

研究種目：特別研究促進費

研究期間：2007～2008

課題番号：20900112

研究課題名（和文） らせん型 d-f 系多核錯体を基盤とする新規な発光型自己集合体の構築

研究課題名（英文） Construction of emissive self-assembled systems  
based on helical d-f multinuclear complexes

研究代表者

秋根 茂久 (AKINE SHIGEHISA)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授

研究者番号：30323265

## 研究成果の概要：

らせん型d-f型錯体の高次集積化によるパノスコピック階層構造の構築とらせん型骨格の特徴を生かした特異な発光特性の発現を目指して、直鎖状テトラオキシム配位子と二種の金属イオン（亜鉛、ランタニド）の錯形成によりらせん型d-f錯体を合成した。テレフタルアルドキシム部位を含む配位子を用いた場合、 $Zn_2Ln$  ( $Ln = Sm^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}$ )らせん型錯体の可視部の発光は観測されなかったが、 $Yb^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ の近赤外部の発光の増感に有効であることがわかった。また、二つの $N_2O_2$ 配位部位をエーテル鎖で連結した配位子を用いて合成したらせん型錯体の場合、 $Sm^{3+}$ の赤色発光が観測され、亜鉛錯体部からの効率的なエネルギー移動が示唆された。

また、亜鉛-希土類系のらせん型多核錯体のキラリティー制御および高次集積を目指して、キラル誘起部位として光学活性なR,R-ジフェニルエチレンジアミンを導入した配位子を新たに設計した。この配位子と亜鉛(II)・ランタン(III)との錯形成では、一重、一回巻きのらせん型錯体が生成した。このとき、左巻き：右巻きの生成比は71:29となっており、左巻きのらせんを優先的に生成させることに成功した。また、このらせん型錯体は結晶中で左巻きの4回らせん軸を形成していることが明らかとなった。このような、らせん型錯体がさらに高次のらせん構造を形成した階層構造は、有機化学的な配位構造制御に基づく新しい材料の開発と物性の発現に向けた新しい手法として重要なモチーフとなる。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成19年度	1,800,000	0	1,800,000
平成20年度	1,800,000	0	1,800,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	0	3,600,000

研究分野：超分子化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：らせん型構造・多核錯体・超分子化学・自己集合・分子認識・亜鉛・希土類金属

### 1. 研究開始当初の背景

希土類金属と d-ブロックの遷移金属の両方を含むヘテロ二核錯体は、1980 年代に Cu-Gd 系において強磁性的相互作用が見出されて以来盛んに研究されてきたが、光物性に関しても Zn-Nd 系錯体をはじめとして最近注目されるようになってきている。一方、高次構造形成のためのユニットとして d-f 系ヘテロ多核錯体を見た場合、1-2 個の金属をもつ単純な配置の錯体の合成の報告例が主で、分子自体に金属の階層構造をもたせた錯体の例はごく少数である。一方、研究代表者らはこれまでに、直鎖オリゴオキシム配位子と亜鉛(II)、ランタニド(III)との錯形成によりらせん型ヘテロ多核錯体が見出されている。このユニットが階層的な高次構造を作るユニットとして最適であると考え、本研究ではキラル d-f 錯体の高次集積とその機能化について研究を行うこととした。

### 2. 研究の目的

本研究では、コア部にランタニド(III)、シェル部に d-ブロック遷移金属錯体部を配置したコア-シェル型キラルらせん型を用い、このユニットを自己集積させることでパノスコピックな高次構造体の構築を行う。また、らせん型骨格に基づく高次構造体の光学物性の解明を目指した研究を行う。

### 3. 研究の方法

各種テトラおよびヘキサオキシム配位子と二種の金属イオンとの錯形成により、らせん型 d-f 錯体を合成した (図 1)。f-ブロック金属としては、4f 電子に基づく特異な発光が期待されるネオジウム(III)、テルビウム(III)、ユーロピウム(III)等を用い、d-ブロック金属としては亜鉛(II)を導入した。この d-f 系錯体の光学物性を、吸収・発光スペクトル測定により評価した。

