

平成22年 5月20日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20750118

研究課題名 (和文) 新規 π 共役系多核金属錯体を基盤とした超分子構造の構築研究課題名 (英文) Construction of Supramolecular Structures Based on Novel Multinuclear Metal Complexes Bearing π -Conjugated Systems

研究代表者

石塚 智也 (ISHIZUKA TOMOYA)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・助教

研究者番号：20435522

研究成果の概要 (和文)：本研究では、様々な π 共役分子を中心核に有するサロフェン型の多核平面錯体を合成し、 π スタッキングに基づくその超分子集積化挙動を研究した。これらの錯体が、高い平面性に基づき、一次元上に並んでいる様子を結晶構造解析および電子顕微鏡観察などの手法を用いて明らかにし、その際の分子間に働く磁氣的相互作用などを見積もることに成功した。

研究成果の概要 (英文)：In this project, multinuclear complexes with a π -conjugated core, which consists of salophen moieties, have been synthesized and the self-integration behaviors based on the π - π stacking interactions have been investigated by microscopy techniques. In addition, the magnetic interaction between metal centers in the one-dimensional integrated structures has been studied by SQUID measurements.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：有機合成化学・錯体化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質科学

キーワード： π 共役系、遷移金属錯体、超分子科学、協同効果

1. 研究開始当初の背景

超分子相互作用を利用した、ナノサイズレベルの空間配置制御は、分子機能を自在に制御する上で最も重要な要素であり、近年、これを目的とした様々な分子デザインが報告されている。なかでも、遷移金属イオンを狙った位置に効果的に配置したナノ構造は、優れた機能性を発揮する素材とし

て非常に注目されている。遷移金属イオンは、酸化状態やスピン状態に応じて示す多彩な物理的性質に加え、反応活性、触媒機能などの化学的性質を兼備しており、それらの性質を巧みに利用することで、ナノ構造体を磁性材料やナノ触媒などへと応用することが可能である。ナノ構造体のなかでも、 π -スタックなどを利用した一次元構造

は、その狭い HOMO-LUMO ギャップに基づき、分子導線や分子トランジスタなどの素材として非常に注目されている。

この π 共役分子の決まった位置に金属原子を導入することで、金属が有する特異な酸化還元特性、光機能性、化学反応性を、集積体の電子・磁気機能制御に利用できることと期待される。しかし本研究を開始する時点では、 π 共役分子と金属錯体を共役させた系は、あまり知られていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、拡張 π 電子系を組み込んだ新規遷移金属錯体を合成し、 π 共役系配位子間の π -スタックによって分子を一次元上に並べた、新しい集積化多核金属錯体の構築を目指した。

サレンなどのシフ塩基配位子は、ほとんど全ての金属と安定な平面錯体を作ることが知られ、中心金属の種類によって、強磁性やスピン転移などの磁氣的性質、発光などの光機能性、不斉反応などへの触媒活性を示すことが明らかにされており、本研究で計画しているナノ構造に対しても、これらの性質を効果的に組み込むことが可能である。本計画で目指す一次元構造中では、上下の分子間において金属同士が非常に近接していると考えられることから、金属間に強磁性などの磁氣的相互作用が生じることが予想された。また、軸配位子を介した金属-金属間の連結を利用して、一次元構造の強さ、 π 平面間の距離を制御することにより、導電性などの一次元鎖の有する電子物性も制御しうると期待して研究を開始した。

3. 研究の方法

まず目的とする配位子および錯体を、パラジウムカップリングなどの方法を用いて合成した。さらに単結晶構造解析などの手法により、結晶中における π 共役系間の相互作用を詳細に明らかにした。また得られた π 共役遷移金属錯体を用いて作成した自己集積構造を、AFMやSEMなどの手法を用いて観察した。

さらに集積体中の微細構造を、紫外可視吸収スペクトルにおける吸収波長のシフトや、粉末X線構造解析などの手法を利用して評価した。

また分子間における中心金属間の磁氣的相互作用を超伝導量子干渉計(SQUID)による磁化率測定を用いて検討した。一次元鎖中の π 共役系間に働く電子的相互作用を評価する目的で、原子間力顕微鏡を用いた導電性測定を行った。

4. 研究成果

本研究では、様々な π 共役分子を中心核に有するサロフェン型の多核平面錯体を合成し、 π スタッキングに基づく超分子集積化挙動を研究した。例えば、トリフェニレンを中心核に有する三核亜鉛(II)錯体と銅(II)錯体は、デカリンなどの炭化水素溶媒中で、物理ゲルを与えることが示された。さらに粉末X線構造解析の結果から、亜鉛(II)錯体と銅(II)錯体において、それぞれシート状、および一次元鎖状という集積構造の違いを明らかにした。(論文4)

また両親媒性を有する2核錯体は、極性溶媒中で特徴的なナノ構造体を与え、そのナノ構造に基づき、興味深い磁気特性、電気伝導特性を示すことを見出した。直線上に三つの金属配位サイトを並べた系では、高い平面性に基づき、一次元状に分子が並んでいる様子を結晶構造解析により明らかにし、その際の分子間の磁氣的相互作用を見積もることに成功した。

さらに両親媒性のモチーフを有するポルフィリン錯体を合成し、極性溶媒中における自己集積化挙動、および自己集積構造によって誘起された特徴的な物性に関して検討した。その結果、銅(II)錯体では、H会合に基づく電子吸収の短波長シフトが観察され、電子顕微鏡観察でもリボン状などの特徴的なナノ構造が観察された。さらに得られたナノ構造中において、ポルフィリン中心の銅(II)間に弱いながらも相互作用があることが観察された。

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6件)

- (1) T. Kojima, N. Hirasa, D. Noguchi, T. Ishizuka, S. Miyazaki, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Fukuzumi, "Synthesis and Characterization of Ruthenium(II)-Pyridylamine Complexes with Catechol Pendants as Metal Binding Sites", *Inorg. Chem.* 査読有, **2010**, *49*, 3737-3745.
- (2) M. Oda, T. Ishizuka, S. Arai, A. Takano, D. Jiang, "Highly Planar Amphiphilic Porphyrins", *Tetrahedron Lett.* 査読有, **2009**, *50*, 7137-7140.
- (3) Y. Zhang, Y. Yu, Z. Jiang, H. Xu, Z. Wang, X. Zhang, M. Oda, T. Ishizuka, D. Jiang, L. Chi, H. Fuchs, "Single-Molecule Study on Intermolecular Interaction between C60 and Porphyrin Derivatives: Toward Understanding the Strength of the Multivalency", *Langmuir* 査読有, **2009**, *25*, 6627-6632.
- (4) L. Chen, J. Kim, T. Ishizuka, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, H. Ihee, D. Jiang, "Non-

covalently Netted, Photoconductive Sheets with Extremely High Carrier Mobility and Conduction Anisotropy from Triphenylene-Fused Metal Trigon Conjugates”, *J. Am. Chem. Soc.* 査読有, **2009**, *131*, 7287-7292.

- (5) 石塚智也、江東林、「金属錯体デンドリマーによる機能発現—光捕集・分子認識・磁気転移—」、*触媒*、査読有, **2008**年、*50*巻、326-332頁
- (6) T. Ishizuka, S. Ikeda, M. Toganoh, I. Yoshida, Y. Ishikawa, A. Osuka, H. Furuta, “Substitution, Dimerization, Metallation, and Ring-opening Reactions of N-Fused Porphyrins”, *Tetrahedron* 査読有, **2008**, *64*, 4037-4050.

[学会発表] (計20件)

