

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13637

研究課題名(和文)ヘリセン骨格に基づく金属イオンのキラル配列制御・焼成と電磁気特性

研究課題名(英文)Chiral arrangement of metal ions and their physical properties

研究代表者

野崎 京子 (NOZAKI, kyoko)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授

研究者番号：60222197

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：光学活性ビフェナントロールから出発して[7]-ヘリセンの中央部分にシクロペンタジエニルアニオンを導入し、その金属錯体を合成した。ヘリセンシクロペンタジエニルアニオンとRu(II)イオンを混合すると、一つのRu(II)イオンに対してヘリセンが1枚結合したものと2枚でサンドイッチ構造をとるものが生じた。また、ヘリセンのアレーン部位にももう一つのRu(II)イオンが配位した錯体も得られた。これらの錯体について、溶液中と結晶状態でのchiropticalな性質を明らかにした。Ru(II)が二つ配位子した錯体は燐光を示した。二つの金属間の電子の授受に由来するものと考えられる。

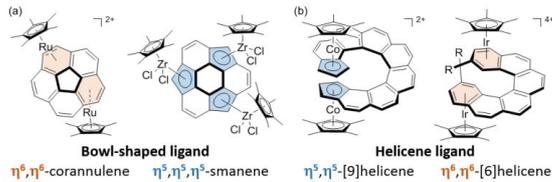
研究成果の概要(英文)：We have accomplished the synthesis of metal complexes of [7]-helicene bearing a cyclopentadiene moiety in the middle ring starting from optically active biphenanthrol. The helicene cyclopentadienyl anion was complexed with Ru(II) ion to form a complex consists of one helicene per Ru(II) and one consists of two helicenes per Ru(II). Their chiroptical natures were elucidated both in a solution and in a solid state. In addition, a complex consists of one helicene and two Ru(II) centers was synthesized. This complex exhibited unique phosphorescence emission, which could be attributed to the electron transfer between the two metal centers.

研究分野：有機合成化学

キーワード：有機化学

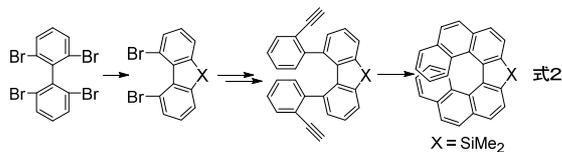
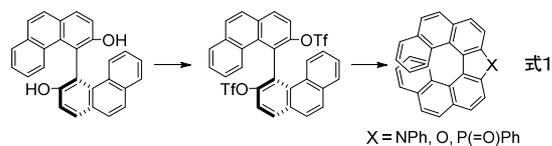
### 1. 研究開始当初の背景

1955年に安定なキラル構造を保つヘリセンの光学活性体が報告されて以来、その特徴的なキロプティカルな特性（旋光分散、円二色性吸収・発光スペクトルなど）が長年にわたり注目され、種々のヘリセンおよびその類縁体が数多く合成されてきた。ヘリセンの特徴を活かした有機金属錯体の例を知られている。



一方、われわれは2012年までに、光学活性ピフェナントロールを出発物質とするヘテロ原子含有ヘリセンおよびその類縁体の合成に成功していた（式1,2）。これらの手法により、[7]-ヘリセンの中央部分にピロール、フラン、シロール、ホスホールオキシドなどのさまざまなヘテロールを導入できた。

この研究を通じわれわれは、中央のヘテロール環のXをCH<sub>2</sub>基として光学活性ならせん構造を構築したのちに脱プロトンし、中央にシクロペンタジエニルアニオンをもつ [7]-ヘリセンとその金属錯体の合成を着想した。



### 2. 研究の目的・方法

本研究では、図1に示すシクロペンタジエニルアニオンの金属 (M<sub>1</sub>) 錯体の合成を目指した。一つの金属イオンに対してヘリセンが1枚結合したものの、2枚でサンドイッチ構造をとるものの2種類が考えられる。また、加えてヘリセンのアレーン部位にも金属 (M<sub>2</sub>) を配位させることを考えた。これらの錯体について、溶液中と結晶状態での chiroptical

な性質と、物理的な性質について調べることを目的として研究をおこなった。

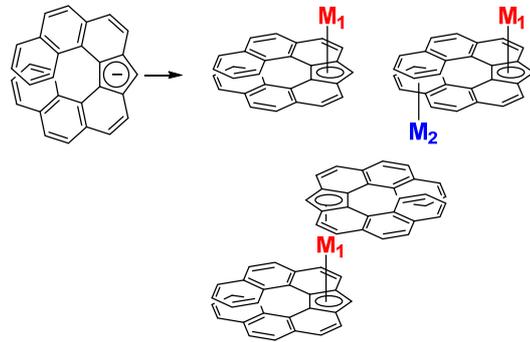


図1 本研究で対象としたヘリセンメタロセン類

### 3. 研究成果

#### 金属イオン一つからなるヘリセルテノセン

合成法をScheme 1に示す。シクロペンタジエンの状態で光学分割し、ルテノセン錯体 1 と 2 の合成に成功した。得られた錯体のX線結晶構造解析図を図2に示す。

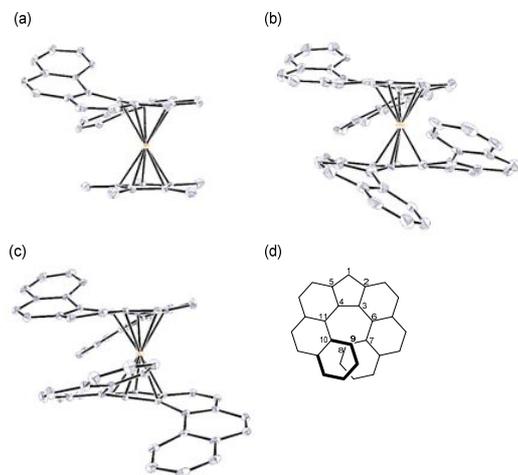
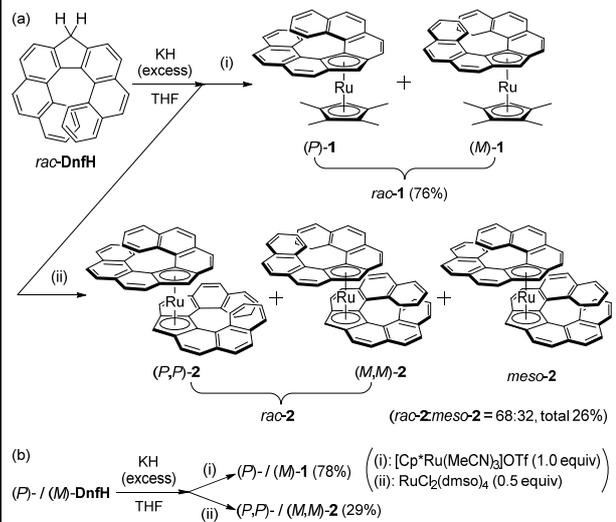
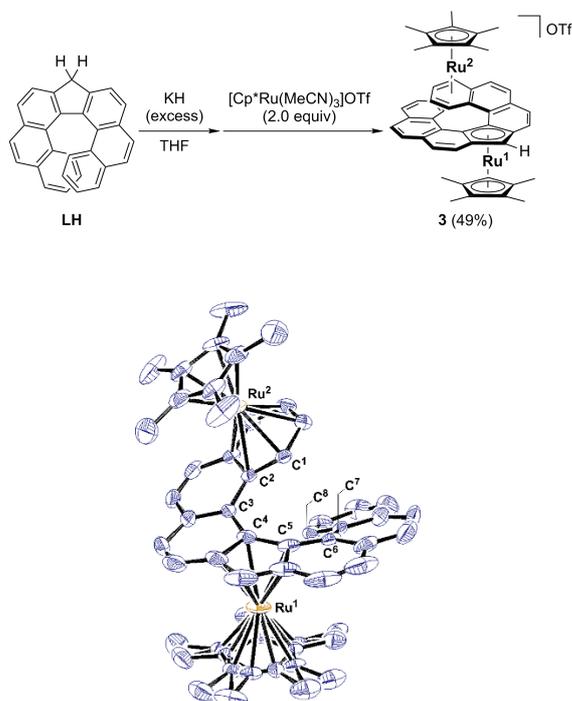


図2 *rac*-1 (a), *rac*-2 (b), and *meso*-2 (c) の ORTEP図と Dnf の炭素の番号付け (d)。

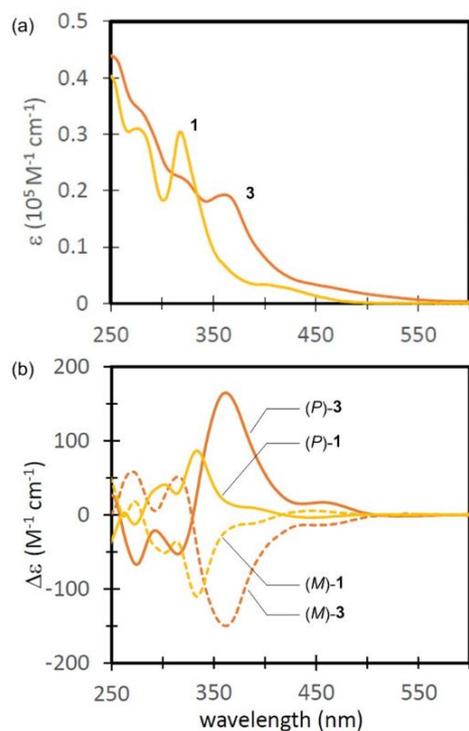
## 金属イオン二つからなるヘリセンルテノセン

一方、ルテニウムイオンを過剰に加えると、一つのヘリセンにルテニウムが二つ配位した錯体 **3** が得られた。

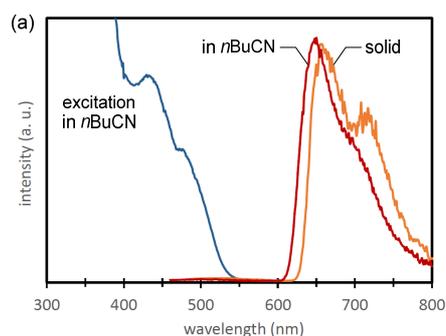


## ヘリセンルテノセンの光学特性

得られたヘリセンルテノセンについて、その光学的な性質を調べた。UV - 可視吸収と円二色性スペクトルを示す。



錯体は特異な発光挙動を示した。すなわち、ルテノセン錯体1と2は蛍光を示したのに対し、ルテノセン錯体3は燐光を示した。二つの金属間の電子の授受に由来するものと考えられる。



	$\Phi$	lifetime
in <i>n</i> BuCN	31%	71 $\mu$ s, 43 $\mu$ s (8:2)
solid	18%	40 $\mu$ s, 12 $\mu$ s (6:4)

## < 引用文献 >

- K. Nakano, Y. Hidehira, K. Takahashi, T. Hiyama, K. Nozaki  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7136-7138.
- K. Nakano, H. Oyama, Y. Nishimura, S. Nakasako, K. Nozaki  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 695-699.
- H. Oyama, K. Nakano, T. Harada, R. Kuroda, M. Naito, K. Nobusawa, K. Nozaki  
*Org. Lett.* **2013**, *15*, 2104-2107.

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- M. Akiyama, Y. Tsuchiya, A. Ishii, M. Hasegawa, Y. Kurashige, K. Nozaki,  
 Phosphorescence Resulting from Interaction between Two Non-equivalent Metals on a Helical  $\pi$ -Conjugated Surface 査読有  
*Chem. Asian. J.*, accepted.  
 DOI:10.1002/asia.201800780  
 M. Akiyama, K. Nozaki, Synthesis of

Optically Pure Helicene Metallocenes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**.204-2044.2017  
査読有 DOI: 10.1002/anie.201611488  
H. Oyama, M. Akiyama, K. Nakano, M. Naito, K. Nobusawa, K. Nozaki,  
Synthesis and Properties of  
[7]Helicene-like Compounds Fused with  
a Fluorene Unit, *Org. Lett.* **18**.3651-3657.2016 査読有  
DOI:10.1021/acs.orglett.6b01708

〔学会発表〕（計6件）

[7]ヘリセンを配位子とする金属錯体の  
合成と光学特性 秋山 みどり・土屋 佑  
斗・石井 あゆみ・長谷川 美貴・倉重 佑  
輝・野崎 京子 第6回CSJ化学フェスタ  
2016 タワーホール船堀 東京 2016年11  
月14-16日 P2-079（ポスター）  
Synthesis and Properties of  
[7]Helicene Metal Complexes. 秋山 み  
どり・土屋 佑斗・石井 あゆみ・長谷川 美  
貴・倉重 佑輝・野崎 京子 錯体化学会第  
66回討論会 福岡大学七隈キャンパス 福  
岡 2016年9月10-12日 2Ab-10（口頭）  
Synthesis and Properties of  
Ruthenocene Derivatives with  
[7]Helicene as Ligands. 秋山 みどり・  
土屋 佑斗・石井 あゆみ・長谷川美貴・  
倉重 佑輝・野崎 京子 日本化学会第96春  
季年会 同志社大学京田辺キャンパス 京  
都 2016年3月24-27日 2E1-50（口頭）  
Synthesis and optical properties of a  
bimetallic complex with a [7]helicene  
ligand. Midori Akiyama, Kyoko Nozaki,  
The 2015 International Chemical  
Congress of Pacific Basin Societies  
(PACIFICHEM 2015), Hawaii Convention  
Center, Honolulu, Hawaii, USA,  
2015/12/15-20, INOR 1044 (Poster)  
Synthesis and optical properties of a

bimetallic complex with a [7]helicene  
ligand. Midori Akiyama, Yuto Tsuchiya,  
Ayumi Ishii, Miki Hasegawa, Yuki  
Kurashige, Kyoko Nozaki, The 8th  
International Forum on Chemistry of  
Functional Organic Chemicals (IFOC-8;  
第8回創造機能化学国際フォーラム),  
Ichijyo Hall, Yayoi Auditorium, The  
University of Tokyo, Tokyo, Japan,  
2015/11/15-16, P-28 (Poster)

[7]ヘリセンを配位子とするルテニウム  
二核錯体の合成と発光特性 秋山 みど  
り・土屋 佑斗・石井 あゆみ・長谷川 美  
貴・倉重 佑輝・内藤 昌信・野崎 京子 第  
27回配位化合物の光化学討論会 佐渡イ  
ンフォメーションセンター(あいぼーと  
佐渡) 新潟 2015年8月7-9日 0-02B（口  
頭）

〔図書〕（計 1 件）

M. Akiyama, K. Nakano, K. Nozaki,  
3.Higher-Order -Electron Systems  
Based on Helicene Molecules, *Springer*,  
P37-46,2015

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）  
該当なし

取得状況（計 0 件）  
該当なし

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nozakilab>

6. 研究組織

(1)研究代表者  
野崎 京子 (NOZAKI, Kyoko)  
東京大学・大学院工学系研究科・教授  
研究者番号：60222197