不可逆な酸化波 ($E_{pa} = 0.6 \sim 0.9 \text{ V vs Ag}^+/\text{Ag}$) は、フェロセンの Cp 環を架橋している窒素部位のイミニウムカチオンの生成をとまなう酸化であると帰属した (Scheme 4-7)。後述する分光電気化学測定の結果もこれを支持する。



Scheme 4-7

CV によって観測された各化合物の酸化還元ピークの電位を Figure 4-5 にまとめた。比較のため、第 3 章で合成した 4-アミノフェニルアザフェロセノファン (6b) についても図中に示した。10a-10d の Fe(II)/Fe(III) の酸化電位 (E_{pa}) は 6b よりも高い。この理由はアゾメチンのイミン置換基が電子吸引性であるのに対して 6b のアミノ基は電子供与性であるために、10a-10d の Fe(III) は 6b よりもより酸化されにくくなっていることにある。10a-10d の中でもアゾメチン基に電子吸引性のピリジル置換基を有するアザフェロセノファン 10d が Fe(II)/Fe(III) の酸化還元は最も高電位側に観測された。10a-10d の 2 段階目の酸化反応においてはチエニル基を有するアザフェロセノファン 10c の電位が最も低くなった。この理由はチエニル基の電子供与性のためである。一方、電子吸引性のピリジル基を有するアザフェロセノファン 10d は 2 段階目の酸化ピーク電位が高くなり、Fe(III) が比較的酸化されにくくなっていることがわかった。

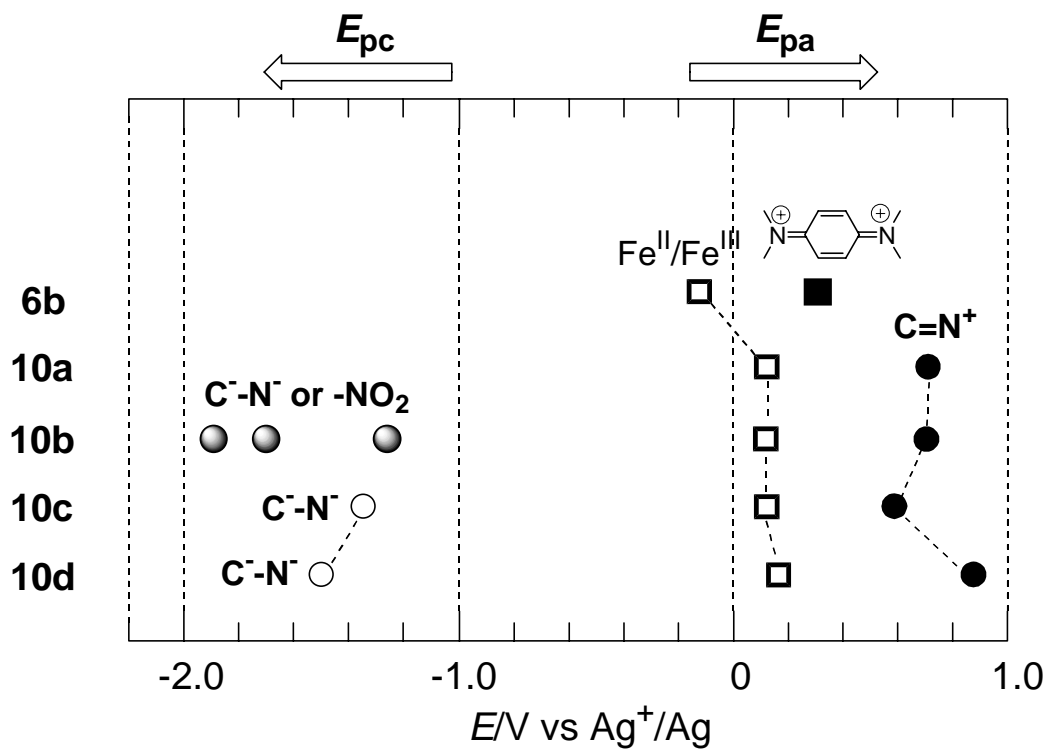


Figure 4-5 Correlation of the potentials for the oxidation/reduction process of 6b and 10a-10d.

4-3-2 分光電気化学特性

アゾメチンを有するアザフェロセノファン **10a-10d** の紫外可視吸収スペクトルを Figure 4-6 に示した。**6b** ではアザフェロセノファン部分の弱い MLCT バンドが 309 nm に観測されたが、**10a-10d** ではアゾメチン部分の π - π^* 遷移に由来するピークが 378 ~ 450 nm に観測された。ニトロ基 (**10b**) やピリジン環 (**10d**) を有する化合物で λ_{\max} が長波長側に観測された。これは、アザフェロセノファン部分が電子供与性、アゾメチン部分が電子吸引性置換基として作用し、分子内電荷移動が生じるためである。ここでは、アザフェロセノファンのアミノ基がフェニル基に対して電子供与性置換基として作用し、これによって分子の HOMO (highest occupied molecular orbital) のエネルギー準位が上昇し、ピリジン環やニトロ基の電子受容性によって LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) のエネルギー準位が減少する、すなわち、エネルギーギャップが小さくなるため、長波長側に吸収が観測された。

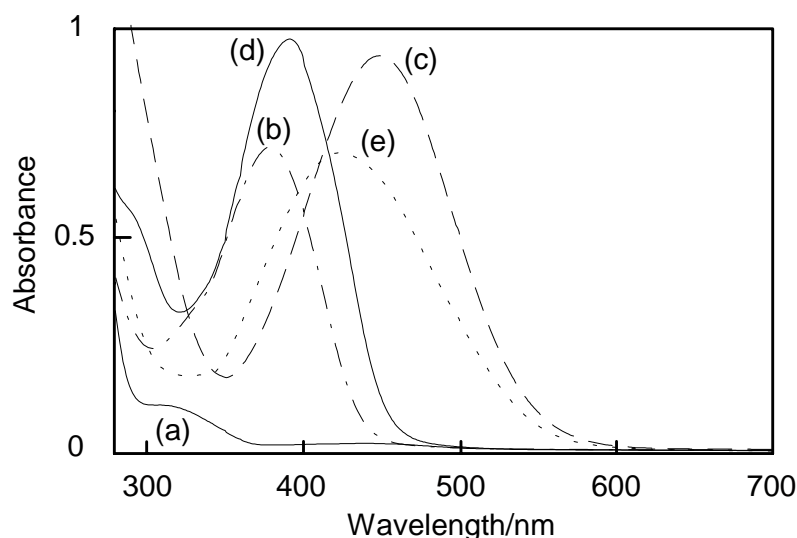


Figure 4-6 UV-vis spectra of (a) **6b** ($\lambda_{\max} = 309$ nm, $\epsilon = 2160$ M⁻¹cm⁻¹), MLCT ($\lambda_{\max} = 440$ nm, $\epsilon = 370$ M⁻¹cm⁻¹), (b) **10a** ($\lambda_{\max} = 378$ nm, $\epsilon = 14300$ M⁻¹cm⁻¹), (c) **10b** ($\lambda_{\max} = 450$ nm, $\epsilon = 18600$ M⁻¹cm⁻¹), (d) **10c** ($\lambda_{\max} = 391$ nm, $\epsilon = 19400$ M⁻¹cm⁻¹), and (e) **10d** ($\lambda_{\max} = 424$ nm, $\epsilon = 14000$ M⁻¹cm⁻¹).

さらに、分光電気化学的知見を得るため、**10b-10d** の溶液のフロー電解酸化をおこない、生成する化学種を含む溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定した。結果を Figure 4-7 に示した。フロー電解還元および酸化にともない、吸収スペクトルのシフトまたは各種生成物に由来するピークの生成が観測された。**10b** は 450 nm に吸収の λ_{\max} をもつが (Figure 4-6c)、これを 0.8 V で酸化した溶液のスペクトル (Figure 4-7Ac)では、この吸収が非常に小さくなる。これは 1 電子酸化によって生じるカチオンラジカル種の SOMO (single occupied molecular orbital)から LUMO への遷移がこの領域にないことを示す。2 電子酸化された化学種に相当するスペクトル (Figure 4-7Ad)では、**10b** より長い π 共役系を持つこと、HOMO-LUMO ギャップが小さいことから長波長 ($\lambda_{\max} = 500$ nm)にピークを示す。フロー電解酸化により、いずれの化合物も長波長側に π - π^* 遷移をもつ化学種に変化した。このことから、電解酸化生成物はアゾメチン部位の π 共役長が外部に広がった酸化種であることが示唆される。すなわち、Scheme 4-6 に示した分子内の水素の引抜きによってイミニウムカチオンが生じるため、共役部分が広がっており、Scheme 4-6 の反応を支持する結果となった。このイミニウムカチオン生成をともなう酸化反応の電位は電子吸引性置換基のピリジン環を有する **10d** で高電位側にシフトした。

チエニル基を有するアザフェロセノファン **10c** は $\lambda_{\max} = 391$ nm に吸収をもつが、0.05 V で酸化した溶液のスペクトルでは、600 nm にフェリシニウムの生成に由来する弱い吸収が観測された。同様に、ピリジル基を有するアザフェロセノファン **10d** は $\lambda_{\max} = 424$ nm に吸収をもつが、0.3 V で酸化した溶液のスペクトルでは、600 nm にフェリシニウムの生成に由来する弱い吸収が観測された。つまり、イミニウムカチオンが生成する過程はフェロセニウムを経由することがわかった。

フロー電解還元では、ニトロフェニル基を有するアザフェロセノファンでのみ大きな変化が観測され、長波長シフトした。これは、ニトロ基が還元されると負電荷がアゾメチンの π 共役系へと流れ込み、その結果、 $-\text{N}(\text{O}^-)_2$ を含めた π 共役系となり、共役長が長くなるためである。

以上のフロー電解酸化および還元をともなう λ_{\max} の変化を Figure 4-8 にまとめた。アザフェロセノファンに様々なアゾメチンを結合させることにより、これらの化合物は酸化還元状態によって様々な異なる呈色をさせることがで

きた．その酸化還元機構は **10c** を例にすると，Scheme 4-8 に示した一連の反応過程で説明できる．還元側ではアゾメチン部分が 2 電子還元される一方で，酸化側では鉄の 2 価から 3 価への酸化を経由して，架橋窒素原子へと電子が移動し，2 電子目の酸化によってイミニウムカチオンを生成する．

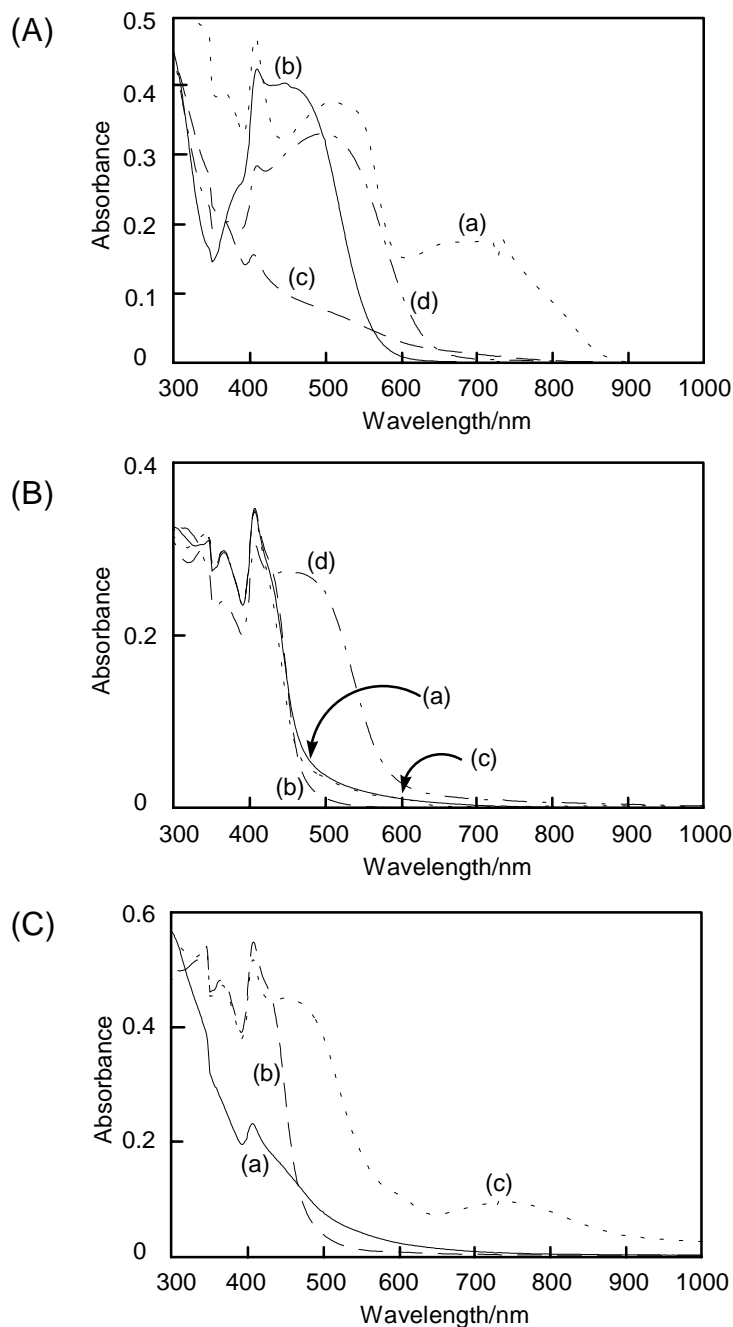


Figure 4-7 Changes of absorption spectra of (A) **10b** (0.1 mM) in acetonitrile solution of 0.1 M $n\text{-Et}_4\text{NBF}_4$ at (a) -2.0 V, (b) -0.4 V, (c) 0.8 V, and (d) 1.5 V (vs Ag^+/Ag), (B) **10c** (0.1 mM) at (a) -1.8 V, (b) -0.4 V, (c) 0.05 V, and (d) 0.8 V, and (C) **10d** (0.1 mM) at (a) -1.8 V, (b) -0.4 V, and (d) 0.3 V.

4-4 まとめ

本章では、様々なアゾメチンを有するアザフェロセノファン **10a-10d** を合成した。サイクリックボルタンメトリーにより、電気化学的酸化還元挙動の観測をおこなったところ、アゾメチン部位の置換基の違いにより、酸化還元電位が変化していることがわかった。また、アゾメチン部位の置換基の電子状態の違いにより、吸収波長が異なることが示された。これまでにアゾメチンを有する有機金属錯体の電気化学的酸化還元と分光学的測定を組み合わせるをおこなった報告はあまり例がない。本章では、フロー電解装置を用いる分光電気化学的検討により、アザフェロセノファン **10a-10d** の電気化学的酸化還元機構を解明することができた。すなわち、アゾメチンを有するアザフェロセノファンの電気化学的酸化は、鉄原子の酸化を経由することにより、より π 共役長の発達したカチオン種が生成することが示された。

参考文献

- 1) (a) Morisige, K. *Analytica Chimica Acta* **1974**, 72, 295. (b) Kobayashi, M.; Yoshida, M.; Minato, H. *Chem. Lett.* **1976**, 185. (c) Yoshida, M.; Kobayashi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 2395.
- 2) Manzur, C.; Millán, L.; Figueroa, W.; Boys, D.; Hamon, J. -R.; Carrillo, D. *Organometallics* **2003**, 22, 153.
- 3) (a) Ohno, T.; Kato, S.; Takeuchi, A.; Yamada, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, 50, 6. (b) Mitra, K. N.; Choudhury, S.; Castineiras, A.; Goswami, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2901. (c) Santos, M. L. P.; Bagatin, I. A. B.; Pereira, E. M.; Ferreira, A. M. D. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 838.
- 4) Riera, X.; Caubet, A.; López, C.; Moreno, V. *Polyhedron* **1999**, 18, 2549.
- 5) (a) Fry, A. J.; Reed, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 6448. (b) Andrieux, C. P.; Saveant, J. M. *Electroanal. Chem.* **1971**, 33, 453. (c) Kuder, J. E.; Gibson, H. W.; Wychick, D. *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 875.
- 6) Smith, W. H.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5203.
- 7) Masui, M.; Ohmori, H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1972**, 1112.

