

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2013

課題番号：25620059

研究課題名(和文)有機金属分子の d - 共役制御に基づく角度可変汎用分子ジャンクションの構築

研究課題名(英文) Studies on transition metal complexes as a molecular junction with flexible coordination plane based on d-pi conjugation.

研究代表者

直田 健 (Naota, Takeshi)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：20164113

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、これまでsp²炭素に由来するベンゼン環の120度や、Pd錯体の平面正方形型配位に基づく90度など固定型以外にほとんど方策のなかった分子ジャンクション構築のために、有機遷移金属分子の配位部位におけるd-共役を精密制御することによって、機能に応じて柔軟に構造を変える配位面や固定折れ曲がり角を有する剛直な配位面を有する化学的に安定な分子ジャンクションの構築に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed a new type of transition metal complexes as a molecular junction with flexible coordination plane. The complexes have highly bent structure, of which bent angle of the coordination blade can be changed by controlling the strength of d-pi conjugation in the coordination site.

研究分野：有機合成化学

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 d-共役 分子ジャンクション

1. 研究開始当初の背景

合目的分子の設計指針として、機能を有する生体分子や既存分子を手本にする炭素結合を構築する模倣的・逐次的手法が用いられてきた。一方、機能を有する分子パーツやそれを構成するための分子筐体、それをつなぐ分子ジャンクションをとりそろえて、望みの分子機能を分子レベルで組み立てる未来型メカノケミカルシステムを構築することは、将来に向けて科学者が行わねばならない重要課題の一つと考えられる。金属部位と剛直有機配位子を組み合わせることで集積型孤立構造を構築する MOF の試みは、分子の新構築法として大きな第 1 歩であるが、その際用いられた分子ジャンクションは、 sp^2 炭素を用いた 120 度曲げ、 d^8 金属の平面正方形配位を用いた 90 度曲げの固定型と、フェロセンなどの回転作用を有する高運動性のものに大別される。角度制御可能な分子ジャンクション開拓は今後の研究進展が待たれる未開拓領域である。

2. 研究の目的

本研究では、有機遷移金属分子の配位部位における d - 共役を精密制御することによって、機能に応じて柔軟に構造を変える配位面や固定折れ曲がり角を有する剛直な配位面を有する化学的に安定な分子ジャンクションを構築し、最終的にはその分子部品としての機能を、構造体構築で実証することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、金属-硫黄結合を有する新規なトランス配位ビスチオイミノ金属錯体を創成を行う。強い d - 共役によって、本来平面性が高いと考えられる配位面が同一方向に折り曲げられて台形に固定される手法を確立する。この配位面の折れ曲がりの剛直性と、イミノ基に高い立体障害を付与することで折り曲げ角の自在に調整の可能性を検討する。この折り曲げ角を、硫黄原子を酸化してスルホニル基に変換することで大きくし、究極の同一方向 90 度 90 度折り曲げによるコの字型固定配座を達成する。

4. 研究成果

(1) ジャンクション素材となる折れ曲がり金属錯体の創成

トランス配位構造を有する一連の *trans* 型のビス(*o*-イミノフェニルチオ)白金錯体 **1** を対応するチオサリチルアルジミン配位子を用いて合成することに成功した(図 1)。錯体 **1a**、**1d** の単結晶 X 線構造解析の結果、これらの錯体は、従来から知られている *trans*-ビス(*o*-イミノフェノキシ)金属錯体 **3a** の配位部位が高い平面性を有するのとは

対照的に、*syn* 型(同一方向)に強く折れ曲がる特異な構造で安定化していることを明らかにした(図 2)。このときの折れ曲がり角度は、イミノ部位とチオ基の置換基の立体障害を大きくすることで $R=Me < i\text{-Pr} < t\text{-Bu}$ の順に鋭角化できることが明らかとなった。このハの字型の折れ曲がり構造は溶液中においても剛直に保持されていることが明らかとなった。DFT 法を用いる分子軌道計算から、この特異的な *syn* 型折れ曲がり構造は、白金 d 軌道と硫黄 p 軌道の相互作用による安定化に由来することが明らかとなった(図 3)。

