

研究種目：若手研究（B）  
研究期間：2008～2009  
課題番号：20750042  
研究課題名（和文） 錯体空間制御による精密金属集積と物性誘起  
研究課題名（英文） Spin-spin interactions of metal-complexes within organic-pillared coordination boxes

## 研究代表者

吉沢 道人 (YOSHIZAWA MICHITO)  
東京工業大学・資源化学研究所・准教授  
研究者番号：70372399

## 研究成果の概要(和文)：

本研究では、錯体空間内に平面状金属錯体を包接することで、簡便かつ精密な金属集積法を開発した。実際に、ポルフィリンおよびアザポルフィリン金属錯体を利用した場合には、ホモおよびヘテロの金属3重集積体(Cu-Cu-Cu, Cu-Pd-Cu, Cu-Co-Cu)を選択的に構築することに成功した。また、それらの精密金属集積体は、中心金属の種類や順序に特徴的なスピン-スピン相互作用を発現した。

## 研究成果の概要(英文)：

Discrete homo Cu-Cu-Cu and hetero Cu-Pd-Cu or Cu-Co-Cu metal arrays are prepared within an organic-pillared coordination box by inserting M(II)-azaporphine/porphine cartridges (M = Cu(II), Pd(II) or Co(II)), where the metal arrays show unique spin interactions in ESR: in particular,  $\Delta m_s = 3$  for the Cu-Cu-Cu array.

## 交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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:自己組織化・集積・スピン・金属錯体

## 1. 研究開始当初の背景

平面状の金属錯体は一直線状に集積することで、錯体単独では見られない金属-金属間相互作用に起因する特異な物性を発現することが知られている。しかしながら、狙いとする種類や数の金属を精密集積するには、補助配位子の多段階合成や厳密な反応条件の設定(嫌気性・脱水条件等)が必要である。また、従来の金属集積法は金属の種類に強く依存性し、自在なホモおよびヘテロ金属集積体の構築は極めて困難である。より簡便で汎用性の高い金属集積法が確立できれば、機能性材料の分野に貢献できる基盤物質の開発に繋がると考えた。本研究では、配位結合を駆動力とした分子の自己組織化に着目して、種々の金属錯体の有限集積化に挑戦した。

## 2. 研究の目的

本研究は、平面状金属錯体を精密かつ自在に集積する新規合成法を開発し、前例のない金属集積体を合理構築するとともに、その特異物性を探索することを目的とした(図1)。

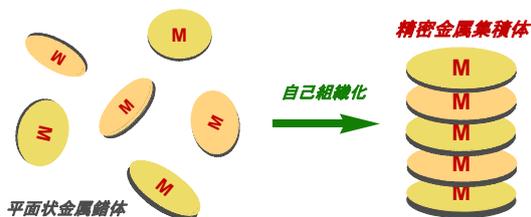


図1. 本研究の概念図. 平面状金属錯体を精密かつ自在に集積する新規合成法を開発する。

## 3. 研究の方法

これまでに、パネル状配位子、ピラー状配位子および金属イオンの自己組織化により構築した錯体空間内では、種々の芳香族分子を有限に集積化できることを明らかにしている(図2)。そこで本研究では、その錯体空間を活用して、種々の平面状金属錯体を包接することで、簡便かつ精密な金属集積法の開発を検討した。

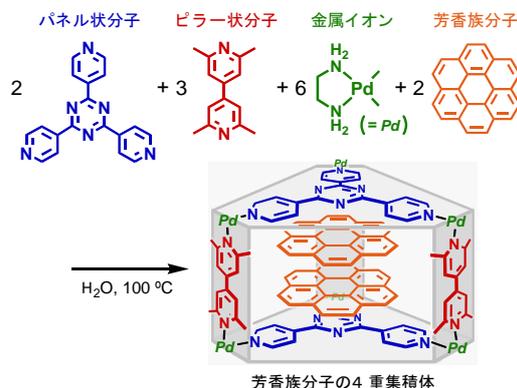


図2. パネル状配位子、ピラー状配位子および金属イオンの自己組織化による錯体空間の構築。

## 4. 研究成果

### (1) 金属-金属相互作用の誘起

平面状金属錯体は垂直方向に集積することで、金属の d 軌道間での相互作用に由来する興味深い性質を発現する。しかしながら、溶液中はもとより結晶中でも、金属錯体を狙い通りに集積することは困難である。本研究では、錯体空間内に平面状金属錯体を包接することで、簡便かつ精密な金属集積法を開発した(図3)。

