

科学研究費補助金研究成果報告書

平成24年 5月15日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21750144

研究課題名 (和文)

金属の空間配列制御を指向した超音波応答性ゲル化反応

研究課題名 (英文) Ultrasound-Induced Gelation Directed towards Spatial Arrangement of Metal Complexes

研究代表者

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

研究成果の概要 (和文)：

サリチルアルジミン配位子を有する環状二核白金錯体の非発光性の有機溶液が、短時間の超音波照射によってゲル化し、発光性を示す現象を明らかにした。ゲルの発光挙動は、超音波照射時間や錯体のメチレン鎖長、キラリティにより制御が可能である。白金錯体のホモおよびヘテロキラル会合と分子集合体のモルフォロジー変化が構造特異的な発光性獲得の鍵となることが明らかとなった。

研究成果の概要 (英文)：

Instant and precise control of phosphorescent emission can be performed by ultrasound-induced gelation of organic liquids with cyclic dinuclear platinum complexes with bis(salicylaldiminato) ligands. Emission from the gels can be controlled by sonication time, linker length, and optical activity of the complexes. Several experimental results indicated that structure-dependent homo- and heterochiral aggregations and ultrasound-control of the aggregate morphology are key factors for emission enhancement.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 2,100,000 | 630,000 | 2,730,000 |
| 2010年度 | 900,000 | 270,000 | 1,170,000 |
| 2011年度 | 600,000 | 180,000 | 780,000 |
| 総計 | 3,600,000 | 1,080,000 | 4,680,000 |

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：白金錯体、超音波、分子集合、発光、ゲル、ゾル、外部刺激応答性

1. 研究開始当初の背景

次世代の機能性物質を構築する一つの方策として、金属錯体を集積させることが考えられるが、重要な設計指針として、1) 金属元素の種類による多様性や、2) 金属どうしが相互作用してはじめて発現する共同効果などがあげられる。これまで、集積型金属錯体や、無機・有機混合錯体など、結晶として

の規則性を利用する手法が、この目的に合致する最も優れた方法として報告されてきた。一方、分子配列の可逆的/瞬間的ON-OFFによって、分子を並べたり、分散させることができる分子集合法も、有効な分子配列方法の一つと考えられるが、瞬間的分子集合法自体の例がほとんどなく、このような手法の開拓が待たれている。

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。*syn* 体については、いずれもゲル化が進行しないことを確認した。溶液およびキセロゲルの SEM 観察を行い、超音波照射時間が長いほど、バンドル構造の大きい繊維状の超分子構造体が生成することが明らかとなった (図4)

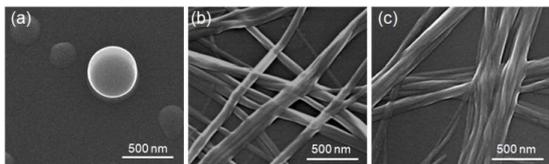


図4. (±)-*anti-1a* のシクロヘキサン溶液の超音波照射によりゲル化 (a) 超音波照射前、超音波照射後 (b) 3 秒、(c) 10 秒

(3) 超音波応答性分子集合に伴う発光強度増大現象に関する研究

環状2核白金錯体 *anti-1a*, *anti-1c* は溶液中では非発光性であるが、秒単位の短い超音波を照射することで溶液は瞬時にゲル化して発光をすることが明らかとなった。例えば、ペンタメチレン鎖を有する(±)-*1a* 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, 3 sec) 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5)。この現象は可逆的で何回も繰り返すことができる。

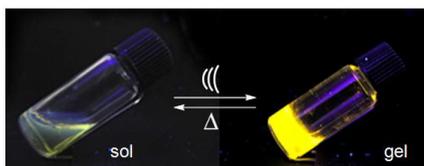


図5. (±)-*anti-1a* のシクロヘキサン溶液の超音波照射によりゲル化と発光強度増大現象

(±)-*anti-1a* のシクロヘキサン溶液の超音波照射によって生成したゲルの発光特性を検討した結果、551 nm に発光極大を有する発光スペクトルが得られた。超音波非照射時には、発光は極めて微弱であるが、超音波照射時間が長いほど、ゲル発光強度が増大する超音波応答性発光増大現象 (UIEE: Ultrasound-Induced Emission Enhancement) が示された (図6 (a))。発光極大波長 (551 nm) における発光強度と超音波照射時間の関係をプロットすると、(±)-*1a* のシクロヘキサン溶液に対する超音波照射時間が長いほど発光強度が強くなる (図7 (a))。一方、光学的に純粋な

(+)-*1a* の同様溶液は、(±)-*1a* 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 (図7 (a))。

