

令和 2 年 6 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19066

研究課題名(和文) リチウム内包フラーレンと遷移金属との特異軌道相互作用を駆使した分子素子機能の開発

研究課題名(英文) Development of Molecular Device Functions Making Use of Unique Orbital Interaction between Lithium Encapsulated Fullerene and Transition Metals

研究代表者

飛田 博実(TOBITA, hiromi)

東北大学・理学研究科・教授

研究者番号：30180160

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：リチウム内包フラーレンの内部のリチウムイオンを、フラーレン骨格の外側に配位した遷移金属フラグメントとの相互作用により制御するために、既に報告している10族および9族の錯体に続いて、本研究では8族のルテニウム錯体の合成を検討した。金属上の配位子を適切に選択することにより、単核錯体および二核錯体の選択的な合成に成功した。前者についてはX線結晶構造解析により構造を決定し、また炭素-13 NMRスペクトルにより、室温ではルテニウムフラグメントがフラーレン骨格上を移動する動的挙動を示すことを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リチウムは、リチウムイオン電池によって実証されているように高い有用性を持つ一方で、発火しやすいなど化学的活性の高さに起因する取扱い難さも併せ持っている。リチウム内包フラーレンを用いればその欠点を克服できるが、その電子授受素子や強誘電体としての潜在的有用性を引き出すためには、フラーレン骨格の外側に結合して軌道相互作用により内包リチウムを制御できる媒介物が必要であり、その有力候補が遷移金属フラグメントである。本研究の進展により、全く新しいタイプの分子素子が生まれる可能性があり、その意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：In order to control the internal lithium ion of lithium encapsulated fullerene by transition metal fragments coordinating to the fullerene cage from outside, after our previous work on the synthesis of Group 10 and 9 metal complexes, we this time examined the synthesis of Group 8 metal complexes, i.e. ruthenium complexes of lithium encapsulated fullerene. By choosing the ligands on the metal appropriately, we succeeded in the selective synthesis of mononuclear and binuclear complexes. For the former complex, we determined the molecular structure by X-ray crystallography, and confirmed by carbon-13 NMR spectroscopy that the ruthenium fragment was moving on the fullerene cage at room temperature.

研究分野：有機金属化学，錯体化学

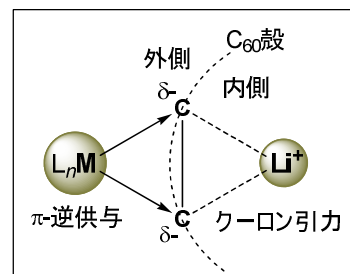
キーワード：リチウムイオン 内包フラーレン 遷移金属錯体 ルテニウム錯体 シリル配位子 電子系 分子素子

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

我々は10年前に、金属内包 C_{60} である $[Li^+@C_{60}](SbCl_6)$ の合成、単離および結晶構造解析に世界で初めて成功し(*Nature Chem.*, 2, 678-683 (2010)), その後、より安定性の高いヘキサフルオロリン酸塩 $[Li^+@C_{60}](PF_6)$ の大量合成法を確立した(*RSC Adv.*, 2, 10624-10631 (2012))。現在では、幾つかの $[Li^+@C_{60}]$ の塩は市販されるに至っている。また、この新物質を用い、我々は世界に先駆けて金属内包フラーレンを配位子とするイリジウムおよび白金錯体の合成と構造解析に成功した。この成果は高く評価され、論文が掲載された2014年2月号の*Organometallics*誌の表紙として取り上げられた(*Organometallics* 2014, 33, 608)。生成した錯体の内包リチウムイオンは、外側に配位した遷移金属に最も近い位置を占めていたことから、リチウムイオンと遷移金属との間に C_{60} 骨格を介した強い相互作用が存在することが明らかになった。この結果は、内包リチウムイオンの位置や挙動は C_{60} 骨格の外部から制御可能であり、 $[Li^+@C_{60}]$ ユニットは一種の分子素子となり得ることを示していた。



遷移金属フラグメントと内包リチウムイオンとの C_{60} 殻を介した相互作用

2. 研究の目的

そこで、本研究では外部の遷移金属フラグメントと内包リチウムイオンとのフラーレン電子系を通じた相互作用の仕組みを解明し、新しいタイプの分子素子の開発へと結びつけるために、以下の3つの目標を掲げて研究を行った。

- (1) $[Li^+@C_{60}]$ 骨格の π 電子系と遷移金属フラグメントのd電子系との π 相互作用を利用した $[Li^+@C_{60}]$ ユニットと遷移金属フラグメントからなる様々な形の超分子の合成
- (2) 合成した超分子の構造と性質の研究による、外部の遷移金属フラグメント、 C_{60} 骨格の π 電子系および内部のリチウムイオンという三者間の相互作用の機序の解明
- (3) これらの特異な相互作用を利用した分子スイッチ等の電子素子や新しいタイプの遷移金属触媒の開拓

3. 研究の方法

- (1) 強い π 逆供与能を示すことが知られている電子豊富なルテニウムフラグメントや、炭素と単結合を形成することが知られているルテニウムフラグメントを、 $[Li^+@C_{60}]$ 骨格上に導入するために、幾つかの錯体前駆体との反応を試みた。目指したのは、単核錯体および二核錯体を選択的に生成する錯体前駆体と反応条件の発見である。合成・単離した錯体については、分光学的手法およびX線結晶構造解析を用いてそれらの構造を調べた。
- (2) 得られた錯体について、X線結晶構造解析、NMRスペクトル、IRスペクトル、質量分析等を用いてそれらの詳細な構造や性質を明らかにし、遷移金属-電子系-内包リチウムイオン間の相互作用の仕組みについて、右上の図に示した仮説の検証を目指した。
- (3) $[Li^+@C_{60}]$ 骨格の強い電子受容能を利用し、上記(1)で合成した錯体の金属上の配位子を解離させて金属中心を配位不飽和にすることにより、前例のない C_{60} 骨格がトリハプト以上で遷移金属に配位した錯体の合成を目指した。
- (4) $[Li^+@C]$ 骨格に、先端に配位性基(本研究ではシリル基を採用)を持つペンダントを共有結合で導入し、この“ペンダント付き $[Li^+@C_{60}]$ ”を新しいタイプのキレート配位子として利用し、キレート効果によって安定化された各種遷移金属錯体を合成を目指した。

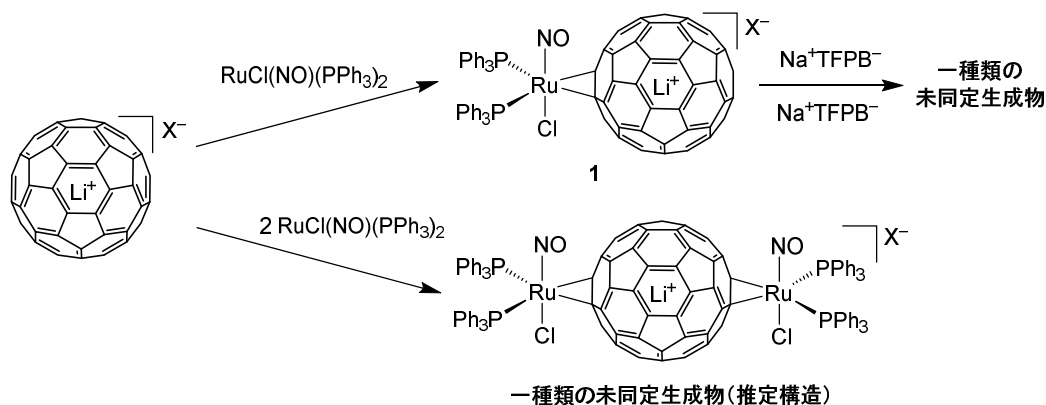
4. 研究成果

- (1) **電子豊富な16電子ルテニウムフラグメントを持つ $[Li^+@C_{60}]$ 錯体の合成、構造および性質**
 $[Li^+@C_{60}]X^-$ と1当量の16電子錯体 $[RuCl(NO)(PPh_3)_2]$ とを塩化メチレン中室温で反応させたところ、このルテニウムフラグメントが $[Li^+@C_{60}]$ 骨格にジハプト型で配位した単核錯体1が暗緑色粉末として収率約90%で得られた。錯体1は、再結晶により黒色の良好な単結晶が得られたので、X線結晶構造解析を行った。その結果、ルテニウムと $[Li^+@C_{60}]$ 骨格との結合距離は、対応する空の C_{60} が配位した既知の錯体のRu- C_{60} 骨格間の結合距離よりも短い、ルテニウムが配位したC=C結合の距離については対応する空の C_{60} 錯体のC=C結合距離よりも長いことが分かった。これは、 $[RuCl(NO)(PPh_3)_2]$ フラグメントからの逆供与が、 C_{60} 骨格に対してよりも $[Li^+@C_{60}]$ 骨格に対してより強く起こっており、金属と C_{60} 骨格との結合も錯体1の方が強くなっていることを示している。また、錯体1の温度可変炭素-13 NMRスペクトルを測定したところ、296 Kでは非常に幅広い C_{60} 骨格由来のシグナルが1本観測されたのに対し、183 Kでは鋭いシグナルが合計25本確認された。この結果は、錯体1中では溶液中室温でルテニウムフラグメントが C_{60} 骨格炭素上を移動する動的挙動を起こしているが、低温ではそれが非常に遅くなっていることを示唆している。

- (2) **上記錯体のハプト数変換および二核錯体への誘導の試み**

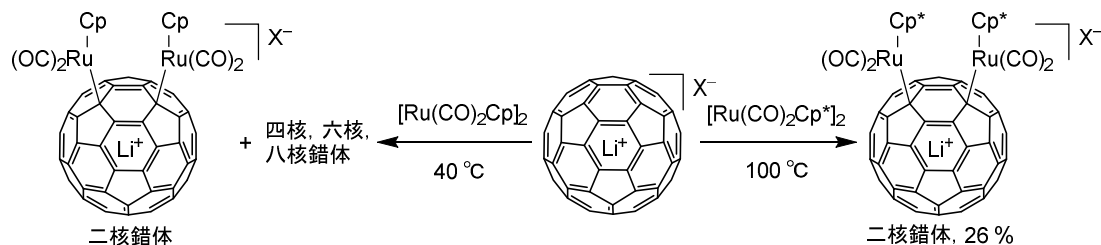
錯体1を Na^+TFPB^- で処理してクロリド配位子を引き抜き、ルテニウム中心を配位不飽和にすることによりテトラハプト型配位の錯体への誘導を検討したところ、NMRスペクトルにおいて一種類の生成物が確認された。また、 $[Li^+@C_{60}]X^-$ と2当量の $[RuCl(NO)(PPh_3)_2]$ とを反応させて

二核錯体の合成を試みたところ、これも NMR で一種類の生成物が確認された。しかしながら、いずれの生成物もよい単結晶が得られていないために、分子構造の決定には至っていない。



(3) カルボニルおよび Cp 配位子を持つモノハプト型ルテニウム二核錯体の合成と性質

Zhao, 榊らの理論計算によって、ルテニウム二核錯体 $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ ($\text{C}_5\text{H}_5 = \text{Cp}$ (シクロペンタジエニル) 配位子) がフラレーン骨格に付加する反応が、空のフラレーンの場合よりも $[\text{Li}^+\text{@C}_{60}]\text{X}^-$ の場合の方が速く進行し、生成物も安定であることが予測されていた (*Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 6746)。そこで、これを実験的に確認するために、 $[\text{Li}^+\text{@C}_{60}]\text{X}^-$ と $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ との反応を塩化メチレン中 40 で行ったところ、予想された二核錯体のみならず、四核、六核および八核錯体も生成していることが、質量スペクトルにより明らかになった。これらの分離には成功していない。そこで、付加する金属フラグメントの個数を制限するために、 C_5H_5 配位子をより嵩高い C_5Me_5 配位子 (Cp^* 配位子) に替えたルテニウム二核錯体を用い、*o*-シクロロベンゼン中 100 で同様の実験を行ったところ、二核錯体が主生成物として生成し、収率 26% で単離に成功した。



(4) シリル配位部位をペンダントに持つ C₆₀ および $[\text{Li}^+\text{@C}_{60}]$ の合成と錯体への誘導の試み

(ヒドロシリル)メチル基を有する *N*-ヘテロ環式カルベンを新たに合成し、これと空のフラレーンまたは $[\text{Li}^+\text{@C}_{60}]\text{X}^-$ を反応させることにより、フラレーン骨格に対するカルベン部分の付加が起こり、ヒドロシリル基とフラレーン骨格を両端に持つ二種類のキレート配位子前駆体の合成に成功した。これらの配位子前駆体とロジウム錯体 $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ ($\text{cod} = \text{シクロオクタ-1,5-ジエン}$) との反応を試みたところ、空の C_{60} を含む配位子前駆体では *N*-ヘテロ環式カルベン部分と C_{60} 骨格との結合が開裂し、カルベン部分がロジウムに直接配位した錯体が生成した。これに対し、 $[\text{Li}^+\text{@C}_{60}]$ を含む配位子前駆体では反応は進行せず、配位子前駆体の分解も起こらなかった。この結果は、*N*-ヘテロ環式カルベンとの結合は $[\text{Li}^+\text{@C}_{60}]$ の方が空の C_{60} よりも強固であることを示している。今後、後者の配位子前駆体と $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ よりも反応性の高い錯体との反応を検討し、このシリルと $[\text{Li}^+\text{@C}_{60}]$ 部分で二座配位するキレート配位子が安定な錯体を形成し得るかどうかを検証する必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	高岸 直生 (TAKAGISHI Naoki)		
研究協力者	鈴木 佳帆 (SUZUKI Kaho)		
研究協力者	善財 康明 (ZENZAI Yasuaki)		
連携研究者	小室 貴士 (KOMURO Takashi) (20396419)	東北大学・大学院理学研究科・助教 (11301)	
連携研究者	渡邊 孝仁 (WATANABE Takahito) (90425413)	東北大学・大学院理学研究科・助教 (11301)	