

平成21年 5月29日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19750052

研究課題名（和文） 静電的相互作用による異種金属配列制御

研究課題名（英文） Cross-assembly of metal complexes through arene-perfluoroarene interactions

研究代表者

堀 顕子 (HORI AKIKO)

北里大学・理学部・助教

研究者番号：90433713

研究成果の概要：申請者は、静電的相互作用の一種である「アレーン・フルオロアレーン相互作用」を活用した、フッ素化ジケトナト配位子およびその金属錯体の合成研究を行い、初めて異種金属が混ぜるだけで交互に配列する共結晶化とその構造解析に成功した。また、ジケトナト配位子に加えてピピリジンやポルフィリン配位子の合成研究を行った。さらに、フッ素化した配位子を持つ複数の二核金属錯体の合成と結晶構造解析にも成功し、フッ素添加による錯体の構造と性質への影響を一部ではあるが明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,800,000	0	2,800,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	180,000	3,580,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：金属錯体化学

## 1. 研究開始当初の背景

様々な有機分子や金属錯体が自己組織化（自己集合）により精密に集積し、集積構造特有の物性や機能が見いだされている。一方、異種金属錯体の集積化は水素結合を介したものが報告されているが、未だ偶然に頼った方法が多く見られ、新概念に基づく配列法の開発が望まれる。そこで、本研究では四重極モーメントに由来するアレーン・フルオロアレーン相互作用に注目した。「アレーン・フルオロアレーン相互作用」は、ベンゼンとヘキサフルオロベンゼンを混合すると室温で結晶化することから見いだされた。また、T. B. Marder

らは幾つかの有機分子においてもアレーンとフルオロアレーン部位の導入により二種類の分子の交差配列を達成していた。しかしながら、本相互作用に焦点をあてた金属錯体の例は極めて少ない。そこで、本研究ではこのアレーン・フルオロアレーン相互作用を異なる金属錯体に導入し、混ぜるだけで交互に集積する方法論の開発、異種金属の配列制御と構造決定、集積化に基づく金属物性の観察と機能化を考えた。

なお、申請者は上記の研究目的に基づき、一般によく知られているジケトン型銅錯体とフルオロアレーン部位を導入したジケトン型銅錯体を調製した。これを混合すると、に種

の錯体が 1:1 組成の繊維状結晶が析出する。

## 2. 研究の目的

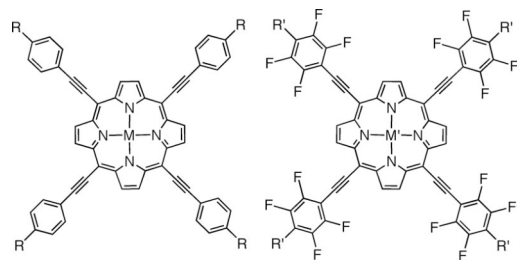
① 二種類の分子の配列様式を単結晶構造解析から明らかにする：これまでに二種類のジケトン型分子の溶液を混合すると、1:1 組成比の結晶が生成することを明らかにしている。そこで本研究課題では、種々の条件（金属や溶媒）を検討することで単結晶を作成し、二つの分子の結晶中での配列構造を明らかにする。

② さまざまな金属の導入：二つのジケトン型分子の金属を、銅イオンからニッケルイオンやその他の金属に置き換えることで金属-金属間の磁気挙動を明らかにする。架橋有機分子を介さずに二種類の金属を z 軸上で集積させる本手法からは新しい磁気特性が取り出せると期待できる。また、これまでは平面錯体を主に設計していたが、配位子が三分子配位した球状錯体でも交差集合化を検討する。

③ 配位子の設計と拡張：アレーン部位とフルオロアレーン部位を各々導入したポルフィリン錯体の一次元配列の精密制御法を確立する。他にもシッフベース型配位子など本相互作用を誘発する二種類の金属錯体の合成および集積構造を明らかにすることを目的とし、生命科学にみられる「弱い相互作用による分子構築」と「分子認識科学」のコンセプトを抽出した新しい交差集合法としての一般化を目指す。

## 3. 研究の方法

① アレーン錯体およびフルオロアレーン錯体を各々調製する。本年度は、ジケトン錯体の展開とポルフィリン錯体の合成に着手する。得られたアレーン錯体およびフルオロアレーン錯体を正確に 1:1 の比率で混合して二種類の平面性の高い金属錯体が分晶せずに配列する結晶化条件を検討する。まずは同じ金属に限定し十分に交差集合の方法論が確立すれば、次に異種金属間交差集合へと展開する。つまり、アレーン錯体とフルオロアレーン錯体の金属をそれぞれ変えたものを合成し、異種金属間での精密交差集合を検討する。



M, M' = metal, R = H or Bu, R' = F or Bu

② 得られた混合錯体の結晶が、アレーン・フルオロアレーン相互作用によって安定化されているならば、各単独の錯体よりも融点（または熱測定における分解点）の上昇が見られるはずである。上昇が観測された組み合わせをスクリーニングし、単結晶 X 線構造解析により二種類の分子のアレーン・フルオロアレーン相互作用の有無を調べる。

③ さらに二種類の錯体を混合した際に溶媒や温度により結晶配列が変わることも期待される。複数の条件下で実験を行い、その都度、元素分析や粉末 X 線結晶構造解析から金属間の距離や位置を詳細に明らかにする。

## 4. 研究成果

申請者は、四重極モーメントに基づく弱い静電的相互作用の一種である「アレーン・フルオロアレーン相互作用」を物質構築の鍵ととらえ、フッ素を導入した金属錯体の合成研究から以下の成果を得た。

① フルオロアレーン型銅錯体とアレーン型金属錯体の 1:1 交差集合（論文 3）：アレーン・フルオロアレーン相互作用を用いて、アレーン錯体[A]とフルオロアレーン錯体[B]の結晶内における A B A B 一次元鎖配列の精密制御を試みた。まず、ビス(ペンタフルオロベンゾイル)メタンと銅イオンからフルオロアレーン型錯体[Cu(F-dbm)<sub>2</sub>]を効率よく調整した。これと、アレーン型金属錯体[Cu(dbm)<sub>2</sub>]の溶液を混合すると、1:1 組成の混合結晶が生成するが、これまで配列構造は明らかになっていなかった。本研究において、単結晶構造解析から二つの錯体が金属が近接するように交互に配列していることがわかった。さらに、アレーン錯体を異種金属[M(dbm)<sub>2</sub>] (M = Ni, Co, Pd, Pt)に変えた場合の組み合わせの効果と濃度効果、比率の効果調べた。その結果、Cu, Pd, Pt 錯体との組み合わせにおいて、アレーン錯体とフルオロアレーン錯体は交互に配列することを各種測定により明らかにした。混合条件などを詳細に調べた。

② ビス(ペンタフルオロベンゾイル)メタンのコバルト、ニッケル錯体の合成（論文 1）：ビス(ペンタフルオロベンゾイル)メタンを用いたコバルトやニッケルの錯体の合成を試みたところ、配位子が架橋した二核錯体であることを単結晶構造解析と元素分析から明らかにした。

③ フッ素置換ピペリジンの合成と共結晶化（論文 2）：フェニルおよびペンタフルオロフェニルエチニル基を持つ平面性の高いピペリジンを合成した。NMR、単結晶構造解析、元素

分析から構造を明らかにした。さらに両者を混合すると交互に配列した結晶が得られ、その構造を単結晶構造解析および元素分析より明らかにした。

④ 非対称なジケトナト金属錯体の合成と構造：同一分子内にフェニル基とペンタフルオロフェニル基を置換した非対称なβ-ジケトナト配位子とその金属錯体 (Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>) を合成し、全ての構造を単結晶構造解析により決定した。

⑤ フッ素化ポルフィリンの合成経路の確立：パーフルオロフェニル基を導入したポルフィリンの合成を試みた。4カ所にパーフルオロフェニル基を導入することは極めて困難であったが、その合成実験の過程でポルフィリンの対角に2カ所パーフルオロフェニル基を導入することに成功した。得られたポルフィリンは溶解性も良く、置換基導入など合成学的にも展開可能であることから、次年度におけるポルフィリン合成と集積化に有益な知見を得た。

⑥ 四種類のピピリジン白金錯体の結晶化：フッ素置換した二種類のピピリジンとフッ素置換していない二種類のピピリジン (フェニル基およびペンタフルオロフェニル基を導入) の白金塩化物錯体を合成した。それぞれの錯体は淡黄色から赤褐色と異なる色を呈していたため、単結晶構造解析および元素分析から近接金属位置を含む分子配列を明らかにした。

#### 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3件)

① A. Hori, A. Shinohe, S. Takatani, T. K. Miyamoto, Synthesis and Crystal Structures of Fluorinated b-diketonate Metal (Al<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Cu<sup>2+</sup>) Complexes, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **82**, 96-98, 2009, 査読有

② A. Hori, S. Takatani, T. K. Miyamoto, M. Hasegawa, Luminescence from π-π Stacked Bipyridines through Arene-Perfluoroarene Interactions, *CrystEngComm*, **11**, 567-569, 2009, 査読有

③ A. Hori, A. Shinohe, M. Yamasaki, E. Nishibori, S. Aoyagi, M. Sakata, 1:1 Cross-assembly of two b-diketonate complexes through arene-perfluoroarene interactions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 7617-7620, 2007, 査読有

[学会発表] (計6件)

① A. Hori, Cross-Assembled Metal Nanowires through Arene-Perfluoroarene Interactions, *Asia International Symposium*, 2009. 3. 29 (日本大学)

② 堀 顕子、高谷祥平、宮本 健、大津英揮、長谷川美貴、フッ素化ピピリジン誘導体の共結晶化と発光挙動、第58回錯体化学討論会、2008. 9. 21 (金沢大学)

③ 堀 顕子、水谷将也、宮本 健、フッ素化ジケトナト銅錯体の結晶構造とフッ素効果、第58回錯体化学討論会、2008. 9. 20 (金沢大学)

④ 水谷将也、高谷祥平、堀 顕子、宮本 健、発光性含フッ素ジケトナトアルミニウム錯体の合成、第21回配位化合物の光化学討論会、2008. 8. 5 (北里大学)

⑤ 高谷祥平、堀 顕子、宮本 健フッ素化フェニルエチニル基をもつピピリジンの合成と自己集合、第88回日本化学会春季年会、2008. 3. 27 (立教大学)

⑥ 堀 顕子、四戸綾香、高谷祥平、西堀英治、青柳 忍、坂田 誠、フッ素を導入したジケトン型金属錯体の合成と1:1交差集合への展開、第88回日本化学会春季年会、2008. 3. 26 (立教大学)

[産業財産権]

○取得状況 (計1件)

名称：交差集合法を用いた一次元異種金属ナノワイヤーの構築 (Complex cluster, complex cluster crystal, permittivity control agent and conducting material containing the cluster or crystal, and anisotropic conducting material)

発明者：堀 顕子

権利者：北里研究所

種類：A

番号：JP 2009023918

取得年月日：2009. 2. 5

国内外の別：国内

[その他] (計1件)

ホームページ：[http://www.kitasato-u.ac.jp/sci/resea/kagaku/HP\\_kochiku/HP\\_hori/ahori.html](http://www.kitasato-u.ac.jp/sci/resea/kagaku/HP_kochiku/HP_hori/ahori.html)

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀 顕子 (HORI AKIKO)

北里大学・理学部・助教

研究者番号：90433713