

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：32607

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05435

研究課題名(和文)分極型 共役系と金属元素の集積化による新奇d-系 の構築と機能開拓

研究課題名(英文)Construction of novel d-pi electron systems using hybrid of metal/polarized pi-conjugates

研究代表者

土屋 敬広 (TSUCHIYA, Takahiro)

北里大学・理学部・准教授

研究者番号：10375412

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：分極構造によって活性化された電子系化合物であるアズレンと金属元素との相乗系を構築することを目的とし、アズレン骨格をエクアトリアル配位子として有するRh二核パドルホイール型錯体の合成を行った。錯体の単結晶X線構造解析に成功し、結晶格子のa軸に沿って一次元に積層し、空隙を形成していることを明らかにした。この錯体の粉末試料は、空隙の構造変化を伴いながら二酸化炭素を吸脱着することが示唆された。酸化還元電位測定により配位子間での電子的相互作用が示唆された。過渡吸収測定を行った結果、Rhの重原子効果によるアズレンの励起一重項から三重項への超高速の項間交差と三重項状態の長寿命化が示唆された。

研究成果の概要(英文)：Rhodium binuclear complexes with azulene moieties as equatorial ligands were obtained by reacting Rh₂(OAc)₄ with guaiazulene-2-carboxylic acid, azulene-2-carboxylic acid) or azulene-1-carboxylic acid. The molecular structures in their crystalline states were determined by X-ray diffraction methods. The crystal packing revealed the formation of 1-D stacked chains nearly along the axial direction and 2-D stacked sheets along the equatorial direction. In addition, it was found that the complex included 1-D channel-like pores that could adsorb gas with structural changes. Square wave voltammetric measurements of the complexes showed stepwise one-electron redox behaviours, indicating the intramolecular interaction between the azulene units. Transient absorption measurements suggested the presence of an ultrafast intersystem crossing due to the heavy atom effect of rhodium, and extended lifetime of the triplet state due to the energy migration among the coordinated azulene ligands.

研究分野：構造有機化学

キーワード：分極型 電子系 アズレン パドルホイール型錯体 単結晶X線構造解析 酸化還元電位 過渡吸収 分子吸脱着分光

1. 研究開始当初の背景

アズレンはナフタレンと同じ 10π 電子系にも関わらず、7 員環側を正、5 員環側を負とする特異な分極構造に由来して比較的小さな HOMO-LUMO ギャップを有し、優れた酸化還元特性を示す青色の分子として知られている。一方、パドルホイール型錯体のように金属間結合を持つ二核錯体は単核の金属錯体とは異なり、その金属間結合による特異な磁氣的・電子的性質を示す。これらアズレンと金属元素との複合系を構築し、 $d\pi-p\pi$ 共役が最も有効に作用する系を創りだすことができれば、多様な電子構造をもつ物質群が構築できるものと期待される。

2. 研究の目的

本研究では、アズレンまたはグアイアズレンのカルボン酸誘導体をエクアトリアル配位子として有するロジウム二核パドルホイール型錯体を合成し、得られた錯体の構造や電子的性質を明らかにすることを目的とした。また、アズレン-複核金属サンドイッチ型錯体合成を志向し、アズレン 2 分子をスペーサーで連結した対面型アズレン二量体を合成し、それらと金属との錯形成挙動について検討を行うこととした。

3. 研究の方法

アズレン、グアイアズレンの 1-位または 2-位にカルボキシル基を導入した誘導体を合成し、その後それらをエクアトリアル配位子として有するロジウム二核パドルホイール型錯体を合成した。得られた錯体は単結晶 X 線解析により構造を明らかにし、粉末試料に対する分子吸脱着挙動について検討を行った。また、紫外・可視および過渡吸収分光や酸化還元電位測定によって配位子-金属間および配位子同士の相互作用について検討を行った。対面型アズレン二量体に関しては、アントラセンまたはキサントンの 1,8-位に、アズレンもしくはグアイアズレンを導入し、その構造や分子内相互作用および錯形成能について検討を行った。

