

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655054

研究課題名(和文) 光機能化したランタニド錯体の創製：光駆動型窒素 - 窒素三重結合切断への挑戦

研究課題名(英文) Creation of photofunctional lanthanide complexes: Challenge to photo-induced nitrogen-nitrogen triple bond cleavage

研究代表者

中井 英隆 (Nakai, Hidetaka)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70377399

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：光によって駆動する新たな物質変換系の構築に挑戦するため、「集光配位子：吸光係数の高い縮合多環式芳香族基を導入した配位子」を用いた反応活性なランタニド錯体の合成を中心に研究を進め、以下の成果を得た。(1) 窒素との相互作用が期待できるTHFフリーのサマリウム2価錯体の合成に成功した。(2) 光駆動型反応の構築に繋がる光応答性ガドリニウム3価錯体の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：In order to challenge the construction of new photo-induced material transformation system, the research has been focused on the synthesis of highly reactive lanthanide complexes by using photofunctional ligands that contain polycyclic aromatic groups with high absorption coefficient. The obtained results are as follows: (1) A THF-free samarium(II) complex which is expected to interact with dinitrogen has been successfully synthesized. (2) A photoresponsive gadolinium(III) complex leading to the construction photo-induced reaction system has been successfully synthesized.

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：合成化学 光物性 ランタニド 窒素固定 有機金属錯体

1. 研究開始当初の背景

有機金属錯体の光分解反応や骨格変換反応は古くから多くの研究が行われてきた。しかし有機金属錯体を用いる有機合成反応や触媒反応に光を利用して、更なる高効率の反応を開拓しようという研究は世界的にも殆ど知られていない。研究開始当初、東工大の穂田らによって、遷移金属錯体を用いた先駆的な研究が行われつつあった (*Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 1220)。

錯体化学の分野で、光機能性物質という、古くから知られているルテニウムトリスピリジン錯体[Ru(bpy)₃]²⁺とその類縁化合物、金属ポルフィリン錯体、有機金属カルボニル錯体等が有名であり、光機能性錯体を構築するためのビルディングブロックとして用いられてきた。一方、最近、アントラセン等の縮合多環式芳香族基を導入した配位子が合成され、それらを用いた錯体を触媒や材料、医療方面への応用に結びつけようとする研究が散見されるようになっていた(代表的な文献としては、P. C. Ford, et al., *Inorg. Chem.*, **2005**, 119, 4157等)。ところが、我々の知る限り、汎用性の高いペンタメチルシクロペンタジエニル(Cp* = η⁵-C₅Me₅)配位子に縮合多環式芳香族基を導入し、さらにそれを用いた錯体の合成および機能探求に関する研究は、我々が当時、速報として報告した発光性のランタニド錯体に関する一例のみであった (*Organometallics*, **2010**, 29, 2390)。

2. 研究の目的

本研究は、光機能化したランタニド錯体を用いて、光によって駆動する新たな物質変換に挑戦するものである。具体的には、最近我々が開発した「集光配位子：吸光係数の高い縮合多環式芳香族基を導入した配位子」を用いて2価のランタニド錯体を合成し、光エネルギーとランタニド錯体自身が持つ窒素分子との親和性を利用して、難易度の高い窒素分子の窒素-窒素三重結合(N≡N)の切断反応の開拓を目指している。

有機金属化学の極めて広い範囲で使用されているアニオン性の配位子であるCp*配位子の光機能化は、合成が煩雑なこともあり、これまで知られていなかった。独自に開発した集光配位子に基づく本研究は、当該分野において他に類を見ない独創的なものである。集光配位子の基本骨格であるCp*は、周期表の殆どの金属原子と安定な金属錯体を形成することが知られている汎用配位子である。本研究によって有機金属錯体の反応性を光制御することができれば、Cp*配位子を有する広範囲の反応活性な金属錯体群への光機能の付与により、窒素分子の活性化やその三重結合の切断のみならず、他の不活性小分子の変換反応にも応用でき、有機金属錯体化学における新しい光化学の扉を開くことができる。

3. 研究の方法

研究を効率的に進めるために、次の2つの系列の集光配位子を用いたランタニド錯体の合成およびその性質を調べることを中心に研究を進めた(図1)。

- (1) ペンタメチルシクロペンタジエニル(Cp*)系の集光配位子
- (2) トリアザシクロノナン(TACN = C₆H₁₂N₃)系の集光配位子

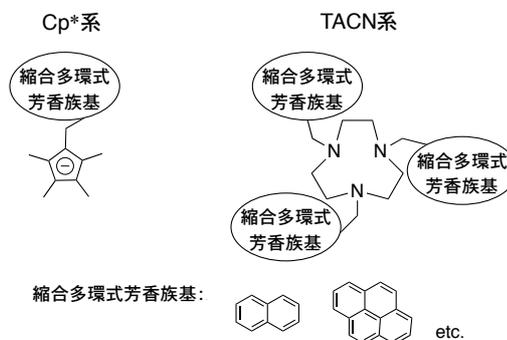


図1 Cp*系およびTACN系の集光配位子。

4. 研究成果

- (1) ペンタメチルシクロペンタジエニル(Cp*)系の集光配位子

先行実験で合成に成功していた「ナフチル基を導入したCp*を配位子とするサマリウム2価錯体 [Sm(Cp^{Naph})₂(THF)₂] (Cp^{Naph} = η⁵-C₅Me₄CH₂C₁₀H₇)」の性質を調べた。その結果、錯体合成時にサマリウム2価中心に強固に配位するテトラヒドロフラン(THF)を、錯体をトルエンに溶解させるだけで容易に取り除くことができることを見いだした(通常は、高真空下、加熱処理する必要がある)(図2)。

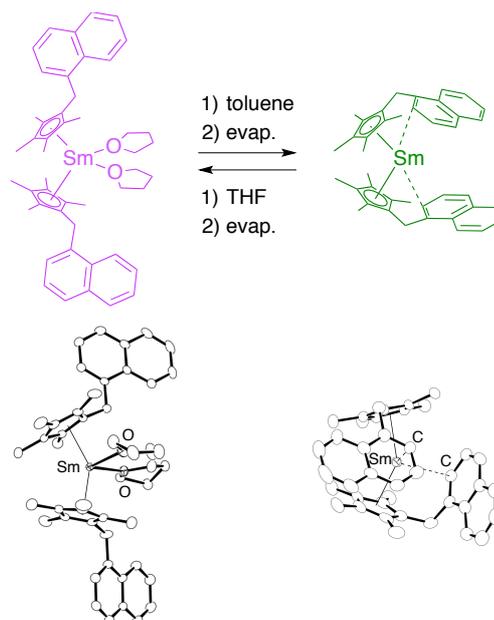


図2 Sm(II)-πアレーン相互作用に基づく溶媒応答現象(上)とX線構造解析より得られたORTEP図(下)。

さらに、この溶媒に誘起される現象が、サマリウム金属中心と Cp*配位子に導入したナフチル基との珍しい「金属- π アレーン相互作用」に由来していることを X 線構造解析などによって明らかにした。すなわち、集光機能を期待して配位子に導入したナフチル基が、その電子的・立体的な特性によって、「窒素との相互作用が期待できる THF フリーのサマリウム 2 価錯体」の生成にも寄与できることを明らかにした。以上の結果は、新規な溶媒応答性の有機金属錯体を構築するための新規方法論を提供したという点においても価値があるものである。

一方、本研究遂行に伴い、Cp*およびその類縁化合物であるヘキサメチルベンゼン (η^6 -C₆Me₆) を配位子とする有機金属錯体の興味ある性質を見出すことにも成功している。ロジウム 1 価錯体 [Cp*Rh(I)(bpy)] (bpy = 2,2'-bipyridine) においては、炭素-フッ素結合を温和な条件下で触媒的に炭素-水素結合へと変換する能力があることを見出した (図 3)。なお、炭素-フッ素結合の選択的かつ触媒的な活性化および変換は、合成化学的に困難な反応の 1 つとして知られている。