- (1) 矢野雄一、石塚智也、小島隆彦、福住俊一、「2, 2'-ビピリジン部位を金属配位座として有するルテニウム(II)ーピリジルアミン錯体の合成と分子内電子移動特性」、第90回日本化学会春季年会、2010年3月27日(大阪)
- (2) 野口直人、石塚智也、藤澤清史、小島隆彦、「アニオン性 N2 型配位子を用いた銅錯体の構造と性質」、第90回日本化学会春季年会、2010年3月26日(大阪)
- (3) 姜華、石塚智也、藤澤清史、小島隆彦、「N3 型配位子を用いて合成した銅(II)錯体におけるピラゾールの4位に導入した置換基の効果」、第90回日本化学会春季年会、2010年3月28日(大阪)
- (4) 寒沢至、石塚智也、藤澤清史、小島隆彦、「アダマンチル基を導入した配位子を用いた銅(II)スーパーオキソ錯体の構造と性質」、第42回酸化反応討論会、2009年11月15日(仙台)
- (5) 石塚智也、磯野裕貴子、江東林、「ter-フェニルを母核とする二核シフ塩基錯体の合成と物性」、第59回錯体化学討論会、2009年9月25日(長崎)
- (6) 石塚智也、磯野裕貴子、江東林、三宅雄介、小川琢治、田中啓文、「異種多核共役シフ塩基錯体の超分子集積化と機能」、第58回高分子学会年次大会、2009年5月27日(神戸)
- (7) 小田雅文、石塚智也、江東林、「新規両親媒性βアルキル型ポルフィリン錯体の超分子組織化の検討」、第58回高分子学会年次大会、2009年5月27日(神戸)
- (8) 小田雅文、石塚智也、江東林、「新規両親媒性βアルキル型ポルフィリンの合成と超分子組織化」、第89回日本化学会春季年会、2009年3月30日(船橋)
- (9) 石塚智也、磯野裕貴子、三宅雄介、田中啓文、小川琢治、江東林、「超分子集積化による異種多核シフ塩基錯体の物性制御」、第89回日本化学会春季年会、2009年3月

30日(船橋)

- (10) Tomoya Ishizuka, “Design and Supramolecular Assembly of Conjugated Multinuclear Schiff-base Complexes”, 3rd Annual Meeting of JSPS Asia Core Program, 2009年3月23日(北京・中国)
- (11) 小田雅文、石塚智也、江東林、「両親媒性βアルキル型ポルフィリンの合成と超分子組織化」、第19回基礎有機化学討論会、2008年10月4日(大阪)
- (12) 石塚智也、磯野裕貴子、江東林、「異種多核共役シフ塩基錯体の設計と超分子集積化」、第19回基礎有機化学討論会、2008年10月4日(大阪)
- (13) 小田雅文、石塚智也、江東林、「両親媒性βアルキル型ポルフィリン金属錯体の合成と超分子組織化」、第57回錯体化学討論会、2008年9月20日(金沢)
- (14) 石塚智也、磯野裕貴子、江東林、「異種多核共役シフ塩基錯体の設計と超分子集積化」、第57回錯体化学討論会、2008年9月20日(金沢)
- (15) Timothy V. Duncan, Tomoya Ishizuka, Michael J. Therien, “Engineering of Intensely Absorbing, Long-Lived Excited-States in Conjugated Oligo (porphinato)zinc-(Polypyridyl)metal Complexes”, 236th ACS National Meeting, 2008年8月21日(Philadelphia, USA)
- (16) Tomoya Ishizuka, Yukiko Isono, Dong-lin Jiang, “Design and Supramolecular Assembly of Conjugated Multinuclear Schiff-base Complexes”, 236th ACS National Meeting, 2008年8月20日(Philadelphia, USA)
- (17) Tomoya Ishizuka, Yukiko Isono, Dong-Lin Jiang, “Design and Supramolecular Assembly of Conjugated Multinuclear Schiff-base Complexes”, 5th International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments, 2008年6月10日(草津)
- (18) 石塚智也、磯野裕貴子、江東林、「異種多核共役シフ塩基錯体の設計と超分子集積化」、第57回高分子討論会、2008年5月30日(横浜)
- (19) 陳龍、石塚智也、田中啓文、江東林、「Conjugated Disk-Like Multi-Schiff Base—A Motif to Access Multinuclear Complexation and Metallo-Cluster Self-Assembly」、第57回高分子討論会、2008年5月29日(横浜)
- (20) Timothy V. Duncan, Tomoya Ishizuka, Michael J. Therien, 他8名, “Coupled-Oscillator Photophysics and the Elaboration of Chromophores with Exceptional Molecular Hyperpolarizabilities and 2-Photon Absorptive Cross-Sections”, 235th ACS National Meeting, 2008年4月28日(New Orleans,

USA)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石塚 智也 (ISHIZUKA TOMOYA)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・助教

研究者番号：20435522