4. 研究成果

(1) アズレン骨格をエクアトリアル配位子として有するロジウム二核パドルホイール錯体の合成と性質

2-カルボキシアズレンまたは 2-カルボキシグアイアズレンとジロジウムテトラアセテートをクロロベンゼン中で加熱還流することにより、アズレン骨格をエクアトリアル配位子として有するパドルホイール型ロジウム二核錯体の合成を行った。単結晶 X 線構造解析より、単位格子の a 軸に沿って錯体が次元に積層しており、結晶を貫くように次元チャンネル状の空隙を形成していることが明らかとなった。さらに軸配位子を変化させることで結晶のパッキング構造が変わることが確認された。この錯体の粉末試料は、空隙の構造変化を伴いながら二酸化炭素を吸脱着することが示唆された。得られた錯体の酸化還元電位測定を行ったところ、配位子由来と考えられる一電子多段階の酸化還元波が観測され、配位子間での電子伝達を示唆された。また、アズレン-1-カルボン酸を配位子に持つ錯体は、2-位にカルボキシル基を導入したものに比べて酸化されやすくなっていることが明らかとなった。それぞれの錯体の HOMO は分子全体にわたって分布していることが DFT 計算によって示され、ロジウム二核とアズレン部位との電子的相互作用の存在が示された。過渡吸収測定を行った結果、Rh の重原子効果によるアズレンの励起一重項から三重項への超高速の項間交差とアズレン配位子間でのエネルギー移動による三重項状態の長寿命化が示された。

(2) 対面型アズレン二量体の合成と性質
アズレンおよびグアイアズレンの 2-位にホウ酸エステルを導入し、これと 1,8-ジプロモアントラセンまたはキサントンのパラジウム触媒を用いたクロスカップリング反応により、対面型アズレン二量体を合成した。各種 NMR 測定により、分子内の二つのアズレンおよびグアイアズレン部位は、室温下溶液中で自由回転していることが示された。酸化還元電位測定を行ったところ、アズレン骨格由来の酸化還元波が一電子二段階の過程に分裂し、分子内のアズレン骨格間での電子伝達の存在を示すものと考えられる。対面型

アズレン二量体に対して約2当量および4当量のモリブデンヘキサカルボニルを作用させたところ、それぞれ対面型アズレン二量体の二核および四核モリブデン錯体が得られた。得られた錯体の単結晶X線構造解析を行ったところ、二核錯体では片方のアズレン部位がモリブデンに配位していることが明らかとなった。モリブデンに配位したアズレン部位の4,5-位および7,8-位の炭素間距離は短くなり、7員環側が歪んでいた。この歪みの傾向は四核錯体でより顕著となり、アズレンの6-位同士の炭素間距離が非常に近接していることがわかった。錯体の酸化還元電位測定を行ったところ、アズレンとモリブデンに由来する一電子多段階の酸化還元挙動が示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

T. Akasaka, A. Nakata, M. Rudolf, W.-W. Wang, M. Yamada, M. Suzuki, Y. Maeda, R. Aoyama, T. Tsuchiya, S. Nagase, D. M. Guldi, Synthesis and Photoinduced Electron-Transfer Reactions in a $\text{La}_2@I_h\text{-C}_{80}$ -Phenoxazine Conjugate, *ChemPlusChem* **2017**, 82, 1067–1072. 査読有 DOI: 10.1002/cplu.201600391

[学会発表](計31件)

- 1) 土屋 敬広・川野 怜也・大久保 敬・野呂 真一郎・真崎 康博、アズレン骨格を配位子として有するパドルホイール型錯体の配列制御と性質、第11回有機 π 電子系シンポジウム、平成29年12月15-16日、宮本の湯(埼玉県秩父郡)
- 2) 土屋 敬広、川野 怜也、大久保 敬、野呂 真一郎、真崎 康博、分極型 π 電子系配位子を有するロジウム二核錯体の配列制御と性質、第10回北里化学シンポジウム(AKPS)、平成29年12月16日、北里大学相模原キャンパス(神奈川県相模原市)
- 3) 勝岡 由佳、土屋 敬広、与座 健治、佐藤 寛泰、真崎 康博、1-位で連結した2-ピリジルア

ズレン二量体の合成、性質および錯形成、第10回北里化学シンポジウム(AKPS)、平成29年12月16日、北里大学相模原キャンパス(神奈川県相模原市)

4) 延原 圭太、土屋 敬広、真崎 康博、アズレンを鍵化合物とした電子受容体の合成と性質、第10回北里化学シンポジウム(AKPS)、平成29年12月16日、北里大学相模原キャンパス(神奈川県相模原市)

5) 東別府 真、土屋 敬広、真崎 康博、1,2-位で連結したアズレンオリゴマーの合成と性質、第10回北里化学シンポジウム(AKPS)、平成29年12月16日、北里大学相模原キャンパス(神奈川県相模原市)

6) 東別府 真、土屋 敬広、真崎 康博、1,2-位で連結したアズレン三量体の合成とその閉環体および四量体への展開、第11回有機 π 電子系シンポジウム、平成29年12月15-16日、宮本の湯(埼玉県秩父郡)

7) 勝岡 由佳、土屋 敬広、与座 健治、佐藤 寛泰、真崎 康博、1-位で連結したアズレン二量体の合成とその配向制御、第28回基礎有機化学討論会、平成29年9月7-9日、九州大学伊都キャンパス(福岡県福岡市)

8) 東別府 真、土屋 敬広、真崎 康博、1,2-位で連結したアズレン三量体の合成およびその閉環体への展開、第28回基礎有機化学討論会、平成29年9月7-9日、九州大学伊都キャンパス(福岡県福岡市)

9) 土屋 敬広・川野 怜也・野呂 真一郎・大久保 敬・真崎 康博、アズレン骨格を配位子として有するパドルホイール型錯体の構造と性質、第15回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム、平成29年6月3日、立命館大学びわこ・くさつキャンパス(滋賀県草津市)

10) 土屋 敬広・柏木 一樹・川野 怜也・吉成 英里佳・大久保 敬・野呂 真一郎・真崎 康博、アズレン-金属集積体の構築と性質、日本化学会第96回春期年会、平成29年3月16日、慶応大学日吉キャンパス(神奈川県横浜市)

11) 勝岡 由佳・土屋 敬広・真崎 康博、1-位で連結したアズレン二量体の合成と性質、日本化学会第96回春期年会、平成29年3月

16日、慶応大学日吉キャンパス(神奈川県横浜市)

12) 東別府 真・土屋 敬広・真崎 康博、1,2-位で連結したアズレン三量体の合成と性質、日本化学会第96回春期年会、平成29年3月16日、慶応大学日吉キャンパス(神奈川県横浜市)

13) 勝岡 由佳・土屋 敬広・真崎 康博、1-位で連結したアズレン二量体の合成: 酸化還元特性に及ぼす置換基効果、第6回CSJ化学フェスタ、平成28年11月14日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

14) 佐野 友紀・土屋 敬広・長谷川 真士・真崎 康博、アズレンで拡張したピオロゲン誘導体の合成と酸化還元特性、第6回CSJ化学フェスタ、平成28年11月14日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

15) 川野 怜也・土屋 敬広・大久保 敬・野呂 真一郎・真崎 康博、アズレン骨格をエクアトリアル配位子として有するパドルホイール型錯体の構造と性質、錯体化学会第66回討論会、平成28年9月10日、福岡大学(福岡県福岡市)

16) 勝岡 由佳・土屋 敬広・真崎 康博、1-位で連結したアズレン二量体の合成: 反応性および物性に及ぼす置換基効果、第27回基礎有機化学討論会、平成28年9月1日、広島国際会議場(広島県広島市)

17) 柏木 一樹・土屋 敬広・長谷川 真士・真崎 康博、空間配置制御された分極 π 電子系の合成と錯形成能、第27回基礎有機化学討論会、平成28年9月1日、広島国際会議場(広島県広島市)

18) 柏木 一樹・土屋 敬広・長谷川 真士・真崎 康博、対面型アズレン二量体の合成と性質、日本化学会第96回春期年会、平成28年3月26日、同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市)

19) 川野 怜也・土屋 敬広・野呂 真一郎・真崎 康博、アズレン骨格を配位子にもつパドルホイール型錯体の構造と性質、日本化学会第96回春季年会、平成28年3月26日、同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市)

20) I. Kashiwagi, T. Tsuchiya, M. Hasegawa, Y.

Mazaki, Construction and Properties of Azulene Templated Binuclear Metal Complexes, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM) 2015, Dec. 18, 2015 (Hawaii, USA)

21) R. Kawano, T. Tsuchiya, S. Noro, Y. Mazaki, Synthesis and Properties of Binuclear Paddlewheel-Type Complexes with Azulene Ligand, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM) 2015, Dec. 18, 2015 (Hawaii, USA)

22) Y. Sano, T. Tsuchiya, M. Hasegawa, Y. Mazaki, Synthesis and Properties of Viologen Derivatives Extended with Azulene, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM) 2015, Dec. 18, 2015 (Hawaii, USA)

23) 柏木 一樹・土屋 敬広・長谷川 真士・真崎 康博、集積型分極 π 電子系の構築と性質、日本化学会秋期事業 第5回CSJ化学フェスタ2015、平成27年10月14日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

24) 川野 怜也・土屋 敬広・野呂 真一郎・真崎 康博、分極型 π 電子系を配位子にもつパドルホイール型錯体の構造と性質、第5回CSJ化学フェスタ2015、平成27年10月13日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

25) 佐野 友紀・土屋 敬広・長谷川 真士・真崎 康博、アズレンで拡張したピオロゲン誘導体の合成と性質、第5回CSJ化学フェスタ、平成27年10月15日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

26) 柏木 一樹・土屋 敬広・長谷川 真士・真崎 康博、アズレン二量体の合成と性質、第9回北里化学シンポジウム(AKPS)、平成27年9月26日、北里大学白金キャンパス(東京都港区)

27) 川野 怜也・土屋 敬広・野呂 真一郎・真崎 康博、アズレン骨格を配位子にもつパドルホイール型錯体の合成と構造、第9回北里化学シンポジウム(AKPS)、平成27年9月26日、北里大学白金キャンパス(東京都港区)

28) 佐野 友紀・土屋 敬広・長谷川 真士・真崎 康博、分極型 π 電子系で拡張したピオロゲン誘導体の合成と性質、第9回北里化学

- シンポジウム (AKPS)、平成 27 年 9 月 26 日、
北里大学白金キャンパス (東京都港区)
- 29) 柏木 一樹・土屋 敬広・長谷川 真士・真
崎 康博、対面型アズレン二量体の合成と性
質、第 26 回 基礎有機化学討論会、平成 27
年 9 月 24-26 日、愛媛大学城北キャンパス・
松山大学文京キャンパス (愛媛県松山市)
- 30) 川野 怜也・土屋 敬広・野呂 真一郎・真
崎 康博、アズレン骨格を配位子にもつロジ
ウム二核錯体の合成、第 26 回 基礎有機化学
討論会、平成 27 年 9 月 24-26 日、愛媛大学城
北キャンパス・松山大学文京キャンパス (愛
媛県松山市)
- 31) 佐野 友紀・土屋 敬広・長谷川 真士・真
崎 康博、ピリジルアズレンの合成と性質、
第 26 回 基礎有機化学討論会、平成 27 年 9
月 24-26 日、愛媛大学城北キャンパス・松山
大学文京キャンパス (愛媛県松山市)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

土屋 敬広 (TSUCHIYA, Takahiro)

北里大学・理学部・准教授

研究者番号 : 1 0 3 7 5 4 1 2