

機関番号：12601

研究種目：若手(B)

研究期間：2008～2011

課題番号：20750044

研究課題名(和文)

動的構造変換と電子移動特性の相関による新規応答性錯体の開発

研究課題名(英文)

The Development of Novel Molecular Response by Synchronization of Dynamic Structural Conversion and Electron Transfer of Coordination Compound

研究代表者

久米 晶子 (Kume Shoko)

東京大学大学院理学系研究科・助教

研究者番号：30431894

研究成果の概要(和文)：

分子内電子配置を変換するという事は、その分子から電磁氣的、あるいは光学的応答を引き出すために非常に有効な方法であり、またそうした情報は個々の分子に帰属するため情報密度としても非常に高いと言える。本研究において我々はそのような電子配置変換を、分子の機械的動作から引き出すという試みを行った。

機械的動作-電子移動の実現のために可能な限り分子のパーツを単純化を行った。中心となるのは回転動作の経路に Cu(II/I)の配位子場を取り入れるというアイデアである。回転しとして二つの配位可能な窒素原子を持つピリミジン環を利用することで、検出可能な 2 状態の回転異性体を作り、また配位子の非対称性の持つ異なる立体効果によって Cu(II/I)の酸化還元由来する電子駆動力の違いを得ることができる。この構造をベースとして、回転運動の熱力学・速度論評価と立体構造のチューニング、回転が制御する電子駆動力の変化、回転部位を組み込んだ分子内電子移動系の構築、光誘起回転などを実現した。

研究成果の概要(英文)：

To select a certain electronic arrangement among several possible states is a powerful tool to tune the molecular responses such as magnetic or optical ones. Moreover, those electron arrangements can attribute to the each molecules, which means the information can be divided into the individual molecules. Our study aims to create a mechanic approach to arrange an electron within a multi-centered redox system.

We chose the simplest continuous mechanics, a rotation at the fixed position within a Cu(II/I) coordination structure. The coordination environment provides twofold advantages, i)the rotational motion induces the coordination structural change, which significantly affects the redox potential of the metal center, ii) The coordination-bond formation through a rotation trail makes a double-minimum potential, enable us to trap a two different electronic states with enough thermal stability. Based on this basic structure, we evaluated the conversion rate of rotation isomer, and demonstrated the synchronization of rotation and electromotive force, intramolecular electron transfer triggered with rotational motion, and photoinduced rotation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 20 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
平成 21 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
平成 22 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

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：金属錯体化学・構造変換・電子移動・双安定状態・回転運動・光構造変化

1. 研究開始当初の背景

組織化された分子パーツが弱い相互作用や結合回転等を利用して構造変換を行うという概念は、1980年代より実際の動作が報告されている分子マシンを皮切りに、超微細情報素子、高感度・高選択化学センサー、ドラッグデリバリーシステムなど様々な応用が提案されてきた。しかし、多くの研究報告に見られるように、大きな分子構造の構築を要すること、変換速度が多段かつ遅いこと、方向的な構造変換と機能との関連付けができていないことなどの問題点が見られる。言い換えると、この分野における共通概念は、マクロスコピックな機械の動作や生体分子の動きを模倣するところからさほど進んでいないと言える。しかし力学的エネルギーの持つ意味はマクロスコピックなスケールと、激しいブラウン運動を受ける分子サイズでは大きく異なるということを考えると、分子構造変化の情報をどのような形に変換していくかという可能性について、基本的な可能性から検討していく必要があると言える。

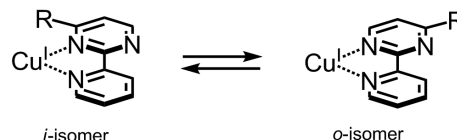
2. 研究の目的

最もシンプルな機械的動作である回転運動によって、分子物性をすべて決定すると言える電子配置を変換するという課題に取り組んだ。ここで、分子パーツの中に遷移金属を取り入れることで、構造、すなわち立体動作としては非常に単純であるが、その電子駆動力、磁気特性、可視光遷移などは構造変化に対して敏感に応答すると期待できる。この遷移金属の配位場を用いて、回転運動の経路をダブルポテンシャルとすることで、室温付近でトラップ可能な多重の変換可能な状態を作り出し、それらの状態間において電子状態変化を引き起こす応答の開発を試みた。

3. 研究の方法

金属中心として配位結合変換が速く、2価/1価状態が共に安定である銅を金属中心として選んだ。銅錯体の特徴として、2価（平面四角形型）/1価（四面体型）の配位構造の違いがあるため、同じ配位子の置換基が及ぼす立体反発のエネルギーが異なってくる。すなわち、配位子の立体構造によって2価/1価の電子駆動力を変えることができる。ここで、配位子として非対称なピリミジン環を用いると、二つの窒素原子の配位交換は2位の炭素からの結合を軸とする回転運動になり、それによって立体効果の異なる二つの配位安定状態を作ることができる。このパーツを基

礎として、回転部位周りの構造の立体設計、他のレドックス部位連結による多中心系の構築、光照射等の実験によって、回転速度の評価、回転の活性化と電子駆動力のシンクロの評価、分子内電子移動系の構築、光誘起回転等を試みた。



4. 研究成果

1. 回転でトリガーされた分子内電子移動

回転に対して立体障害の少ないピリミジン錯体では、回転異性によって0.2V程度の酸化還元電位の変化が起こるものの、各状態をトラップすることは困難であった。そこで回転部位の両側にアントラセン環による障壁を立体的に付加したところ、回転頻度が低下し、200K程度の低温では実質的に回転運動は凍結することが分かった（図1）。

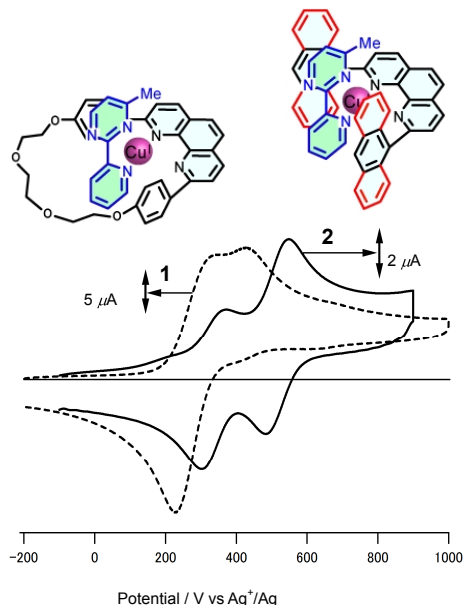


図1 回転障壁の有無による錯体の電気化学挙動の違い(273K、0.1M ${}^n\text{Bu}_4\text{NBF}_4\text{-CH}_2\text{Cl}_2$, 0.1 Vs^{-1}).

この錯体に、電子アクセプターとして、銅中心と同等の酸化還元電位を持つフェロセンを連結すると、ピリミジン環の向きによって銅とフェロセンの酸化序列の逆転が見られた。このことは、回転を誘起することで、

それに同期して銅とフェロセンの間の電子移動が起こるということを意味している。実際に、回転凍結状態で化学的に1電子酸化を行うと、フェロセンから電子が引き抜かれるが、加温によって回転を可能にすると、それに同期して銅からフェロセンへの電子の注入が起こることがわかった(図2)。

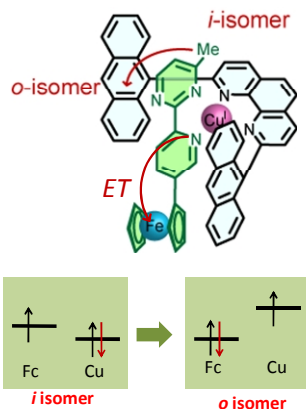


図2 回転に同期した分子内電子移動

2. 回転で発現する原子価互変異性 —アニオン配位を用いたロック機構と回転ダイナミクス検出

銅錯体—ルテニウムアセチリド錯体接合系においては、回転異性体の第一酸化電位がほとんど一致しており、移動可能な対電子をもつ1電子酸化体においても室温では連続的に回転運動が起こっている。酸化中心は室温ではいずれの異性体でもルテニウムと帰属できる。試料溶液を冷却すると、0°Cから-60°Cの範囲で吸収スペクトルはシグモイドな変化を示し、酸化中心がCu(II)へと平衡的に移っていく様子が観測された。1電子酸化体に配位性のアニオンを添加すると、5配位のCu(II)が安定となり、ピリミジンの向きは外側に、電子はRu中心上に固定された状態となる。またアニオンのCu(II)中心への攻撃が外側の異性体のみを選択的に起こることを利用して、それぞれの異性体の原子価互変異性について調べたところ、i体では吸収の温度依存性が全くなく、酸化中心はRuに固定されていることが分かった。回転ダイナミクスについては、-20°C程度でほぼ停止するが、それ以下の温度で原子価互変異性の平衡が存在することから、Ru-Cu サイト間の電子移動過程が凍結したo体の中で起こっているといえる(図3)。すなわち、一度回転を誘導すると、サイト間の連続的な電子の往復を引き起こすことができる。このことは、回転機構を電子伝達する分子ワイヤに組み込むことで電子の動きをクリティカルに制御できることを示している。

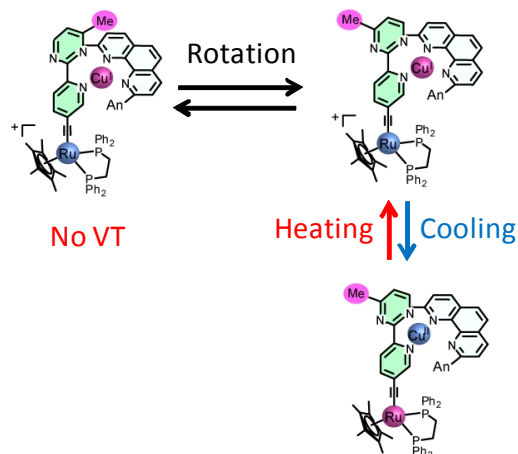


図3 回転異性による原子価互変異性発現

3. 光誘起回転と電気化学検出

上述のように、回転を誘導することで様々な電子配置や電荷移動のダイナミクスを制御することが分かったが、回転そのものを光誘起することで、外部エネルギーによるシステム駆動が可能になる。励起失活過程を抑えて光励起状態を有効に使うために、補助配位子の回転障壁をメシチル基に変えた銅錯体を調製した。この錯体は200Kで、Cu(I)状態では回転は凍結している。この錯体溶液にデカメチルフェロセニウムイオンを加えて光照射を行うと、光誘起電子移動過程によって、Cu(II)状態を生じる。この過渡的なCu(II)状態では回転が起こるために、溶液中の化学種はほとんどCu(I)状態であるが、次第に一方の異性体の比率が増大し、平衡からのずれが大きくなる。この様子を電気化学的に追跡すると、光エネルギーによってより還元力の強い異性体が増大していくことがわかる。この非平衡状態は加温により元の異性体比率を回復するため、光照射-加温による回転異性体変換を繰り返し行うことに成功した(図4)。

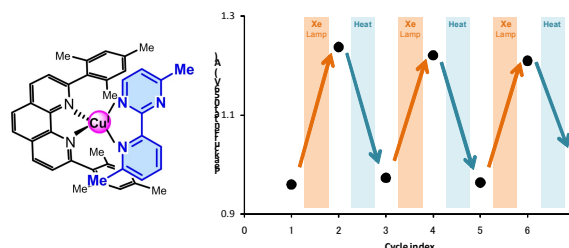


図4 光照射による反転誘起と加温による繰り返し電気化学応答

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 5 件)

1. "Synchronized Motion and Electron Transfer of a Redox-active Rotor" Shoko Kume and Hiroshi Nishihara, *Dalton Trans.*, 40, 2299-2305(2011) (*Inside Cover*).
2. "Tuning-up and Driving a Redox-active Rotor" Shoko Kume and Hiroshi Nishihara, *Chem. Commun.*, 47, 415-417(2011).
3. "Dual Emission Caused by Ring Inversion Isomerization of a 4-Methyl-2-pyridyl-pyrimidine Copper(I) Complex" Michihiro Nishikawa, Kuniharu Nomoto, Shoko Kume, Keiichi Inoue, Makoto Sakai, Masaaki Fujii, and Hiroshi Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 9579-9581,(2010).
4. "Intramolecular Electron Arrangement with a Rotative Trigger" Shoko Kume, Kuniharu Nomoto, Tetsuro Kusamoto, Hiroshi Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 14198-14199 (2009).
5. "A Single Molecular System Gating Electron Transfer by Ring Inversion of a Methylpyridylpyrimidine Ligand on Copper" Kuniharu Nomoto, Shoko Kume, Hiroshi Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 3830-3831 (2009).

[学会発表] (計 23 件)

1. 「銅(I)錯体上のピリミジン環反転による分子内電子移動の可逆制御」久米 晶子、西原 寛 日本化学会第 91 春季年会, 1A5-35, 2011 年 3 月 26 日(神奈川)
2. 「電子を操る分子メカニクスー動的構造設計とその駆動ー」久米 晶子 東京工業大学 GCOE 講演会 2011 年 1 月(横浜)
3. "An Electron Injection System Regulated with a Rotational Motion on Copper Complex" Shoko Kume and Hiroshi Nishihara, PACIFICHEM2011, 2010 年 12 月(Honolulu)
4. "Double ring inversion of bipyrimidine

coordinated to copper correlated to redox behavior" Y. Takara, T. Masui, M. Nishikawa, S. Kume, and H. Nishihara, PACIFICHEM2010 (Honolulu, USA), Dec. 19, 2010

5. "Pyrimidine ring inversion behaviors of a copper(I) complex containing 4-methyl-2-pyridyl-pyrimidine and their effects on the photoprocess" M. Nishikawa, K. Nomoto, S. Kume, K. Inoue, M. Sakai, M. Fujii, and H. Nishihara, PACIFICHEM2010 (Honolulu, USA), Dec. 16, 2010.
6. 「配位子組み換え設計による分子構造変換と単電子駆動」久米 晶子 有機元素化学セミナー、2010 年 11 月(京都)
7. "Intramolecular Electron Handling through Coordination Mechanical Tools " Shoko Kume and Hiroshi Nishihara, 第 60 回記念錯体化学 OSAKA 国際会議 (60CCCO) 2010 年 9 月(大阪)
8. 「動的挙動を示す非対称ピリジルピリミジン銅錯体のレドックス特性と光物性」西川 道弘、久米 晶子、西原 寛 第 60 回錯体化学討論会, 2F-02, 2010 年 9 月 28 日(大阪)
9. 「配位子の反転による動的挙動を示す非対称ピリジルピリミジン-phen 型銅錯体の発光特性」西川 道弘、久米 晶子、西原 寛 第 22 回配位化合物の光化学討論会, P-35, 2010 年 8 月 4 日(富山)
10. 「配位組み換え設計による分子構造変換と単電子駆動」久米 晶子 錯体化学若手講演会「動的金属錯体の機能制御ー価数制御と電子移動ー」 2010 年 3 月 26 日(大阪)
11. 「新規ピピリミジン銅錯体における二段階環反転挙動と電子移動」高良 祐亮、久米 晶子、西原 寛、日本化学会第 90 会春季年会, 3PA-157P, 2010 年 3 月 28 日(大阪)
12. 「種々の置換基を有するピリジルピリミジンを含む銅(I)錯体の構造変換と発光特性」西川 道弘、久米 晶子、西原 寛、日本化学会第 90 会春季年会, 3PA-124P, 2010 年 3 月 28 日(大阪)

13. 「分子回転と単電子移動の同期と機能化」久米晶子
分子科学研究所研究会「分子集合系におけるポテンシャル空間の制御
～その錯体化学的アプローチ～」2010年2月(岡崎)
14. “Molecular Mechanical Handling of Electrons in Multi-redox System” S. Kume, and H. Nishihara, The 2nd Asian Conference on Coordination Chemistry (Nanjing, China), PP-167, Nov. 1, 2009
15. “Electron Gating and Arrangement with Regulated Dynamics of Coordination Structure” Shoko Kume
第59回錯体化学討論会, S5-3 “Redox Reactions of Transition Metal Complexes and Their Perspective”, 2009年9月25日(長崎)
16. 「ピリジルピリミジンを配位子とする新規銅(I)錯体の発光特性と刺激応答性」西川 道弘、久米 晶子、西原 寛、第59回錯体化学討論会, 2PF-017, 2009年9月26日(長崎)
17. 「構造制御部位を導入した銅ピリジルピリミジン錯体の電子移動特性変換」梶井 達哉、久米 晶子、西原 寛、第59回錯体化学討論会, 2PF-005, 2009年9月26日(長崎)
18. “Emission Behaviors in Convertible Ring Inversion Isomers Of Pyridylpyrimidine Copper(I) Complexes” M. Nishikawa, K. Nomoto, S. Kume, K. Inoue, M. Sakai, M. Fujii, and H. Nishihara, the 18th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (Sapporo, Japan), P122, July. 4-9, 2009.
19. “Single molecular mechanics for electron gating on copper center with ring inversion” Shoko Kume, Kuniharu Nomoto, Hiroshi Nishihara
日本化学会第89会春季年会 Asian International Symposium(Coordination and Organometallics), 3K2-37, 2009年3月29日(船橋)
20. 「ピリジルピリミジンを配位子とする銅(I)錯体の発光特性と対アニオンによる環反転制御」西川 道弘、野元 邦治、久米 晶子、井上 圭一、酒井 誠、藤井 正明、西原 寛、日本化学会第89会春季年会, 1K2-43, 2009年3月27日(船橋)
21. 「銅錯体における配位構造の動的変換系構築と応答性開発」久米 晶子
第58回錯体化学討論会, S8-1「次世代の錯体化学を指向した分子構造の精密制御」, 2008年9月(金沢)
22. 「4-メチル-2-(2'-ピリジル)-ピリミジンを配位子とする銅(I)錯体の環反転制御と発光特性」西川 道弘、野元 邦治、久米 晶子、井上 圭一、酒井 誠、藤井 正明、西原 寛、第58回錯体化学討論会, 1PF-017, 2008年9月(金沢)
23. 「ピリジルピリミジン銅錯体の配位子環反転に基づく Cu(II/I)ポテンシャル制御」野元 邦治、久米 晶子、西原 寛、第58回錯体化学討論会, 1Pa-063, 2008年9月(金沢)

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況(計◇件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久米 晶子 (KUME SHOKO)

東京大学大学院理学系研究科・助教
研究者番号：30431894

(2)研究分担者
()

研究者番号：

(3)連携研究者
()

研究者番号：