第 5 章

アルカンチオールを有するアザフェロセノファン の自己集合単分子膜の電気化学的挙動

5-1 緒言

近年，分子の電気化学的・光学的・磁氣的性質を利用した様々な分子素子を構築する研究が盛んに行われている．そこで，機能性分子を固体表面上に固定化し配列できれば，機能の発現と制御がより容易になる．分子配列を制御する方法として，自己組織化単分子 (SAM, self-assembled monolayer)膜法が注目されている．この手法は，目的の化合物の溶液に基板を浸漬するだけで容易に単分子膜が作成できる特徴をもつ．近年，この方法で機能性分子の修飾電極を作成することにより，様々な分子素子を構築する研究がおこなわれている．

金電極に対してメルカプト基 (-SH)が吸着または結合することが知られており，これを利用した様々な単分子膜の作成が検討されている．¹ T. E. Mallouk は，ホスホネート基を有するアルカンチオール (HS-(CH₂)₄-PO₃H₂)を金電極に結合させたのち，ZrOCl₂ を作用させ，さらにフェロセニル基 (Fc) を結合させることによって金電極上に Au-SH-Zr-Fc の複核金属錯体を構築している．² また，同様の手法により，Au-SH-Zr-Zr-Fc の構築にも成功している．これらの電極上における電気化学反応について Laviron が理論的な立場から解析をおこなっており，³ 様々な電極反応に適用されている．⁴ これによれば Mallouk の系では距離依存性の大きさを示す減少定数 β の値が小さく ($\beta = 0.46 \text{ \AA}$)．このことは，電子移動が促進される Zr 錯体をビルディングブロックとして用いることにより，酸化還元活性種であるフェロセンと金電極の間の電子移動が円滑におこるためと説明されている．

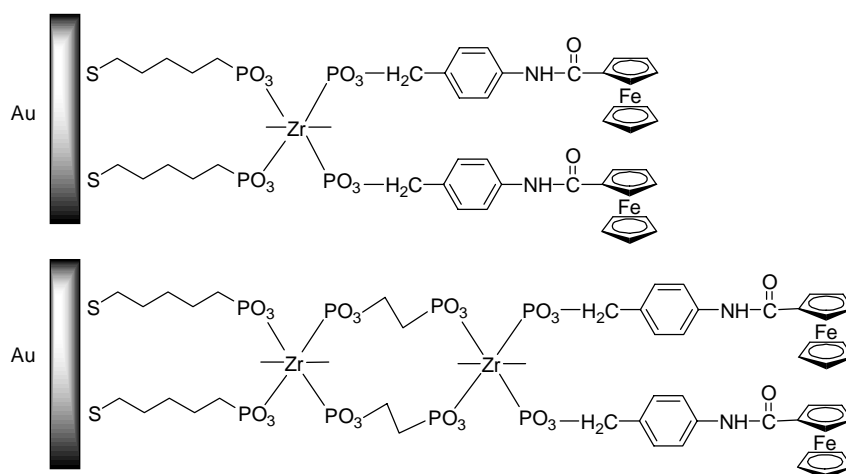


Figure 5-1

また，Chidsey は電極反応に関して独自の測定方法に基づく解析方法を開発している．⁵ 末端にメルカプト基を有するオリゴフェニレンビニレン (-Ph-CH₂=CH₂)_n-SH とフェロセニル基を金電極上に集積化した単分子膜はオリゴフェニレンビニレンがπ共役系であるために電子移動速度が大きい．したがって，Laviron の方法では，電子移動速度定数を求めることができない．そこで，ILIT (indirect laser-induced temperature jump)法という方法を用いてレーザーを電極に照射して電極をごく短時間加熱し，熱の拡散による減衰を観測することにより，間接的にフェロセニル基と金電極の間の電子移動速度定数を求めている．その結果，オリゴフェニレンビニレン鎖長が長くなるほど速度定数は減少し，n = 1 の時， $k = 45 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ，n = 5 の時， $k = 0.54 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ であった．π共役系のオリゴフェニレンビニレンをブリッジに用いた末端フェロセンチオールは，フェロセニル基をアルカンチオールで結合させた系⁶と比較して非常に長距離でも電子移動が減衰せずにおこっている．⁷

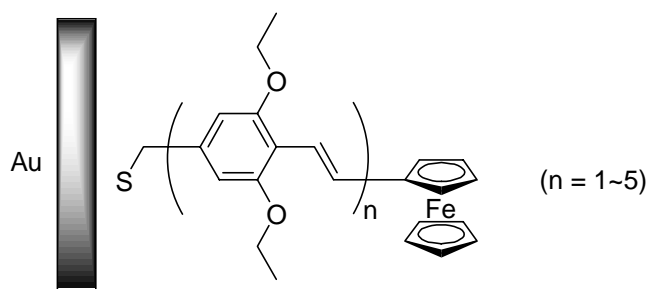


Figure 5-2

第3章で述べたように、これまでに Ru 錯体触媒を用いた 1,1'-フェロセンジメタノールと 1 級アミンとの脱水縮合反応によって、窒素原子を有する様々なアザフェロセノファン誘導体が合成されている。すでに述べたようにこれらのアザフェロセノファンの電気化学的酸化還元反応には、 Fe^{2+}/Fe^{3+} だけでなく架橋した窒素原子への電子の移動も関与する。本章では、鎖長の異なるアルカンチオールを有するアザフェロセノファンの自己組織化単分子膜 (self-assembled monolayer, SAM) を金電極上に固定化し、被覆電極の電気化学的応答を調べた (Figure 5-3)。分子間におけるフェロセノファン同士の電子移動などの相互作用をなくすため、アザフェロセノファンとアルカンチオールの混合 SAM 膜を作成し、酸化還元電位や被覆率等の評価をおこなった。Laviron の式を用いて CV の解析をおこなうことにより酸化 (アノード) 側、還元 (カソード) 側の電子移動速度定数を別々に求めた。得られた膜内における電子移動速度定数を評価し、アルカンチオール部分の鎖長の違いによる修飾電極の電気化学物性の違いを検討した。その結果、酸性条件下におけるアザフェロセノファンの窒素原子のプロトン化など、アザフェロセノファンの特有の性質を発見した。

本章で用いた化合物の合成法の確立は、当研究室の坂野によっておこなわれている。

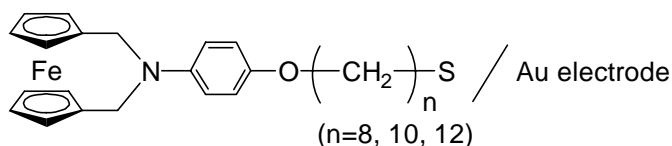
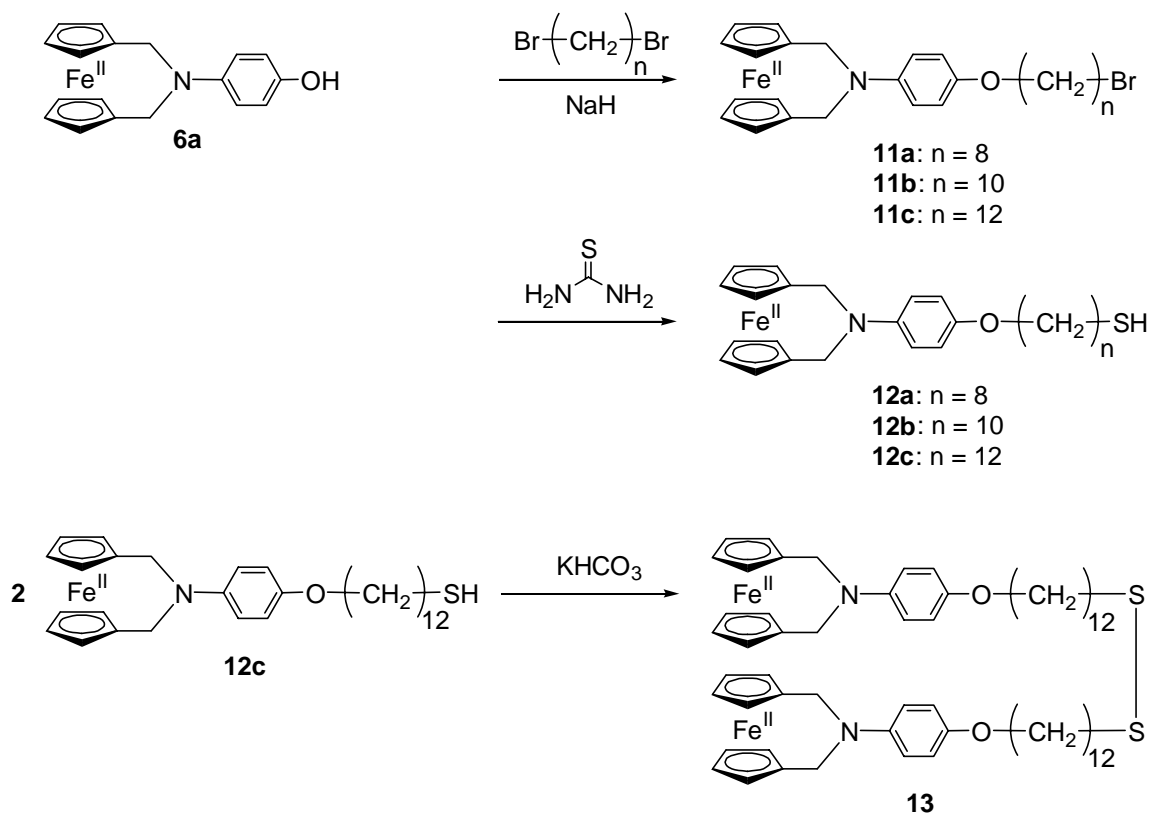


Figure 5-3

5-2 アルカンチオールを有するアザフェロセノファンの合成と 自己集合単分子膜の調製

5-2-1 アルカンチオールを有するアザフェロセノファンの合成



Scheme 5-1

Scheme 5-1 にアルカンチオールを有するアザフェロセノファンの合成を示した。ジメチルホルムアミド中で *N*-(4-ヒドロキシフェニル)-2-アザフェロセノファン (6a) に小過剰の水素化ナトリウムを添加した後、10 倍モル量の α,ω -ジブロモアルカンを反応させることにより長鎖プロモアルキル基を有するアザフェロセノファン (11a-11c) を得た。次に、ジメチルスルホキシド中で 11a-11c に等モルのチオ尿素を作用させることにより長鎖アルカンチオールを有するアザフェロセノファン (12a-12c) を得た。さらに、ジクロロメタン中で 12c に炭酸水素カリウムを反応させ、メルカプト基を酸化させることにより、ジスルフィド結合を有する 13 を得た。

5-2-2 自己集合単分子膜の調製

1) 金電極の洗浄方法

アザフェロセノファンの修飾電極を作成する電極は、BAS社製の直径 1.6 mm の金電極を使用した。この金電極をアルミナの水けん濁液を用いて物理的に研磨した後、電気化学的な酸化還元をおこなうことによって金の電極表面を洗浄した。これまでに、金電極のアルカリ性または酸性水溶液中で電気化学的反応が報告されている。⁸ 電気化学的に金の表面処理をおこなったときのサイクリックボルタモグラムを Figure 5-4 に示した。

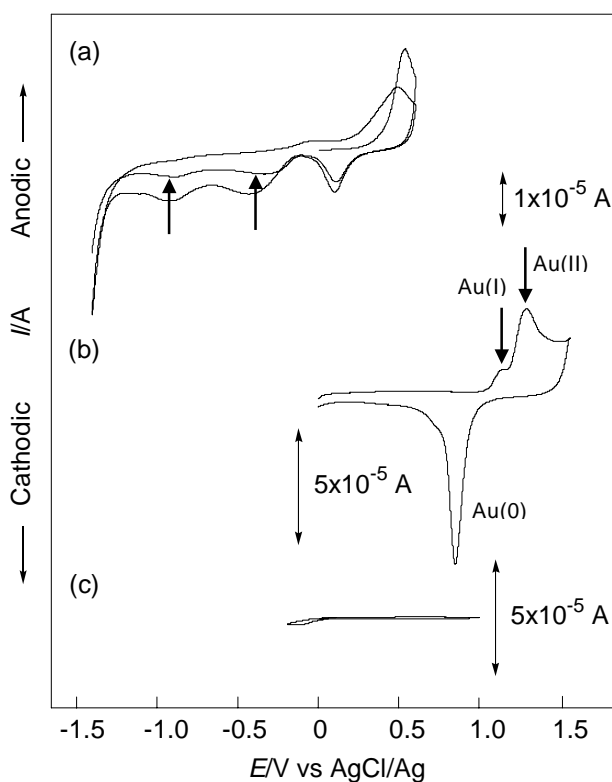
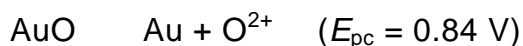
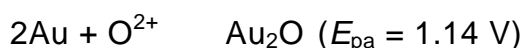


Figure 5-4 Cyclic voltammograms of Au bare electrode (diameter = 1.6 mm) in aqueous solution containing (a) 0.1 M KOH, (b) 0.10 M HClO₄, and (c) NaClO₄. Scan rate: 0.10 V s⁻¹.

0.1 M の水酸化カリウム水溶液中，-1.6 ~ 0.6 V の電位掃引幅で金電極の CV 測定をおこなったところ，1 回目の掃引で $E_{pa} = -0.42, -0.92$ V に表面上に残存しているメルカプト基の脱離に由来する還元ピークが観測された (Figure 5-4a) . 2 回目以降，この還元ピークは消失し，10 回以上掃引することによりアルカンチオールを完全に脱離させることができた . 続いて，酸性水溶液中で金の電気化学的酸化還元をおこなうことによる電極表面の洗浄をおこなった . Figure 5-4b は 0.1 M の過塩素酸水溶液中で 0 ~ 1.55 V の電位掃引幅での CV 測定の結果である . ここでは，金の酸化ピークと還元ピークのピーク面積が等しくなるように最大の電位を 1.55 V と決定した . この電位幅で電位を掃引することにより，Au(0)から Au(I)と Au(II)が生成する金の酸化と Au(II)から Au(0)が生成する金の還元に関する原子数が等しくなり，その他の反応がおこらなくなる .



上記の酸性条件下で 50 回以上酸化還元を繰り返すことにより，金電極の洗浄をおこなった . その後，0.1 M の過塩素酸ナトリウム中でこの電極の CV 測定をおこなったところ，何も電流値が観測されないことを確認し (Figure 5-4c)，修飾電極の作成に用いた .

2) アザフェロセノファン SAM 膜による金修飾電極の調製

アルカンチオールを有するアザフェロセノファン (**12a-12c**)を 0.1 mM の濃度になるようにアセトニトリルに溶解させ、超音波処理をおこなった。その後、これらの溶液にアルカリおよび酸で電気化学的に表面処理した金電極を 12 時間浸漬し、アセトニトリルで洗浄することにより、チオール単分子膜を含む修飾電極を作成した。ジスルフィド結合を有する **13** は、アセトニトリル中 0.05 mM の濃度になるように調製し、同様に単分子膜を作成した。

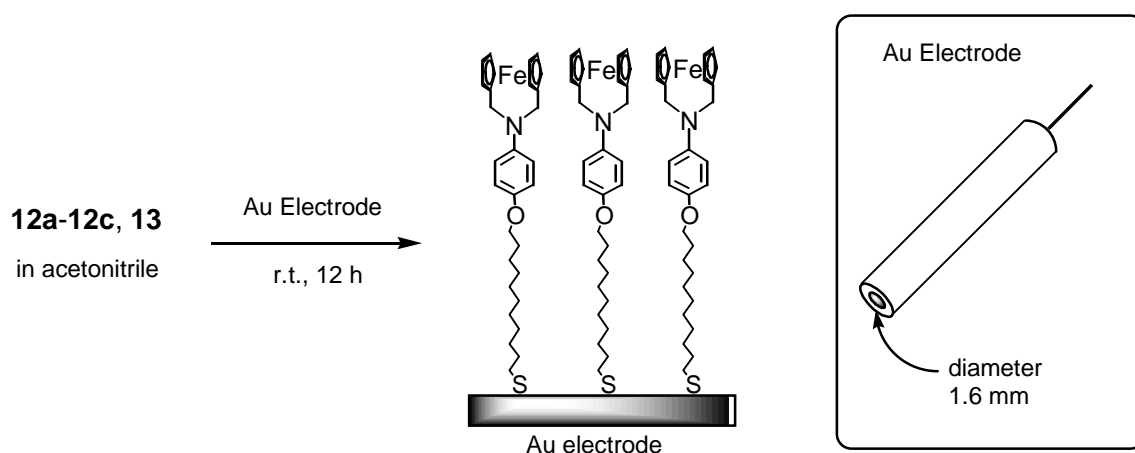


Figure 5-5 Preparation of SAM film

3) アザフェロセノファンとアルカンチオールの混合 SAM 膜による金修飾電極の調整

アザフェロセノファンのみからなる単分子膜では、CV 測定において分子間相互作用に由来するピーク分離が観測される可能性がある。そこで、アザフェロセノファンとアルカンチオールの混合 SAM 膜を調製した。この混合 SAM 膜では、アルカンチオールによって酸化還元活性種であるアザフェロセノファン同士の電子移動がブロックされ、分子間の相互作用が小さくなる。このことによって、アザフェロセノファン単分子における電気化学的挙動を評価できる。アザフェロセノファンとアルカンチオールの混合比を変化させて金電極を浸漬することにより、被覆率の異なるアザフェロセノファンの修

飾電極を作成させることができる。また、**13**の単独のSAM膜を調製すると、アザフェロセノファン同士が近傍に位置することになるため、**12c**と**13**でアルカンチオールの混合SAM膜の電気化学的性質を比較すると、**13**の修飾電極におけるフェロセノファン同士の相互作用の有無がわかる。

アルカンチオールを有するアザフェロセノファン (**12c**) 0.1 mMとドデカンチオール 0.1 mMまたは0.01 mMを含むアセトニトリル溶液を調製し、超音波処理をおこなった。一方、ジスルフィド結合した**13**を0.05 mMとドデカンチオールを0.1 mMまたは0.01 mMを含むアセトニトリル溶液を調製し、超音波処理をおこなった。その後、これらの溶液にアルカリおよび酸で電気化学的に表面処理した金電極を12時間浸漬しアセトニトリルで洗浄することにより、修飾電極を作成した (Figure 5-6)。

