

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：32641

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288024

研究課題名(和文)電子活性メソサイズ錯体集合体の構築と外場誘起状態変換

研究課題名(英文) Construction and Transformation of Molecular Assembly based on Electro-active Meso-sized Metal Complex

研究代表者

張 浩徹 (CHANG, HO-CHOL)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：60335198

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は化学的刺激や物理的外場に応答する100 nm-10  $\mu$ mサイズのメソ構造体構築を目指した。新たに合成したエチレングリコキシ(EG)を含む新規コバルト錯体[Co(3,6-DTBQ)<sub>2</sub>(nEGEspy)<sub>2</sub>](ConEGEspy, n = 2 or 4)では従来の錯体とは異なり、VTとマクロ相転移の同期現象を広範囲に変調できる事が明らかとなった。またMeCN、アセトン等への溶媒に可溶となった。これはEG鎖の柔軟性と酸素原子の存在に基づく性質であり、各種溶媒中におけるメソ構造化やそれに伴うVT挙動の制御を展開するために有用な知見である。

研究成果の概要(英文)：This project aimed at the development of novel valence tautomeric (VT) complexes which can form a meso-sized molecular assembly. We synthesized two new VT complexes, [Co(3,6-DTBQ)<sub>2</sub>(nEGEspy)<sub>2</sub>](ConEGEspy, n = 2 or 4), which have been structurally and spectroscopically characterized. Interestingly, both complexes are soluble not only in non-polar solvent such as toluene but also in polar solvents such as acetone and MeCN. This is resulted from the nature of EG chain with amphiphilic properties. The two complexes unexpectedly showed VT transformation coupled with a solid-to-melt phase transition in wide temperature range. These behaviors are highly contrastive with those of the previously reported alkyl-chain functionalized VT complexes. Thus we have succeeded in making new VT complexes which can a potential to form a meso-sized assemblies with bistable functionality.

研究分野：錯体化学

キーワード：原子価互変異性錯体 双安定性 調査 オリゴエチレングリコキシ鎖 コバルト錯体 両親媒性 同期

### 1. 研究開始当初の背景

革新的な化学機能を創出する上で、分子スケール (1-10 nm と定義) から我々の生活スケールである cm/m スケールまでの階層的な設計が重要視されている。近年、分子レベルでの自己集合概念が拡張利用され mm/mm スケールの物質設計が展開されつつある。一方、分子とマクロ世界を繋ぐ鍵となる「メゾ構造 (100 nm-10 μm と定義)」については、高分子化学を中心にその重要性が謳われて来たが金属錯体を用いた研究は極めて限定的である。しかし、自然界が金属錯体の多様な自由度 (電荷・スピン・軌道) に基づき、メゾ構造体であるチラコイド膜中で光合成を実現している事に加え、ナノ及びマクロスケールにおける金属錯体化学が成熟した今、「メゾサイズでしかできない金属錯体化学」を展開すべき時と考えた。本研究の着眼点は、外場応答性金属錯体をメゾ構造体へ導入することにある。その狙いは、分子の個性が支配的なナノスケールと集団効果が支配的に働くマクロ相における外場応答性分子の挙動とメゾ構造体内における挙動を比較することで、メゾ構造の真の特性を定量的にプロブできると考えた (図 1)。

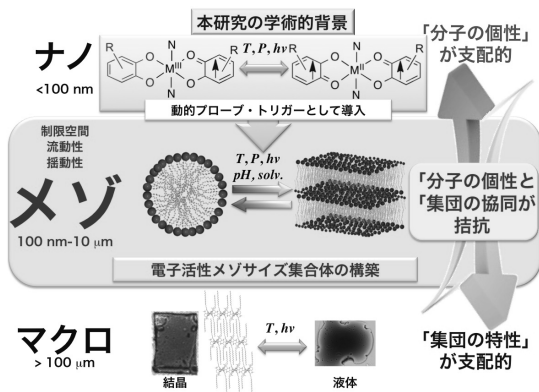


図 1. 本研究のねらい

### 2. 研究の目的

原子価互変異性(VT)錯体は、Co 中心に二つのジオキソレン配位子及び含窒素補助配位子から構成される。これらは熱や光、圧力などの外部刺激により分子内電荷移動が誘発され、二つの異なる互変異性体間の変換を示す (図 2)。我々はこれまでに補助配位子上にアルキル鎖を導入した錯体が溶液中では緩やかな VT 挙動を示すのに対し、*ls*-Co<sup>III</sup> 含む紫色結晶では VT が強く抑制される結果、結晶の融解と同時に *hs*-Co<sup>II</sup> を含む緑色液体へと変化することで、VT とマクロ相変転移が同期発現することを報告している。一方、これらの錯体がアルキル鎖長の伸長に伴い融点が低下するものの、その差はわずか 10 K 程度であることも明らかにしている。しかしこのような分子とマクロ相の同期的双安定は、分子に修飾する長鎖の性質により幅広く制御しうることが期待される。そこで本研究では、オリゴエチレングリコキシ(EG)鎖を導入

した新規錯体を合成し、その結晶構造や VT 挙動並びに各種溶媒に対する溶解性を明らかにすることを目的とした。

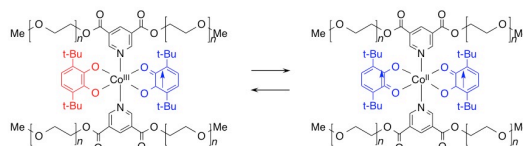


図 2. EG 鎖を導入した VT 錯体

### 3. 研究の方法

オクタカルボニルジコバルト、3,6-DTBBQ 及び、エチレングリコキシ鎖を 2 及び 4 ユニット導入した補助配位子と反応させることで、図 2 に示す分子を合成した。また、257 K においてトルエン/ヘキサンから再結晶することで単結晶をそれぞれ得た。元素分析により組成を同定し、単結晶構造解析により結晶構造を明らかにした。また熱測定は TG-DTA, DSC を用いた。*n* = 2 錯体については SQUID 磁束計を用い 1 T 下、200-400 K の範囲で磁化率の温度依存性を測定した。

### 4. 研究成果

得られた錯体の結晶構造を図 3 に示す。これらの錯体は六配位八面体構造でジオキソレン配位子が面内から、EG 修飾補助配位子が Co のトランス位に配位している。Co 周りの結合長が従来の *ls*-Co<sup>III</sup> 型と類似していることから 93 K において *ls*-Co<sup>III</sup> と帰属した。図 4 に示す集積構造に着目すると、従来のアルキル鎖修飾錯体では分子内のアルキル鎖と密にパッキングしているのに対し、EG 鎖修飾錯体では EG 鎖が屈曲し分子内において VT コアを囲むようにパッキングすることで、分子間相互作用が大きく変化した。

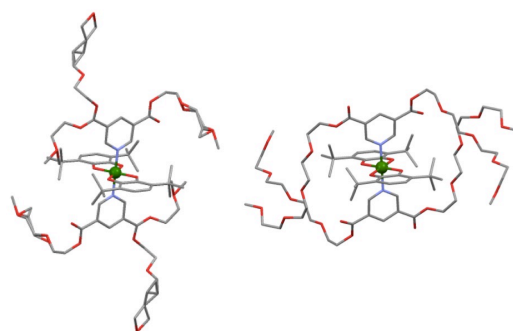


図 3. *n* = 2 (左), 4 (右) 錯体の構造

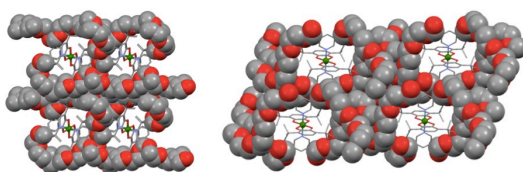


図 4. *n* = 2 (左), 4 (右) 錯体の集積構造

*n* = 4 錯体は、318 K で液体へと融解するが、生成した液体は紫色を呈しており、その後の

温度上昇に従い徐々に緑色へと変化した。また、続く冷却過程ではアルキル修飾錯体で見られた結晶化は観測されないまま紫色へと色のみが変化する一方、再加熱により 269 K で発熱的結晶化を発現した。これは EG 鎖の導入により自己集合化が速度論的に抑制された結果であると示唆される。

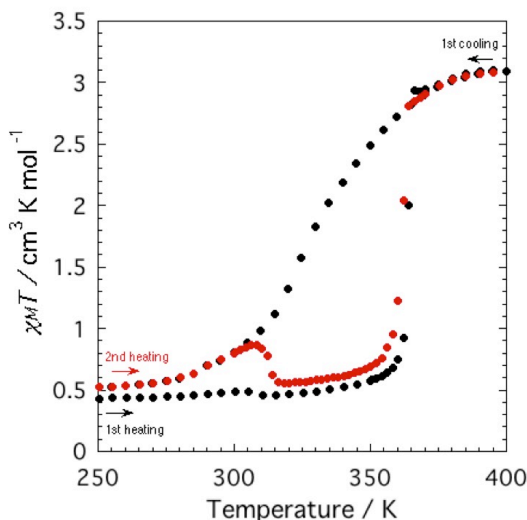


図 5.  $n = 2$  錯体の磁化率の温度変化

$n = 2$  錯体について磁化率の温度依存性を測定したところ (図 5)、結晶が融解する温度において僅かな磁化の上昇を示し、その後緩やかに磁化が上昇する VT 挙動を示した。 $n = 2, 4$  錯体の磁化率、DSC 及び偏光顕微鏡観察の結果を加味すると、EG 修飾錯体ではアルキル修飾錯体とは異なり、VT とマクロ相転移の同期現象を広範囲に変調できる事が明らかとなった。EG 錯体は鎖長の伸張に伴いアルキル修飾錯体よりも大幅に融点が低下するが、これは鎖内に含まれる酸素原子数が増加し、鎖間反発が上昇すると共に、アルキル鎖に比べ大きなエントロピー変化が生じているためと推察される。疎水性であるアルキル鎖を有する VT 錯体は MeCN、アセトンといった極性溶媒に不溶であった一方、EG の導入によりこれらの溶媒に可溶となった。また、これらの溶媒中では室温で  $hs-Co^{II}$  の存在を示す緑色を示し、77 K に冷却すると  $ls-Co^{III}$  の形成を示す紫色へと可逆的に変化した。このことからこれまでに報告例のない極性溶媒中での VT 挙動の発現を示唆する結果が得られた。