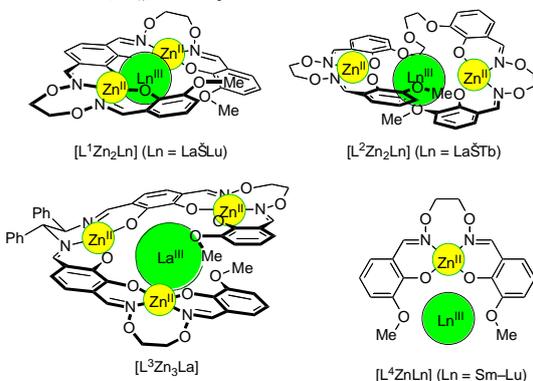


図 1 錯体の構造式

また、d-f 錯体の階層的集積化についての検討を行った。共有結合による方法(A)と配位を利用した自己集積による方法(B)の二つが可能である。得られた d-f 錯体の構造については質量スペクトルや NMR スペクトル、X 線結晶構造解析により評価した。

### 4. 研究成果

テレフタルアルドキシム部位を含む配位子を用いたらせん型 Zn₂Ln 錯体 (Ln = Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺) では、可視部の発光は観測されなかったが、Yb³⁺, Nd³⁺の近赤外部の発光の増感に有効であることがわかった (図 2)。また、二つの N₂O₅ 配位部位をエーテル鎖で連結した配位子 L² を用いて合成したらせん型錯体の場合、Sm³⁺の赤色発光が観測され、亜鉛錯体部からの効率的なエネルギー移動が示唆された。

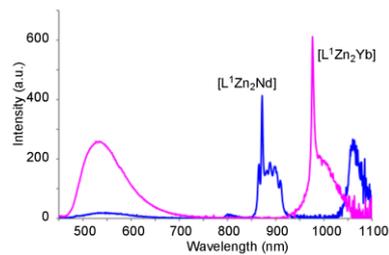


図 2 錯体 [L¹Zn₂Ln] の発光スペクトル

また、亜鉛-希土類系のらせん型多核錯体のキラリティー制御および高次集積を目指して、キラル誘起部位として光学活性な R, R'-ジフェニルエチレンジアミンを導入した配位子を新たに設計した。この配位子と亜鉛(II)・ランタニド(III)との錯形成では、一重、一回巻きのみならず、二重、二回巻き、三回巻き、四回巻きのらせん型錯体が生成した。このとき、左巻き：右巻きの生成比は 71:29 となっており、左巻きのらせんを優先的に生成させることに成功した。また、このらせん型錯体は結晶中で左巻きの 4 回らせん軸を形成していることが明らかとなった (図 3)。このような、らせん型錯体がさらに高次のらせん構造を形成した階層構造は、有機化学的な配位構造制御に基づく新しい材料の開発と物性の発現に向けた新しい手法として重要なモチーフとなる。

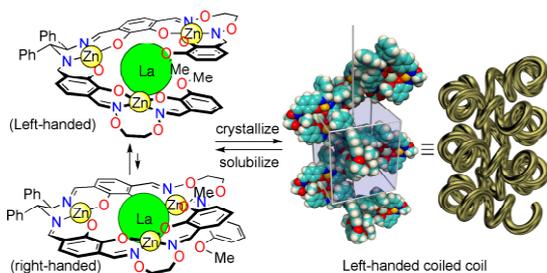


図3 錯体 $[L^3Zn_3Ln]$ の反転と超らせん構造

## 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 Akine, S.; Utsuno, F.; Nabeshima, T. “Visible and Near-infrared Luminescence of Helical Zinc(II)-Lanthanide(III) Trinuclear Complexes Having Acyclic Bis( $N_2O_2$ ) Oxime Ligand” *T. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 1, 012009 (2009) 査読あり.
- ② Akine, S.; Matsumoto, T.; Nabeshima, T. “Spontaneous Formation of a Chiral Supramolecular Superhelix in the Crystalline State Using a Single-Stranded Tetranuclear Metallohelicate” *Chem. Commun.* 2008, 4604-4606 査読あり.
- ③ Akine, S.; Taniguchi, T.; Nabeshima, T. “Acyclic Bis( $N_2O_2$  chelate) Ligand for Trinuclear d-Block Homo- and Heterometal Complexes” *Inorg. Chem.* 47, 3255-3264 (2008) 査読あり.
- ④ Taguchi, M.; Sameshima, Y.; Igashira-Kamiyama, A.; Akine, S.; Nabeshima, T.; Konno, T. “A Novel Cis-Trans Isomerism Found in a Sulfur-Bridged  $Pd^{II}_2Au^I_2$  Tetranuclear Complex with  $[Pd(amine)_2(thiolato)_2]$ -Type Building Units” *Chem. Lett.* 37, 244-245 (2008) 査読あり.
- ⑤ Trokowski, R.; Akine, S.; Nabeshima, T. “Synthesis, Characterization and Molecular Recognition of a Bis-Platinum Terpyridine Dimer” *Chem. Commun.* 2008, 889-890 査読あり.
- ⑥ Akine, S.; Akimoto, A.; Shiga, T.; Oshio, H.; Nabeshima, T. “Synthesis, Stability, and Complexation Behavior of Isolable Salen-Type  $N_2S_2$  and  $N_2SO$  Ligands Based on Thiol and Oxime Functionalities” *Inorg. Chem.* 48, 875-885 (2008) 査読あり.

⑦ Akine, S.; Kagiya, S.; Nabeshima, T. “Oligometallic Template Strategy for Ring-Closing Olefin Metathesis: Highly Cis- and Trans-Selective Synthesis of a 32-Membered Macrocyclic Tetraoxime” *Inorg. Chem.* 46, 9525-9527 (2007) 査読あり.

⑧ Akine, S.; Sunaga, S.; Taniguchi, T.; Miyazaki, H.; Nabeshima, T. “Core/Shell Oligometallic Template Synthesis of Macrocyclic Hexaoxime” *Inorg. Chem.* 46, 2959-2961 (2007) 査読あり.

⑨ Nabeshima, T.; Miyazaki, H.; Iwasaki, A.; Akine, S.; Saiki, T.; Ikeda, C. “Multi-metal Complexation and Partially Templated Synthesis of Metal Clusters by Using Triangular Trisaloph Ligands” *Tetrahedron* 63, 3328-3333 (2007) 査読あり.

[学会発表] (計25件)

- 1 秋根茂久・宇津野文彦・鍋島達弥「らせん型亜鉛(II)-ランタニド(III)三核錯体の発光特性」日本化学会第89春季年会, 船橋, 2009年3月27-30日
- 2 保立さやか・秋根茂久・鍋島達弥「不斉salen部位を有するオリゴオキシム四核錯体のらせん反転挙動」日本化学会第89春季年会, 船橋, 2009年3月27-30日
- 3 宇津野文彦・秋根茂久・鍋島達弥「ジフェニルエーテル骨格を持つ環状メタロホストの合成とカチオン認識」日本化学会第89春季年会, 船橋, 2009年3月27-30日
- 4 田所利雄・秋根茂久・鍋島達弥「オレフィンメタセシスによる新規な大環状オキシム配位子の合成と錯形成能」日本化学会第89春季年会, 船橋, 2009年3月27-30日
- 5 S. Akine, F. Utsuno, T. Nabeshima, “Synthesis and Luminescent Properties of Zinc(II)-Lanthanide(III) Complexes Having Oligooxime Chelate Ligands” The IUMRS International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA2008) December 9-13, 2008, Nagoya
- 6 田所利雄, 秋根茂久, 鍋島達弥「NMR滴定法による大環状オリゴオキシム金属錯体の構造解析」第47回NMR討論会, つくば, 2008年11月12-14日
- 7 秋根茂久「協同的錯形成のための新しい直鎖状配位子の設計」有機合成化学協会2008年度若手研究者のためのセミナー, 東京, 2008年10月11日(依頼講演)
- 8 秋根茂久・森田陽子・鍋島達弥「ダイマ