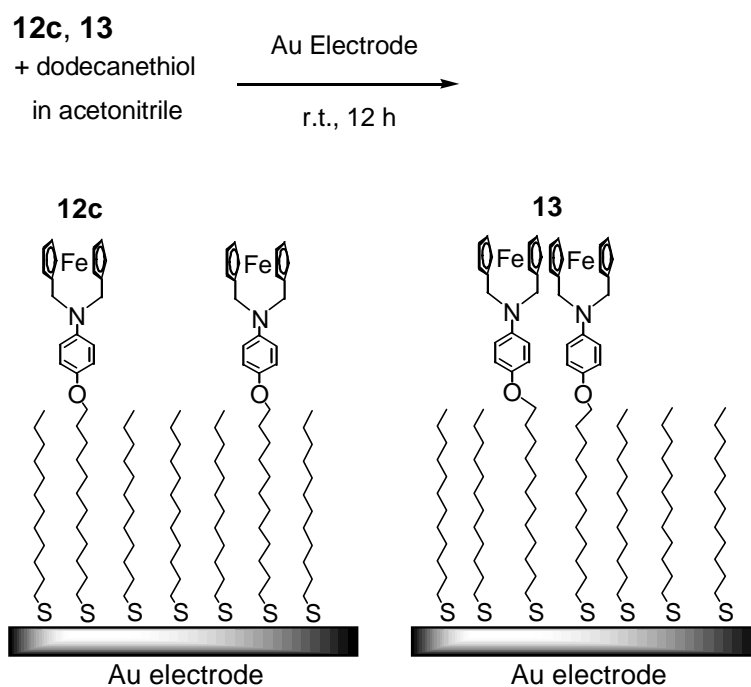


Figure 5-6 Preparation of mixed SAM film

5-3 アザフェロセノファン金修飾電極の電気化学的性質

5-3-1 アザフェロセノファン金修飾電極の評価

1) 12c の金修飾電極の評価

アルカンチオールを有するアザフェロセノファン (12a-12c) およびジスルフィド (13) の金修飾電極の評価を電気化学的測定によりおこなった。Figure 5-7a に 0.1 M 過塩素酸ナトリウム水溶液中における 12c の金修飾電極のサイクリックボルタモグラム (CV) を示した。Fe(II)/Fe(III) に由来する酸化還元波が示され、酸化ピーク電位 $E_{pa} = 0.49$ V、還元ピーク電位 $E_{pc} = 0.42$ V (vs AgCl/Ag) であった。また、ピークの電流値は掃引速度の増加にともない増加した。例えば、掃引速度 $\nu = 0.1$ V s⁻¹ の時、酸化ピークの電流値 $I_{pa} = 0.47$ μ A、還元ピークの電流値 $I_{pa} = -0.45$ μ A であったが、 $\nu = 1.0$ V s⁻¹ の時、 $I_{pa} = 4.5$ μ A、 $I_{pc} = -4.5$ μ A であった。Figure 5-8 に酸化ピークの電流値 I_{pa} および還元ピークの電流値 I_{pc} を掃引速度に対してプロットした。ピークの電流値は掃引速度に応じて直線的に変化した。以下に Nernst 式から導かれた単分子固体の電極系 (Langmuir 等温式型の電極吸着分子系) におけるピーク電流値 I_p の理論式を示した。

$$I_p = \pm (n^2 F^2 \nu \Gamma_i) / (4RT) \quad (5-1)$$

n は電子数、 F はファラデー定数、 ν は掃引速度、 Γ_i は固体分子の全表面濃度、 R は気体定数、 T は温度である。つまり、ピークの電流値 I_p が掃引速度 ν に比例すれば、単分子固定電極系の酸化還元がおこっていることを示す。したがって、12c の金修飾電極は、ピーク電流値が酸化ピークおよび還元ピークともに掃引速度に対して比例したことから、単分子膜が形成されていることが示された。

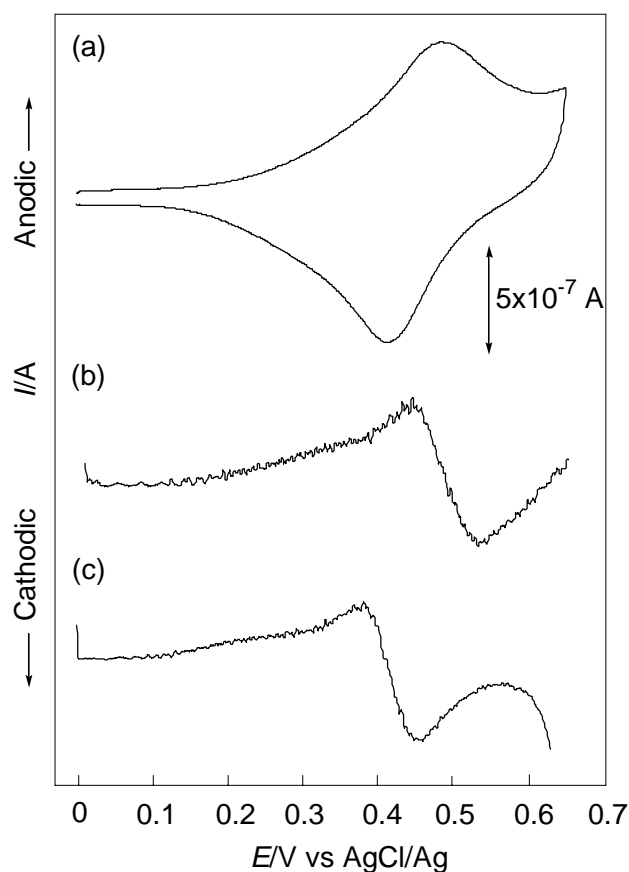


Figure 5-7 (a) Cyclic voltammogram of **12c** deposited on gold electrode in aqueous media containing 0.10 M $NaClO_4$ and at 25 °C. Sweep rate: 0.10 $V s^{-1}$. $E_{pa} = 0.49 V$ and $E_{pc} = 0.42 V$. (b) Differential curve for oxidation peak of (a). $E_p = 0.44 V, 0.53 V$. (c) Differential curve for reduction peak of (a). $E_p = 0.38 V, 0.46 V$.

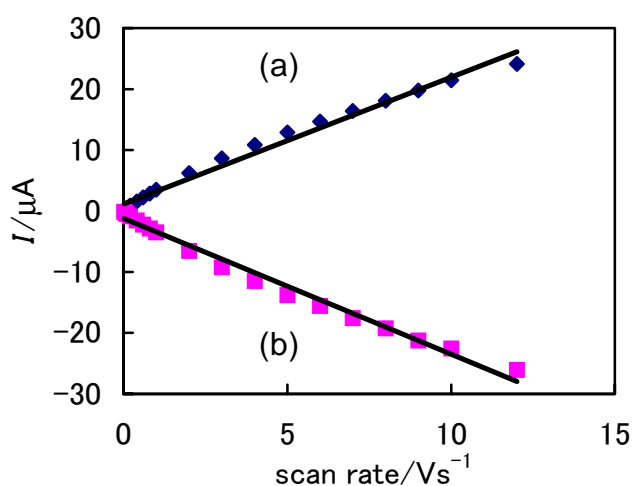


Figure 5-8 Dependence on scan rate of I_p of cyclic voltammogram of **12c** in aqueous media of 0.1 M $NaClO_4$. For (a) anodic peak I_{pa} and (b) cathodic peak I_{pc} .

Figure 5-7b に正電位方向に掃引した時の CV の微分曲線を示した . この図におけるピークは CV 曲線の変曲点であり , ピーク間の電位は , CV のピークの半値幅を意味する . 微分曲線におけるピークの電位は , それぞれ 0.44 V, 0.53 V であり , CV で観測されたピークの半値幅は $\Delta E_{p/2} = 90 \text{ mV}$ であることがわかった . 同様に , Figure 5-7c に負電位方向に掃引した時の CV の微分曲線を示した . 微分曲線のピーク電位はそれぞれ 0.38 V, 0.46 V であり , CV の半値幅は $\Delta E_{p/2} = 80 \text{ mV}$ であることがわかった . 以下に Nernst 式から導かれた単分子固体の電極系における CV のピーク半値幅 $\Delta E_{p/2}$ の理論値を示した .

$$\Delta E_{p/2} = 3.53 (RT/nF) = 90.6/n \text{ mV} \quad (5-2)$$

5-2 式から 1 電子反応におけるピークの半値幅は 90.6 mV である . この値は , 拡散律速系における酸化ピークと還元ピークの電位差が 5-3 式で 59 mV となることと異なり , 電極反応が単分子固定電極系でおこっていることを意味する .

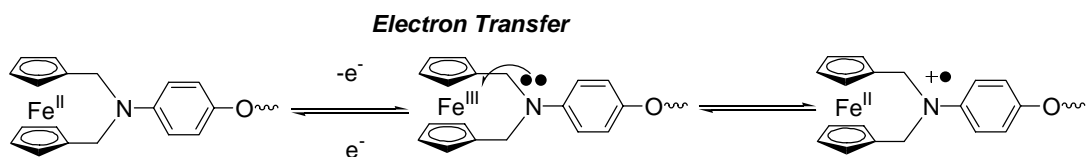
$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 2.3 (RT/nF) = 59/n \text{ mV} \quad (5-3)$$

以上の結果より , 電流値が掃引速度に対して比例関係があったことおよびピークの半値幅が 90 mV に近い値であったことから , **12c** の金修飾電極の電気化学的電極反応は単分子膜内の電子移動の律速過程と対応している .

CV におけるピーク面積と掃引速度から酸化に関与する電子のクーロン数を求めることにより , 金修飾電極の単位面積あたりにアザフェロセノファン分子が占有するモル数を示す被覆率 $\Gamma \text{ mol cm}^{-2}$ を求めることができる . クーロン数は電流 I_p と時間 t の積 $I_p t$ である . Figure 5-7a に示した **12c** の金修飾電極の酸化ピークと還元ピークのクーロン数は一致し , クーロン数は $I_{pa} t = I_{pc} t = 8.6 \times 10^{-7} \text{ C}$ であった . 使用した金電極は直径 1.6 mm であることから , 電極面積は $s = 0.080 \text{ cm}^2$ である . したがって , 被覆率は $\Gamma = (I_p t)/(Fs) = 1.1 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ であった . この被覆率の値は , 金電極表面が完全に平面であると仮定して算出した値である . これまでに , フェロセンが六方細密充填をとると 1 分子当たり直径 6.6 Å の球体を占有するようになると仮定して , フェ

ロセンが金電極表面を被覆できる最大の被覆率は $4.5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ であることが算出されている。⁹ また, Creager はアルカンチオールを有するフェロセンと鎖長の異なるアルカンチオールの混合 SAM 膜を金電極上に作成し, アルカンチオールの濃度を変化させてフェロセンの被覆率を実験的に求めたところ, 最大の被覆率は $4.6 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ であったと報告している。¹⁰ これらの報告に基づき, **12c** の金修飾電極では, 全電極面積の 24% がアザフェロセノファンの単分子膜で占有されていることがわかった。被覆率が小さくなった理由は, アザフェロセノファンは架橋している窒素の存在とアルカンチオールとの結合部分にフェニル基が存在するため, フェロセンよりもかさ高いためである。

12c の金修飾電極の CV は酸化ピークと還元ピークの間で 60 mV の電位差が生じた。通常, 単分子固定の電極系で電極反応速度が速い可逆系の CV は, 酸化ピークと還元ピークの電位が一致し, 遅い非可逆系ではピークの分離がおこる。³ したがって, **12c** の金修飾電極系は, 遅い非可逆系であることがわかった。このことは, 電極でおこっている電気化学反応がアザフェロセノファンの鉄原子と窒素原子の間で, 電子移動による相互作用をともなっていることを示す。すなわち, 鉄原子が酸化され Fe(III) になると, 速やかに架橋した窒素原子から鉄原子へと電子移動がおこり, 窒素上にカチオンラジカルが生じるような平衡系となる (Scheme 5-2)。2 回目以降, 繰り返し掃引してもピークの電流値の減少が観測されず CV は可逆であったことから, ラジカルカチオン酸化種が反応して直ちに不可逆系となるのではなく, この電位幅と掃引速度ではある程度安定に酸化種が存在できることがわかった。



Scheme 5-2 Electrochemical redox mechanism of **12c**.

また、修飾電極の電気化学的挙動を観測する際、溶液の pH の違いについても検討した。Figure 5-9 に 0.1 M 過塩素酸存在下の酸性水溶液中における **12c** の金修飾電極のサイクリックボルタモグラム(CV)を示した。酸性水溶液中の CV は中性水溶液中と同様に Fe(II)/Fe(III)に由来する酸化還元波が観測された。酸化ピーク電位 $E_{pa} = 0.56$ V, 還元ピーク電位 $E_{pc} = 0.42$ V (vs AgCl/Ag)であり、中性水溶液中における CV($E_{pa} = 0.49$ V)と比較して酸化ピーク電位が 70 mV 高電位シフトした。この理由は、HClO₄の添加によりアザフェロセノファンの窒素原子部分がプロトン化され、フェロセンの近傍にカチオンが生成し、鉄原子の酸化で電荷の反発が生じるためである。同様の現象が第 2 章で記述したカチオン性の軸分子[**1a-H**]⁺の CV で観測されている。ピークの電流値は掃引速度の増加にともない増加した。例えば、掃引速度 $\nu = 0.1$ V s⁻¹ の時、酸化ピークの電流値 $i_{pa} = 0.47$ μ A, 還元ピークの電流値 $i_{pc} = -0.44$ μ A であったが、 $\nu = 1.0$ V s⁻¹ の時、 $i_{pa} = 3.7$ μ A, $i_{pc} = -3.7$ μ A であった。Figure 5-10 に酸化ピークの電流値 i_{pa} および還元還元ピークの電流値 i_{pc} を掃引速度に対してプロットした。

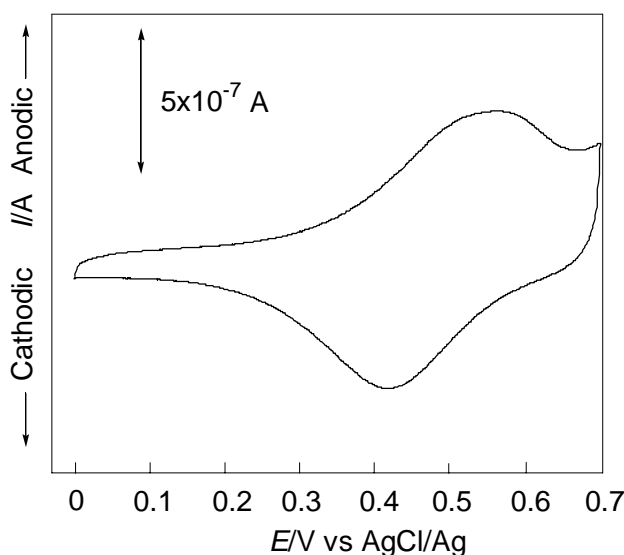


Figure 5-9 (a) Cyclic voltammogram of **12c** deposited on gold electrode in aqueous media containing 0.10 M NaClO₄ and at 25 °C. Sweep rate: 0.10 V s⁻¹. $E_{pa} = 0.49$ V and $E_{pc} = 0.42$ V.

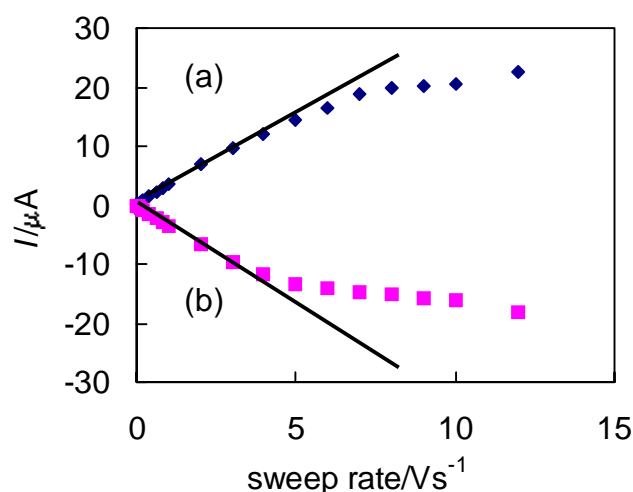
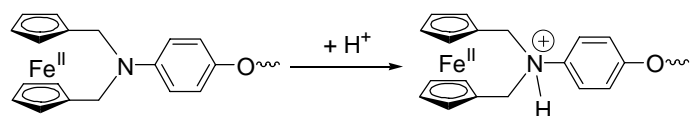


Figure 5-10 Dependence on scan rate of I_p of cyclic voltammogram of **12c** in aqueous media of 0.1 M HClO₄. For (a) anodic peak I_{pa} and (b) cathodic peak I_{pc} .

酸化ピークと還元ピークの電流値は掃引速度に応じて $v = 5 \text{ V s}^{-1}$ までは直線的に変化したが、それ以上の掃引速度では直線から外れ、理論的な電流値より小さくなった。これは、酸性水溶液中ではアザフェロセノファンの窒素原子がプロトン化されてアザフェロセノファンと金電極の間の電子移動がブロッキングされてしまうためである。つまり、高速掃引では電子移動がスムーズにおこらなくなったことが理由である。第 2 章の緒言で記述したように、Kaifer は 2 つのフェロセンを窒素原子で結合した分子を合成し溶液内の分子の電気化学的挙動を報告している。この分子の窒素原子がプロトン化されアンモニウムカチオンを生成すると、フェロセン同士の電子の相互作用がなくなり、電子移動がブロッキングされるということが電気化学的検討により明らかとなっている。本研究では、アザフェロセノファンの窒素原子のプロトン化を利用して、金電極上に作成した単分子膜において電子移動がブロッキングできることがわかった。



Scheme 5-3 Protonation of **12c**.

12a, **12b** についても同様に SAM 膜の評価をおこなったところ, **12c** とほぼ同様の酸化還元挙動が観測された. **12c** と **12a**, **12b** はアルキル鎖長が異なるのみであり, 鎖長を変えても電子状態や膜の性質に大きな変化がないことがわかった. 次節ではアルキル鎖長の違いによる膜内電子移動過程のより詳細な検討をおこなった.

