

機関番号：13201
 研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2008-2010
 課題番号：20550053
 研究課題名（和文）一次元配列された三核および五核 d⁸ 金属錯体における金属金属相互作用
 研究課題名（英文）Metal-metal interaction in tri- and penta-nuclear complexes with linearly arranged d⁸ metal units
 研究代表者
 柘植 清志（TSUGE KIYOSHI）
 富山大学大学院理工学研究部・教授
 研究者番号：60280583

研究成果の概要（和文）：

多核錯体形成による金属間相互作用の増幅について検討するため、d⁸ 金属単位を空間的に近接して配置できる錯体配位子の合成および多核錯体の合成を行った。これまでの白金(II)ユニットに加え新たな金属ユニットとして金(III)ユニットに着目し、ビピリジンを配位子とする金(III)平面ユニットとアミノピリミジンとの反応により、イミド基で架橋された新たな金(III)錯体配位子を合成することができた。

研究成果の概要（英文）：

To examine the amplification of metal-metal interaction by formation of multinuclear metal ion array, syntheses of multinuclear complexes and complex ligands which enable the linear arrangement of d⁸ metal units were conducted with gold(III) and platinum(II) units. A novel imido bridged gold(III) complex ligand was prepared by the reaction of aminopyrimidine and a planar gold(III) unit with bipyridine.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：無機化学

キーワード：金属錯体化学、金属間相互作用、

1. 研究開始当初の背景

(1) 白金(II)イオンは d⁸ の電子状態にあり、平面 4 配位の構造をとると、d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} に加え、配位平面に垂直な d_{z²} 軌道に電子の入った化合物となる。このため、白金(II)錯体が重なり型構造をとった際には、d_{z²} 軌道が相互作用し、安定化および不安定化した軌道が生成する。このような相互作用により白金(II)単核錯体

が積層した結晶では、部分酸化により伝導性が発現することや、白金(II)複核錯体では単核錯体では発現しない白金(III)の酸化状態が安定化される、など、新たな物性が発現する。また、この金属金属相互作用は白金(II)錯体の発光性にも大きく影響を及ぼすため、発光性を制御する方法の一つとしても、精力的に研究が行われていた。(例えば V. W.-W. Yam *Acc.*

Chem. Res. 2002, 35, 555.など)

白金(II)イオン間の相互作用は d_{22} 軌道の重なり依存するため、白金(II)間の距離に応じて相互作用が変化する。このため分子性の錯体では、架橋配位子により複核構造を生成し、二つの白金(II)イオンの距離を変えることにより相互作用の制御が行われている。

(2) これに対して、我々のグループでは、白金(II)イオンの数を増やすことにより、相互作用を強めることを考えた。白金(II)三核錯体では、白金間の相互作用は同程度であっても、全体としては、 d_{22} 軌道のエネルギーの分裂を約二倍にすることが可能となる。この考えに基づき、メルカプトチアジアゾールのような N,S 架橋配位子を用いて白金(II)三核錯体の合成を行った。この錯体では、三つの白金間に相互作用が見られ、複核錯体に比べ d_{22} 軌道の分裂を大きくし、より明確に白金間相互作用を発現させることができた。

また、N,S 架橋を選択したことにより金属錯体ユニットの段階的導入が可能となり、Pd₂-Pt 混合金属三核錯体の合成も行うことができた。この錯体では、三核化により Pt-Pd 相互作用が増幅され、通常紫外部に現れる $d\sigma^*$ からポリピリジル配位子の π^* 軌道への MMLCT 遷移が可視部に観測され、Pt(II)-Pd(II)の相互作用を吸収スペクトルから定量的に評価することができた。

2. 研究の目的

(1) 多核化による相互作用の増大とその定量的な評価：白金五核錯体など等核五核錯体を合成し、吸収スペクトル、発光スペクトル酸化還元挙動を測定することにより、多核化による金属間相互作用、酸化還元挙動を明らかにする。

(2) 混合金属錯体錯体における相互作用の評価と定量：段階合成により合理的に Pt_n-Pd_m や Pt_n-Au_m 更には Au_n-Pt_r-Pd_m などの混合金属錯体を合成し、混合金属錯体における金属間相互作用を明らかにし、その制御を試みる。

(3) 近赤外発光性錯体の合成および酸化体の物性評価：金属金属相互作用を制御して、近赤外部で強い発光性を示す錯体を合成する。また、酸化体を合成、単離し物性の検討を行い、一次元配列内で酸化状態が局在・非局在などについて議論を行う。