- 一型直鎖多座配位子の錯形成による多様な折りたたみ構造の構築」第 58 回錯体化学討論会，金沢，2008 年 9 月 20-22 日
- 9 田所利雄・秋根茂久・鍋島達弥「多核錯体ユニットのオレフィンメタセシスによるダイマー型大環状オキシム配位子の合成」第 58 回錯体化学討論会，金沢，2008 年 9 月 20-22 日
  - 10 保立さやか・秋根茂久・鍋島達弥「カルボン酸イオンの配位によるらせん型テトラオキシム三核錯体のキラリティー誘起」日本化学会第 2 回関東支部大会，桐生，2008 年 9 月 18 日-19 日
  - 11 秋根茂久・鍵山聡子・鍋島達弥「非環状配位子をもつメタロホストの環状構造への変換とイオン認識能」第 3 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム，東京，2008 年 5 月 31 日-6 月 1 日
  - 12 森田陽子・秋根茂久・鍋島達弥「2 つの四座キレート部位をもつオキシム多座配位子の錯形成によるらせん構造の構築」日本化学会第 88 春季年会，東京，2008 年 3 月 26-30 日
  - 13 秋根茂久・鍵山聡子・鍋島達弥「閉環メタセシスによるオリゴオキシム配位子の錯形成能の制御」日本化学会第 88 春季年会，東京，2008 年 3 月 26-30 日
  - 14 宇津野文彦・森田陽子・秋根茂久・鍋島達弥「オキシムキレート配位子を持つ亜鉛(II)-ランタニド(III)錯体の合成とその発光特性」日本化学会第 88 春季年会，東京，2008 年 3 月 26-30 日
  - 15 須永修一・秋根茂久・鍋島達弥「複数の金属イオンをテンプレートとするオリゴオキシム配位子の合成」日本化学会第 88 春季年会，東京，2008 年 3 月 26-30 日
  - 16 田所利雄・秋根茂久・鍋島達弥「らせん型金属錯体のオレフィンメタセシス反応による新規な大環状オリゴオキシム配位子の合成」日本化学会第 88 春季年会，東京，2008 年 3 月 26-30 日
  - 17 保立さやか・秋根茂久・鍋島達弥「らせん型テトラオキシム三核錯体のアニオン認識能」日本化学会第 88 春季年会，東京，2008 年 3 月 26-30 日
  - 18 S. Akine, "Design and Synthesis of Helical Oligooxime-Zinc(II) Complexes for Ion Recognition" First International Symposium on Interdisciplinary Materials Science (ISIMS-2008), Tsukuba, Japan, March 13-14, 2008 (invited).
  - 19 S. Akine, S. Sunaga, T. Nabeshima, "Synthesis of Macrocyclic Hexaoxime Ligand via Hetero-tetranuclear Complex Precursor" Third International Symposium on Chemistry of Coordination Space, Awaji, Japan, December 9-12, 2007.
  - 20 秋根茂久・鍵山聡子・鍋島達弥「多核テンプレートを用いた閉環メタセシスによる大環状配位子の合成とその錯形成」第 57 回錯体化学討論会，名古屋，2007 年 9 月 25-27 日.
  - 21 須永修一・秋根茂久・鍋島達弥「多核テンプレートを用いる大環状ヘキサオキシム配位子の合成と錯形成」第 57 回錯体化学討論会，名古屋，2007 年 9 月 25-27 日.
  - 22 森田陽子・秋根茂久・鍋島達弥「ポリエーテル部位をもつオキシム多座配位子の錯形成による二重らせん構造の構築」第 57 回錯体化学討論会，名古屋，2007 年 9 月 25-27 日.
  - 23 S. Akine, S. Sunaga, T. Nabeshima, "Synthesis of a Macrocyclic Hexaoxime Using a Zn<sub>3</sub>La Heterometallic Template" International Symposium on Nanoscience and Photoscience (Pre-symposium of ISNA-12 in Nara), Ikoma, Japan, July 21, 2007.
  - 24 S. Akine, S. Sunaga, T. Nabeshima, "Synthesis of a 36-Membered Hexaoxime Macrocyclic Using a Zn<sub>3</sub>La Tetrametallic Template" 12th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Awaji, Japan, July 22-27, 2007.
  - 25 秋根茂久・谷口貴紀・松本崇・鍋島達弥「多重の錯形成を利用したらせん型ランタニド(III)-亜鉛(II)多核錯体の合成」第 24 回希土類討論会，福岡，2007 年 5 月 17-18 日.
- [図書] (計 1 件)
- ① 秋根茂久・鍋島達弥、「メタロ超分子と協同効果」超分子サイエンス&テクノロジー -基礎からイノベーションまで- 監修 国武豊喜、NTS 2009 pp 202-210.
6. 研究組織
- (1) 研究代表者  
秋根 茂久 (AKINE SHIGEHISA)  
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授  
研究者番号：30323265