メチレン鎖長が長いヘプタメチレン鎖を有する錯体のラセミ体 (±)-*1b* においても、このような超音波応答性発光増大現象が観測されるが、しかし、光学活性体(+)-*1b* の方がゲル化能、発光強度ともに高い (図6 (b)) および図7 (b))。すなわち、メチレン鎖長によって、分子集合のキラリティ優先性が変化し、錯体 *anti-1a* がヘテロキラル会合、錯体 *anti-1c* がホモキラル会合を優先させることで、対照的な発光強度増大現象を発現させていることが明らかとなった

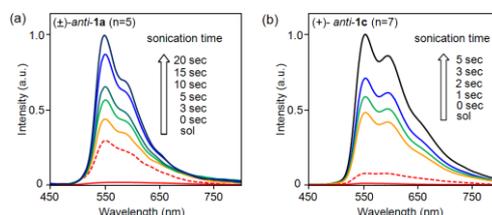


図6. (±)-*anti-1a* および(+)-*anti-1c* のシクロヘキサン溶液の発光スペクトル (超音波照射時間 0-20 秒)

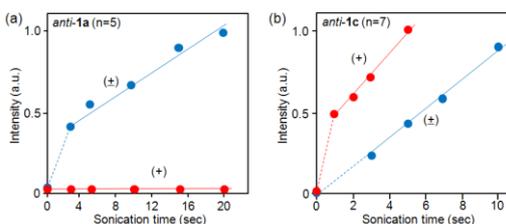


図7. (a) *anti-1a* ($\lambda_{\max} = 551$ nm) および (b) *anti-1c* ($\lambda_{\max} = 554$ nm) のシクロヘキサン溶液/ゲルの発光強度と超音波照射時間の関係

超分子構造体の詳細な構造とキラリティ選択性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

(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 5 件)

1. Naruyoshi Komiya, Takako Muraoka, Masayuki Iida, Maiko Miyanaga, Koichi Takahashi, and Takeshi Naota, "Ultrasound-Induced Emission Enhancement Based on Structure-Dependent Homo- and Heterochiral Aggregations of Chiral Binuclear Platinum Complexes," *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 16054-16061 (2011).

2. 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**, 6496-6496 (2011).

3. Shun-Ichi Murahashi, Noriko Miyaguchi, Shinji Noda, Takeshi Naota, Akiko Fujii, Yasutaka Inubushi, and Naruyoshi Komiya, "Ruthenium-Catalyzed Oxidative Dearomatization of Phenols to 4-(*tert*-Butylperoxy)cyclohexadienones: Synthesis of 2-Substituted Quinones from *p*-Substituted Phenols," *Eur. J. Org. Chem.* 5355-5365 (2011).

4. Shun-Ichi Murahashi, Akiko Fujii, Yasutaka Inubushi, and Naruyoshi Komiya, "Synthesis of 2-Substituted Quinones, Vitamin K₃, and Vitamin K₁ from *p*-Cresol. BF₃•OEt₂-Catalyzed Methyl Migration of 4-*tert*-Butyldioxycyclohexadienones," *Tetrahedron Lett.* **51**, 2339-2341 (2010).

5. 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).

[図書] (計1件)

1. Shun-Ichi Murahashi and Naruyoshi Komiya, "Ruthenium-Catalyzed Oxidation for Organic Synthesis," in *Modern Oxidation Methods*, 2nd ed. (ed. by Jan-Erling Bäckvall), Wiley-VCH, Weinheim, 2010, pp 241-275.

[学会発表] (計28件)

1. 高橋功一, 宮永麻衣子, 小宮成義, 直田健, "環状2核白金錯体のホモ及びヘテロキラル会合に基づく超音波応答性発光増大現象" 日本化学会第92春季年会, 3H5-54, 神奈川(慶應大学日吉・矢上キャンパス), 2012.3.25-28.

2. 福本可奈子, 小宮成義, 直田 健, "PEG渡環型ビス(サリチルアルジミナト)白金錯体の固体発光における発光色制御" 日本化学会第92春季年会, 2K3-47, 神奈川(慶應大学日吉・矢上キャンパス), 2012.3.25-28.

3. 星野 誠, 小宮成義, 直田 健, "渡環型ビス(サリチルアルジミナト)白金錯体の電子供与性置換基による発光色制御" 日本化学会第92春季年会, 1H1-57, 神奈川(慶應大学日吉・矢上キャンパス), 2012.3.25-28.

4. 柏原 隆志, 小宮成義, 直田 健, "o-イミノフェニルおよび o-イミノフェノキシ配位子を有する非対称型白金(II)錯体の合成と固体発光" 日本化学会第92春季年会, 4B1-27, 神奈川(慶應大学日吉・矢上キャンパス), 2012.3.25-28.

5. 北川知己, 小宮成義, 直田 健, "*trans*-ビス(チオサリチルアルジミナト)白金(II)錯体の合成と折れ曲がり構造" 日本化学会第92春季年会, 4B1-28, 神奈川(慶應大学日吉・矢上キャンパス), 2012.3.25-28.