3. 研究の方法

(1) ピリミジンチオールを用いた五核錯体合成の取り組み。

ピリミジンチオールを用いることによ

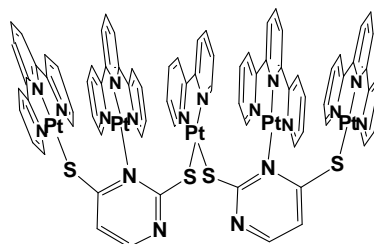


図1. ピリミジンチオール架橋五核錯体

り図1に示したような五核錯体が得られると考えられる。この錯体合成の可能性を検討するため、ピリミジンチオールと $\{Pt^{II}(trpy)\}^{2+}$ 単位の反応を試みた($trpy$: 2,2':6',2''-ターピリジン)。

(2) Au^{III}イオンを含む混合金属錯体の合成

Au^{III}ユニットは室温で発光するなど興味深い物性を示すが、これまでに、 π スタック型の配列を持つ混合金属錯体の合成や d^8 - d^8 相互作用に関しては、詳しい研究が行われていない。また、金錯体は発光性を示すことが知られているが、そのほとんどは Au(I)錯体であり、 d^8 の電子状態にある Au^{III}錯体に関する研究は立ち遅れている。そのため、 $\{Au(bpy)\}$ ユニットを持つ化合物は合成されているが、錯体配位子の合成には至っていない。この点にも考慮を行い、 $\{Au(trpy)\}^{2+}$ 、 $\{Au(bpy)\}^{2+}$ 、 $\{Au(ppy)\}^+$ に対する S,N 系配位子の配位挙動と、これを含む錯体配位子の開発について検討を行った(bpy : 2,2'-ビピリジン、 $Hppy$: 2-フェニルターピリジン)。

4. 研究成果

(1) ピリミジンチオールへの $\{Pt^{II}(trpy)\}^{2+}$ ユニットの導入

ピリミジンチオールのチオール部分が Pt^{II}イオンとの親和性が高く、まず、この部分に $\{Pt^{II}(trpy)\}^{2+}$ ユニットが二つ導入されることはすでに報告され

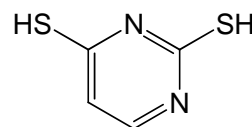


図2. ピリミジンチオール

ている。この化合物にさらに $[Pt^{II}(trpy)-(H_2O)]^{2+}$ を反応させた所 $\{Pt^{II}(trpy)\}^{2+}$ 単位が三つ導入された $\{Pt^{II}(trpy)\}_3(py\text{mdt})^{4+}$ が得られることが明らかとなった。しかしながら、単結晶構造解析の結果、3つ目の $\{Pt^{II}(trpy)\}^{2+}$ ユニットは、二つのメルカプト基の間のイミノ基ではなく、3位のイミノ基に導入され、ピリミジンチオールの錯体では、3つの $\{Pt^{II}(trpy)\}^{2+}$ がスタックした構造を取らないことが分かった。(図3)

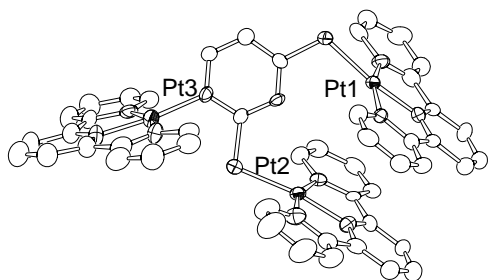


図3. ピリジンジチオール架橋三核錯体

二つのメルカプト基に{Pt(trpy)}²⁺ユニットを導入しても、芳香環上のイミノ基へさらに金属ユニットを導入できることが明らかになったので、現在、2,6-ピリジンジチオールを合成し、これを用いて三核錯体および五核錯体の合成を検討している。

(2) Au^{III}を含む混合金属錯体の合成

①{Au(bpy)}³⁺ユニット (図4) を用いた反応

[Au(bpy)(OH)₂]⁺と N,S 配位子であるピリジンチオール、ピリジンチオール、2-メルカプト-5-メチル-1,3,4-チアジアゾール (McMTH) 含硫ピリジン系配位子