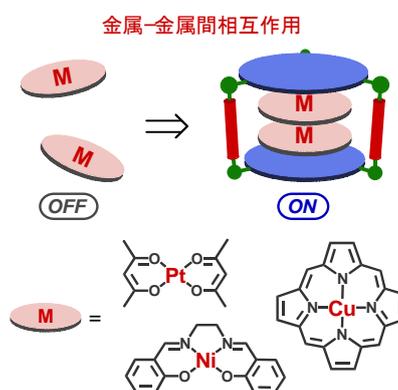


図3. 錯体空間を活用した平面状金属錯体の集積化。

特に、ポルフィリン誘導体を利用した場合、ホモおよびヘテロの金属三重集積体を選択的に構築することに成功した。具体的には、芳香族分子を三重集積可能な箱型錯体の構成成分とアザポルフィリン-Cu(II)錯体を水中で加熱攪拌

することで、銅錯体の三重集積を効率良く組み上げた。また、アザポルフィリン-Cu(II)錯体とポルフィリン-Pd(II)錯体またはCo(II)錯体の組み合わせから、Cu-Pd-CuおよびCu-Co-Cuからなる三重金属集積体を選択的に組み上げた。この位置選択的な集積の鍵は、アクセプター性のアザポルフィリンとドナー性のポルフィリンの静電相互作用である(図4)。また、それらの精密金属集積体は、中心金属の種類や順序に特徴的なスピン-スピン相互作用を発現した。

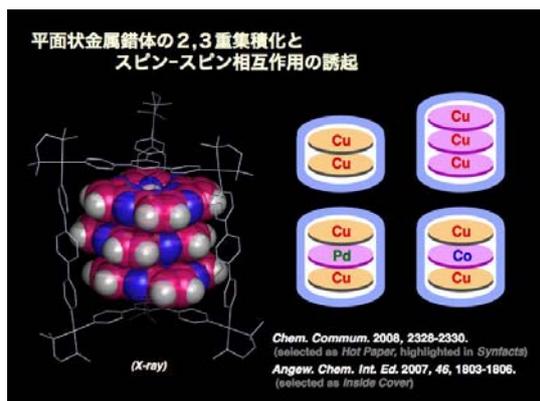


図4. 平面状金属錯体の集積化とスピン-スピン相互作用の誘起

## (2) 金属-芳香環相互作用の誘起

平面状金属錯体と箱型錯体骨格の金属(d)-芳香環( $\pi$ )相互作用に起因する、磁性の制御(スピントスオーバー)を達成した(図5)。平面四配位のビス(アセチルアセトイミナト)ニッケル(II)錯体は通常、赤色を呈して反磁性である。このニッケル錯体を水中で無色の箱型錯体内に、1分子または2分子包接させることで、溶液は濃緑色に変化した。その磁化率測定から、包接錯体は常磁性であることが明らかになった。また、結晶構造解析から、ニッケル中心のジオメトリーは包接で変化しないことが示された。すなわち、この磁性変化は包接のON-OFFで可逆的に起こることから、包接によるスピントスオーバーを初めて達成した。アザポルフィリンコバルト(II)錯体においても、包接による金属-芳香環相互作用の誘起に成功した。

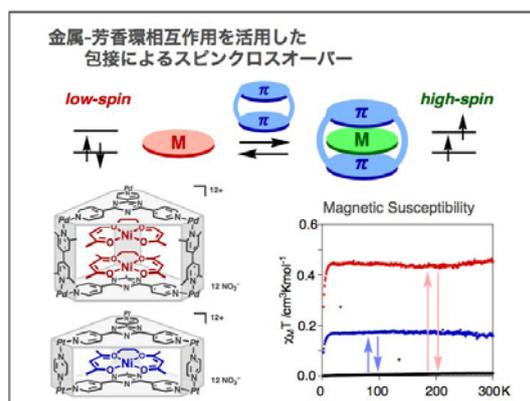


図5. 平面状金属錯体と箱型錯体骨格の金属-芳香環相互作用を活用したスピントスオーバーの誘起。

以上のように本研究では、配位結合を駆動力とした分子の自己組織化により錯体空間を構築し、その空間を活用することで、種々の金属錯体の有限集積化することに成功した。また、錯体空間内では、金属錯体間でのスピン-スピン相互作用や金属錯体と芳香環とのd- $\pi$ 相互作用に起因する、磁性の制御(スピントスオーバー)を見出した。今後は、これらの集積構造体を1つの分子素子として、さらに自己組織化することで、機能性材料の創製を目指して行きたい。

## 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9件)

① K. Ono, M. Yoshizawa, M. Akita, T. Kato, Y. Tsunobuchi, S. Ohkoshi, M. Fujita  
“Spin Crossover by Encapsulation”  
*J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 2782-2783. 査読有り

② Y. Yamauchi, M. Yoshizawa, M. Akita, M. Fujita  
“Discrete Stack of an Odd Number of Polarized Aromatic Compounds Revealing the Importance of Net vs. Local Dipoles”  
*Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, **2009**, *106*, 10435-10437. 査読有り

③ K. Ono, J. K. Klosterman, M. Yoshizawa, K. Sekiguchi, T. Tahara, M. Fujita  
“ON/OFF Red Emission from Azaporphine in a

Coordination Cage in Water”

*J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 12526-12527.  
査読有り

④ M. Yoshizawa, J. Klosterman, M. Fujita  
“Functional Molecular Flasks: New Properties  
and Reactions within Discrete, Self-Assembled  
Hosts”  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 3418-3438.  
査読有り

⑤ K. Ono, M. Yoshizawa, T. Kato, M. Fujita  
“Three-Metal-Center Spin Interactions through  
the Intercalation of Metal Azaporphines and  
Porphines into an Organic Pillared Coordination  
Box”  
*Chem. Commun.* **2008**, 2328-2330. 査読有り

[学会発表] (計 7 件)

① 吉沢 道人、「超分子金属錯体空間を活用した  
精密分子集積化」超分子研究会:精密無機化学を  
基盤とする超分子金属錯体(慶応大学)  
2010年1月21日

② 吉沢 道人、「 $\pi$ 共役系分子のディスクリート  
集積化:新手法と新機能」三井化学 触媒科学  
研究所 講演会(袖ヶ浦)2009年10月6日

③ 山内 祥弘・花岡 雄哉・吉沢 道人・藤田  
誠・一川 尚広・吉尾 正史・加藤 隆史、「芳香  
環有限集積体の側面官能基化と1次元集積化」  
第20回 基礎有機化学討論会 2009年9月  
28-30日(群馬大学)

④ 吉沢 道人、「ひとりでの積み重なる分子 -  
有限集積材料の創出を目指して-」第3回 超分  
子若手懇談会 2009年8月27日(晴海、東京)

[図書] (計 2 件)

① 吉沢 道人 “配位結合性ホスト化合物超分  
子金属錯体” 錯体化学選書7 (三共出版)  
2009, 117-132 (分担).

② M. Fujita, M. Yoshizawa, New Properties  
and Reactions in Self-assembled  $M_6L_4$   
Coordination Cages, Modern Supramolecular  
Chemistry: Strategies for Macrocyclic Synthesis,  
Wiley-VCH, 2009, 277-313.

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

吉沢 道人 (YOSHIZAWA MICHITO)  
東京工業大学・資源化学研究所・准教授  
研究者番号:70372399

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

なし