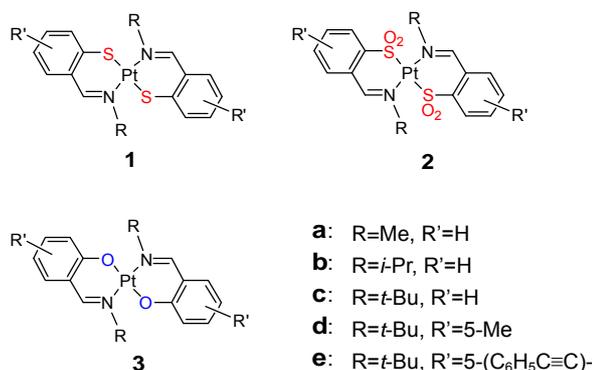


図 1. *trans*-ビス(*o*-イミノフェニルチオ)白金錯体(1)、*trans*-ビス(*o*-イミノフェニルスルフェニル)白金錯体(2)、*trans*-ビス(*o*-イミノフェノキシ)白金錯体(3)

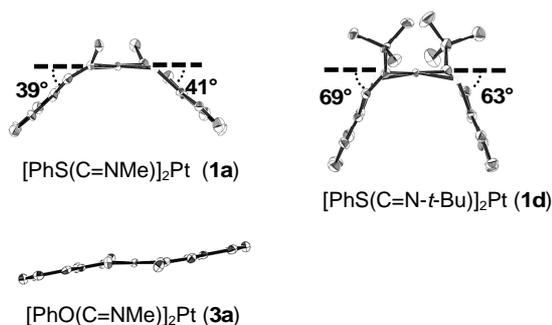


図 2. 錯体 1a、1d、3a の分子構造

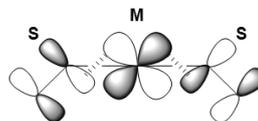


図 3. 金属-ヘテロ原子結合の d - 共役制御によるジャンクションのベンディング

(2) 角度制御可能な分子ジャンクション開拓に関する研究: 化学ベンディングによる 90 度折れ曲がりジャンクションの構築

角度可変型分子ジャンクションの構築を目指し、錯体 **1** の配位平面に対する化学的修

飾を行った。錯体 **1d** の配位硫黄原子をジメチルジオキシランあるいは過酸化水素等の過酸化物により酸化することで、対応するスルフェン錯体 **2d** へと変換できることが明らかとなった (図4)。単結晶X線構造解析の結果、錯体 **2d** は配位平面が同一方向へ90度90度折り曲がったコの字型配座を有し、類例のない究極の「3.9 度すぐ折り返し」型剛直ジャンクションであることが明らかとなった (図5)。この結果は、錯体化学の構造論として、従来の固定観念を打ち破る任意角分子ジャンクション化学の幕開けをもたらすものとして重要性の高いものである。

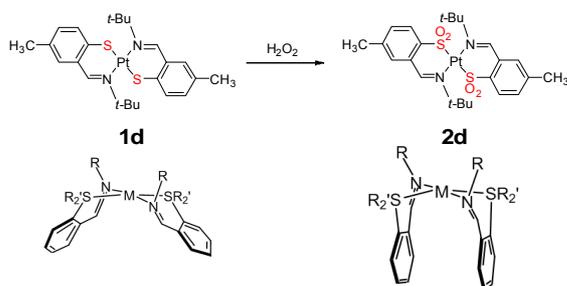


図4 .金属 - ヘテロ原子結合の強弱 d- 共役制御によるジャンクションの化学ペンディング

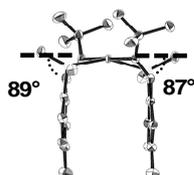


図5 . trans-ビス (o-イミノフェニルスルフェニル) 白金錯体 (2d) の分子構造

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 12 件)

Masaya Naito, Hiroyuki Souda, Hiroshi Koori, Naruyoshi Komiya, and Takeshi Naota, Binuclear *trans*-Bis(β -iminoaryloxy)palladium(II) Complexes Doubly Linked with Pentamethylene Spacers: Structure-dependent Flapping Motion and Heterochiral Association Behavior of the Clothespin-shaped Molecules, *Chem. Eur. J.* **2014**, in press. DOI: 10.1002/chem.201305154. 査読有

Naruyoshi Komiya, Minoru Okada, Kanako Fukumoto, Shotaro Iwata, and Takeshi Naota, Solid-state Emission Enhancement in Vaulted *trans*-Bis(salicylaldiminato)platinum(II)

Crystals with Halogen Functionality, *Dalton Trans.*, **2014**, in press. DOI: 10.1039/c4dt00560k. 査読有

Naruyoshi Komiya, Takao Hori, Masaya Naito, and Takeshi Naota, Synthesis and Crystal Packing of *trans*-Bis(2-aminotroponato)palladium(II) Complexes Bearing Linear Alkyl Chains: Hard Lamellar Structure Self-Locked by Cross-Shaped Molecular Unit, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 156–163. DOI: 10.1002/ejic.201300914. 査読有

Yasushi Imada, Takahiro Kitagawa, Shotaro Iwata, Naruyoshi Komiya, and Takeshi Naota, Oxidation of Sulfides with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Synthetic Flavin Adducts with Dendritic Bis(acylamino)pyridines, *Tetrahedron* **2014**, 70, 495–501. DOI: 10.1016/j.tet.2013.11.024. 査読有

Naruyoshi Komiya, Nao Itami, and Takeshi Naota, Solid-State Phosphorescence of *trans*-Bis(salicylaldiminato)Pt(II) Complexes Bearing Long Alkyl Chains: Morphology Control towards Intense Emission, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 9497–9505. DOI: 10.1002/chem.201301087. 査読有

Yasushi Imada, Masamitsu Takagishi, Naruyoshi Komiya, and Takeshi Naota, Oxidation of Sulfides with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Vitamin B₂ Derivatives, *Synth. Commun.* **2013**, 43, 3064–3071. DOI: 10.1080/00397911.2013.767912. 査読有

Naruyoshi Komiya, Takeharu Kageyama, Masaya Naito, and Takeshi Naota, Clothespin-Shaped Binuclear *trans*-Bis(2-aminotroponato)palladium(II) Complex Bearing Pentamethylene Spacers, *Acta Cryst.* **2013**, C69, 503–505. DOI: 10.1107/S0108270113004484. 査読有

Naruyoshi Komiya, Takashi Kashiwabara, Shotaro Iwata, and Takeshi Naota, Synthesis, Structure, and Solid-state Phosphorescence of Heteroleptic Platinum(II) Complexes Bearing Iminophenyl and Iminophenoxy Ligands, *J. Organomet. Chem.* **2013**, 738, 66–75. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2013.04.009. 査読有

Yasushi Imada, Itoko Tonomura, Naruyoshi Komiya, and Takeshi Naota, Aerobic

Oxidation of Sulfides with Vitamin-B₂-derived Organocatalyst, *Synlett* **2013**, 1679–1681. DOI: 10.1055/s-0033-1339276. 査読有

Naruyoshi Komiya, Koichi Takahashi, Atsushi Yoshida, Tomoya Tanaka, and Takeshi Naota, Synthesis and Structure of Vaulted *trans*-Bis(aminophenolato)platinum(II) Complex, *Transition Metal Chem.* **2013**, 38, 659–664. DOI 10.1007/s11243-013-9734-4. 査読有

Yasushi Imada, Yudai Kugimiya, Shotaro Iwata, Naruyoshi Komiya, and Takeshi Naota, Non-Covalently Dendronized Flavins as Organocatalysts for Aerobic Reduction of Olefins, *Tetrahedron* **2013**, 69, 8572–8578. DOI: 10.1016/j.tet.2013.07.082. 査読有

Katsuhiko Isozaki, Yusuke Haga, Kazuki Ogata, Takeshi Naota, and Hikaru Takaya, Metal Array Fabrication Based on Ultrasound-Induced Self-Assembly of Metalated Dipeptides, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 15953–15966. DOI: 10.1039/c3dt51696b. 査読有

〔学会発表〕(計 12 件)

大槻恭平 他, グルタミンド部位を有するイリジウム錯体のゲル中での発光特性, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日-30 日, 名古屋大学東山キャンパス (愛知県)

内藤順也 他, 環状 2 核トランス-ビス(イミノアリロキシ)パラジウム(II)錯体の分子運動と会合特性, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日-30 日, 名古屋大学東山キャンパス (愛知県)

井上 僚 他, アルキルアミドリンカーを有するビス(サリチルアルジミナト)パラジウム 2 核錯体の合成と運動性, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日-30 日, 名古屋大学東山キャンパス (愛知県)

星野 誠 他, ビス(イミノイミダゾレート)白金(II)錯体の合成と発光特性, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日-30 日, 名古屋大学東山キャンパス (愛知県)

吉田篤史 他, 3-ピリジノラート部位を有するツヴィッターイオン型イミダゾ

リウム塩の構造および固体発光特性, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日-30 日, 名古屋大学東山キャンパス (愛知県)

小宮成義 他, ポリメチレン渡環型トランス-ビス(サリチルアルジミナト)白金(II)錯体の結晶多形と発光特性, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日-30 日, 名古屋大学東山キャンパス (愛知県)

小宮成義 他, 渡環型ビス(サリチルアルジミナト)白金錯体の合成と固体燐光発光, 第 63 回錯体化学討論会, 2013 年 11 月 2 日-4 日, 琉球大学千原キャンパス (沖縄県)

吉田篤史 他, ポリメチレン渡環型トランス-ビス(イミノピロレート)白金錯体(II)の合成と固体発光特性, 第 63 回錯体化学討論会, 2013 年 11 月 2 日-4 日, 琉球大学千原キャンパス (沖縄県)

伊丹菜緒 他, 長鎖アルキル基を有するトランス-ビス(サリチルアルジミナト)白金(II)錯体のモルフォロジー制御と発光特性, 第 63 回錯体化学討論会, 2013 年 11 月 2 日-4 日, 琉球大学千原キャンパス (沖縄県)

内藤順也 他, メタキシレン鎖を有する環状 2 核トランス-ビス(サリチルアルジミナト)白金(II)錯体の合成と固体発光及び分子運動特性, 第 63 回錯体化学討論会, 2013 年 11 月 2 日-4 日, 琉球大学千原キャンパス (沖縄県)

岩田翔太郎 他, *N*-アリールトランス-ビス(サリチルアルジミナト)白金(II)錯体の構造と固体発光特性 第 63 回錯体化学討論会, 2013 年 11 月 2 日-4 日, 琉球大学千原キャンパス (沖縄県)

大槻恭平 他, グルタミンド部位を有するシクロメタル化イリジウム錯体の合成と発光特性 第 63 回錯体化学討論会, 2013 年 11 月 2 日-4 日, 琉球大学千原キャンパス (沖縄県)

〔図書〕(計 1 件)

直田 健、小宮成義、川守田創一郎、エヌ・ティー・エス、ゲルテクノロジーハンドブック 第 3 編プロセッシング編、2014 年、印刷中

〔産業財産権〕

出願状況(計 4 件)

名称：白金錯体およびそれを含む発光材料
発明者：直田 健、小宮成義
権利者：大阪大学
種類：特許
番号：特願 2014-47660
出願年月日：2014 年 3 月 11 日
国内外の別：国内

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：特許
番号：PCT / JP2013/082534
出願年月日：2013 年 12 月 12 日
国内外の別：国外

名称：白金錯体を含む発光材料
発明者：直田 健、小宮成義
権利者：大阪大学
種類：特許
番号：特願 2013-213980
出願年月日：2013 年 10 月 11 日
国内外の別：国内

名称：イリジウム錯体
発明者：直田 健、小宮成義、川守田創一郎、
今田泰嗣
権利者：大阪大学
種類：特許
番号：特願 2013-213981
出願年月日：2013 年 10 月 11 日
国内外の別：国内

取得状況（計 0 件）
なし

〔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

直田 健 (NAOTA, Takeshi)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授
研究者番号：20164113

(2) 研究分担者

なし ()

研究者番号：

(3) 連携研究者

なし ()

研究者番号：