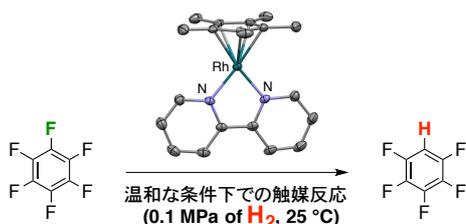


図 3 Rh(I)錯体 (X 線構造解析より得られた ORTEP 図) による炭素-フッ素結合の触媒的変換反応。

ルテニウム 0 価錯体 [(η^6 -C₆Me₆)Ru(0)(bpy)] においては、溶媒に反応する可逆な色変化 (紫から黄色) を示すことを見出した (図 4)。黄色への色変化は、Ru(II)-ヒドリド錯体の生成に起因する大変珍しいものである。このような遷移金属錯体を用いた触媒反応や溶媒応答現象においても、集光配位子を用いることによって光による制御が可能であると考えている。

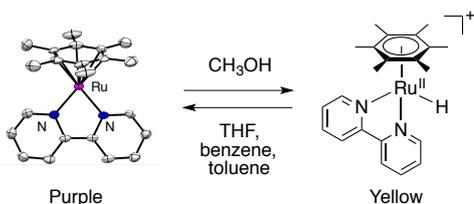


図 4 Ru(0)錯体 (X 線構造解析より得られた ORTEP 図) と Ru(II)-ヒドリド錯体の相互変換に基づく溶媒応答現象。

(2) トリアザシクロノナン (TACN) 系の集光配位子

TACN から誘導できる集光配位子を新たに開発するとともに、開発した配位子を用いて種々のランタニド錯体を合成し、それらの光物性・反応性を調べた。その結果、「ピレニル基を導入した TACN 誘導体」を集光配位子とするガドリニウム 3 価錯体 [Gd(OTf)₃(TACN)] (TACN = ((PyrO)₃tacn)³⁻ = ((CH₂C₁₆H₈O)₃C₆H₁₂N₃)³⁻) が、特異な光物性を有することを見出した (図 5 および 6)。

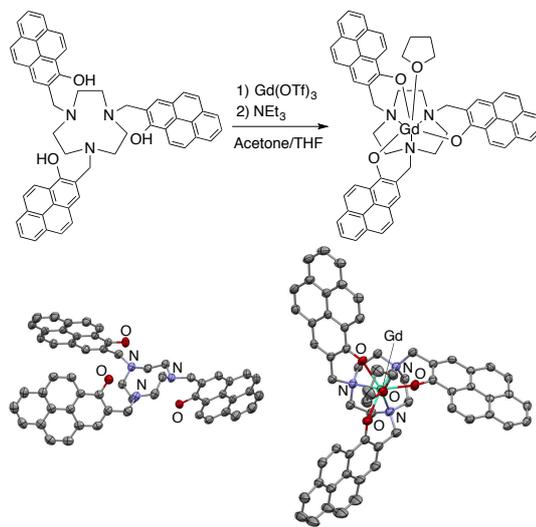


図 5 TACN 系の集光配位子およびそのガドリニウム 3 価錯体とそれらの X 線構造解析より得られた ORTEP 図。

すなわち、このガドリニウム錯体のピレニル基由来の赤色リン光が、照射によって誘起できることを明らかにした。この赤色リン光は、酸素によってクエンチされて青色の蛍光に戻る。通常、低温にして初めて観測できるリン光が室温で見られるだけでも珍しく、そのリン光が照射と酸素への暴露によって相互変換できることは驚きに値する。得られた結果は、光によって駆動する物質変換系を構築する上での重要な知見となる。また、X 線構造解析の結果から、この集光配位子を用いれば、ランタニド錯体としては珍しい 7 配位構造が構築できることがわかった。7 つの配位座のうち 1 つは、置換活性な溶媒分子が占めており、「本研究がターゲットとする基質である窒素分子との相互作用」が期待できる。