2) 13 の金修飾電極の評価

Figure 5-11a に 0.1 M 過塩素酸ナトリウム水溶液中における **13c** の金修飾電極の CV を示した。CV ではブロードな 2 波の酸化ピークとブロードな 1 波の還元ピークが観測され、酸化ピーク電位は $E_{pa} = 0.41 \text{ V}, 0.49 \text{ V}$ 、還元ピーク電位は $E_{pc} = 0.33 \text{ V}$ (vs AgCl/Ag) であった。CV のピークのクーロン数から被覆率を求めると、 $I_{pat} = I_{pct} = 5.2 \times 10^{-7} \text{ C}$ であるため、被覆率は $\Gamma = (I_p t)/(2Fs) = 3.4 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ であった。**13** は分子内に 2 つのアザフェロセノファンを有するので、**12c** と比較するとモル数で表示する被覆率は小さくなる。この被覆率はフェロセンが隙間なく配向すると仮定すると金電極表面の 15% を占有する計算になる。

一方、0.1 M の過塩素酸水溶液中での **13c** の金修飾電極の CV は、酸化ピーク電位 $E_{pa} = 0.48 \text{ V}$ 、還元ピーク電位 $E_{pc} = 0.42 \text{ V}$ に観測され、**12c** と同様に酸性条件下では高電位シフトした。これは、**13** でも **12c** と同様にフェロセンを架橋した窒素原子のプロトン化がおり、フェロセノファンと金電極の間の電子移動がブロッキングされた結果である。

また、**13c** 修飾電極の CV は中性水溶液中でピークがブロードであり、酸化ピークが 2 波観測されたことは、ジスルフィド結合で金電極に結合した結果、同一分子間で相互作用が存在する、または、様々な状態でアザフェロセノファンが金電極に結合し、均一な単分子膜が作成できていない可能性がある。そこで、酸化ピークと還元ピークの電流値をそれぞれ掃引速度に対してプロットしたところ、掃引速度 $0.1 \sim 1.0 \text{ V s}^{-1}$ の範囲内では掃引速度の増加にともない低電位側の酸化ピーク、高電位側の酸化ピーク、還元ピークの電流値が直線的に増加した (Figure 5-12)。このことから、**13c** の電極反応は 5-1 式にしたがい、均一な膜内での電子移動過程であることがわかった。

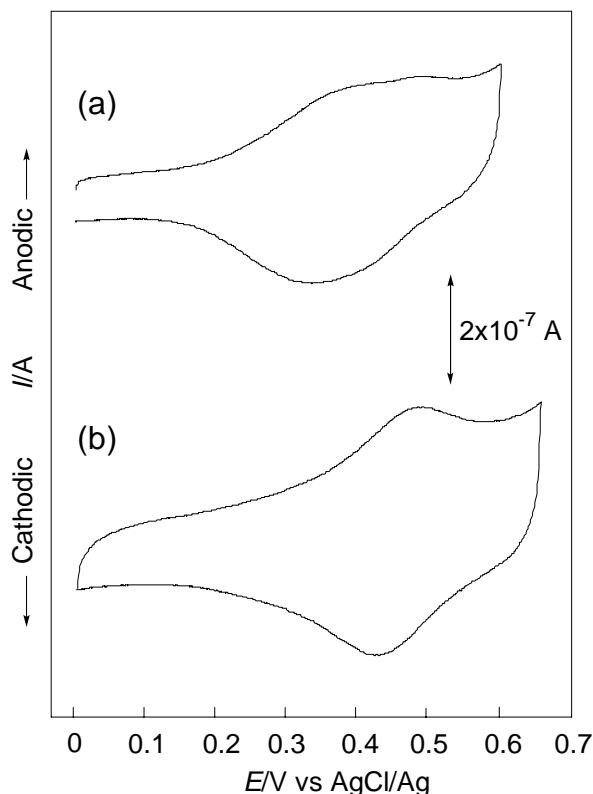


Figure 5-11 Cyclic voltammogram of **13** deposited on gold electrode (a) in aqueous media containing 0.10 M NaClO₄ ($E_{pa} = 0.41$ V, 0.49 V and $E_{pc} = 0.33$ V) and (b) in acidic aqueous media containing 0.10 M HClO₄ ($E_{pa} = 0.48$ V and $E_{pc} = 0.42$ V) at 25 °C. Scan rate: 0.10 V s⁻¹.

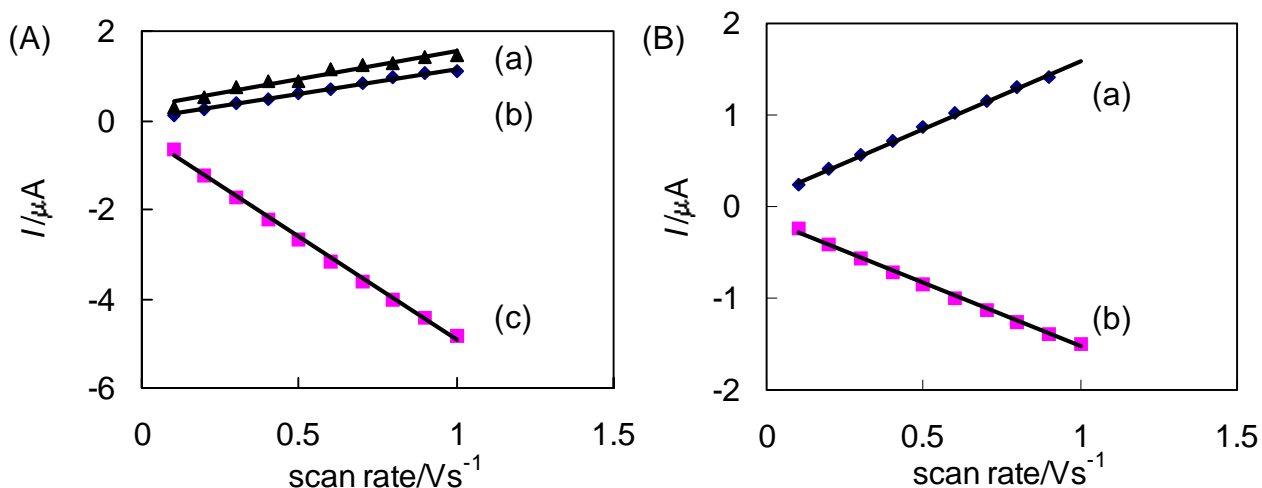


Figure 5-12 Dependence on scan rate of I_p of cyclic voltammogram of **13**; (A) in aqueous media of 0.1 M NaClO₄. For (a) anodic peak I_{pa1} , (b) I_{pa2} and (c) cathodic peak I_{pc} . (B) in acidic aqueous media of 0.1 M HClO₄. For (a) anodic peak I_{pa} and (b) cathodic peak I_{pc} .

3) 混合 SAM 膜の修飾電極の評価

中性水溶液中, **13** の金修飾電極の CV において酸化ピークが 2 波観測された理由として, ジスルフィド結合によってアザフェロセノファン同士が近傍に位置し分子内の相互作用が存在するのか, ジスルフィド結合に関係なく近傍の分子との相互作用によるのか判断できなかった. そこで, フェロセノファン同士の分子間相互作用をなくすため, フェロセノファンと長鎖アルカンチオールの混合 SAM 膜を調製し, 単分子での電気化学的応答を観測した.

Figure 5-13a に **12c** とドデカンチオールの混合 SAM 膜の CV を示した. 混合 SAM 膜の CV は **12c** 単独の SAM 膜と比べて鋭い 1 つの酸化還元ピークが観測された. また, 酸化ピーク電位 $E_{pa} = 0.21$ V, 還元ピーク電位 $E_{pc} = 0.08$ V に観測され, **12c** 単独の SAM 膜よりも低電位シフトした. ピークが鋭くなったことは分子間の相互作用が小さいことを示し, アザフェロセノファンの分子間の相互作用はアルカンチオールによってブロッキングされていることがわかった. また, 混合 SAM 膜を作成することにより, 酸化還元ピークが低電位シフトし, より低いエネルギーで電極反応が進行することがわかった. ピーク電流値は掃引速度 1.0 V s⁻¹ 以下の範囲内で掃引速度に比例したことから, 膜内における電極反応がおこなわれていることが示された (Figure 5-14a). CV のピークのクーロン数 $I_{pat} = 1.3 \times 10^{-8}$ C から被覆率を求めると $\Gamma = (I_{pat})/(Fs) = 1.7 \times 10^{-12}$ mol cm⁻² であり, この被覆率は金電極表面の 0.4% を占有した.

Figure 5-13b に **13** とドデカンチオールの混合 SAM 膜の CV を示した. 混合 SAM 膜の CV は **12c** と同様に鋭い 1 つの酸化還元ピークが観測され, 酸化ピーク電位 $E_{pa} = 0.22$ V, 還元ピーク電位 $E_{pc} = 0.04$ V へと **13** 単独の SAM 膜よりも低電位シフトした. 混合 SAM 膜におけるピークの先鋭化と低電位シフトから, アザフェロセノファン同士の相互作用は分子間だけでなく, ジスルフィドを介する同一分子内の相互作用もアルカンチオールによってブロッキングされることがわかった. ピーク電流値は掃引速度 1.0 V s⁻¹ 以下の範囲内で掃引速度に比例したことから, 膜内における電極反応がおこなわれていることが示された (Figure 5-14b). CV のピークのクーロン数 $I_{pat} = 2.8 \times 10^{-7}$ C から被覆率を求めると, $\Gamma = (I_{pat})/(2Fs) = 1.8 \times 10^{-11}$ mol cm⁻² であり, 金電極表面の 8% を占有した.

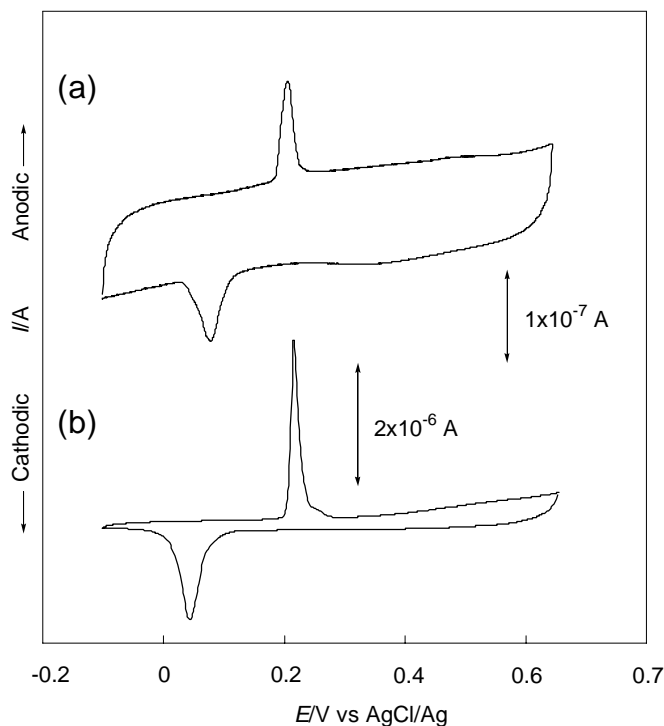


Figure 5-13 Cyclic voltammogram of **13** deposited on gold electrode (a) in aqueous media containing 0.10 M NaClO₄ ($E_{pa} = 0.41$ V, 0.49 V and $E_{pc} = 0.33$ V) and (b) in acidic aqueous media containing 0.10 M HClO₄ ($E_{pa} = 0.48$ V and $E_{pc} = 0.42$ V) at 25 °C. Scan rate: 0.10 V s⁻¹.

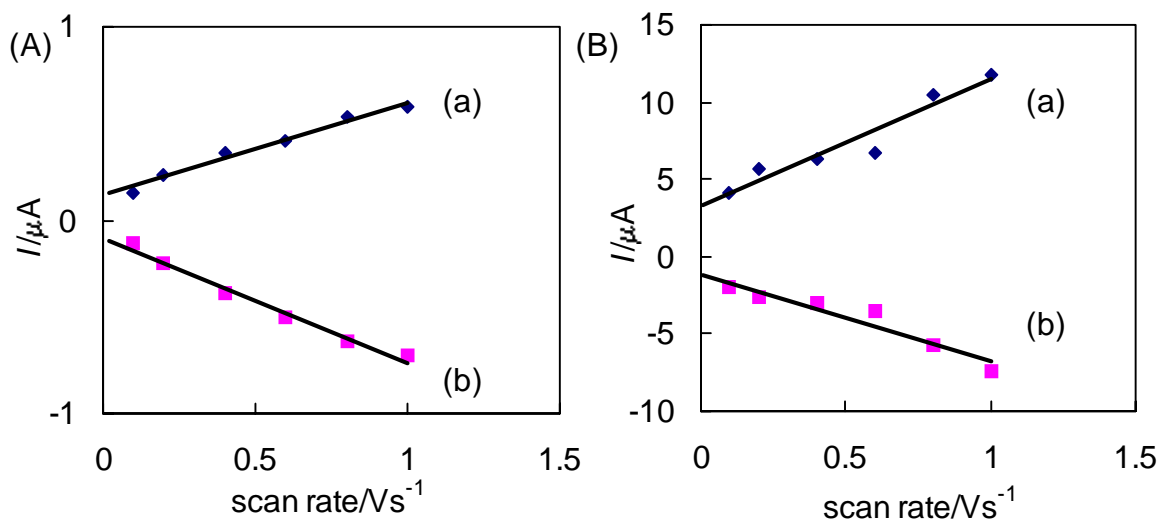


Figure 5-14 Dependence on scan rate of I_p of cyclic voltammogram of (A) **12c** mixed SAM with dodecanethiol and (B) **13** mixed SAM with dodecanethiol in aqueous media of 0.1 M NaClO₄. For (a) anodic peak I_{pa} and (b) cathodic peak I_{pc} .

本節で測定した **12a-12c** , **13** 単独の SAM 膜および **12c** , **13** とドデカンチオールの混合 SAM 膜の CV から得られた酸化還元電位および被覆率を Table 5-1 にまとめた . いずれの SAM 膜においても酸化ピークと還元ピークの電位が一致しなかった . これはアザフェロセノファンの窒素原子と鉄原子の間の電子の相互作用が関与して電極反応が遅い不可逆系となっているためである . **12a-12c** ではアルカンチオール鎖長が長いほどわずかに酸化ピークおよび還元ピークが高電位シフトし酸化されにくくなることがわかった . アザフェロセノファンとアルカンチオールの混合 SAM 膜を作成することにより , CV の波形が先鋭化し , 酸化還元電位も低電位シフトした . アルカンチオールの濃度を増加させることにより , アザフェロセノファンの被覆率を減少させることができた . また , アザフェロセノファン **13** の単独の金就職電極では 2 つの酸化ピークが観測されたが , アルカンチオールと混合 SAM 膜を作成することにより , 酸化ピークが 1 つになった . これらの現象は , アザフェロセノファン同士の相互作用が解消され単分子での酸化還元挙動が観測された結果である . 以上の混合 SAM 膜の CV を測定することにより , アザフェロセノファン単分子固有の情報が得られた .

Table 5-1 Summary of experimental data.

Compound	Diluent	E_{pa}/V	E_{pc}/V	$\Gamma \times 10^{-10}$ /mol cm ⁻²
12a (0.1 mM)		0.48	0.40	1.3
12b (0.1 mM)		0.49	0.41	1.3
12c (0.1 mM)		0.49	0.42	1.1
12c (0.1 mM)	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ SH (0.1 mM)	0.21	0.08	0.017
13 (0.05 mM)		0.41, 0.49	0.33	0.34
13 (0.05 mM)	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ SH (0.1 mM)	0.22	0.04	0.18
13 (0.05 mM)	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ SH (1.0 mM)	0.24	0.00	0.020

5-3-2 修飾電極表面における電子移動反応

膜内における電子移動過程を検討するため、CV 測定により得られた結果を Laviron の式 (5-1, 5-2 式)を用いて電子移動速度論的な解析を行った。

Figure 5-15 に **12a** の単独の SAM 膜を用いて、0.1 M NaClO₄ 水溶液中、掃引速度 0.02 ~ 12 V s⁻¹ の範囲で CV 測定をおこなった時の酸化ピーク電位 E_{pa} および還元ピーク電位 E_{pc} を掃引速度に対してプロットした。掃引速度 1.0 V s⁻¹ 以下では酸化ピークと還元ピークの電位差 (0.1 V s⁻¹: $E_{pa} - E_{pc} = 0.08$ V) はほとんど変化しなかったが、掃引速度 1.0 V s⁻¹ 以上でのピーク分離が観測された(10 V s⁻¹: $E_{pa} - E_{pc} = 0.48$ V)。そこで、Laviron の式を適用して電子移動速度定数を求めた。

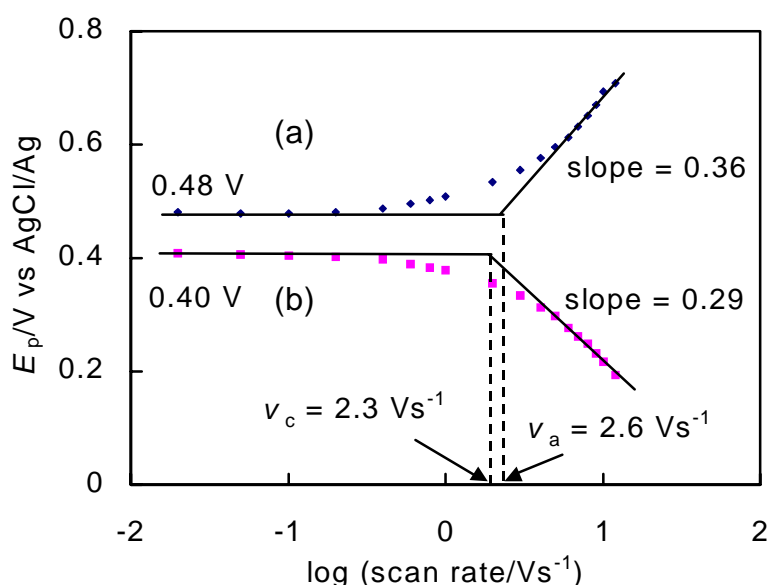


Figure 5-15 Dependence on scan rate of E_p of **12a** cyclic voltammogram of **12a** in aqueous media of 0.1 M NaClO₄. For (a) anodic peak E_{pa} and (b) cathodic peak E_{pc} .

Nernst の式から導かれた Laviron の式によると、酸化ピークの電位 E_{pa} と活量係数 α の関係は 5-4 式で示される。同様に、還元ピークの電位 E_{pc} と活量係数 $1-\alpha$ の関係は 5-5 式で示され、CV の酸化波と還元波をそれぞれ別に取り扱えることが特徴である。

Laviron の式

$$E_{pa} = E_a^{0'} - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{RTk_a}{\alpha nFv_a} \right) \quad (5-4)$$

$$E_{pc} = E_c^{0'} - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \left(\frac{RTk_c}{(1-\alpha)nFv_c} \right) \quad (5-5)$$

$E_{pa}^{0'}$ は掃引速度が十分に遅い時の酸化ピークの電位、 $E_{pc}^{0'}$ は掃引速度が十分に遅い時の還元ピークの電位、 R は気体定数、 T は温度、 α は活量係数、 n は電極反応に関与する電子数、 F はファラデー定数である。また、 v_a 、 v_c はピーク分離がおこるときの掃引速度である。

Laviron の理論によると、 E_{pa} と E_{pc} はそれぞれ、5-4、5-5 式で表されることから、Figure 5-15 において横軸を対数プロットした時、直線の傾きから、5-6、5-7 式を用いて酸化 (アノード) と還元 (カソード) の活量係数 α と $1-\alpha$ が個別に求まる。得られた活量を 5-8、5-9 式にそれぞれ代入することにより、電子移動速度定数 k_a 、 k_c が求まる。

直線の傾き

$$\text{for anodic} \quad \frac{-2.3 RT}{\alpha nF} \quad (5-6)$$

$$\text{for cathodic} \quad \frac{2.3 RT}{(1-\alpha)nF} \quad (5-7)$$

電子移動速度定数 k_a 、 k_c

$$\text{for anodic} \quad k_a = \frac{\alpha nFv_a}{RT} \quad (5-8)$$

$$\text{for cathodic} \quad k_c = \frac{(1-\alpha)nFv_c}{RT} \quad (5-9)$$

Figure 5-15 から、高速掃引時におけるアノード側の傾きは 0.36 であった。この値は、5-6 式と等しいことから、活量係数 $\alpha = 0.16$ と計算できた。ここで得られた α と掃引速度 0.02 V s^{-1} の時の $E_{pa}^{0'} = 0.48 \text{ V}$ および 2 つの直線の交点における掃引速度 $v_a = 2.6 \text{ V s}^{-1}$ の値を 5-8 式に代入することにより、アノード側の電子移動速度定数 $k_a = 17 \text{ s}^{-1}$ が得られた。

カソード側についても同様に、高速掃引時における傾きは 0.29 であり、この値は 5-7 式と等しいので、 $\alpha = 0.80$ と計算できた。 α と $E_{pc}^{0'} = 0.40 \text{ V}$ および $v_c = 2.2 \text{ V s}^{-1}$ を 5-9 式に代入することにより、カソード側の電子移動速度定数 $k_c = 18 \text{ s}^{-1}$ が得られた。

酸性水溶液中においても同様に酸化ピークと還元ピークの電位を掃引速度の対数に対してプロットしたところ、アノードとカソード側のスロープは大きく異なった (Figure 5-16)。Laviron の式と Figure 5-16 のプロットから、アノード側は、 $\alpha = 0.05$ 、 $k_a = 7.4 \text{ s}^{-1}$ 、カソード側は $\alpha = 0.61$ 、 $k_c = 15 \text{ s}^{-1}$ であった。

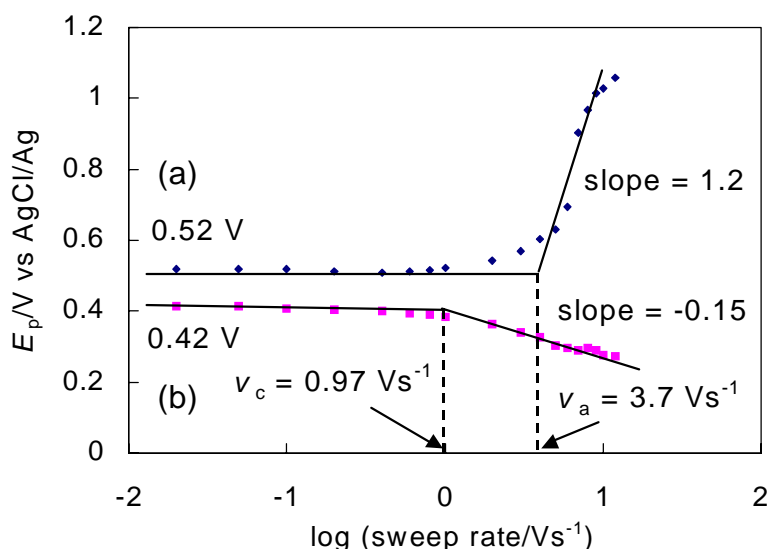


Figure 5-16 Dependence on scan rate of E_p of **12a** cyclic voltammogram of **12a** in acidic aqueous media of 0.1 M HClO_4 . For (a) anodic peak E_{pa} and (b) cathodic peak E_{pc} .

同様の解析を **12b**, **12c** の金修飾電極に対してもおこない、得られた活量係数 α および電子移動速度定数 k_a, k_c を Table 1 にまとめた。本研究で作成した自己組織化膜において、メルカプト基とアザフェロセノファンの鉄中心の距離は金電極と酸化還元中心の距離を意味する。そこで、Figure 5-17 に示したように、炭素数 8, 10, 12 のアルキル鎖長の異なるアザフェロセノファンのメルカプト基と鉄原子の距離を概算し、その結果を Table 5-2 にまとめた。中性水溶液中ではアノードとカソードの電子移動速度定数 k_a と k_c は近い値であり、活量係数の収支もほぼバランスがとれていた。一方、酸性水溶液中では、アザフェロセノファンの窒素原子のプロトン化がおり、アノードの速度定数は大きく、カソードの速度定数は小さくなり、活量係数のバランスが崩れていた。

Table 5-2 Summary of electron transfer constant.

SAM film	Length $d/\text{\AA}$	NaClO ₄				HClO ₄			
		k_a/s^{-1}	α	k_c/s^{-1}	α	k_a/s^{-1}	α	k_c/s^{-1}	α
12a	20.6	16.7	0.163	17.7	0.799	7.37	0.052	14.8	0.610
12b	23.6	13.4	0.200	15.5	0.764	7.32	0.072	11.1	0.649
12c	26.2	12.6	0.330	13.3	0.743	3.92	0.047	10.9	0.536

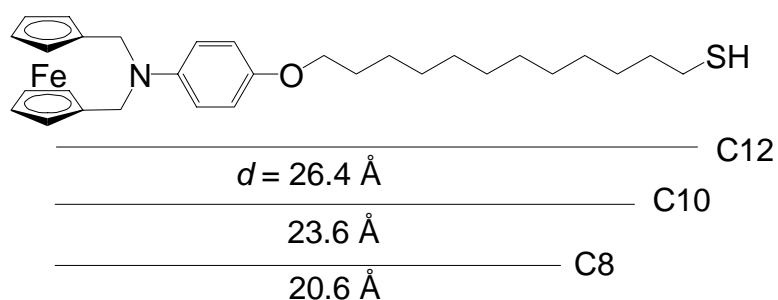


Figure 5-17 Length between ferrocenophane and mercapto group.

次に、電子移動速度定数の距離依存性について考察する。電子移動の距離依存性は減少因子 β を求めることによって考察できる。電子移動速度定数の対数 $\ln[k]$ を電子移動がおこる距離 d に対してプロットするとその直線の傾きから β が求まる (Figure 5-18)。

$$\beta = -d \ln[k]/dd \quad (5-10)$$

減少定数 β は電子移動障壁の大きさを示す値で、 β が大きいほど障壁が大きいことを意味する。アルカンなどの飽和結合の系では、 $\beta = 1.0$ と報告されている。本研究のアルカンチオールを有するアザフェロセノファンの系は、中性水溶液中では $\beta = 0.05$ となり、小さな値だった。この理由としては、窒素原子が酸化を受けるとアニオン (ClO_4^-)が膜近傍に残り、電子移動がスムーズにおこるようになる、および、酸化還元部位が金電極表面から遠く、距離的に飽和してしまっている2つの可能性を考えた。

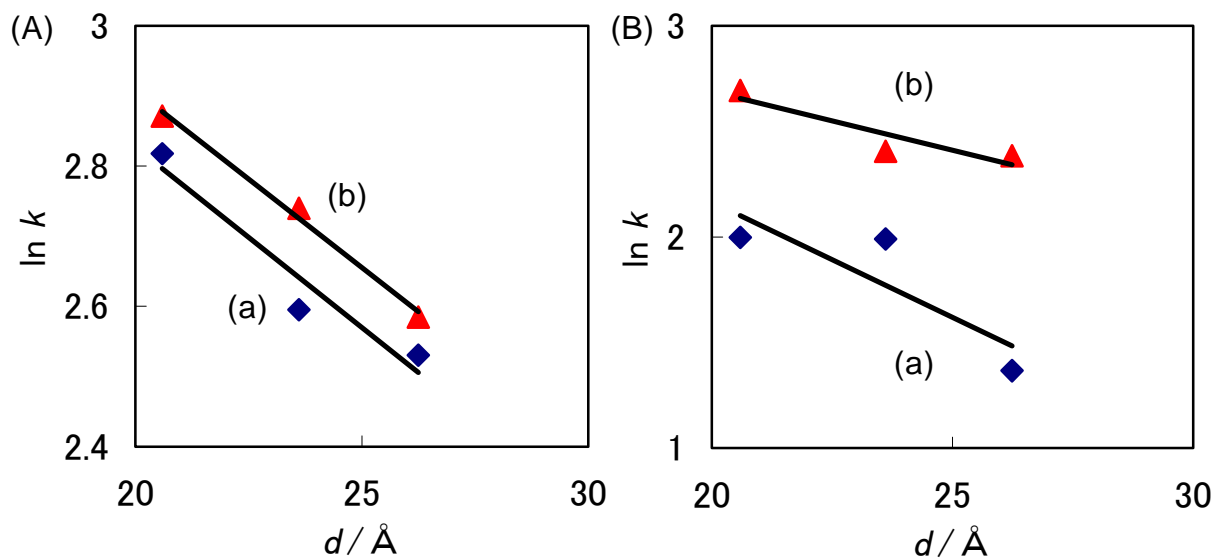


Figure 5-18 Plots of $\ln[k]$ vs d ; (A) in aqueous media of 0.1 M NaClO_4 . For (a) anodic and (b) cathodic; (B) in acidic aqueous media of 0.1 M HClO_4 . For (a) anodic and (b) cathodic.

窒素原子のプロトン化後，電子移動速度定数は小さくなり，アノード側とカソード側で異なる値となった．この理由は，アザフェロセノファンの窒素原子のプロトン化前は，窒素原子を介して膜内でスムーズな電子移動がおこるが，窒素原子のプロトン化後は，鉄中心と金電極との間の電子移動がブロックされ，円滑な電子移動がおこらなくなるからである．アノード側の電子移動速度定数がカソード側よりも小さくなった理由は，アノード側では，Fe 中心の酸化にともない， ClO_4^- アニオンがアザフェロセノファン部位の近傍に移動する物質移動がおこるためである．以上，窒素原子のプロトン化が鉄中心と金電極の間の電子移動に大きく関与していることがわかった．

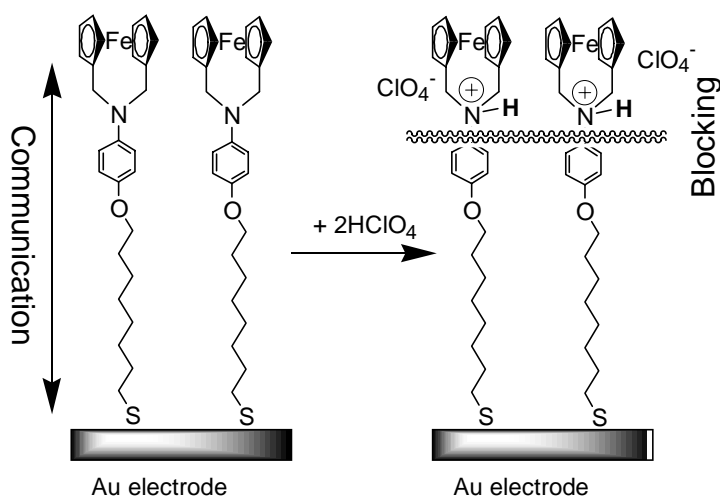


Figure 5-19 Schematic illustration of electronic communication of SAM film by protonation of azaferrocenophane.

5-4 まとめ

本章では、鎖長の異なるアルカンチオール (炭素数 8, 10, 12) を有するアザフェロセノファンの自己組織化単分子 (self-assembled monolayer, SAM) 膜を金電極上に作成し、サイクリックボルタンメトリーにより電気化学的測定をおこなった。ドデカンチオールとの混合 SAM 膜の作成についても検討した。これらの SAM 膜は、中性水溶液中ではフェロセン部分の酸化と還元で対称的な CV が観測されたが、酸性水溶液中ではアザフェロセノファンの窒素原子がプロトン化され、高電位シフトした。Laviron が提案した理論を用いて、CV の解析により電子移動速度定数を酸化側と還元側でそれぞれ算出した。電子移動速度定数は、中性水溶液中では酸化側と還元側で同程度の値であったが、酸性水溶液中では酸化側の方が還元側よりも小さな値となった。これは、酸性条件下では架橋窒素原子のプロトン化によって電子移動がブロッキングされるためであり、このことはアザフェロセノファンの特徴である。酸性条件下においては、酸化側と還元側のバランスが合っていないことから、整流特性を示す結果となった。鎖長の異なるアルカンチオール (炭素数 8, 10, 12) について比較したところ、減少因子 $\beta = 0.05$ となり、これまでに報告されている飽和結合で酸化還元部位と金電極をブリッジしている系よりも小さくなった。このことは、電子移動の速度がアルキル鎖の長さに依存していないこと示しており、アルキル鎖を介して電子移動がスムーズにおこること、および炭素数 8 ~ 12 (20.6 ~ 26.4 Å) では、電子移動速度定数が距離的に飽和していることが示された。

参考文献

- 1) (a) Offord, D. A.; Sachs, S. B.; Ennis, M. S.; Eberspacher, T. A.; Griffin, J. H.; Chidsey, C. E. D.; Collman, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4478. (b) Horikoshi, T.; Itoh, M.; Kurihara, M.; Kubo, K.; Nishihara, H. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *473*, 113. (c) Otsubo, T.; Aso, Y.; Takimiya, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 1789. (d) Yamada, T.; Hashimoto, T.; Kikushima, S.; Ohtsuka, T.; Nango, M. *Langmuir* **2001**, *17*, 4634.
- 2) Mallouk, T. E.; Hong, H. -G. *Langmuir* **1991**, *7*, 2362.
- 3) (a) E. Laviron *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *101*, 19. (b) Laviron, E. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 247.
- 4) (a) Wei, J.; Liu, H.; Khoshtariya, D. E.; Yamamoto, H.; Dick, A.; Waldeck, D. H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 4700. (b) Green, S. J.; Le-Poul, N.; Edwards, P. P.; Peacock, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3686.
- 5) (a) Sachs, S. B.; Dudek, S. P.; Hsung, R. P.; Sita, L. R.; Smalley, J. F.; Newton, M. D.; Feldberg, S. W.; Chidsey, C. E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10563. (b) Dudek, S. P.; Sikes, H. D.; Chidsey, C. E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8033.
- 6) Chidsey, C. E. D. *Science* **1991**, *251*, 919.
- 7) Sikes, H. D.; Smalley, J. F.; Dudek, S. P.; Cook, A. R.; Newton, M. D.; Chidsey, C. E. D.; Feldberg, S. W. *Science* **2001**, *291*, 1519.
- 8) Oesch, U.; Janata, J. *Electrochimica. Acta.* **1983**, *28*, 1237.
- 9) Seiler, P.; Dunitz, J. D. *Acta Crystallogr., Sect B* **1979**, *B35*, 1068.
- 10) Rowe, G. K.; Creager, S. E. *Langmuir* **1991**, *7*, 2307.

第 6 章

総括

本研究では、フェロセンのシクロペンタジエニル環の β 位に窒素原子を有する化合物を合成し、鉄原子と窒素原子の電子的な相互作用を利用した有機配位子部位における超分子の形成、光・熱応答の制御、修飾電極の特性を検討した。

第2章では、軸分子に導入したフェロセニル基の電気化学的な酸化によって誘発される擬口タキサン形成を検討した。酸の添加によって化学的に合成した軸分子と大環状分子であるジベンゾ[24]クラウン 8 (DB24C8)との擬口タキサン形成をおこない、 $^1\text{H NMR}$ 、IR および FAB マススペクトル、元素分析、X線結晶構造解析、熱分析をおこなった。その結果、フェロセニル基を有するアンモニウムカチオンとクラウンエーテル DB24C8 は、DB24C8 中の酸素原子とアンモニウムイオン中のプロトンとの水素結合 $[\text{N} - \text{H} \cdots \text{O}]$ およびベンジルのメチレンプロトンとの水素結合 $[\text{C} - \text{H} \cdots \text{O}]$ の 2 種類の水素結合と芳香環同士の π - π スタッキングにより、安定な擬口タキサンを形成することがわかった。二級アミンを有する軸分子前駆体の電気化学的酸化をおこない、DB24C8 との擬口タキサン形成を検討したところ、電気化学的刺激によって擬口タキサンを形成させることに成功し、その形成機構を解明した。電気化学反応は、自作のフロー電解装置を用いておこない、 $^1\text{H NMR}$ 、FAB マススペクトルにより得られた擬口タキサンを同定した。サイクリックボルタンメトリー (CV)、リニアスイープボルタンメトリー (LSV)、ESR スペクトル、紫外可視吸収スペクトル測定により、電気化学的擬口タキサン形成機構の解明をおこなった。軸分子前駆体を電気化学的に酸化すると、 Fe(II) が酸化され、 Fe(III) のフェロセニウム中間体を生じる。この時、窒素原子から鉄原子へと電子移動がおこり、窒素原子上にカチオンラジカルが生じ、鉄中心は 2 価となる平衡状態が生じる。軸分子前駆体の窒素原子上に生じたカチオンラジカルは TEMPOH から水素化され、アンモニウムカチオン軸分子へと変換され、DB24C8 と擬口タキサンを形成した。この電気化学的刺激によって誘発される擬口タキサン形成法は、これまでに例がない手法であること、電気化学的な刺激という制御性の良い刺激を用いてインターロック化合物を形成させることである。そして、電気化学的に擬口タキサン形成の制御をおこなうことにより、新しい分子機械を提案するといった分子エレクトロニックデバイスの一部分を担う材料としての可能性を示す結果となった。

第3章では，Ru 錯体触媒を用いる 1,1'-フェロセンジメタノールと一級アミンの脱水縮合反応によりアザフェロセノファン **6a**, **6b**, **7**, **8a**, **8b** を合成し，さらに $t\text{Bu}_3\text{P}$ の存在下，Pd 錯体触媒を用いる **8a**, **8b** のハロゲンと二級アミンのクロスカップリング反応によりアゾベンゼンを有するアザフェロセノファン **9a**, **9b** を合成した．アゾベンゼンは光および熱に応答する有機基であり，置換基を導入することによりシス体からトランス体への熱異性化が加速される．そこで，アザフェロセノファン部分の電気化学的酸化還元反応をおこなうことで，アゾベンゼンの異性化挙動の制御を検討した．これらの化合物のサイクリックボルタモグラムは，多段階の複雑な波形を示した．この酸化還元機構解明のため，第2章と同様のフロー電解装置を用いて紫外可視吸収スペクトルの変化を観測した．その結果，電気化学酸化にともないフェロセニウム，窒素原子のカチオンラジカル，キノジイミン構造に由来する酸化種が段階的に観測できた．**9a**, **9b** のアゾベンゼン部位の光および異性化挙動を 420 nm のキセノンランプによる光照射後，紫外可視吸収スペクトルにより観測したところ，電子状態および構造の違いに由来する物性の違いが観測された．すなわち，パラ位で結合している **9a** はアザフェロセノファン部位の電子供与性がアゾベンゼン部位の熱異性化を促進し，メタ位で結合している **9b** はその効果が小さかった．フロー電解装置を用いて **9a**, **9b** を定電位電解したところ，1 電子酸化体 **9a**⁺, **9b**⁺を得た．これらの酸化体に 420 nm の光照射をおこなったところ，光定常状態でトランス体の割合が増加し，熱異性化が加速された．以上の観測結果から，電気化学的に酸化した **9a**⁺および **9b**⁺の熱異性化機構を提案した．酸化状態でキノジイミン構造をとることによりアゾベンゼン部分の二重結合性が弱まるため，熱異性化が加速されたと考察した．**9a**, **9b** の金属中心の電気化学的な酸化還元と有機配位子部分の光および熱応答の相互作用を利用して，分子メモリーや分子スイッチへと応用できる可能性を示すことができた．

第4章では，1 級アミン **6b** と種々のアリアルアルデヒド (Ar-CHO)の脱水縮合反応により，アゾメチン置換基を有するアザフェロセノファン **10a-10d** を合成した．これらの化合物の酸化還元電位と吸収波長は，アゾメチン部位の置換基の違いにより変化した．これまでにアゾメチンを有する有機金属錯体は多数合成されているが，電気化学的酸化還元と分光学的観測をおこなった研究はあまり例がない．本研究では，フロー電解装置を用いる分光電気化

学的検討により、アザフェロセノファン **10a-10d** の電気化学的酸化還元にもなうスペクトル変化を観測した。さらに、その結果に基づいて酸化還元機構を提案することができた。アゾメチンを構成要素とするアザフェロセノファンの電気化学的酸化は、 Fe(II)/Fe(III) を経由してイミニウムカチオンが生成することが示された。

第5章では、長鎖アルカンチオールを有するアザフェロセノファンの自己組織化単分子膜 (self-assembled monolayer, SAM) を金電極上に作成し、サイクリックボルタンメトリーにより電気化学的評価をおこなった。アザフェロセノファン同士の分子間の相互作用を緩和するため、ドデカンチオールとの混合 SAM の作成についても検討した。これらの SAM 膜は、中性水溶液中ではフェロセン部分の酸化と還元で対称的な CV が観測された。酸性水溶液中ではアザフェロセノファンの窒素原子がプロトン化され、酸化還元ピークが高電位シフトした。掃引速度を変化させてサイクリックボルタンメトリー測定をおこない、Laviron の理論を適用するにより、電子移動速度定数を酸化側と還元側でそれぞれ算出することができた。中性水溶液中では酸化側と還元側の電子移動速度定数はほぼ同じ値であった。一方、酸性水溶液中では、電子移動速度が還元側よりも酸化側の方が小さくなった。この理由は、酸性条件下では、架橋窒素原子のプロトン化によって電子移動がブロッキングされるためである。鎖長の異なるアルカンチオール (炭素数 8, 10, 12) について比較したところ、電子移動速度の距離依存性を示す値である減少因子 $\beta = 0.05$ となり、比較的小さな値を示した。このことは、アルキル鎖の長さが電子移動速度に与える影響が小さいことを示していた。すなわち、炭素数 8~12 (20.6 ~ 26.4 Å) の範囲内では、アルキル鎖を介して電子移動がスムーズにおこる、または、距離的に飽和していることがわかった。酸化側と還元側で電子移動の特性が異なるという性質は、半導体の p-n 接合によって生じる整流作用と類似している。すなわち、単分子膜上で電子移動の方向を制御することにより、ダイオードのような新しい分子部品を提案することができた。分子レベルでの電子移動反応を利用することにより、現行の電界効果型トランジスターやダイオード以上に高速処理が可能な分子素子となる可能性がある。

以上，本研究では，フェロセンを含む新規機能性分子を構築し，フェロセンの電気化学的酸化還元特性とフェロセンに導入した窒素原子の電子的相互作用を利用して，電気化学制御による分子変換・物性変換・機能変換をおこなった．このような分子を部品として分子素子に組み込み構築していくことにより，第2章のロタキサンでは分子間の動的挙動を利用して分子機械や分子メモリーへと，第3章のアゾベンゼンでは異性化反応を利用して光・電気化学制御できるスイッチング部品や分子メモリーへと，第4章のアゾメチンでは電気化学的な刺激による色変換を利用して表示部品へと，第5章の自己組織化単分子膜では膜の整流特性を利用して超薄膜ダイオードへと，未来の分子デバイスを構築する部品の原理の一部となることを期待している．分子素子が実現し，情報社会の中で活躍していくことは，分子材料の研究に携わった者として大いなる夢であり，私自身も今後，新しい分子素子の原理を提案し，素子の実現を目指して研究を推進していく意思を表明する．

第 7 章

実験項

第 2 章

General Methods.

1a¹ and 1,1'-Diformylferrocene² were prepared according to the literature method. DB24C8 was purchased from Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd. Ferrocenecarboxaldehyde was purchased from STREM CHEMICALS. ¹H and ¹³C{¹H} NMR spectra were recorded on JEOL EX-400 or Varian Mercury 300 spectrometers where the chemical shifts were referenced with respect to CHCl₃ (δ 7.24), CD₂HCN (δ 1.93) for ¹H and CDCl₃ (δ 77.0), CD₃CN (δ 1.30) for ¹³C as internal standards. IR absorption spectra were recorded with Shimadzu FT/IR-8100 spectrometers. Elemental analyses were carried out with a Yanaco MT-5 CHN autorecorder. Thermogravimetry analysis (TGA) was recorded on Seiko TG/DTA6200R. Differential scanning calorimeter (DSC) was recorded on SeikoDSC6200S. Fast atom bombardment mass spectrum (FABMS) was obtained from JEOL JMS-700 (matrix, glycerol or *m*-nitrobenzyl alcohol). ESR spectra were recorded on JEOL RE3X spectrometer. Cyclic voltammetry (CV) was measured in CH₃CN solution containing 10 mM *n*-Bu₄NPF₆ with ALS Electrochemical Analyzer Model-600A. The measurement was carried out in a standard one-compartment cell under inert gas equipped with Ag⁺/Ag reference electrode, a platinum-wire counter electrode, and a platinum-disk working electrode (ID: 1.6 mm). A combination of flow through electrolysis cell, peristaltic pump SMP-11 at 0.7 mL min⁻¹ and JASCO V-530 UV/VIS spectrometer was used for the spectroelectrochemical measurements in situ (Figure 2-15).³

Preparation of 2a

A suspension **1a** (362 mg, 1.13 mmol) in 6 N HCl (40 mL) was stirred for 12 h at room temperature. Evaporation of the solvent gave [**1a-H**][Cl] which was washed with water. To a suspension of [**1a-H**][Cl] in acetone (50 mL) was added NH₄PF₆ (1.63 g, 10 mmol), and the mixture was stirred for 4 h at room temperature. The precipitate was removed by the filtration. Evaporation of the filtrate gave [**1a-H**][PF₆] = **2a** as a yellow solid (408 mg, 0.877 mmol, 78%). Anal. Calcd. for C₁₉H₂₂NF₆FeP: C, 49.06; H, 4.77; N, 3.01. Found: C, 48.98; H, 4.65; N, 3.02.

^1H NMR (300 MHz, CD_3CN , r. t.): δ 2.34 (s, 3H, CH_3), 4.04 (br, 2H, C_5H_4), 4.06 (br, 2H, C_5H_4), 4.21* (5H, C_5H_5), 4.28 (t, 2H, CH_2 , J (HH) = 1.8 Hz), 4.37 (t, 2H, CH_2 , J (HH) = 1.8 Hz), 7.26 (m, 2H, C_6H_4), 7.29 (m, 2H, C_6H_4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum (75.5 MHz, CD_3CN , r. t.): δ 21.3 (CH_3), 48.7 (CH_2), 51.6 (CH_2), 70.1 (C_5H_5 or C_5H_4), 70.7 (C_5H_5 or C_5H_4), 71.7 (C_5H_5 or C_5H_4), 76.5 (C_5H_5 or C_5H_4), 128.4 (C_6H_4), 130.6 (C_6H_4), 131.0 (C_6H_4), 140.6 (C_6H_4). IR spectrum (KBr): ν (N-H); 3266, 3233 cm^{-1} . 5% loss of temperature 217 $^\circ\text{C}$.

Preparation of 1b

A toluene solution containing ferrocene carboxaldehyde (2.13 g, 10.0 mmol) and *n*-hexylamine (1.02 g, 10.1 mmol) was stirred for 24 h at 80 $^\circ\text{C}$ in the presence of the MS4A. MS4A was removed by the filtration and the filtrate was evaporated to give [(*n*-hexylimino)methyl]ferrocene (**4b**) as a brown oil [^1H NMR (300 MHz, CD_3CN , r. t.): δ 0.92 (m, 3H, CH_3), 1.32-1.35* (6H, CH_2), 1.65 (m, 2H, CH_2), 3.46 (t, 2H, NCH_2), 4.19 (s, 5H, C_5H_5), 4.36 (s, 2H, C_5H_4), 4.64 (s, 2H, C_5H_4), 8.11 (s, 1H, CH)]. The above product was dissolved in THF/MeOH (THF/MeOH = 50 mL/50 mL) at room temperature. NaBH_4 (766 mg, 20.5 mmol) was added to the solution and the mixture was stirred for 2 h at room temperature. An extra portion of NaBH_4 (720 mg, 19.0 mmol) was added to the reaction mixture and the mixture was stirred for further 12 h, before being treated with 1N HCl (100 mL). After evaporation of the solvent, the remaining solid was partitioned between 2N KOH and CH_2Cl_2 . Organic extract was dried over MgSO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure to give [(*n*-hexylamino)methyl]ferrocene (**1b**) as a brown oil (2.31 g, 7.75 mmol, 78%). ^1H NMR (300 MHz, CD_3Cl , r. t.): δ 0.86 (s, 3H, CH_3), 1.26-1.28* (6H, CH_2), 1.46 (m, 2H, CH_2), 2.60 (t, 2H, NCH_2 , J (HH) = 7.5 Hz), 3.48 (s, 2H, NCH_2), 4.08 (m, 2H, C_5H_4), 4.10 (s, 5H, C_5H_5), 4.16 (m, 2H, C_5H_4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum (75.5 MHz, CD_3Cl , r. t.): δ 14.0 (CH_3), 22.6 (CH_2), 27.1 (CH_2), 30.0 (CH_2), 31.8 (CH_2), 49.1 (NCH_2), 49.7 (NCH_2), 67.7 (C_5H_4 or C_5H_5), 68.2-68.4* (2C, C_5H_4 or C_5H_5), 68.4 (C_5H_4 or C_5H_5).

Preparation of **2b**

A suspension of **1b** (740 mg, 2.47 mmol) in 6 N HCl (60 mL) was stirred for 12 h at room temperature. Evaporation of the solvent gave [**1b-H**][Cl] which was washed with water. To a suspension of [**1b-H**][Cl] in acetone (50 mL) was added NH_4PF_6 (1.63 g, 10 mmol) and the mixture was stirred for 4 h at room temperature. The precipitate was removed by the filtration and the evaporation of the filtrate gave [**1b-H**][PF_6] = **2b** as a yellow solid (395 mg, 0.887 mmol, 36%). Anal. Calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{NF}_6\text{FeP}$: C, 45.86; H, 5.89; N, 3.15. Found: C, 45.98; H, 6.03; N, 3.20. ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN , r. t.): δ 0.88 (t, 3H, CH_3 , J (HH) = 6.9 Hz), 1.28-1.32* (6H, CH_2), 1.57 (m, 2H, CH_2), 2.90 (2H, NCH_2CH_2), 3.97 (s, 2H, NCH_2Cp), 4.20 (s, 5H, C_5H_5), 4.27 (t, 2H, C_5H_4 , J (HH) = 2.1 Hz), 4.35 (t, 2H, C_5H_4 , J (HH) = 1.8 Hz), 6.41 (br, 2H, NH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum (75.5 MHz, CD_3CN , r. t.): δ 14.2 (CH_3), 23.0 (CH_2), 26.3 (CH_2), 26.5 (CH_2), 31.7 (CH_2), 48.2 (NCH_2), 48.7 (NCH_2), 69.9 (C_5H_5 or C_5H_4), 70.5 (C_5H_5 or C_5H_4), 71.3 (C_5H_5 or C_5H_4), 76.6 (C_5H_5 or C_5H_4).

Preparation of 1,1'-bis[[(*p*-methylbenzyl)imino]methyl]ferrocene (**4c**)

A solution of 1,1'-diformylferrocene (1.21 g, 5.00 mmol) and *p*-methylbenzylamine (1.21 g, 9.99 mmol) in toluene (80 mL) was stirred for 3 days at 80 °C in the presence of MS4A. MS4A was removed by the filtration and the filtrate was evaporated to give the 1,1'-bis[[(*p*-methylbenzyl)imino]methyl]ferrocene (**4c**) as a redbrick solid which was purified by recrystallization from Et_2O (1.63 g, 3.64 mmol, 73%). Anal. Calcd. for $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Fe}$: C, 75.00; H, 6.29; N, 6.25. Found: C, 74.60; H, 6.48; N, 6.04. ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN , r. t.): δ 2.31 (s, 6H, CH_3), 4.33 (t, 4H, C_5H_4 , J (HH) = 2.1 Hz), 4.54 (s, 4H, CH_2), 4.63 (t, 4H, C_5H_4 , J (HH) = 1.8 Hz), 7.14 (t, 4H, *o*- C_6H_4 or *m*- C_6H_4 , J (HH) = 8.4 Hz), 7.16 (t, 4H, *o*- C_6H_4 or *m*- C_6H_4 , J (HH) = 8.1 Hz), 8.06 (s, 2H, CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum (75.5 MHz, CD_3CN , r. t.): δ 21.0 (CH_3), 65.0 (CH_2 , C_5H_4 or $\text{C}=\text{N}$), 69.4 (CH_2 , C_5H_4 or $\text{C}=\text{N}$), 71.3 (CH_2 , C_5H_4 or $\text{C}=\text{N}$), 81.4 (CH_2 , C_5H_4 or $\text{C}=\text{N}$), 127.9 (C_6H_4), 129.1 (C_6H_4), 136.3 (C_6H_4), 136.4 (C_6H_4), 161.1 (C_6H_4).