6. 北川知己, 小宮成義, 直田 健, "トランス-ビス(チオサリチルアルジミナト)白金(II)錯体の合成と性質" 日本化学会第91春季年会, 1A3-04, 神奈川(神奈川大学横浜キャンパス), 2011.3.26-29.

7. 平子健志朗, 小宮成義, 直田 健, "ルテニウムシアノカルバニオン錯体触媒によるニトリルのマイケル付加反応における反応速度" 日本化学会第91春季年会, 4A7-02, 神奈川(神奈川大学横浜キャンパス), 2011.3.26-29.

8. 田中陽子, 小宮成義, 直田 健, "メチレン渡環型トランス-ビス(o-フェノキシイミノ)白金(II)錯体の合成、構造と発光挙動" 日本化学会第91春季年会, 1A3-56, 神奈川(神奈川大学横浜キャンパス), 2011.3.26-29.

9. 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.

10. 福本可奈子, 小宮成義, 直田 健, "ポリ(オキシエチレン)鎖で渡環されたビスサリチルアルジミナト白金錯体の合成と発光特性" 日本化学会第91回春季年会, 2A5-49, 神奈川(神奈川大学横浜キャンパス), 2011.3.26-29.

11. 柏原隆志, 小宮成義, 直田 健, "ベンズアルジミン及びサリチルアルジミン配位子を有する白金(II)錯体の合成と構造、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.

12. 兼田顕治, 岡田 稔, 小宮成義, 直田 健, "メトキシ置換ビスサリチルアルジミナト白金錯体の固体発光色制御" 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.

13. 岡田 稔, 小宮成義, 直田 健, "トランス-ビス (4-ジエチルアミノサリチルアルジミナト) 白金 (II) 錯体の合成と発光特性" 日本化学会第 91 春季年会, 1A3-55, 神奈川 (神奈川大学横浜キャンパス), 2011.3.26-29.

14. 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.

15. Koichi TAKAHASHI, Naruyoshi KOMIYA, Takeshi NAOTA, "Ultrasound-Induced Aggregaton and Emission Enhancement of Clothspin-Shaped Platinum Complexes", Pacificchem 2010, Poster No. 1644, Honolulu (Convention Center), 2010.12.15-20.(ポスター発表 12/19)

16. Kanako FUKUMOTO, Naruyoshi KOMIYA, Takeshi NAOTA, "Solid-State Emission Properties of trans-Bis(salicylaldiminato)platinum Complexes Bearing Macrocylic Poly(oxyethylene) Units", Pacificchem 2010,, Poster No. 388, Honolulu (Convention Center), 2010.12.15-20.(ポスター発表 12/16)

17. 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)

18. 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.

19. 北川知己, 小宮成義, 直田 健, "チオサリチルアルジミン配位子を有する白金錯体の合成と性質", 第 60 回錯体化学討論会, 1PA41, 大阪 (大阪国際交流センター), 2010.9.27-30.

20. 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.

21. 岡田 稔, 小宮成義, 直田 健, "トランス型ビス (サリチルアルジミナト) 白金 (II) 錯体のメチレン渡環による発光制御 " 日本

化学会第 90 春季年会, 1C129, 東大阪 (近畿大学), 2010.3.26.

22. 平子健志朗, 小宮成義, 直田 健, "ルテニウムシアノカルバニオン錯体触媒によるニトリルのマイケル付加反応における配位子効果 " 日本化学会第 90 春季年会, 3F301, 東大阪 (近畿大学), 2010.3.28.

23. 高橋功一, 飯田将行, 小宮成義, 直田 健, "ヘプタメチレン鎖を有する環状 2 核白金錯体の合成と超音波応答性分子集合" 日本化学会第 90 春季年会, 4C643, 東大阪 (近畿大学), 2010.3.29.

24. 佐藤淳司, 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.

25. 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.

26. 齊藤隆之, 尾形和樹, 平子健志朗, 高谷光, 小宮成義, 直田 健, "窒素結合型ルテニウムシアノカルバニオン錯体を用いたニトリルの触媒的マイケル付加", 第 59 回錯体化学討論会, 2Aa-02, 長崎 (長崎大学文教キャンパス), 2009.9.25-27.

27. 平子健志朗, 尾形和樹, 齊藤隆之, 小宮成義, 直田 健, "ルテニウムシアノカルバニオン錯体触媒によるニトリルのマイケル付加反応における配位子効果", 第 59 回錯体化学討論会, 1Pc-016, 長崎 (長崎大学文教キャンパス), 2009.9.25-27.

28. 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.

[産業財産権]

○出願状況 (計 4 件)

名称: "発光材料"

発明者: 直田 健, 小宮成義

権利者: 大阪大学

種類: 国際特許

番号: PCT/JP2012/56098

出願年月日：2012.3.9

国内外の別：国外

名称：“発光材料”

発明者：直田 健, 小宮成義

権利者：大阪大学

種類：国内特許

番号：特願 2011-196274

出願年月日：2011.9.8

国内外の別：国内

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

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

〔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

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

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし