

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288031

研究課題名(和文) 共役巨大クラスターの機能と界面アーキテクチャーの創製

研究課題名(英文) Synthesis and Functions of π -conjugated Supramolecular Clusters and Their Interfacial Architectures

研究代表者

阿部 正明 (Abe, Masaaki)

兵庫県立大学・物質理学研究科・教授

研究者番号：90260033

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円

研究成果の概要(和文)：オキソ架橋ルテニウム三核クラスターを用い、新規な大環状クラスターを合成し、構造決定することに成功した。ピラジン(pz)架橋クラスターでは、ユニットの1電子還元に帰属される過程が多段階波として観測され、分子内相互作用を示すことが分かった。この分子内相互作用の程度は大環状クラスターの核数と架橋配位子内の共役鎖の有無や長さに大きく依存した。メソ位に四つのは配位性官能基を有するポルフィリンを四座配位子に用い、カプセル型クラスターを合成し構造決定することに成功した。このカプセル型クラスターは、ポルフィリン面間距離で制御された空隙を内包し、長鎖アルキルジアミンの包摂に対し選択的な錯形成挙動を示した。

研究成果の概要(英文)：Recent development of metallocupramolecular chemistry has afforded a series of interesting high-molecular-weight discrete complexes with distinct structures, electronic properties, and chemical functions. In this study, we have synthesized and structurally characterized a series of molecular rings and capsules by employing polynuclear coordination complexes as molecular building blocks. In the ring systems, the extent of electronic couplings between the polymetallic groups have been observed, depending on the metal nuclearity and the nature of the bridging ligands. For the capsule, the face-to-face porphyrins and the polymetallic backbones provide an exceptionally large cavity as a host molecule. Indeed, the Zn-metallated capsule has shown a highly selective guest-binding ability for long alkyl-chain diamine molecules confirmed by UV-vis titration experiments. VT-NMR and DOSY studies have further addressed the guest-binding structures in solution.

研究分野：錯体化学

キーワード：金属錯体 子価状態 ルテニウム 多核錯体 超分子 大環状クラスター レドックス 多電子移動反応 混合原

1. 研究開始当初の背景

原子・分子の精密な構造制御に基づくボトムアップ化によりナノメートルスケールの材料やデバイスを構築する研究は、現代科学において極めて重要である。種々の有機分子・無機分子・生命分子の自己組織化を利用したナノ構造体の創製と機能開発について広範な研究がなされている。近年、金属錯体に注目したナノ材料・デバイスの作製と応用が始まりつつある。金属錯体には光吸収特性、酸化還元性に基づく電子移動反応やスイッチング機能、中心金属上での配位子置換に基づく分子認識特性など、従来の分子材料では到達し得ない諸機能を備えており、適切な分子設計を行えば、優れた先端材料を作ることができる。しかし、金属錯体の特性を十分に活かした材料開発の研究はまだ限定的である。このような観点から我々は先に、ルテニウム三核錯体をユニットとし、これをピラジンや 4,4'-ビピリジンなどの架橋配位子により連結化した大環状クラスターの合成に成功している。多核錯体はそのユニークな形やひとまわり大きなサイズ、金属間相互作用に基づく物性発現があり、人工操作による高機能化や機能改変が見込める。

2. 研究の目的

これまでの研究では、架橋配位子として 1,3-ビス(4-ピリジル)プロパン (bpp) とピラジン (pz) でのみ大環状クラスターの合成に成功している。本研究ではさらに配位子のバリエーションを π 共役系有機リンカーに拡張するとともに、金属核数を制御した大環状クラスター分子の合成法を確立することを目指す。また、大環状クラスター分子の単結晶 X 線構造解析を行い、分子構造と結晶内における配列構造を明らかにする。電気化学測定により大環状クラスター分子の酸化還元挙動を調べ、巨大 π 電子フレームワーク内で起こる電子移動と三核骨格間相互作用について詳細な知見を得る。一方、配位性官能基をメソ位に持つポルフィリン分子を四座の架橋配位子とした巨大カプセル型クラスターを構築し、その分子構造を明らかにするとともに、分子内空隙を活用した分子認識挙動について明らかにすることを目指す。

3. 研究の方法

次の3つの項目について検討した。

(1) 大環状クラスター分子群の創製と構造

解析および酸化還元挙動の解明

架橋配位子としてピラジン (pz)、4,4'-ビピリジン (bpy)、1,3-ビス(4-ピリジル)プロパン (bpp)、および 1,4-ジアザビシクロ [2.2.2]オクタン (dabco) をそれぞれ架橋配位子とした大環状クラスターを合成し、固体および溶液内における構造を決定するとともに、サイクリックボルタンメトリー (CV) 等の電気化学測定により、クラスター分子の酸化還元挙動を調べることで、巨大な環状 π 電子フレームワーク内で起こる電子移動と三核骨格間相互作用について詳細な知見を得る。

(2) カプセル型クラスターの合成と構造解析および分子認識挙動

世界初となるレドックス活性なカプセル型クラスターを合成し、その分子構造を単結晶 X 線構造解析により明らかとする。カプセルクラスター内に構築された巨大空孔を活用した分子認識挙動を解明する。

(3) 巨大クラスター分子を単位とした超分子集積構造の構築と機能開発

上述の巨大クラスター分子を単結晶なもしくは基板表面に固定化・配列化することで、電子移動や物質移動に特徴を持つ分子アーキテクチャーを構築する。

4. 研究成果

(1) 大環状クラスターの合成と構造解析および酸化還元挙動

分子を基本単位とするボトムアップ型集積化学は、ナノメートルサイズの分子材料を創製する上で重要であり、近年その進展は著しい。本研究では、ユニット分子として分子内に強い $d\pi$ (金属)- $p\pi$ (オキソ配位子)相互作用を持つオキソ架橋ルテニウム三核クラスターを用い、新規リング状クラスターを合成することを目指した。Ru サイト 2 カ所に溶媒分子が配位した三核クラスターとピラジン (pz) とを 1:1 で反応させ、カラムクロマトグラフィーにより分離、精製することで、三核ユニットがリング状に集積した四量体、五量体および六量体を単離した。同様の方法により、4,4'-ビピリジンを架橋配位子とするリング状五量体および六量体を単離した。一方、1,3-ビス(4-ピリジル)プロパン (bpp) を用いたところ、二量体から十量体までのリング状クラスターが得られた。pz 架橋クラスターで

は、ユニットの1電子還元にも帰属される過程が多段階波として観測された。この多段階の電子移動過程は、ルテニウム三核ユニットが分子内で相互作用していることを示している。混合原子価状態の熱力学的安定性を示す均化定数は $10^2 \sim 10^3$ と見積もられた。一方、架橋配位子を 4,4'-ビピリジンとしたとき分裂幅は小さくなり二段階波となった。非共役性の **bpp** 錯体では分裂は消失した。また、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン (**dabco**) を架橋配位子とした場合、環状六量体のみが得られ、この X 線構造解析に成功した。この錯体は3電子ずつ計2段階の酸化還元過程を示した。定電位電解 IR の測定では、混合原子価 **pz** 錯体の $\nu(\text{CO})$ に帰属されるスペクトルに顕著な広域化が見られた。これは大環状フレーム内の電子移動が IR の時間スケールで起こっている。一方 **dabco** 錯体では、IR より遅い時間域での電子交換もしくは静電反発により混合原子価が発現していることが推察された。

(2) カプセル型クラスターの合成と構造解析および分子認識挙動

プロピオン酸架橋ルテニウム三核カルボニル錯体に対して、テトラ[3-(4-ピリジル)フェニル]ポルフィリンを反応させることで、カプセル型クラスターを合成した。様々な合成条件を検討した結果、ポルフィリン2分子をルテニウム三核錯体4分子で架橋した構造を持つカプセル型クラスターを収率53%で得ることに成功した。このカプセル型クラスターに酢酸亜鉛を作用させることで、**Zn(II)**を導入したカプセル型クラスターを得ることに成功した。

単結晶 X 線構造解析を行ったところ、カプセル型クラスターの内部には約 $10 \times 16 \times 17 \text{ \AA}^3$ の空隙が存在することがわかった。そこで **Zn(II)** を有するカプセル型クラスターをホスト分子とし、長鎖アルキル基を有するジアミンをゲスト分子としたホスト-ゲスト相互作用について検討した。最初に、ゲスト分子として対面ポルフィリンの面間距離 (17.3 \AA) に近い長さを有する 1,12-ドデカンジアミン (**C12**, N...N 距離 = 16.4 \AA) をゲスト分子として用い、UV-Vis 吸収スペクトルにより滴定実験を行った。その結果ジアミンゲストと亜鉛ポルフィリンホストの軸配位結合形成に起因した等吸収点を通る連続的なスペクトル変化が観測された。モル比法によりホスト/ゲスト錯体形成における化学量論比を算出したところ、ホスト/ゲスト比は 1:1 であり、滴定曲線の線形解析により結合定数は $1.9 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$ と算出された。この値は、アルキルモノアミンと亜鉛ポルフィリンの単座配位の