Preparation of 1,1'-bis[[*p*-methylbenzyl]amino]methyl]ferrocene (**1c**)

1,1'-bis[[*p*-methylphenylmethyl]imino]methyl]-ferrocene (1.42 g, 3.17 mmol) was dissolved in THF/MeOH (THF/MeOH = 50 mL/50 mL). NaBH₄ (360 mg, 9.52 mmol) was added to the solution which was stirred for 2 h at room temperature. An extra portion of NaBH₄ (360 mg, 9.52 mmol) was added to the reaction mixture and the mixture was stirred for further 24 h, before being treated with 1N HCl (100 mL). After evaporation of the solvent, the remaining solid was partitioned between 2N KOH and CH₂Cl₂. Organic extracts was dried over MgSO₄ filtered, and concentrated under reduced pressure to give 1,1'-bis[[*p*-methylbenzyl]amino]methyl]ferrocene (**1c**) as brown oil in quantitative yield. Anal. Calcd. For C₂₈H₃₂N₂Fe: C, 74.33; H, 7.13; N, 6.19. Found: C, 74.07; H, 7.39; N, 5.91. ¹H NMR (300 MHz, CD₃Cl, r. t.): δ 2.33 (s, 6H, CH₃), 3.47 (s, 4H, CH₂), 3.74 (s, 4H, CH₂), 4.03 (t, 4H, C₅H₄, *J* (HH) = 1.5 Hz), 4.10 (t, 4H, C₅H₄, *J* (HH) = 1.8 Hz), 7.12 (d, 4H, *o*-C₆H₄ or *m*-C₆H₄, *J* (HH) = 7.8 Hz), 7.20 (t, 4H, *o*-C₆H₄ or *m*-C₆H₄, *J* (HH) = 8.1 Hz). ¹³C{¹H} NMR spectrum (75.5 MHz, CD₃Cl, r. t.): δ 21.0 (CH₃), 47.8 (CH₂), 52.9 (CH₂), 68.1 (C₅H₄), 68.6 (C₅H₄), 86.9 (C₅H₄), 127.9 (C₆H₄), 129.0 (C₆H₄), 136.3 (C₆H₄), 137.1 (C₆H₄).

Isolation of [DB24C8•2a]

Yellow crystals of pseudorotaxane [DB24C8•2a] was obtained by recrystallization from a CH₂Cl₂/Et₂O solution of **2a**/DB24C8 (58.3 mg/46.5 mg). [DB24C8•2a] was obtained in 72%. Anal. Calcd. for C₄₃H₅₄NF₆FeP: C, 56.52; H, 5.96; N, 1.53. Found: C, 56.37; H, 5.80; N, 1.53. IR spectrum (KBr): ν (N-H): 3067, 3166 cm⁻¹. FABMS: *m/z* = 768 [M-PF₆]⁺. 5% loss of temperature 237 °C.

General procedures for crystal structure analyses

Crystals of 1,1'-bis[[*p*-methylphenylbenzyl]imino]methyl]ferrocene pseudorotaxane, [DB24C8•4c] suitable for X-ray diffraction study were obtained by recrystallization from Et₂O, CH₂Cl₂/Et₂O and CH₂Cl₂/acetone/ⁿPr₂O, respectively, and mounted in glass capillary tubes. The data of were collected to a maximum 2θ value of 55.0 °. A total of 720 oscillation images were collected. A sweep of data was done using ω scans from -110.0 to 70.0 ° in 0.5 ° step, at χ = 45.0 ° and φ

= 0.0 °. The detector swing angle was -20.42 °. A second sweep was performed using ω scans from -110.0 to 70.0° in 0.5 ° step, at $\chi = 45.0$ ° and $\phi = 90.0$ °. The crystal-to-detector distance was 44.84 mm. Readout was performed in the 0.070 mm pixel mode. Calculations were carried out by using a program package CrystalStructure™ for Windows. The structure was solved by direct methods and expanded using Fourier techniques. A full-matrix least-squares refinement was used for the non-hydrogen atoms with anisotropic thermal parameters.

Thermodynamic parameters of pseudo[2]rotaxane formation

Typical thermodynamic experiment is as follows. In an NMR tube was charged a CH₃CN solution (0.7 mL) of DB24C8 (0.007 mmol) and the ammonium salts (0.007 mmol). The sample was placed in an NMR spectrometer, the ¹H NMR spectra were recorded at the appropriate temperature. The molar ratio of DB24C8 and ammonium salts was determined by the comparison of the peak area of methylene hydrogens and the concentration of the uncomplexed DB24C8/ammonium salts and their associated pseudo[2]rotaxane was calculated from the original concentration of crown ether and salts (Figure 2-6). The temperature dependence of association constants K shown in Figure S3 gives the thermodynamic parameters of the reactions which were summarized in Table S1.

¹H NMR of [DB24C8•**2a**-H][PF₆] (300 MHz, CD₃CN, r. t.): δ 2.14 (s, 3H, CH₃), 3.60-4.20* (OCH₂, C₅H₅, C₅H₄, 33H), 4.37 (m, 2H, NCH₂), 4.53 (m, 2H, NCH₂), 6.85-6.64* (10H, C₆H₄, *o*- or *m*-C₆H₄(host)), 7.14 (2H, *o*- or *m*-C₆H₄(host)).
¹H NMR of [DB24C8•**2**-H][PF₆] (400 MHz, CD₃CN, 30 °C): δ 0.89 (t, 3H, CH₃, *J* (HH) = 0.8 Hz), 1.03-1.11* (4H, CH₂), 1.29-1.38* (2H, CH₂), 1.40 (m, 2H, CH₂), 3.32 (m, 2H, NCH₂), 3.60-4.35* (35H, Cp, OCH₂), 6.88-6.98* (8H, C₆H₄). FABMS: *m/z* = 748 [M- PF₆]⁺.

Kinetic study of pseudo[2]rotaxane formation

Typical kinetic experiment is as follows. An acetonitrile solution of **1a** (2 mM) containing $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1 M) was electrochemically oxidized at 0.4 V (vs Ag^+/Ag) by using flow electrolysis system and was soon collect to 1 cm x 1 cm quartz cell. After addition of DB24C8 (0, 4, 10, 20, or 40 mM) to the solution, the UV-vis absorption spectra were measured every 3 minutes.

第 3 章

General Methods.

$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$,⁴ 1,1'-Ferrocenedimethanol,⁵ $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ⁶ and were prepared according to the literature. Preparation of the complexes and ferrocenophanes were carried out under nitrogen or argon using a standard Schlenk technique. Solvents were distilled from CaH_2 and stored under argon. The IR spectra were obtained on a JASCO-IR810 spectrophotometer. The ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on a JEOL EX-400 spectrometer at 25 °C unless otherwise stated. A YANACO MT-5 CHN Autocorder was used in the elemental analyses. Cyclic voltammetry was recorded in a MeCN solution of 0.10 M Et_4NBF_4 with an ALS Electrochemical Analyzer Model-600A. The potentials were referenced to Ag^+/Ag . Spectrochemical measurements were carried out by using a combination of a flow through electrolysis cell, ALS Electrochemical Analyzer Model-600A and EYELA peristaltic pump SMP-11, and JASCO V-530 UV/VIS spectrometer. Details of apparatus were shown in Figure 2-15.³

Preparation of *N*-(4-hydroxyphenyl)-2-aza-[3]-ferrocenophane (**6a**)

To an NMP (10 mL) solution of $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (480 mg, 0.5 mmol) was added *p*-aminophenol (1.89 g, 10 mmol) and then 1,1'-ferrocenedimethanol (2.46 mg, 10 mmol) at room temperature under nitrogen atmosphere. The mixture was heated for 16 h at 180 °C. After removal of the solvent under vacuum, the product was extracted with CHCl_3 . Column chromatography (silica gel; hexane: ethyl acetate = 1:1) of the extract gave *N*-(4-hydroxyphenyl)-2-aza-[3]-ferrocenophane as yellow

powder (0.65 g, 20%). ^1H NMR (400 MHz, in CDCl_3 at 25 °C): δ 6.93, 6.80 (d, 4H, C_6H_4 , $J = 8$ Hz), 4.10, 4.08 (d, 8H, Cp, $J = 1$ Hz), 3.69 (s, 4H, Cp- CH_2 -N and OH).

Preparation of *N*-(4-aminophenyl)-2-aza-[3]-ferrocenophane (6b)

To an NMP (8 mL) solution of $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (86 mg, 0.10 mmol) was added *p*-phenylenediamine (216 mg, 2.0 mmol) and then 1,1'-ferrocenedimethanol (492 mg, 2.0 mmol) at room temperature under nitrogen atmosphere. The mixture was heated for 12 h at 180 °C. After removal of the solvent under vacuum, the product was extracted with CHCl_3 . Column chromatography (silica gel; CHCl_3) of the extract gave *N*-(4-aminophenyl)-2-aza-[3]-ferrocenophane as yellow powder (92 mg, 14%). Anal. Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{FeN}_2$: C, 68.38; H, 5.10; N, 8.86. Found for C, 67.95; H, 5.38; N, 8.21. ^1H NMR (400 MHz, in CDCl_3 at 25 °C): δ 7.32 (d, 2H, C_6H_4 , $J = 6$ Hz), 7.26 (d, 2H, C_6H_4 , $J = 6$ Hz), 6.89 (s, 2H, NH_2), 4.43, 4.33 (s, 8H, Cp), 4.07 (s, 4H, Cp- CH_2 -N). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, in CD_3CN at 25 °C): δ 140.9, 131.0, 130.6, 128.5, (C_6H_4), 77.5, 72.6, 71.7 (Cp), 48.3 (Cp- CH_2 -N).

Preparation of *N*-(4-aminophenyl)-2-aza-[3]-ferrocenophane (7)

To an NMP (8 mL) solution of $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (86 mg, 0.1 mmol) was added *p*-aminophenol (0.30 g, 2.0 mmol) and then 1,1'-ferrocenedimethanol (0.49 mg, 2.0 mmol) at room temperature under nitrogen atmosphere. The mixture was heated for 12 h at 180 °C. After removal of the solvent under vacuum, the product was extracted with CHCl_3 . Column chromatography (silica gel; CHCl_3 : methanol = 95:5) of the extract gave a dark brown solid which was recrystallized from a dichloromethane-methanol mixture to afford *N*-(4-aminophenyl)-2-aza-[3]-ferrocenophane as orange crystals (33 mg, 5%).

Preparation of *N*-(4-bromophenyl)-2-aza-[3]-ferrocenophane (8a)

To an NMP (5 mL) solution of $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (139 mg, 0.15 mmol) was added 4-bromoaniline (571 mg, 3.3 mmol) and then 1,1'-ferrocenedimethanol (817 mg, 3.3 mmol) at room temperature under nitrogen atmosphere. The mixture was heated for 24 h at 180 °C. After removal of the solvent under vacuum, the product was extracted with acetone. Column chromatography (silica gel; hexane:

ethyl acetate=1:1) of the extract gave a yellow solid which was recrystallized from a dichloromethane-methanol mixture to afford *N*-(4-bromophenyl)-2-aza-[3]-ferrocenophane as yellow crystals (934 mg, 70%). Anal. Calcd. for $C_{18}H_{16}FeNBr$: C, 56.58; H, 4.22; N, 3.67; Br, 20.91. Found for C, 56.85; H, 4.06; N, 3.69; Br, 21.21. 1H NMR (400 MHz, in $CDCl_3$ at 25 °C): δ 7.32 (d, 2H, *o*-, BrC_6H_4 , $J=9$ Hz), 6.83 (t, 2H, *m*-, $Br C_6H_4$, $J=9$ Hz), 4.17, 4.06 (t, 8H, Cp, $J=2$ Hz), 3.84 (s, 4H, Cp- CH_2 -N). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (100 MHz, in $CDCl_3$ at 25 °C): δ 148.3 (*p*-, $Br C_6H_4$), 132.1 (*o*-, $Br C_6H_4$), 115.0 (*m*-, $Br C_6H_4$), 113.1 (*ipso*, $Br C_6H_4$), 84.0 (Cp- CH_2 -), 70.0, 69.3 (Cp), 46.1 (Cp- CH_2 -N).

Preparation of *N*-(3-bromophenyl)-2-aza-[3]-ferrocenophane (8b)

To an NMP (5 mL) solution of $RuCl_2(PPh_3)_3$ (139 mg, 0.15 mmol) was added 3-bromoaniline (571 mg, 3.3 mmol) and then 1,1'-ferrocenedimethanol (817 mg, 3.3 mmol) at room temperature under nitrogen atmosphere. The mixture was heated for 24 h at 180 °C. After removal of the solvent under vacuum, the product was extracted with acetone. Column chromatography (silica gel; hexane: ethyl acetate=1:1) of the extract gave a yellow solid which was recrystallized from a dichloromethane-methanol mixture to afford *N*-(3-bromophenyl)-2-aza-[3]-ferrocenophane as yellow crystals (907 mg, 68%). Anal. Calcd. for $C_{18}H_{16}FeNBr$: C, 56.58; H, 4.22; N, 3.67; Br, 20.91. Found for C, 56.82; H, 4.31; N, 3.65. 1H NMR (400 MHz, in $CDCl_3$ at 25 °C): δ 7.09 (d, 1H, *o*-, BrC_6H_4 , $J=7$ Hz), 7.08 (dd, 1H, *m*-, $Br C_6H_4$, $J=7$ Hz), 6.85 (s, 1H, *o*-, $Br C_6H_4$), 6.84 (d, 1H, *p*-, $Br C_6H_4$, $J=7$ Hz), 4.18, 4.06 (t, 8H, Cp, $J=2$ Hz), 3.84 (s, 4H, Cp- CH_2 -N). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (100 MHz, in $CDCl_3$ at 25 °C): δ 150.4 (*m*-, $Br C_6H_4$ -N), 130.6 (*m*-, $Br C_6H_4$), 123.7 (*ipso*, $Br C_6H_4$), 119.8 (*o*-, $Br C_6H_4$), 115.9 (*o*-, $Br C_6H_4$ -N), 111.7 (*p*-, $Br C_6H_4$), 83.8 (Cp- CH_2 -), 69.9, 69.3 (Cp), 46.0 (Cp- CH_2 -N).

Preparation of *N*-{4-(phenylazo)phenyl}aminophenyl-2-aza-[3]-ferrocenophane (**9a**)

A mixture of *N*-(4-bromophenyl)-2-aza-[3]-ferrocenophane (**8a**) (382 mg, 1.0 mmol) and 4-phenylazodiphenylamine (273 mg, 1.0 mmol) was dissolved in toluene (20 mL). NaO-*t*-Bu (145 mg, 1.5 mmol), Pd₂(dba)₃ (12 mg, 0.013 mmol), and P(*t*-Bu)₃ (15 mg, 0.075 mmol) were added to the solution. This solution was stirred at 100 °C for 40 h under argon. After cooling, reaction mixture was quenched by adding NH₄OH. The product was extracted by CHCl₃ and purified by column chromatography (silica gel; hexane:CHCl₃=1:1) to give a red-orange solid. Recrystallization from a CHCl₃/hexane mixture gave **9a** as red crystals (471 mg, 82%). Anal. Calcd. for C₃₆H₃₀FeN₄: C, 75.26; H, 5.26; N, 9.75. Found for C, 74.99; H, 5.17; N, 9.71. ¹H NMR (400 MHz, in CDCl₃ at 25 °C): δ 7.85 (d, 2H, *o*-, C₆H₅N=N, *J* = 9 Hz), 7.80 (d, 2H, *o*-, C₆H₄N=N, *J* = 9 Hz), 7.49 (t, 2H, *m*-, C₆H₅N=N-, *J* = 7 Hz), 7.41 (t, 1H, *p*-, C₆H₅N=N-, *J* = 7 Hz), 7.31 (t, 2H, *m*-, C₆H₅N-, *J* = 7 Hz), 7.21 (d, 2H, *m*-, C₆H₄N=N-, *J* = 7 Hz), 7.09 (d, 5H, *o*-, CH₂NC₆H₄, *o*- and *p*-, -NC₆H₅), 6.95 (d, 2H, *m*-, CH₂NC₆H₄, *J* = 9 Hz), 4.22, 4.11 (d, 8H, Cp, *J* = 2 Hz), 3.86 (s, 4H, Cp-CH₂-N). ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, in CDCl₃ at 25 °C): δ 153.1, 151.1, 147.3, 147.0, 146.5, 136.7, 129.9, 129.3, 128.9, 128.1, 124.8, 124.2, 123.5, 122.4, 119.9, 115.1, 83.4 (Cp-CH₂-), 70.0, 69.4 (Cp), 45.8 (Cp-CH₂-N).

Preparation of *N*-{3-(phenylazo)phenyl}aminophenyl-2-aza-[3]-ferrocenophane (**9b**)

A mixture of *N*-(3-bromophenyl)-2-aza-[3]-ferrocenophane (**8b**) (382 mg, 1.0 mmol) and 4-phenylazodiphenylamine (273 mg, 1.0 mmol) was dissolved in toluene (20 mL). NaO-*t*-Bu (145 mg, 1.5 mmol), Pd₂(dba)₃ (12 mg, 0.013 mmol), P(*t*-Bu)₃ (15 mg, 0.075 mmol) were added to the solution. This solution was stirred at 100 °C for 40 h under argon. After cooling, reaction mixture was quenched by adding NH₄OH. The product was extracted by CHCl₃ and purified by column chromatography (silica gel; hexane: CHCl₃=1:1) to give a red-orange solid. Recrystallization from a CHCl₃/hexane mixture gave **9b** as red crystals (448 mg, 78%). Anal. Calcd. for C₃₆H₃₀FeN₄: C, 75.26; H, 5.26; N, 9.75. Found for C, 75.14; H, 5.13; N, 9.65. ¹H NMR (400 MHz, in CDCl₃ at 25 °C): δ 7.87-6.55

(aromatic region), 4.17, 4.07 (d, 8H, Cp, $J = 2$ Hz), 3.81 (s, 4H, Cp-CH₂-N).
¹³C{¹H} NMR (100 MHz, in CDCl₃ at 25 °C): δ 153.0, 150.7, 150.4, 148.2, 147.0, 130.4, 130.1, 129.4, 129.0, 125.4, 124.2, 123.9, 122.5, 121.3, 115.5, 111.1, 109.7 (aromatic region), 84.3 (Cp-CH₂-), 69.9, 69.2 (Cp), 45.9 (Cp-CH₂-N).

