

令和 4 年 6 月 1 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05508

研究課題名(和文)キラルな置換活性錯体をエナンチオ選択的に包接する液晶性錯体ホストの開発

研究課題名(英文)The development of liquid crystalline metal complex host for labile and chiral metal complexes

研究代表者

吉田 純 (YOSHIDA, Jun)

日本大学・文理学部・准教授

研究者番号：60585800

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、構造柔軟性に優れる液晶を「ホスト」として捉え、実際に活用することを目指した。キラルなルテニウム錯体が、その光学活性体において、約5nmのピッチをもった「らせん」構造を形成することを、各種測定と分子動力学シミュレーションにより明らかにした。さらに、Ru-C8の光学活性体は、逆のキラリティーをもつIr-C8を取り込むこと、さらに非液晶性分子である[Ru(acac)3]を取りこんだ場合には、単体とは異なる液晶相を形成することが示唆された。このほか、超格子やキュービック相など、当初は予想していなかった新たな構造や現象も確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

次世代の表示素子やセンシング材料として、キラル光学特性を示す分子性材料が注目を集めている。用いる金属イオンや配位子によって物性制御が可能なキラル錯体もまた、キラル光学材料として期待される1つである。本研究で開発した液晶性ホストは、ゲストに応じてその構造を柔軟に変える。VCD測定の結果からも、ゲストの包接によってホスト単体とは異なる光学特性を持ちうることを示唆された。今後、さらに様々な金属錯体の包接を検討することで、より多彩なキラル光学特性の開拓やキラル反応場としての展開も可能になると期待される。

研究成果の概要(英文)：We examined to use liquid crystals as hosts with structural flexibility. We verified that enantiopure ruthenium complex, Ru-C8, forms a helical structure with a ca. 5nm pitch based on XRD and spectroscopic studies and molecular dynamics simulation. Further, enantiomers of Ru-C8 were found to form a different liquid crystal phase, when they incorporated Ir-C8 with opposite chirality or racemic [Ru(acac)3]. The superlattice formation in racemic Ru-C8 and Ir-C8 and cubic phase formation in Ru-C10 were further observed.

研究分野：錯体化学

キーワード：キラリティー 液晶 ホストゲスト 赤外円二色性 VCD

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

次世代の表示素子やセンシング材料として、キラル光学特性(偏光を照射したときに起きる吸収・発光などの光物性)を示すキラルな分子性材料が注目を集めている。用いる金属イオンや配位子によって物性制御が可能なキラル錯体もまた、キラル光学材料として期待される1つである。例えば、振動円二色性(VCD)測定において、 Δ , Λ キラリティーをもつ八面体型金属錯体は極めて強いVCD強度を示すことが、研究分担者の佐藤らによって報告されてきた(*Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4354; *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1709.等)。VCD強度の増大は、センシング材料への応用や錯体をプローブとした人工・生体高分子の構造解析に極めて有効である。一方で、VCD測定を含むキラル光学物性が調査・開拓されてきた Δ , Λ 錯体は、中心に置換不活性な金属イオンをもつものが大部分である。Alイオン、3d金属イオン、希土類イオン等の、置換活性な金属イオンを中心にもつ錯体の光学活性体(Δ 体 or Λ 体)が安定に包接可能となれば、より多彩なキラル光学材料や不斉触媒としての展開も期待される(図1)。

一方筆者らは、通常ホストとは認識されない液晶を柔軟性に優れたホストとして捉え、 Δ , Λ 錯体と複合化する研究を行ってきた(*Chem. Commun.* 2017, *JPC-B.* 2019 等)。最近、末端にC8のアルキル鎖をもつルテニウム錯体(Ru-H または Ru-C8 と表記)が液晶相を示すことを見出した。これは錯体そのものが、液晶性ホストとして機能する可能性を示している。 Δ , Λ キラリティーをもつ錯体は、最も研究されてきたキラル錯体である半面、ラセミ化の問題から未だ十分に活用できていない「古くて新しい錯体」と言える。置換活性錯体の光学活性体を、ホストを利用して安定化できれば、新奇な反応性やキラル物性が期待できるだけでなく、資源の有効利用にも繋がると期待される。そこで本研究では、Ru-H あるいはその類縁体をホストとして発展させ、置換「活性」な八面体型錯体をエナンチオ選択的に取り込み、包接可能にすることを旨とする。

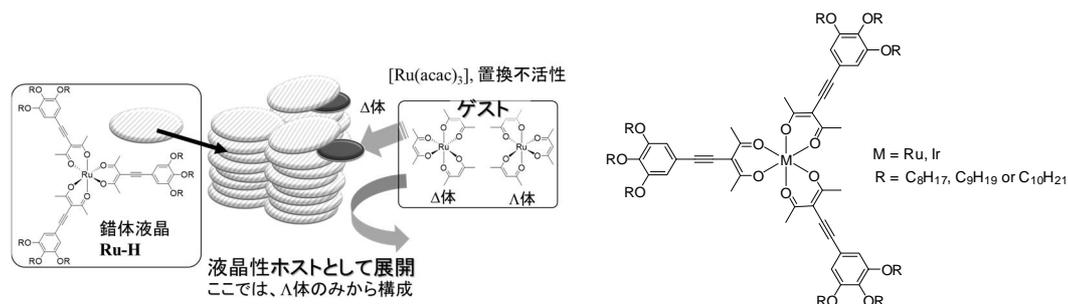


図1 錯体液晶において発現を目指すホスト機能と本研究で調査した金属錯体

2. 研究の目的

Ru-H あるいはその類縁体のホスト機能を一般化・拡張化し、ゲストが置換「活性」な八面体型錯体であっても、その光学活性体(Δ or Λ 体)を包接可能にすることが、本研究の最終目的である。さらに本研究では、ホスト-ゲスト複合体のキラル光学物性測定を行うことで、ゲストとして含まれる置換「活性」な金属錯体のキラル光学特性の解明にも挑戦する。

3. 研究の方法

以下の項目(1)~(6)を行い、錯体液晶のホストとしての確立を目指した。また、研究を行う中で明らかとなった新規錯体 Ru-C10 の特異な集合構造についても調査を進めた。(1)液晶ホストの開発:新規金属錯体の合成、(2)相挙動の調査、(3) Ru-C10 における、特異な集合挙動の調査、(4) Ru-C8 における液晶内部構造の調査、(5) Ru-Ir 複合体の作製と VCD 測定、(6)非液晶性錯体の取り込み評価

4. 研究成果

(1) 液晶性金属錯体ホストの開発:新規金属錯体の合成

すでに報告済のアルキル鎖長が C8 のルテニウム錯体（以下 Ru-C8）に加え、中心金属を Ir に変えた Ir-C8、末端アルキル鎖長を C9 および C10 に伸長した Ru 錯体 Ru-C9, Ru-C10 の合成と光学分割をそれぞれ行った（図 1）。Ir-C8 の合成では、対応するアルキンとのカップリング反応が Ru-C8 と同条件では進行しなかったものの、トルエンを溶媒とした条件において反応の進行を確認した。また、Ru 錯体 Ru-C9, C10 では、Ru-C8 と同条件（SiO₂ カラムクロマトグラフィー）での精製は困難であった。アルキル鎖の伸長によって疎水性が増したことが理由として考えられる。最終的に、Ru-C9, Ru-C10 は逆相カラムを用いた中圧カラムクロマトグラフィーによって精製可能であった。得られた各錯体は、キラルカラム（ダイセル製 IA カラム）を用いた HPLC によって光学分割が可能であった。いずれも良好に分離することができた。

（2）相挙動の調査

得られた金属錯体について相挙動を調査した。*rac*-Ir-C8 においては、*rac*-Ru-C8 では観測されなかったヘキサゴナルカラムナー（Col_h）相が高温領域で観測された。一方、Ir-C8 の光学活性体では明確な液晶相は観測されなかった。別途、各錯体のアルキル鎖を除いたコア構造について DFT 計算を行った結果、Ru-C8 は 2 Debye 程度の双極子モーメントを持つのに対して、Ir-C8 のそれはほぼゼロであった。このことから、Ru-C8 では、ある程度の大きさの双極子が存在することが、液晶性発現の理由の 1 つとして考えられた。

一方、アルキル鎖長を C10 に伸長した Ru 錯体のラセミ体(*rac*-Ru-C10)では、偏光顕微鏡観察において室温では複屈折は観測されず、形状も液体的に見えた。一方、サンプルを加熱していくと、約 100 °C でさらに暗くなり、流動性も増した。この状態は、完全な液体状態にあると考えられる（図 2）。次に、このサンプルを降温したところ、降温過程では複屈折のあるテクスチャーは観測されず、光学的に等方なままであった。以上の結果から、約 100 °C で見られた相転移は液体-液体相転移である可能性と、今回のサンプルが室温から約 100 °C にかけて、複屈折を示さない中間相であるキュービック (Cub) 相を取っている可能性の 2 つが考えられた。

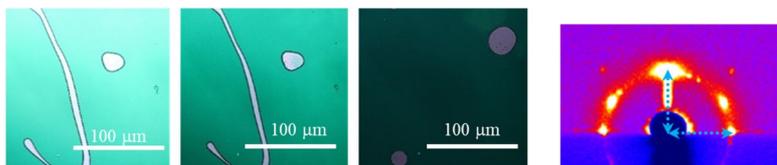


図 2 *rac*-Ru-C₁₀ の偏光顕微鏡写真（50, 70, 100°C）と GI-XRD 結果（55 °C）

さらに、Ru-C10 の光学活性体においても相挙動を調査したところ、偏光顕微鏡観察では Ru-C8 と類似のテクスチャーが観測された。さらに XRD 測定においても、Ru-C8 と同じヘキサゴナルカラムナー（Col_h）相の形成が確認された。一方で、らせん形成に由来する回折は、極めて弱く観測された。

（3）Ru-C10 における、特異な集合挙動の調査

rac-Ru-C10 は Ru-C8 と比べて、大きく異なる相挙動であったため、さらに調査を行った。まず、*rac*-Ru-C10 をキャピラリーチューブに封入し、XRD 測定を行った。この場合、反射強度が弱かったため、名古屋大学の超強力 X 線回折実験室の XRD 装置を用いてさらなる測定および解析を行った。測定結果では d 値が $1 : 1/\sqrt{2} : 1/\sqrt{3} : 1/\sqrt{4} : 1/\sqrt{5} \dots$ の比で表れており、Cubic 相であると帰属できた。一方で、Cub 相には、単位格子が体心立方格子 (body-centered cubic, BCC) の場合と、単純立方格子 (simple cubic, SC) の 2 つの場合があり、各々表に示す値で指数付けされる。ここで S はミラー指数 (hkl) の 2 乗和である。BCC および SC の場合の回折線の間隔はいずれも 6 次反射までは、 $d_{hkl} = 1 : 1/\sqrt{2} : 1/\sqrt{3} : 1/\sqrt{4} : 1/\sqrt{5} \dots$ と同一となる。しかし、SC では $S = 7$ に相当する位置に回折線は現れない。そのため $S = 7$ の回折の有無によって、BCC か SC かの判

定が可能になる。本測定結果では7本目の回折線が $8.56 \text{ deg.} = 10.33$ において表れている。これは1次の回折 27.61 に対して、およそ $1 : 1/\sqrt{7}$ の比となり BCC の(321)面に相当する。よって、*rac*-Ru-C₁₀ の Cub 相は SC ではなく BCC であると帰属できる。

以上の帰属を確認するために、*rac*-Ru-C₁₀ のクロロホルム溶液をスライドガラス状にスピコートし、GI-XRD (Grazing incidence X-ray diffraction)測定を行った。GI-XRD 測定によって得られた二次元回折画像を図2に示す。図中に示した青点線が同じ長さであったことから、GI-XRD 測定からもキュービック相と帰属された。GI-XRD の2次元パターンも、BCCであることを支持している。

以上の結果から、*rac*-Ru-C₁₀ は体心立方格子(空間群 $Im\bar{3}m$)であると帰属できた。しかし、 $Im\bar{3}m$ の Cub 相には双連続型とミセル型の2種類があり、いずれの構造であるかは、現時点では判断できない。

(4) Ru-C8における液晶内部構造の調査

次に、Ru-C8 のラセミ体 (*rac*-Ru-C8) についての液晶相同定を行った。1D XRD の結果からは、格子定数 $a = 65.4 \text{ \AA}$, $b = 27.5 \text{ \AA}$ のレクタングル Col(Col_r)相として指数付けを行った。しかし指数付けできないピークが $2\theta = \text{約} 3^\circ$ のところに観測された。そこで、GI-XRD を行ったところ、ラセミ体ではらせん構造に由来するピークは見られず、代わりに低角部分に多数のピークが観察された。現時点では、ラセミ体では超格子の形成が起きていると考えているが、詳細な構造決定には至っていない。

次に、Ru-C8 の光学活性体について、GI-XRD 測定を行った。その結果、図3に示したような回折パターンが得られた。ヘキサゴナルカラムナー相(Colh)に由来するスポット状回折に加えて、Out-of-Plane 方向に周期的な弱い回折が見られた。これは、らせん構造体においてしばしばみられる回折パターンであり、らせん周期は 5.2 nm と見積もられた。 π - π スタック由来と考えられる回折が見られていることを考慮するとおおよそ、13~14 分子でらせん 1 巻きを形成していると考えられる。

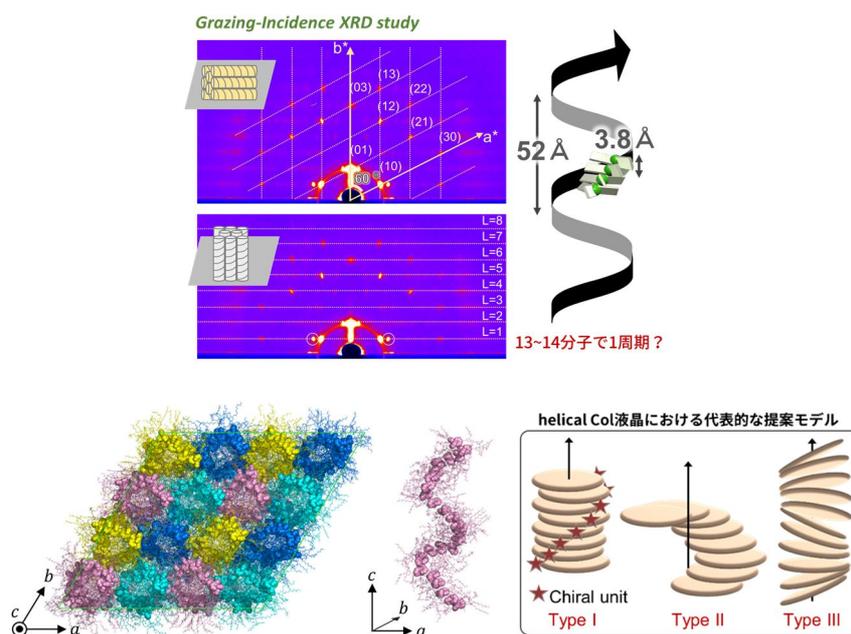


図3 Δ-Ru-C8 の GI-XRD 測定および MD シミュレーション結果

以上の実験的情報をもとに、分子動力学シミュレーションを行った。初期構造を、種々検討した結果、図3に示すようならせん構造が得られた。この構造をさらに解析した結果、分子間には π - π 相互作用に加えて、双極子相互作用が働いていることが示唆された。これは、Ru-C8 の光学

活性体では液晶相が発現したのに対して、双極子が極めて小さい Ir-C8 の光学活性体では液晶相が発現しなかったことと矛盾しない。さらにメチル基間の立体反発が、らせん階段状の配列に寄与していることも示唆された。これまで、カラムナー液晶におけるらせん構造として、大きく 3 つの type のらせん構造が提案されてきた。(type I~III, 図 3 右)。しかし、これらを実験的に区別することは難しく、特に type II, III 型を発現する分子の報告は稀である。Ru-C8 の光学活性体は現時点で、type II+III のハイブリッド型構造をもつ唯一の例である。

(5) Ru-Ir 複合体の作製と VCD 測定

(2) 節で述べたように、Ru-C8 と Ir-C8 のラセミ体はともに、レクタングュラーカラムナー(Col_r)相を形成することが示唆された。さらに GI-XRD 測定から超構造の形成が示唆されたが、現時点では判断できていない。また、Ru-C8 の光学活性体が液晶相を発現するのに対して、Ir-C8 の光学活性体では液晶相発現は見られない。

そこで、Ru 錯体のホスト機能の開拓を志向して、Ru-C8 と Ir-C8 の複合体を作成し、その挙動を調査することとした。サンプルとして、等濃度の Δ -Ru-C8 と Λ -Ru-C8、さらに Δ -Ir-C8 と Λ -Ir-C8 を等量混合したものをそれぞれ用意した。以下、これらを擬似ラセミ体と呼び、(1) Δ -Ru-C8+ Λ -Ir-C8、(2) Λ -Ru-C8+ Δ -Ir-C8 と表記する。DSC 測定および偏光顕微鏡観察からは、擬似ラセミ体が、 rac -Ru-C8 と似た相転移挙動を示すが分かった。つまり、液晶相を発現しない Λ -Ir-C8(Δ -Ir-C8) と室温付近で液晶相を発現する Δ -Ru-C8(Λ -Ru-C8) との混和を行うと、液晶相の発現領域がより広くなり、液晶相の安定化が見られる結果となった。次に XRD 測定を行ったところ、 rac -Ru-C8 と類似の 1 次元回折パターンが得られた。解析の結果、多くのピークは Col_r 相として同定できたものの、逆格子平面と一致しないピークが複数観測された。全体のパターンとしては、 rac -Ir-C8 や rac -Ru-C8 と類似していたことから、超格子の形成が起きていると考えられる。

また擬似ラセミ体について VCD 測定を行ったところ、光学活性体単体とは異なるパターンが得られている。液晶内部の構造ははまだ判然としないものの、擬ラセミ体における液晶相の安定化は、キラルペア間に何らかの相互作用が起きていることを示唆する。また、Ru-C8 がホストとして機能することを示唆する結果ともいえる。

(6) 非液晶性錯体の取り込み評価

(5) 節の結果を踏まえ、Ru-C8 の光学活性体に対して同一骨格を持つ非液晶性分子を添加し、液晶相への影響を調査した。まず、 Δ -Ru-C8 と $[Fe(acac)_3]$ の等量混合物について偏光顕微鏡観察を行った。サンプルを室温にて放置した後に観察を行ったところ、カバーガラスの端の方(光学的に等方であった部分)においてヘキサゴナル相に類似した特徴的な組織が見られた。枝状の組織は $[Fe(acac)_3]$ 由来の組織であり、その周りを Δ -Ru-C8 由来である花びら模様の組織が覆っていると考えられた。この結果は、 $[Fe(acac)_3]$ の結晶成長に Δ -Ru-C8 が影響していることを示唆する。

次に $[Fe(acac)_3]$ の代わりに $[Ru(acac)_3]$ を用いて同様の実験を行った。しかし、時間の経過に伴い、カバーガラスの端の方にて Col_r 相のような樹状組織を観測した。 Δ -Ru-C8 単体の場合に形成するのは Col_h 相であり、ドメインは極めて小さい。対して、非液晶性の $[Ru(acac)_3]$ を加えた場合には、 Col_r 相に特徴的な大きなドメインの組織が形成していることから、 Δ -Ru-C8 が非液晶性分子の一部を取り込み、安定な液晶相を形成している可能性が考えられた。

本研究では、構造柔軟性に優れる液晶を「ホスト」として捉え、実際に活用することを目指した。Ru-C8 の光学活性体は、逆のキラリティーをもつ Ir-C8 や、非液晶性ゲストである $[Ru(acac)_3]$ 等を取りこみ、単体とは異なる液晶相を形成することが示唆された。キラルな錯体液晶は、ゲスト種に応じて様々な形を変えるホストとして機能することが確認された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 H. Sato, K. Takimoto, J. Yoshida, A. Yamagishi	4. 巻 22
2. 論文標題 Vibrational Circular Dichroism towards Asymmetric Catalysis: Chiral Induction in Substrates Coordinated with Copper(II) Ions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 24393-24398
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.analchem.0c02990	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 G. Watanabe*, H. Watanabe, K. Suzuki, H. Yuge, S. Yoshida, T. Mandai, S. Yoneda, H. Sato, M. Hara*, J. Yoshida*	4. 巻 56
2. 論文標題 Visualizing the helical stacking of octahedral metallomesogens with a chiral core Visualizing the helical stacking of octahedral metallomesogens with a chiral core	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 12134-12137
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cc05930g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 J. Yoshida*, K. Tateyama, Y. Kasahara, H. Yuge	4. 巻 199
2. 論文標題 Stabilization of oxidized ruthenium complexes by adsorption on clay minerals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Clay Science	6. 最初と最後の頁 105869
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.clay.2020.105869	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 J. Yoshida*, K. Tateyama, H. Yuge, M. Hara	4. 巻 56
2. 論文標題 Hexagonal ordering of racemic Ni(II) complexes in the interlayer space of a clay mineral	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 10670-10673
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cc04977h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jun Yoshida,* Kazunori Tateyama, Hidetaka Yuge	4. 巻 49
2. 論文標題 Tris(tropolonato) ruthenium as a hub for connecting pi-conjugated systems	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 2102-2111
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9DT04860J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jun Yoshida,* Kevin J. A. Bozek, John R. Thompson, Vance E. Williams*	4. 巻 15
2. 論文標題 Competing forces in the self-assembly of amide-functionalized discotic mesogens	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 10035-10044.
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9sm01435g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Y. Goto, Y. Watanabe, A. Noboriguchi, J. Yoshida, S. Mori, H. Sato*	4. 巻 48
2. 論文標題 Chiral tectonics toward square planar tetranuclear Pd(II) complexes: propagation of axial chirality through a long molecular axis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Trans	6. 最初と最後の頁 10138-10144
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9DT01913H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 J. Yoshida*, K. Yamazaki, K. Tateyama, H. Yuge, H. Sato	4. 巻 50
2. 論文標題 Chiroptical switching behavior of heteroleptic ruthenium complexes bearing acetylacetonato and tropolonato ligands	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton. Trans.	6. 最初と最後の頁 14611-14617
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT02592A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 吉田 純、原光生、渡辺 豪
2. 発表標題 八面体型金属錯体をメソゲンとするキラルカラムナー液晶の開発と内部構造解析
3. 学会等名 錯体化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉田 純、原光生、渡辺 豪
2. 発表標題 分子中心に位置するキラリティーがカラム状積層構造に及ぼす影響：エナンチオ体とラセミ体の比較
3. 学会等名 液晶学会討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 立山和憲、吉田純、弓削秀隆
2. 発表標題 酸化体の安定化に向けた、粘土表面への酸化還元活性な金属錯体の吸着
3. 学会等名 粘土学会討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉田 純、原光生、渡辺 豪
2. 発表標題 八面体型金属錯体をメソゲンとするカラムナー液晶開発と積層構造の解析
3. 学会等名 液晶化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jun Yoshida, Mitsuo Hara, and Go Watanabe
2. 発表標題 Investigation of the molecular stacking structures in chiral columnar phases formed by chiral octahedral metallomesogen,
3. 学会等名 10th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	佐藤 久子 (SATO Hisako) (20500359)	愛媛大学・理工学研究科(理学系)・教授 (16301)	
研究分担者	渡辺 豪 (WATANABE Go) (80547076)	北里大学・理学部・准教授 (32607)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------