以上の結果は各種溶媒中におけるメゾ構造化やそれに伴う VT 挙動の制御を展開するために有用な知見である。特に、VT コアに対し EG 鎖を導入することで VT とマクロ相転移の同期性を広範囲に変調できることを見出した。これは EG 鎖の柔軟性と酸素原子の存在に基づく性質であり、この効果は錯体の溶解度にも顕著に現れた。今後は、これらの錯体の各種溶媒中における自己集合化やそれに伴う VT 挙動の制御を展開する予定である。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

① Highly Polar Solvent-induced Disproportionation of a Cationic Pt(II)-Diimine Complex Containing an *o*-Semiquinonato, S. Yamada, T. Matsumoto, M. Wakizaka, H.-C. Chang, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 4974-4977, 査読有, 10.1039/C6DT00487C.

② Shape-memory Platinum(II) Complexes: Intelligent Vapor-History Sensor with ON-OFF Switching Function, Y. Shigeta, A. Kobayashi, T. Ohba, M. Yoshida, T. Matsumoto, H.-C. Chang, M. Kato, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 2682-2690, 査読有, 10.1002/chem.201503247.

③ Vapochromic Luminescence and Flexibility Control of Porous Coordination Polymers by Substitution of Luminescent Multinuclear Cu(I)-cluster Nodes, T. Hayashi, A. Kobayashi, H. Ohara, M. Yoshida, T. Matsumoto, H.-C. Chang, M. Kato, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 8905-8913, 査読有, 10.1021/acs.inorgchem.5b00578.

④ Interactions Between the Trianionic Ligand-centred Redox-active Metalloligand  $[Cr^{III}(\text{perfluorocatecholato})_3]^{3-}$  and Guest Metal Ions, M. Wakizaka, T. Matsumoto, A. Kobayashi, M. Kato, H.-C. Chang, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 14304-14314, 査読有, 10.1039/C5DT01963J.

⑤ Systematic Syntheses and Metalloligand-Doping of Flexible Porous Coordination Polymers Composed of a Co(III)-metalloligand, A. Kobayashi, Y. Suzuki, T. Ohba, T. Ogawa, T. Matsumoto, S.-i. Noro, H.-C. Chang, M. Kato, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 2522-2535, 査読有, 10.1021/ic5021302.

⑥ Syntheses and Structures of Molybdenum-oxo Complexes Prepared by the Reactions of  $[Mo^{II}_2(OAc)_4]$  with *tert*-Butyl- or Bromo-substituted Catechols, T. Matsumoto, H. Yano, M. Wakizaka, A. Kobayashi, M. Kato, H.-C. Chang, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2015**, 88, 74-83, 査読有, 10.1246/bcsj.20140208.

[学会発表] (計 6 件)

① ポリエーテル鎖を導入した両親媒性原子価互変異性錯体の合成と双安定性制御、千田真弓、脇坂聖憲、松本剛、張浩徹、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学 (京都府・京田辺市)、2016/3/25、2D6-28.

② 親水性側鎖を導入した新規原子価互変異性錯体の性質、千田真弓、脇坂聖憲、松本剛、張浩徹、錯体化学会第 65 回討論会、奈良女子大学 (奈良県・奈良市)、2015/9/22、2PF-11.

③ 構造柔軟性長鎖を含む原子価互変異性錯体の合成と双安定性制御、千田真弓、村山千明、脇坂聖憲、松本剛、張浩徹、日本化学会第 95 回春季年会、日本大学 (千葉県・船橋市)、2015/3/26、1F5-28.

④ 含長鎖エチレンジアミンを含む原子価互変異性錯体の合成と双安定性、村山千明、千

田真弓、脇坂聖憲、松本剛、張浩徹、日本化学会第 95 回春季年会、日本大学（千葉県・船橋市）、2015/3/26、1F5-29.

⑤新規含長鎖原子価互変異性錯体の合成と双安定性制御、千田真弓、脇坂聖憲、松本剛、張浩徹、第 8 回分子科学討論会、広島大学（広島県・東広島市）、2014/9/23、3P051.

⑥新規含長鎖原子価互変異性錯体の合成と双安定性制御、千田真弓、脇坂聖憲、松本剛、張浩徹、錯体化学会第 64 回討論会、中央大学（東京都・文京区）、2014/9/18、1PF-020.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.chuo-u.ac.jp/~chang/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

張 浩徹 (CHANG, HO-CHOL)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：60335198

### (2) 研究分担者

松本 剛 (MATSUMOTO, TAKESHI)

中央大学・理工学部・助教

研究者番号：40564109