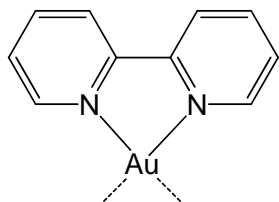


図4. {Au(bpy)}³⁺ユニット

の反応を試みた。その結果、{Pt(bpy)}²⁺ユニットを用いた場合には、S 単座配位の錯体がえられる場合でも、黒色の沈殿が生成し、目的とする化合物が得られなかった。これは、Au^{III}は Pt^{II}と同じく d⁸の電子状態にあるが、酸化力が強いので、チオール配位子を酸化し、金属金が析出したものと考えられる。錯体の酸化力は、共存配位子に依存するため、出発化合物として[Au(bpy)Cl₂]⁺を用いた反応の検討も行ったが、Au^{III}が置換不活性であるため、置換反応は進行せず、ゆっくりと酸化還元反応が進行し、目的の化合物を得ることはできなかった。

そこで、より酸化されにくく、硬いルイス酸を好むアミノ基をもつピリジリアミンやアミノピリミジン配位子とする化合物の検討を行った。その結果、アミノピリジンおよびアミノピリミジンを用いた際には、溶液は無色から赤色に変化するが、酸化還元反応に伴う金属金の析出は見られず、アミノピリジンおよびアミノピリミジンの配位が進行することが確認された。アミノピリミジンとの反応では、単結晶が得られその構造解析を行った。その結果、この反応で得られる化合物が図5に示す金(III)複核錯体である事が明らかになった。

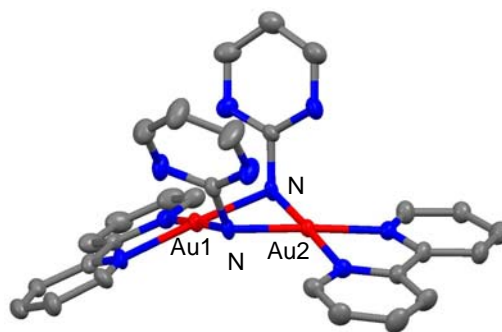


図5. ピリジンイミド架橋金(III)複核錯体

この錯体中では二つのアミノピリミジンが二つの Au^{III} イオンを架橋しているが、予想に反して、アミノ基の二段階の脱プロトン化が進行し、イミド基(-N²⁻)として二つの Au^{III} を架橋し{Au₂N₂}の骨格を形成している。これまでに、クロロ架橋や、オキソ架橋の{Au^{III}₂X₂}骨格は報告されているが、イミド架橋{Au₂N₂}骨格の例は無く、これが最初の例となる。この錯体は当初合成目的とした[Au(bpy)(ampym)₂]³⁺錯体とは異なるが、ピリジン骨格を有しているため、四か所の配位可能部位を持ち、4つの{M(polypyridyl)}²⁺単位を導入できると考えられる。また、立体構造を考えると左右に三段ずつの重なりを持つ錯体になると考えられ、現在、この錯体配位子を用いた多核錯体の合成を検討している。

また、本反応で見られたように、金(III)錯体の合成では、pH も重要なファクターとなるため、pH のコントロールを行い二つのアミノピリミジンが配位した単核錯体の合成の検討も行っている。

②{Au(trpy)}³⁺ユニット (図6) を用いた反応

Au^{III}-Pt^{II}-Au^{III} 錯体を合成するため、これまでに合成した錯体配位子、[Pt(bpy)(S-McMT)₂]と [Au(trpy)(OH)]²⁺の反応により、

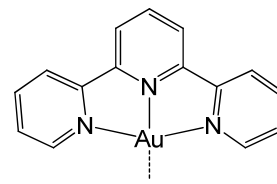


図6. {Au(trpy)}³⁺ユニット

McMTの N 上に {Au(trpy)}³⁺ユニットの導入を試みた。ところが、この方法では、出発化合物の[Au(trpy)(OH)]²⁺が回収されるだけで、錯体配位子の配位は観測できなかった。このため、[Au(trpy)(OH)]²⁺とピリジンチオールや McMTH の直接反応も試みたが、塩基性側では、金の還元反応がおり、酸性側では反応が進行しないという結果になった。これは①で観測されたの同様に、Au^{III}がハードなカチオンであるため、σ供与性が比較的弱く高π受容性の N-ヘテロ芳香族配位子とは相互作用が弱いと考えられる。