Kinetic Measurement.

A toluene solution of **9a** or **9b** (0.03 mM) were oxidized by passing the flow electrolysis system. The solution in a quartz cell was irradiated at 420 nm using Xe lamp filtered by color glass filter for 30 min at 20 °C. The spectroscopic change was measured by increase of the absorption at 430 nm. The results are shown in Figure 3-12, 3-13.

第 4 章

Preparation of **10a**

A 6 mL of methanol solution containing **6b** (32 mg, 0.1 mmol) and 2-benzaldehyde (10 μ L, 0.1 mmol) was stirred for 5 h at 80 °C. The product was evaporated to give a yellow residue and purified by column chromatography (silica gel; CHCl₃) to give a yellow powder. Recrystallization from a CHCl₃/methanol mixture gave **10a** as orange crystals (30 mg, 74%). ¹H NMR (400 MHz, CD₃Cl, r. t.): δ 8.54 (s, 1H, -CH=N-), 7.88 (d, 2H, *o*-C₆H₅), 7.43, 7.16 (m, 4H, *m*- or *p*-C₆H₅), 7.27 (d, 2H, *o*-, Fc-N-C₆H₄, $J = 9$), 6.98 (d, 2H, *m*-, Fc-N-C₆H₄, $J = 9$), 4.19, 4.06 (d, 8H, Cp, $J = 2$ Hz), 3.89 (s, 4H, Cp-CH₂-N).

Preparation of **10b**

A 6 mL of methanol solution containing **6b** (32 mg, 0.1 mmol) and 2-benzaldehyde (15 mg, 0.1 mmol) was stirred for 5 h at 80 °C. The product was evaporated to give a yellow residue and purified by column chromatography (silica gel; CHCl₃) to give a yellow powder. Recrystallization from a CHCl₃/methanol mixture gave **10b** as orange crystals (22 mg, 49%). ¹H NMR (400 MHz, CD₃Cl, r. t.): δ 8.62 (s, 1H, -CH=N-), 8.29 (d, 2H, *o*-NO₂-C₆H₄, $J = 9$), 8.03 (d, 2H,

m-NO₂-C₆H₄, *J* = 9), 7.35 (d, 2H, *o*-, Fc-N-C₆H₄, *J* = 9), 6.99 (d, 2H, *m*-, Fc-N-C₆H₄, *J* = 9), 4.19, 4.06 (d, 8H, Cp, *J* = 2 Hz), 3.93 (s, 4H, Cp-CH₂-N).

Preparation of 10c

A 6 mL of methanol solution containing **6b** (32 mg, 0.1 mmol) and 2-thiophenecarbaldehyde (50 μL, 0.5 mmol) was stirred for 5 h at 80 °C. The product was evaporated to give a yellow residue and purified by column chromatography (silica gel; CHCl₃) to give a yellow powder. Recrystallization from a CHCl₃/methanol mixture gave **10c** as orange crystals (12 mg, 29%). ¹H NMR (400 MHz, CD₃Cl, r. t.): δ 8.64 (s, 1H, -CH=N-), 7.26, 7.22 (d, 2H, 3- or 5-C₄H₃S, *J* = 2), 7.11 (dd, 1H, 4-C₄H₃S, *J* = 2), 6.96 (d, 2H, *m*-, Fc-N-C₆H₄, *J* = 9), 4.18, 4.05 (d, 8H, Cp, *J* = 2 Hz), 3.88 (s, 4H, Cp-CH₂-N).

Preparation of 10d

A methanol solution containing **6b** (95 mg, 0.3 mmol) and 2-pyridinecarbaldehyde (32 mg, 0.3 mmol) was stirred for 5 h at 80 °C. The product was evaporated to give a yellow residue and purified by column chromatography (silica gel; CHCl₃) to give a yellow powder. Recrystallization from a CHCl₃/methanol mixture gave **10d** as orange crystals (30 mg, 25%). ¹H NMR (400 MHz, CD₃Cl, r. t.): δ 8.54 (s, 1H, -CH=N-), 7.88 (d, 2H, *o*-C₆H₅), 7.43, 7.16 (m, 4H, *m*- or *p*-C₆H₅), 7.27 (d, 2H, *o*-, Fc-N-C₆H₄, *J* = 9), 6.98 (d, 2H, *m*-, Fc-N-C₆H₄, *J* = 9), 4.19, 4.06 (d, 8H, Cp, *J* = 2 Hz), 3.89 (s, 4H, Cp-CH₂-N).

参考文献

-
- 1) Hess, A., Brosch, O., Weyhermuller, T.; Metzler-Nolte, N. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 589, 75.
 - 2) Bastin, S., Agbossou-Niedercorn, F., Brocard, J.; Pélinski, L. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12, 2399.
 - 3) Nakao, H. Hayashi, H.; Okita, K. *Anal. Sci.* **2001**, 17, 545.
 - 4) Hallman, P. S.; Stephenson, T. A.; Wilkinson, G. *Inorg. Synth.* **1970**, 12, 237.
 - 5) Carlström, A. –S.; Frejd, T. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 4175.
 - 6) Ukai, T.; Kawazura, H.; Ishii, Y. *J. Organomet. Chem.* **1974**, 65, 253.

Appendix

Tables

Crystallographic data

Table S-1. Crystallographic Data and Details of Refinement for **4c**, [DB24C8•2a], and [(DB24C8)₂•2c].

	4c	[DB24C8•2a]	[(DB24C8) ₂ •2c]
chemical formula	C ₂₈ H ₂₈ FeN ₂	C ₄₃ H ₅₄ F ₆ FeNO ₈ P	C ₇₉ H ₁₀₄ FeN ₂ P ₂ F ₁₂ O ₁₇
formula wt	448.39	913.71	1699.47
cryst system	monoclinic	triclinic	triclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (No. 14)	<i>P</i> 1 (No. 2)	<i>P</i> 1 (No. 2)
<i>a</i> , Å	5.9651(11)	10.1889(13)	10.568(7)
<i>b</i> , Å	13.627(2)	11.050(3)	18.641(12)
<i>c</i> , Å	27.819(8)	19.460(2)	22.41(2)
α , deg		87.09(3)	78.21(3)
β , deg	102.955(12)	98.43(2)	102.955(12)
γ , deg		89.02(2)	69.27(2)
<i>V</i> , Å ³	2203.7(8)	2135.1(7)	4031.6(47)
<i>Z</i>	4	2	2
μ , cm ⁻¹	7.02	4.69	3.22
<i>F</i> (000)	944.00	956.00	1784.00
<i>D</i> _{calcd} , g cm ⁻³	1.351	1.421	1.400
cryst size, mm	0.50 x 0.20 x 0.20	0.50 x 0.20 x 0.15	0.30 X 0.10 X 0.10
Exposure Rate, s ^o	30	30	60
no. of unique reflns	4909	8838	16527
no. of used reflns	3355	5174	6515
(<i>I</i> > 3 σ (<i>I</i>))			
no. of variables	308	595	1013
<i>R</i>	0.037	0.063	0.156
<i>R</i> _w	0.050	0.090	0.171
GOF	1.00	0.95	2.38

Table S-2. Crystallographic Data and Details of Refinement for **7** and **10c**.

	7	10c
chemical formula	C ₁₉ H ₁₈ FeN	C ₂₃ H ₁₉ FeN ₂ PS
formula wt	330.204	411.32
cryst system	monoclinic	monoclinic
space group	<i>P2₁/c</i> (No. 14)	<i>P2₁/c</i> (No. 14)
<i>a</i> , Å	8.433(3)	14.598(3)
<i>b</i> , Å	12.058(7)	12.985(2)
<i>c</i> , Å	15.158(4)	19.460(2)
α , deg		10.729(3)
β , deg	102.23(3)	109.84(2)
γ , deg		
<i>V</i> , Å ³	1506(1)	1913.0(7)
<i>Z</i>	4	4
μ , cm ⁻¹	9.98	9.06
<i>F</i> (000)	696	852.00
<i>D</i> _{calcd} , g cm ⁻³	1.465	1.428
cryst size, mm	0.60 x 0.60 x 0.50	0.50 x 0.20 x 0.10
2 θ range, °	5.0-55.0	
Scan Rate, °/min	16	8
no. of unique reflns	3622	4481
no. of used reflns	2241	1354
(<i>I</i> > 3 σ (<i>I</i>))		
no. of variables	279	244
<i>R</i>	0.059	0.047
<i>R</i> _w	0.059	0.034
GOF	3.01	1.64

本研究に関する論文

第 2 章

1. Formation of Pseudorotaxane Induced by Electrochemical Oxidation of Ferrocene-Containing Axis Molecule in the Presence of Crown Ether.
Masaki Horie, Yuji Suzuki, Kohtaro Osakada, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *in press*.
2. Electrochemical formation of supermolecule promoted by the redox of ferrocenyl group.
Masaki Horie, Yuji Suzuki, Kohtaro Osakada, *in preparation*.

第 3 章

3. Further Investigation on Preparation, Structure and Electrochemical Properties of *N*-Aryl-2-aza-[3]-ferrocenes.
Tatsuaki Sakano, Masaki Horie, Kohtaro Osakada, Hidenobu Nakao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 2059-2065.
4. A New Azaferrocenophane with Azobenzene-containing Ligand. Remote Control of Photoisomerization of the Azobenzene Group by Redox of Fe Center.
Masaki Horie, Tatsuaki Sakano, Kohtaro Osakada, Hidenobu Nakao, *Organometallics* **2004**, *23*, 18-20.

第 4 章

5. Spectroscopic Characterization of *N*-aryl-2-aza-[3]-ferrocenophanes Containing Azomethyne.
Masaki Horie, Kohtaro Osakada, *in preparation*.

第 5 章

6. Redox behavior of self-assembled monolayers of *N*-aryl-2-aza-[3]-ferrocenophanes tethered to alkanethiol.
Masaki Horie, Tatsuaki Sakano, Kohtaro Osakada, *in preparation*.

その他の論文

1. Redox Behavior of Poly(diphenylamine-4,4'-diyl) in Acidic Aqueous Media and Electronic Properties of the Doped Polymer.
Takakazu Yamamoto, Sang-Bum Kim, Masaki Horie,
Jpn. J. Appl. Phys. **1999**, 38, 273-276.
2. Facile Synthesis of 2,5-Diarylthiazoles via Palladium-Catalyzed Tandem C-H Substitutions. Design of Tunable Light Emission and Liquid Crystalline Characteristics.
Atsunori Mori, Akitoshi Sekiguchi, Kentaro Masui, Masaki Horie,
Kohtaro Osakada, Masuki Kawamoto, Tomiki Ikeda,
J. Am. Chem. Soc. **2003**, 125, 1700-1701.
3. Preparation, Structures, and Electrochemical Properties of Silaplatinacyclohexadiene with Ferrocenyl Pendant Groups.
Makoto Tanabe, Masaki Horie, Kohtaro Osakada,
Organometallics **2003**, 22, 373-376.
4. Synthesis and Properties of Azaferrocenophane with Azobenzene-containing Ligand. Control of Cis-trans Isomerization of the Azobenzene Group by Redox Linked to Intramolecular Electron Transfer.
Masaki Horie, Tatsuaki Sakano, Kohtaro Osakada, Hidenobu Nakao,
in preparation.

本研究に関する学会発表

1. アルカンチオールを有するフェロセノファンの自己集合単分子膜の電気化学的挙動
第 51 回錯体化学討論会 島根大学 2001 年 9 月
2. アゾベンゼンを有するアザフェロセノファンの分光電気化学特性*
日本化学会第 81 春季年会 早稲田大学 2002 年 3 月
3. Photochemical and Electrochemical Functionalization of 2-Aza-[3]-ferrocenophane Derivatives.
20th International Conference on Organometallics Chemistry (Corfu, Greece) July, 2002.
4. アゾメチンを構成要素とするアザフェロセノファン誘導体の分光電気化学特性*
第 52 回錯体化学討論会 東京大学 2002 年 9 月
5. アザフェロセノファン含有口タキサンの合成と電気化学的性リング・チューブ超分子研究会シンポジウム 北陸先端科学技術大学 2002 年 10 月
6. フェロセニル基の電気化学反応を推進力とした超分子の形成*
日本化学会第 83 春季年会 早稲田大学 2003 年 3 月
7. フェロセンの電気化学的酸化を駆動力とした擬口タキサン形成
第 53 回錯体化学討論会 山形大学 2003 年 9 月
8. フェロセン誘導体の電気化学的特性を駆動力とした光物性の制御と超分子の形成*
第 50 回有機金属化学討論会 大阪大学 2003 年 9 月
9. フェロセンの電気化学的酸化により誘発する擬口タキサン形成*
リング・チューブ超分子研究会シンポジウム 若手依頼公演
長崎大学 2004 年 1 月

(* は口頭発表)

受賞

1. 合成高分子によるらせん構造の創生と分子識別機能
2002 年度 北里大学同窓会若手研究者奨励賞受賞
2. フェロセンの電気化学的酸化を駆動力とした擬ロタキサン形成
第 53 回錯体化学討論会ポスター賞受賞 山形大学 2003 年 9 月

謝辞

本研究を進めるにあたり，実験，論文，発表などの細部にいたるご指導ご鞭撻だけでなく，研究者としての心構えと研究哲学をご教授していただき，また，私が挫折しそうになったときには親身になって相談に乗ってくださいました東京工業大学資源化学研究所 小坂田耕太郎教授に心より深く感謝申し上げます．満面の笑顔から繰り出される先生の厳しいお言葉は，時に怠惰な私の大きな励みになりました．いつも笑顔で話し掛けていただき，気軽な雰囲気でのディスカッションを通して斬新なアイデアをくださいました東京工業大学資源化学研究所 森 敦紀助教授に感謝いたします．研究室生活に関するご指導だけでなく，非常に近い距離で私的な相談にも乗ってくださいました東京工業大学資源化学研究所 西原康師助手（現 岡山大学理学部助教授）に感謝いたします．本論文第2章において，中心的な役割を果たした TEMPOH をご提案してくださっただけでなく，いつも優しい笑顔で和ませてくださいました東京工業大学資源化学研究所 竹内大介助手に感謝いたします．事務的な手続きだけでなく，進路の分岐点でいつも親身になって相談に乗ってください，辛い時に励ましてくださいました江沢千栄美事務官に感謝いたします．

本研究の中心的な役割を果たしたフロー電解装置のご指導と電子移動機構解明のディスカッションをしてくださいました独立行政法人農業技術研究機構食品総合研究所 中尾秀信博士に感謝いたします．

素晴らしい人材と実験設備を有する東京工業大学資源化学研究所をご紹介くださった北里大学理学部化学科分子構築学研究室の宮本 健教授に感謝いたします．

NMR および ESR スペクトル測定でお世話になりました東京工業大学資源化学研究所 中村義之助手に感謝いたします．マススペクトル測定でお世話になりました東京工業大学資源化学研究所 森 亨助手に感謝いたします．元素分析でお世話になりました東京工業大学資源化学研究所 林ゆう子助手，石川薫代技官，大竹里美女史に感謝いたします．

本研究の光化学に関するご助言をいただき，また，進路や私的な相談に乗ってくださいました東京工業大学資源化学研究所高分子材料部門 川本益揮博士に感謝いたします．

本研究の最初のアイデアと、有益なご助言をくださいました東京工業大学資源化学研究所小坂田研究室先輩の坂野達章博士に感謝いたします。博士過程の厳しさをご経験された上で励ましてくださいました小坂田研究室先輩の竹中康将博士，金 善郁博士，田辺 真博士，梅宮 毅氏に感謝いたします。博士過程の3年間，苦楽を共にし，研究室以外でも長い時間一緒に過ごし励まし合った同輩の板崎真澄博士，常に冷静沈着なご意見をくださいました同輩の小池 徹博士に感謝いたします。本論文第2章における共同研究者であり，厳しくも有益なディスカッションをたくさんしてくださいました須崎裕司氏に感謝いたします。共同研究者であり博士課程の辛い時期にご心配して励ましてくださいました坂本真里子さんに感謝いたします。楽しくもあり，時に厳しく辛い研究室生活を共に過ごしてきた石井秀岳氏，山澤英人氏，桑原純平氏，Ivayla Pantcheva-Kadreva 博士，Mohamed S. Mohamed Ahmed 氏，真田知幸氏，西出保弘氏，増井建太郎氏，安田文美さん，山田哲行氏，小野寺宏之氏，池上晴香さん，井上明久氏，北見 修氏をはじめとする小坂田・森研究室の皆様感謝いたします。

初めての研究室で困惑している私を暖かく受け入れてくださり，研究者としての基礎を築いてくださった東京工業大学資源化学研究所 山本隆一教授，神原貴樹助教授，山口 勲助手，福元博基助手，山本研究室の村松由季子博士，林 英樹博士，村上泰治博士，清水貴央博士，李致漢博士，李芳燐博士，森北孝志博士，白石貢一博士，小久保 尚博士に感謝いたします。研究だけでなく，夢を語り合った崔炳基博士と暖かく私を受け入れてくださいましたご家族に感謝いたします。山本研究室同輩の高月さやかさん，中村武志氏，柳田朋亮氏，後輩の安田琢磨氏，谷本明敏氏，飯島孝之氏，佐藤貴夫氏をはじめとする山本・神原研究室の皆様感謝いたします。

博士過程も終わりにさしかかる頃，最も辛かった時に，大きな希望と元気を与えてくれた吉田祥子さんに心から感謝いたします。

最後に，いつも暖かく見守り，私の意思を尊重して大学院進学を認めてくださった両親と，しばしば悩み事を聞いて励ましてくれた妹達に深く感謝いたします。

2004年2月