結合定数 ($K = 10^3 \sim 10^4 \text{ M}^{-1}$) と比較し約 10^4 倍大きく、アルキルジアミンと既知の亜鉛ポルフィリン二量体の二座配位での結合定数 ($K = 10^6 \sim 10^7 \text{ M}^{-1}$) に匹敵する値である。亜鉛箱型錯体内部での二座配位の形成が示唆された。次いでポルフィリン面間距離よりも鎖長の長いジアミン分子 (**C14**, **C18**) および短いジアミン分子 (**C3**, **C7**) をゲスト分子として用い同様の滴定実験を行った。長いジアミン分子では、ホスト/ゲスト比 = 1:2 の複合体形成が示された。これは鎖長が長いために、カプセル型クラスターの内部に包摂されず、カプセルの外側に2分子が配位する可能性を示唆している。また短いジアミン分子では滴定曲線に明確な屈曲点は現れず、ホスト/ゲスト比を見積もるに至らなかった。この場合、ジアミン分子がカプセル分子内に二座配位で包摂されず、カプセルの内側もしくは外側に単座配位すると推察された。ジアミンゲスト分子の包摂挙動をより詳細に解明するために、 ^1H NMR によって滴定実験を行った。まず **C12** をゲスト分子として用い、1当量まで滴定すると高磁場領域に環電流を受けた配位ジアミンに由来するシグナルが6本観測された。その一方、低磁場領域のポルフィリンに由来するシグナルにも変化が見られ、興味深いことにゲスト分子によってとその変化の挙動に違いが見られた。ゲスト分子が **C12** の場合は、ゲスト分子の添加に伴い非配位ポルフィリンのピロール- β のシグナルが減少し、配位ポルフィリンのピロール- β シグナルが増大した。**C18** をゲスト分子としたときは、ゲストの添加に伴いピロール- β シグナルが徐々にシフトする様子が観察された。この結果は、**C18** の方が配位子交換がより速く NMR の時間スケールで起きていることを示しており、**C12** の方がより強固にホスト分子と結合していることが分かった。

C12 と亜鉛箱型錯体の複合体が、分子間と分子内のどちらで形成されているのかを判断するために複合体の溶液で DOSY を測定した。その結果、複合体におけるホスト分子、ゲスト分子それぞれに由来するシグナルが同一の拡散係数を示し、その拡散係数がホスト分子そのものの拡散係数とほぼ等しかったことから、**C12** と亜鉛箱型錯体は分子内で [1:1] 複合体を形成していることが明らかとなった。

(3) 巨大クラスター分子を単位とした超分子集積構造の構築と機能開発

大環状クラスターは結晶中において、二次元シート構造および一次元積層構造を自発的に形成することがわかった。単結晶 Au(111) 基板表面への吸着・配向特性を電気

化学 STM により調べたが、規則的な配列構造は観察されず、不定形の凝集構造が見られるに留まった。規則的集積化構造の作成にはさらに条件検討が必要であるが、クラスター分子に表面吸着に有利な官能基を予め導入するなど合成的工夫が必要と推察された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 6 件)

- 1) Preparation, Spectroscopy, and Electrochemistry of Cyano-Bridged Bis(oxo-centered-hexa(μ -acetato)-triruthenium) Complexes, H.-X. Zhang, Y. Sasaki, M. Abe, Y. Zhang, S. Ye, and M. Osawa, *J. Organomet. Chem.*, **2015**, 797, 29-36, 査読有.
DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.07.032
- 2) Electrochemical and Infrared Spectroscopic Study of the Self-Assembled Monolayer of a Cyano-Bridged Dimeric Triruthenium Complex on Gold Surface, H.-X. Zhang, Y. Sasaki, M. Abe, Y. Zhang, S. Ye, M. Osawa, and K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.*, **2014**, 714-715, 51-55, 査読有.
DOI: 10.1016/j.jelechem.2013.12.012
- 3) Synthesis and Properties of the Cyano Complex of Oxo-Centered Triruthenium Core $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6(\text{pyridine})_2(\text{CN})]$, H.-X. Zhang, Y. Sasaki, Y. Zhang, S. Ye, M. Osawa, M. Abe, and K. Uosaki, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 1288-1294, 査読有.
DOI: 10.1021/ic4012197
- 4) A Heterometallic Protocol for Turn-On Fluorescence. Synthesis, Structure, and Luminescence Behavior of Diruthenium(III)-Magnesium(II) Complex Decorated with Four Pyrenecarboxylates, A. Ikegami, M. Abe, and Y. Hisaeda, *Chem. Lett.*, **2014**, 43, 456-458, 査読有.
DOI: 10.1246/cl.131093
- 5) Metallopolymer Films Exhibiting Three-Color Electrochromism in the UV/Vis and Near-IR Region: Remarkable Utility of Trimetallic Clusters Bearing Thienyl Pendants and Their Mixed-Valent Charge Transfer Transitions, R. Matsuse, M. Abe, Y. Tomiyasu, A. Inatomi, H. Yonemura, S. Yamada, and Y. Hisaeda, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2013**, 23, 136-146, 査読有.
DOI: 10.1007/s10904-012-9758-9
- 6) Proton-Coupled Electron Transfer and Lewis Acid Recognition at Self-Assembled Monolayers of an Oxo-Bridged Diruthenium(III) Complex