③{Au(ppy)}²⁺ユニットを用いた反応

①②で観測されたように、ポリピリジル配位子を用いた Au^{III} 平面ユニットは、酸化力が比較的高く、チオール配位子により容易に還元を受け

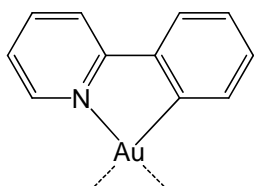


図 7. {Au(ppy)}³⁺ユニット

る。このため、シクロメタレート型ユニットである {Au(ppy)}²⁺ユニットの導入について検討を行った。このユニットは発光性を示す例が多い事も知られており、発光性の検討も行った。{Au(ppy)}²⁺ユニットでは、Au^{III} に対して、形式的にはカルバニオンが配位しているため、Au^{III} の酸化反応性は小さくなっている。このため、アルキルチオール配位子の一つである

D-ペニシラミン(図 8) を N,S 架橋配位子として選択し反応を行った。その結果、過剰のペニシラミンを反応させても、二つのペニシラミンが導入された化合物は得られず、一つのペニシラミンが N,S キレート配位した

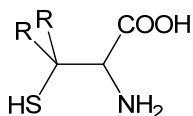


図 8. R: Me, ペニシラミン (H₂pen) ; R: H, システイン (H₂cys)

[Au(ppy)(N,S-pen)]が得られることが分かった。(図 9)

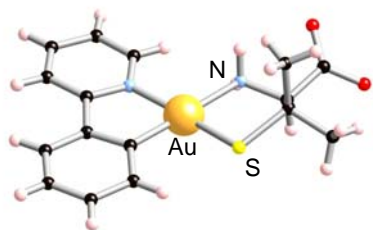


図 9. ペニシラミンを配位子とする Au(III)錯体

N 配位子部分の配位力は pH によって変化する事も知られているため、pH を調整した条件での反応も行った。その結果、ペニシラミンが部分的にプロトン化された錯体 [Au(ppy)(H_{0.5}pen)](ClO₄)_{0.5} が得られた。二つの空き配位座の片側にのみチオール基が導入されることは {Pt(ppy)}⁺ 単位を用いた場合にも観測され、N,S キレート型または、ランタン型複核錯体が生成した。この結果から、ppy のような非対称型の錯体ユニットには、二つのチオール配位子を導入するのは難しい事が明らかになった。

得られた [Au(ppy)(pen)] および [Au(ppy)(H_{0.5}pen)](ClO₄)_{0.5} の構造を決定した所、プロトン化された錯体は、結晶中で隣り合う錯体ユニットが水素結合で連結されて

いることが分かった。また、これらの化合物は、室温固体状態で比較的強い発光性を示した。(図 10)

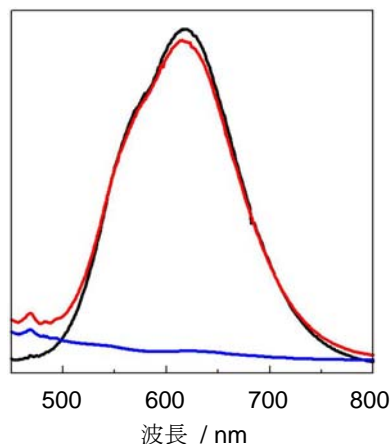


図 10. ペニシラミン及びシステインの配位した金(III)錯体の発光スペクトル (固体・室温)。黒: [Au(ppy)(pen)], 赤: [Au(ppy)(H_{0.5}pen)](ClO₄)_{0.5}, 青: [Au(ppy)(H_{0.5}cys)](ClO₄)_{0.5}

この二つの化合物の発光スペクトルは、ほぼ同一であり、プロトン化および異なるスタッキングによる発光性への影響が小さいことが示された。一方で、対応するシステイン錯体 [Au(ppy)(H_{0.5}cys)](ClO₄)_{0.5} は発光性を示さず、{Au(ppy)} にチオラト配位子を連結した錯体の発光性は、クエンチパスまで考えた詳細な検討が必要であると考えられる。

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)

[学会発表] (計 2 件)

① 「D-ペニシラミンを配位した金(III)錯体の合成と発光性」林田 康平、井頭 麻子、柘植 清志、今野 巧 日本化学会第 90 春季年会、2010. 3. 26-29、東大阪。

② “Synthesis and Luminescent Properties of Gold(III) Complexes with Sulfur-Containing Amino Acid”, Kouhei Hayashida, Kiyoshi Tsuge, Toshiaki Tsukuda, Takumi Konno, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Dec. 15 2010 – Dec. 20 2010, Honolulu (USA).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柘植 清志 (TSUGE KIYOSHI)

富山大学・大学院理工学研究部・教授

研究者番号: 60280583