

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20350066

研究課題名（和文）

メカノストレスをトリガーとする分子集合法の開拓と機能性分子素子への応用

研究課題名（英文）

Exploitation of Mechanostress-Induced Molecular Aggregation and Its Application to Functional Molecular Devices

研究代表者

直田 健（NAOTA TAKESHI）

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：20164113

研究成果の概要（和文）：クリーンで遠隔操作可能な有機流体の流動性制御や物質配列による機能発現を目的として、メカノストレスを外部刺激として用いる洗濯ばさみ型パラジウムおよび白金錯体の分子集合の精密制御法の開拓を行った。環状二核パラジウム錯体を用いる分子集合において、超音波感受性のコントロール方法を検討し、溶媒、超音波照射時間及び構造異性体の添加等の因子により、ゲル化速度や構造のモルフォロジーを制御できることを明らかにした。さらに、対応する白金錯体の超音波応答性分子集合による発光増大現象において、超音波照射時間に依存する発光強度制御に成功した。

研究成果の概要（英文）： Clean and remote methods for controlling fluidity and molecular rearrangement of clothes-pin shaped palladium and platinum complexes by mechanostress as an external stimuli was explored in order to create a new functional materials. Molecular assembly of cyclic dinuclear palladium complex can be controlled by reaction conditions such as sonication time, solvent, and addition of its structural isomer. Furthermore, the corresponding platinum complexes were found to show sonication-induced emission enhancement phenomenon.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
2009 年度	6,600,000	1,980,000	8,580,000
2010 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：パラジウム錯体、白金錯体、分子集合、ゲル、ゾル、メカノストレス、超音波、発光

1. 研究開始当初の背景

力学的な外部刺激に応じて反応あるいは機能発現する分子の創製は、化学物質によらない遠隔刺激による化学反応性の外部制御研究の中で、光、電気、磁場に続く最後に残

された魅力的な研究テーマである。これまでメカノストレスと化学反応性の関係は、一部の高分子化学や、合成化学、ゼラチン・酒造などの食品化学分野を中心に検討がなされてきたものの、数少ないこれら研究のほとん

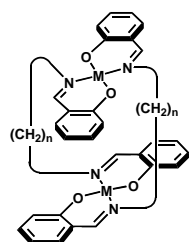
どは超音波の高強度、長時間照射による連続的高エネルギー付与によって生起する弱い結合あるいは非結合性会合の開裂に関するものに限られる。

最近、本研究代表者らは、1 - 3秒という短く、かつ低強度の超音波照射のみに呼応して瞬間的に分子集合を起こして流動体を固化させるという、特定の分子構造とメカノストレスに極めて高い特異性を持って発現する新しい刺激応答性分子集合現象を見だし、その分子構造と集合特性の関連に関する基礎的検討を進めてきた。本現象はこれまでの一般常識を覆すものであり、メカノストレス、摩擦現象を科学的に記述する基礎研究においてこうした先導的研究の発展は急務の課題である。

2. 研究の目的

(1) メカノストレス応答性集合と分子構造との相関性を精密に検討することで、これらの特異分子の合理的設計指針を世に提示することを目標とする。

音響応答分子集合を一般的概念として敷衍するためには、その分子設計の合理的指針の確立が不可避である。これまでの基礎研究で、分子集合に音響応答性を付与させるには、その集合分子素子に通常安定化要素としての分子内非結合性相互作用(セルフロック機構)を分子間相互作用(インターロック)に音響でスイッチングさせる能力と、さらなる会合成長能力を付与させる必要があり、*trans*-bis(salicylaldimine) 金属平面配位部位2枚を自由度の高いメチレンスペーサーで連結した2核パラジウム錯体 *anti*-1a が、その要請の応える分子であることが判明している。この分子論的要請を満たす諸条件を理解し、音響分子集合の一般性を確立するために、 d_{z^2} 軌道の性質が異なる各種遷移金属を中心金属に設定し、各種スペーサー長 ($n = 5-7$) を有する錯体 1-3 を設計・合成する。



M = Pd, n = 5: *anti*-1a
n = 6: *anti*-1b
n = 7: *anti*-1c
M = Pt, n = 5: *anti*-2a
n = 6: *anti*-2b
n = 7: *anti*-2c
M = Cu, n = 5: 3

(2) 外部刺激による分子集合の精密制御法を開拓する。

anti-1a の超音波感受性のコントロールを鍵とする新たな分子集合制御方法を検討することで、ゲル化速度や超分子構造体のモルフ

オロジー制御を行う。分光学的手法等により、分子集合の開始反応、成長反応を含む反応機構を解明することで、物性制御のための知見を得る。さらに、中心金属の違いによる、超音波感受性と分子集合様式の関係性を明らかにする。

(3) 上記の科学的知見に基づき、集合により発現する特異な発光特性を有する制御可能な機能性分子素子「音で光る分子」の創出を目指す。

洗濯ばさみ型構造を有する白金錯体 *anti*-2 が溶液中で短いメカノストレスに呼応して分子集合を起こして安定な発光体を生成する現象は、これまでにない新しい発光現象である。研究の初期段階としてメカノストレスによる発光制御、分子構造、集合様式三者の関係を探り、その発光メカニズムに迫る。

3. 研究の方法

(1) - スタッキング安定化の分子内分子間スイッチング機能を有する洗濯ばさみ型多核有機金属分子の合成

2核パラジウム錯体 *anti*-1a の合成法を応用し、白金や銅等を含む遷移金属を中心金属に設定し、対応する配位子と各種金属塩の反応により、各種スペーサー長 ($n=5-7$) を有する錯体 *anti*-1a-c, *anti*-2a-c, 3 を合成した。単結晶X線構造解析によりこれらの錯体の構造を確認した。

(2) 集合機構の解明と精密集合制御法の開拓

環状2核パラジウム錯体 *anti*-1a および白金錯体 *anti*-2a のメカノストレス応答性分子集合における、超音波照射時間依存性、溶媒依存性を検討した。生成した超分子構造体のSEM観察を行った。さらに分子キラリティーと分子集合の関係を調べた。

(3) 集合により発現する特異な発光特性を有する機能性分子素子の創出

環状2核白金錯体の超音波応答性ゲル化とそれに伴う発光現象について調べた。超音波照射時間と発光強度・分子集合様式の間関係を明らかにした。また、異なるメチレン鎖長を有する白金錯体における分子キラリティーと発光の間関係を明らかにした。

4. 研究成果

(1) - スタッキング安定化の分子内分子間スイッチング機能を有する洗濯ばさみ型多核有機金属分子の設計

音響応答スイッチングを起こす分子素子を探索する目的で、環状2核パラジウム錯体 (\pm)-*anti*-1a-1c, *syn*-1a, *syn*-1c、環状2核白金錯体 (\pm)-*anti*-2a-2c, *syn*-2a, *syn*-1c、環状2核銅錯体 3 を合成した。それぞれの錯体は、各

種分光学的手法により同定し、単結晶 X 線構造解析にて構造確認を行った (図 1)。さら

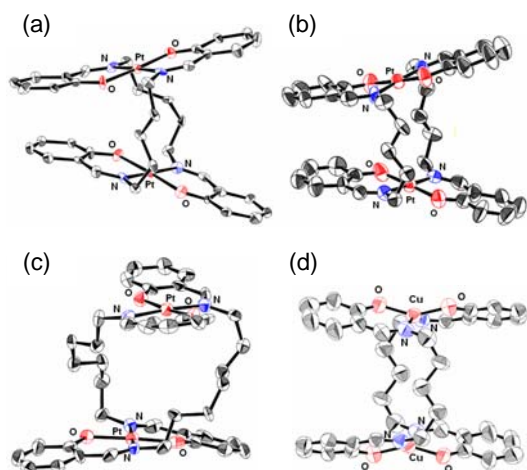


図 1 .(a) (±)-*anti*-2a, (b) *syn*-2a, (c) (±)-*anti*-2c, (d) 3 の X 線結晶構造

に、キラルカラムを用いる HPLC により光学分割を行い、光学的に純粋な(+)-*anti*-2a ($[\alpha]_D^{22} = +167 \pm 7$ (c 0.036, CHCl₃)) および(-)-*anti*-2a ($[\alpha]_D^{26} = +167 \pm 5$ (c 0.021, CHCl₃)) の単離を行った。単結晶 X 線構造解析により、その絶対配置を決定した (図 2、3)。

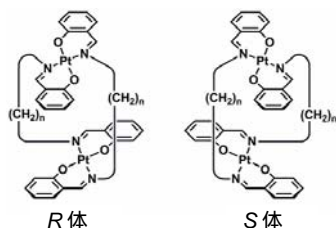


図 2 . 光学活性白金錯体

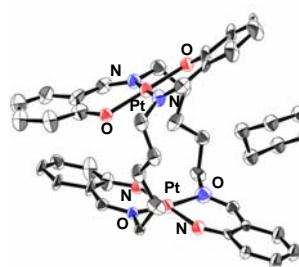


図 3 . (R)-(+)-*anti*-2a の X 線結晶構造 (右側は溶媒のシクロヘキサン分子)

(2) 集合機構の解明と精密集合制御法の開拓

(1) で合成したそれぞれの錯体について、超音波応答性分子集合能力を検討したところ、パラジウムおよび白金錯体ともに、メチレン鎖長が 5 および 7 の *anti* 型錯体 (*anti*-1a, *anti*-1c, *anti*-2a, *anti*-2c,) のみゲル化が進行

し、メチレン鎖長が 6 のものはゲルを生成しないというメチレン鎖長依存性が明らかとなった。一方、すべての *syn* 体および銅錯体 3 は、ゲル化が進行しない。

(±)-*anti*-1a の超音波感受性のコントロールを鍵とする新たな分子集合制御方法を検討し、溶媒、超音波照射時間及び構造異性体である *syn*-1a の添加等の因子により、(±)-*anti*-1a のゲル化速度や構造のモルフォロジーを制御できることを見出した。

まず、(±)-*anti*-1a の有機溶液に超音波を照射して生成するゲル繊維は、どの溶媒でも 40 nm 幅のテープ状構造体を最小単位とするが、酢酸エチルでは柔軟で不規則、酢酸ドデシルやベンゼンでは直線状で結晶性が高い (図 4)。酢酸エチル溶媒における超音波照射時間と、モルフォロジーの相関を SEM により詳細に観察することにより、溶液による超音波照射ゲル化は sonocrystallization および生成した結晶の成長末端の超音波による構造変化を引き金とする自発的分子集合により進行することを明らかにした。

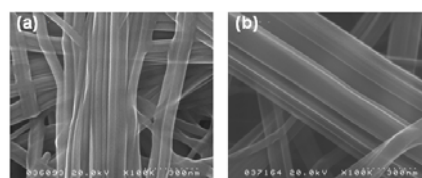


図 4 . SEM イメージ a) 酢酸エチルゲル、b) 酢酸ドデシルゲル

さらに、本ゲル化は超音波照射時間及び、構造異性体である *syn*-1a の存在下で、(±)-*anti*-1a のゲル化速度及びゲル化の ON/OFF 閾値を制御できる。ゲル化に要する時間の超音波応答性は、微量の *syn*-1a を添加することにより微細制御できる (図 5)。ゲルの構造体の ¹H NMR 解析により *syn*-1 はゲル繊維に取り込まれることなく、(±)-*anti*-1a の集合体の成長阻害に寄与することがわかった。このような挙動は他の環状 2 核パラジウム錯体や単核錯体では観測されず、(±)-*anti*-1a と *syn*-1a の構造特異的な相互作用に由来することが示された。

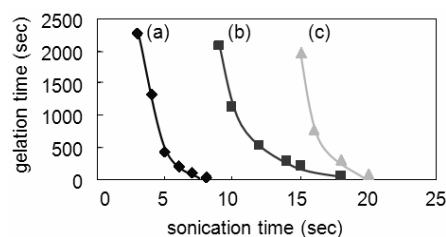


図 5 . (±)-*anti*-1a のベンゼン溶液における超音波照射時間とゲル化時間の関係. *syn*-1a の添加量: (a) 0 eq (b) 0.05 eq (c) 0.1 eq.

(3) 「集合により発現する特異な発光特性を有する機能性分子素子の創出

上記の洗濯ばさみ型構造を有するパラジウム錯体を白金錯体へと拡張することで、この錯体が溶液中で短いメカノストレスに呼応して分子集合を起こして安定な発光体を生成するという、これまで報告例のない「音で光る分子」の新現象を発見した。(±)-anti-2a の非発光の 1.5 mM シクロヘキサン溶液は短時間の超音波照射 (40 kHz, 0.45 W/cm²) に応答し瞬時にゲル化し、このゲルは UV 照射下 (365 nm) で黄色発光する。生成したゲルは長時間安定であり発光を保持するが、加熱により溶液に戻すと発光しなくなる (図 6)。この現象は可逆的で何回も繰り返すことができる。



図 6 (±)-anti-2a の超音波応答性ゲル化と発光現象 (1.5 mM シクロヘキサン溶液, 44 kHz, 0.31 W/cm²)

光学的に純粋な (+)-anti-2a の同様溶液は、(±)-anti-2a の極めて高いゲル化能および発光挙動にもかかわらず、超音波照射でゲル化せず発光もしない。ラセミ体での特異的ゲル化の本質を知るため、(+)-anti-2a を過剰に含んだ 52% ee の 5.7×10^{-4} M シクロヘキサン溶液を調製し、遠心分離および HPLC を用い、ゲル化の進行における鏡像過剰率の変化を調べた (図 7)。その結果、ゲルの光学純度は常にほぼ 0% ee であるのに対し、残存溶液の光学純度はゲル化の進行とともに増大し、この変化は (+)-anti-2a, (-)-anti-2a が 1 : 1 でゲル中に取り込まれる際の理論値 $\{52/100 - (\text{mol\% of } 2a \text{ from gel}) \times 100\}$ によく一致した。この結果は、(±)-anti-2a のゲル化は (R)(S)(R)(S)... とヘテロキラル会合により進行することを示している。

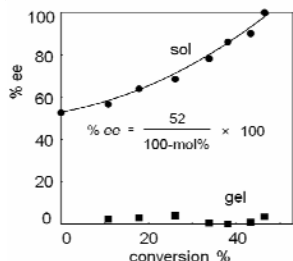


図 7 (±)-anti-2a の分子集合の進行に伴う、ゲルおよび溶液部分の鏡像体過剰率

SEM より、(±)-anti-2a のシクロヘキサン溶液が超音波照射によりゲル化する様子を

観察したところ、粒径 250-450 nm のナノ粒子で構成されるコロイド溶液が、幅 50 nm 程度の均一な繊維状構造体に変換される顕著なモルフォロジー変化が観測された。さらに超音波照射時間が長くなるほど、繊維状構造体のバンドル構造が増大する事が分かった (図 8)。溶液およびゲルの ¹H NMR や

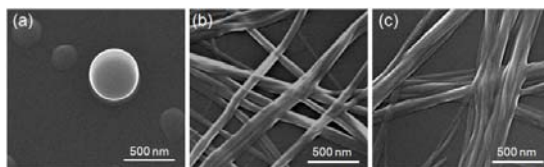


図 8 (±)-anti-2a のシクロヘキサン溶液の超音波照射によりゲル化 (a) 超音波照射前、超音波照射後 (b)3 秒、(c) 10 秒

ゲルの遠心分離などにより、ゲル繊維への集合は超音波照射時間に関わらず定量的に進行する事が明らかとなった。UV-vis スペクトルでは超音波照射時間に応じて ILCT (240 nm) の減少と MLCT (450 nm) の増大が、発光スペクトルでは 551 nm での強度の著しい増大が観測された (図 9)。これらの実験事実

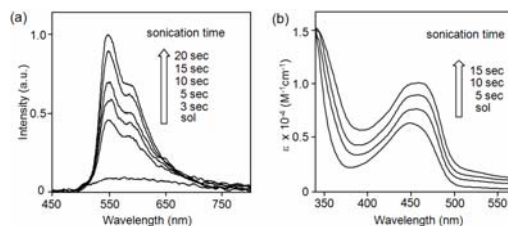


図 9 (±)-anti-2a のゲル化における超音波照射時間の効果 (a) 発光スペクトル、(b) UV-vis 吸収スペクトル

より、この超音波照射時間による発光制御は、集合単位の単純な嵌合構造の積層化がもたらす配位平面性の強化、固定化によって生じることが示された。

光学的に純粋な (+)-anti-2a が、ゲル化も発光も起こらないのとは対照的に、メチレン鎖長の異なる (+)-anti-2c のシクロヘキサン溶液は、超音波照射により瞬時に発光ゲルを与える。さらに、光学活性体 (+)-anti-2c は、ラセミ体 (±)-anti-2c に比べて、発光強度の超音波感受性が大きいことが明らかとなった (図 10)。これは、メチレン鎖長に依存して、キラリティと発光強度の関係が逆転する初めての例である。ペンタメチレン鎖を有する錯体では、R 体、S 体の両エナンチオマーによるヘテロキラル会合を優先するが、ヘプタメチレン錯体では、同一エナンチオマーによるホモキラル会合により超分子ゲルが形成されることが強く示唆される。

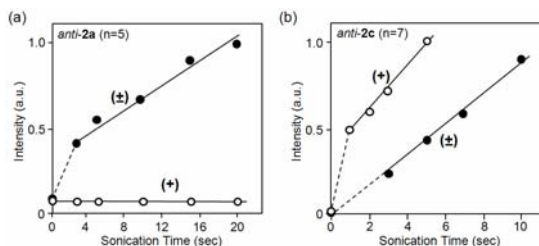


図 10 . *anti-2a* および *anti-2c* のゲル化における発光強度の超音波照射時間依存性

これら超音波応答性分子集合で生成した、構造体の詳細な構造と生成メカニズムの解明は、今後の研究の重要課題の一つである。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

1. Naruyoshi Komiya, Minoru Okada, Kanako Fukumoto, Daisuke Jomori, and Takeshi Naota, "Highly Phosphorescent Crystals of Vaulted *trans*-Bis(salicylaldiminato)platinum(II) Complexes," *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 6493-6496 (2011). 査読・有
2. Yasushi Imada, Takeshi Naota, "Aerobic Reduction of Olefins by In Situ Generation of Diimide with Synthetic Flavin Catalysts," *Chem. Eur. J.*, **17**, 5908-5920, (2011). 査読・有
3. 今田 泰嗣, 直田 健 "フラビン有機分子触媒" *触媒*, **52**, 503-508 (2010). 査読・有
4. 直田 健, 小宮 成義 "環状 2 核パラジウム錯体の超音波応答性分子集合" *Colloid & Interface Commun.* **35** 11-13 (2010). 査読・有
5. Eiji Takahashi, Hikaru Takaya, and Takeshi Naota, "Dynamic Vapochromic Behaviors of Organic Crystals Based on the Open-Close Motions of S-Shaped Donor-Acceptor Folding Units," *Chem. Eur. J.*, **16**, 4793-4803 (2010). 査読・有
6. Yasushi Imada, Takahiro Kitagawa, Takashi Ohno, Hiroki Iida, and Takeshi Naota, "Neutral Flavins: Green and Robust Organocatalysts for Aerobic Hydrogenation of Olefins," *Org. Lett.*, **12**, 32-35 (2010). 査読・有
7. Takeshi Naota, Akio Tanna, Shigeaki Kamuro, Masayuki Hieda, Kazuki Ogata, Shun-Ichi Murahashi, and Hikaru Takaya, "Switchable

C-and N-Bound Isomers of Transition-Metal Cyanocarbanions: Synthesis and Interconversions of Cyclopentadienyl Ruthenium Complexes of Phenylsulfonylacetonitrile Anions," *Chem. Eur. J.*, **14**, 2482-2498 (2008). 査読・有

〔学会発表〕(計 17 件)

1. 高橋 功一, 宮永麻衣子, 小宮成義, 直田 健, "環状 2 核白金錯体の超音波照射によるホモ及びヘテロキラル会合" 日本化学会第 91 春季年会, 3F5-51, 神奈川 (神奈川大学横浜キャンパス), 2011.3.26-29.
2. 宮永麻衣子, 小宮成義, 直田 健, "サリチルアルジミン配位子を有する環状 2 核白金錯体の超音波による発光特性", 日本化学会第 91 春季年会, 神奈川 (神奈川大学横浜キャンパス), 2011.3.26-29.
3. Minoru OKADA, Naruyoshi KOMIYA, Takeshi NAOTA, "Emission Properties of Methylene-Vaulted *trans*-Bis(salicylaldiminato)platinum(II) Complexes", *Pacificchem 2010*, Poster No. 389, Honolulu (Convention Center), 2010.12.15-20.(ポスター発表 12/16)
4. 宮永麻衣子, 飯田将行, 村岡貴子, 小宮成義, 直田 健, "サリチルアルジミン配位子を有する環状 2 核白金錯体の合成と超音波応答性分子集合", 第 60 回錯体化学討論会, 1PF04, 大阪 (大阪国際交流センター), 2010.9.27-30.
5. 田中陽子, 小宮成義, 直田 健, "メチレン渡環型ビス(サリチルアルジミナト)白金(II)錯体の合成と発光挙動", 第 60 回錯体化学討論会, 1PA40, 大阪(大阪国際交流センター), 2010.9.27-30.
6. 佐藤 惇司, 小宮成義, 直田 健, "環状 2 核サリチルアルジミナトパラジウム錯体のエナンチオ選択的回転異性化" 日本化学会第 90 春季年会, 3F316, 東大阪 (近畿大学), 2010.3.28.
7. 岡田 稔, 城森大輔, 小宮成義, 直田 健, "サリチルアルジミン配位子を有するメチレン渡環型白金(II)錯体の合成と発光特性", 第 59 回錯体化学討論会, 2Ab-05, 長崎 (長崎大学文教キャンパス), 2009.9.25-27.
8. 小宮成義, 村岡貴子, 飯田将行, 桑嶋祐己, 宮永麻衣子, 直田 健, "パラジウムおよび白金二核錯体のヘテロキラル会合と有機溶液

の超音波応答性ゲル化", 第 56 回有機金属化学討論会, P2A-24, 京都(同志社大学今出川キャンパス), 2009.9.9-11.

9. 直田 健, "音で集まる分子 環状 2 核金属錯体による超音波応答性分子集合", 有機合成夏期セミナー「明日の有機合成化学」, 依頼公演, 大阪(大阪科学技術センター), 2009.9.3-4.

10. 桑嶋 祐己, 村上 貴子, 飯田 将行, 小宮 成義, 直田 健, "パラジウムおよび白金二核錯体混合系による超音波応答性ゲル化におけるヘテロメタル会合" 日本化学会第 89 春季年会, 1D1-18, 千葉(日本大学), 2009.3.27.

11. 堀 隆夫, 小宮 成義, 直田 健, "環状 2 核パラジウム錯体の超音波応答性分子集合におけるモルフォロジー制御" 日本化学会第 89 春季年会, 1D1-19, 千葉(日本大学), 2009.3.27.

12. 堀 隆夫, 郡 弘, 小宮 成義, 直田 健, "環状 2 核パラジウム錯体のsyn/anti異性体を用いたゲル化における超音波応答性制御" 日本化学会第 89 春季年会, 1D1-20, 千葉(日本大学), 2009.3.27.

13. 今田 泰嗣, 北川 隆啓, 直田 健, "ジアミノピリジン - フラビン会合体を触媒とするスルフィドの過酸化水素酸化反応", 第 41 回酸化反応討論会, P-23, 福岡(九州大学西新プラザ), 2008.11.27-28.

14. 桑嶋 祐己, 村岡 貴子, 飯田 将行, 小宮 成義, 直田 健, "パラジウムおよび白金二核錯体混合系による超音波応答性ゲル化におけるヘテロメタル会合", 第 55 回有機金属化学討論会, P2A-23, 堺(大阪府立大学中百舌鳥キャンパス), 2008.9.28-30.

15. 堀 隆夫, 小宮 成義, 直田 健, "環状 2 核パラジウム錯体の超音波応答性分子集合とその機構解明", 第 61 回コロイドおよび界面化学討論会, 1D21, 福岡(九州大学六本松キャンパス), 2008.9.7-9.

16. 桑嶋 祐己, 村岡 貴子, 飯田 将行, 小宮 成義, 直田 健, "パラジウムおよび白金二核錯体混合系による超音波応答性ゲル化におけるヘテロメタル会合", 第 61 回コロイドおよび界面化学討論会, 1D22, 福岡(九州大学六本松キャンパス), 2008.9.7-9.

17. 高橋 永次, 高谷 光, 直田 健, "Development of Vapochromic Organic

Crystals for Monitoring Systems of Sick-House Syndrome Gases", 第 9 回蛋白質企業研究会, 京都(京都工芸繊維大学松ヶ崎キャンパス), 2008.9.1-2.

〔産業財産権〕
出願状況(計 2 件)

1.
名称: "発光性有機白金錯体、これを含む発光性材料および機能素子"
発明者: 直田 健, 小宮成義, 岡田 稔
権利者: 大阪大学
種類: 国内特許
番号: 特願 2010-54699
出願年月日: 2010.3.11
国内外の別: 国内

2.
名称: "発光性有機白金錯体、これを含む発光性材料および機能素子"
発明者: 直田 健, 小宮成義, 岡田 稔
権利者: 大阪大学
種類: 国際特許
番号: PCT/JP2011/053475
出願年月日: 2011.2.18
国内外の別: 国外

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.soc.chem.es.osaka-u.ac.jp/>

6. 研究組織
(1) 研究代表者
直田 健 (NAOTA TAKESHI)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授
研究者番号: 20164113

(2) 研究分担者
今田 泰嗣 (IMADA YASUSHI)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授
研究者番号: 60183191

小宮 成義 (KOMIYA NARUYOSHI)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
研究者番号: 00301276

(3) 連携研究者
なし