Functionalized with Two Disulfide Anchors, H.-X. Zhang, M. Abe, Y. Zhang, G. Li, S. Ye, M. Osawa, and Y. Sasaki, *Langmuir*, **2013**, 29, 10110-10119, 査読有.
DOI: 10.1021/la401736f

〔学会発表〕 (計 10 件)

- 1) 日本化学会第96春季年会イブニングセッション, 「アシンメトリック配位化学による巨大クラスター構造と機能の創出」, 阿部正明, 2016年3月26日, 同志社大学京田辺キャンパス (京都市), 依頼講演.
- 2) 兵庫県立大学大学院物質理学研究科フロンティア機能物質創製センター第2回シンポジウム, 「ボトムアップ錯体合成と π 電子機能」, 阿部正明, 2016年3月5日, 兵庫県立先端科学技術支援センター (兵庫県赤穂郡上郡町), 依頼講演.
- 3) 2015環太平洋化学国際会議 (Pacifichem 2015), “Synthesis, Structures, and Guest Binding Ability of Multimetallic Giant Capsules”, M. Abe, 2015年12月16日, ホノルル (アメリカ), 招待講演.
- 4) The 11th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience-2015 (KJFP-2015), “Metalloporphycene as a New Molecular Building Block for Electrochromic Coordination Polymers”, M. Abe, 2015年6月27日, 済州島 (韓国), 招待講演.
- 5) XXV. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry (ICCBIC), “Synthesis and guest binding studies on coordination giant capsules containing cofacial bis(porphyrin) motifs”, M. Abe, 2015年6月2日, スモレニス (スロバキア), 招待講演.
- 6) Vietnam Malaysia International Chemical Congress (VMICC), “Synthesis, Electron-Storage, and Guest Binding of Multi-Metallic Giant Capsules”, M. Abe, 2014年11月8日, ハノイ (ベトナム), 招待講演.
- 7) 18th Malaysian International Chemical Congress (18MICC), “Synthesis and Redox-Controlled Luminescence Behavior of a New Covalently-Linked Ferrocene-Porphycene Hybrid”, M. Abe, 2014年11月3日, クアラルンプール (マレーシア), 招待講演.
- 8) 分子研研究会, 「 π 共役系遷移金属錯体の配位集積に基づく分子性巨大クラスターの構築と電子特性」, 阿部正明, 2014年3月12日, 分子科学研究所 (愛知県岡崎市), 依頼講演.

9) XXIV International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry (ICCBIC), "A Trimetallic Modular Approach to Redox-Active Supramolecular Ring System", M. Abe, 2013年6月5日, スモレニス(スロバキア), 招待講演.

10) 北海道大学触媒化学研究センター国際シンポジウム, "A Trimetallic Modular Approach to Redox-Active Supramolecular Ring System", M. Abe, 2013年2月6日, 北海道大学触媒化学研究センター(札幌市), 招待講演.

[その他]

ホームページ等

http://www.sci.u-hyogo.ac.jp/material/cryst_struct/index-j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿部 正明 (ABE, Masaaki)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・教授
(応募時所属・職位: 九州大学・大学院工学研究院・応用化学部門・准教授; H27年3月まで)

研究者番号: 90260033

(2) 連携研究者

久枝 良雄 (HISAEDA, Yoshio)

九州大学・大学院工学研究院・応用化学部門・教授

研究者番号: 70150498

(3) 連携研究者

柘植 清志 (TSUGE, Kiyoshi)

富山大学・大学院理工学研究部(理学)・教授

研究者番号: 60280583

(4) 連携研究者

山口 正 (YAMAGUCHI, Tadashi)

早稲田大学・大学院理工学術院・教授

研究者番号: 40230362