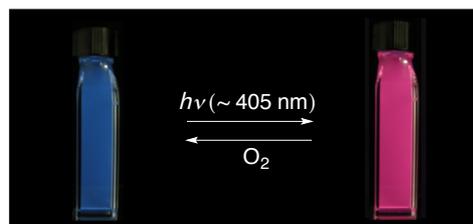


図 6 光応答性ガドリニウム錯体の可逆な発光色変化。

さらに、「光応答性ガドリニウム錯体」のリン光の波長および寿命は、集光配位子の集光部位の変換によって制御可能であることも明らかになった。例えば、縮合多環式芳香族基をピレニル基からナフチル基に変換すると、リン光色は赤色から緑色に変化する。つまり、配位子の励起三重項状態のエネルギー準位は自在に制御可能であり、本研究を通して開発した「光応答性ガドリニウム錯体」が不活性小分子の変換に有望な光触媒となる可能性を示すことができた。

以上、本研究を通して得られた知見は、本研究の目的である「光駆動型高反応性ランタニド錯体の創製」に向けた基礎となるものである。本研究を通して得られた成果は、錯体化学討論会を含めた討論会で発表した（4件：内1件はポスター賞を受賞）。また、上記成果およびその遂行に伴い派生した成果を、3報の学術論文にまとめるとともに2件の特許出願（国内出願後、新たな知見を加えてPCT出願）を行った。

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3件）

- ① Hidetaka Nakai, Kazuhiro Kitagawa, Harutaka Nakamori, Taisuke Tokunaga, Takahiro Matsumoto, Koichi Nozaki, Seiji Ogo, Reversible Switching of the Luminescence of a Photoresponsive Gadolinium(III) Complex, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 8722-8725, 2013, 査読有
DOI:10.1002/anie.201303137
- ② Kihun Jeong, Harutaka Nakamori, Shunsuke Imai, Takahiro Matsumoto, Seiji Ogo, Hidetaka Nakai, A Neutral Five-coordinated Organoruthenium(0) Complex: X-ray Structure and Unique Solvatochromism, *Chem. Lett.*, 41, 650-651, 2012, 査読有
[Editor's Choice]
DOI: 10.1246/cl.2012.650
- ③ Takeshi Yatabe, Masaki Karasawa, Kiyoshi Isobe, Seiji Ogo, Hidetaka Nakai, Naphthyl-substituted Pentamethylcyclopentadienyl Ligand and its Sm(II) Bent-metallocene Complexes with Solvent-induced Structure Change, *Dalton Trans.*, 41, 354-356, 2012, 査読有
DOI:10.1039/C1DT11844G

〔学会発表〕（計4件）

- ① 中井 英隆、ジョン キフン、松本 崇弘、小江 誠司、5配位ロジウム（1価）錯体による炭素-フッ素結合の触媒的活性化、第40回有機典型元素化学討論会、

2013年12月7日、近畿大学11月ホール（東大阪市）

- ② ジョン キフン、松本 崇弘、小江 誠司、中井 英隆、5配位 Rh(I)錯体による触媒的 C-F 活性化、第63回錯体化学討論会、2013年11月4日、琉球大学（沖縄）
- ③ 北川 和宏、中井 英隆、松本 崇弘、野崎 浩一、小江 誠司、光応答性 Gd 錯体が示す新奇フォトクロミック現象、第63回錯体化学討論会、2013年11月2日、琉球大学（沖縄）
[ポスター賞受賞]
- ④ ジョン キフン、松本 崇弘、中井 英隆、小江 誠司、5配位 Ru(0)錯体が示すソルバトクロミズム、第62回錯体化学討論会、2012年9月21日、富山大学（富山市）

〔産業財産権〕

○出願状況（計2件）

名称：外部刺激に応答する発光性金属錯体
発明者：中井 英隆
権利者：国立大学法人九州大学
種類：特許
番号：特願 PTC/JP2014/058295
出願年月日：26年3月25日
国内外の別：国外

名称：外部刺激に応答する発光性金属錯体
発明者：中井 英隆
権利者：国立大学法人九州大学
種類：特許
番号：特願 2013-063072
出願年月日：25年3月25日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://web.cstm.kyushu-u.ac.jp/ogo/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

中井 英隆 (NAKAI, Hidetaka)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：70377399

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし