

平成 21 年 5 月 15 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19550057

研究課題名（和文） 金属錯体を基盤とする分子集積体の構築とその化学機能

研究課題名（英文） Syntheses of Molecular Assemblies Based on Coordination Compounds, and Their Chemical Function

研究代表者

伊藤 翼 (ITO TASUKU)

東北大学・大学院理学研究科・名誉教授

研究者番号：90007328

研究成果の概要：

一群の分子集積体の構築法の一つとして、供与型白金→金属間結合の形成に基づく合成手法を開発した。フェニルピリジンなど強い配位子場を与える炭素配位の配位子を2価の白金に配位させると、その d_{z^2} 軌道の不対電子は強いドナーとして働く。これを利用して Pt→Ag, Pt→Rh 結合などを含む 20 種余りの新規錯体集積体を合成した。また、三核ルテニウム錯体をユニットとして多電子酸化還元機能をもつ dendritic 型の分子集積体を合成した。更に、酸化還元電位勾配をもつ dendritic を合成した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,200,000 円	360,000 円	1,560,000 円
2008年度	1,000,000 円	300,000 円	1,300,000 円
年度			
年度			
年度			
総計	2,200,000 円	660,000 円	2,860,000 円

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, 集積型金属錯体, 金属間結合, 超分子化学, dendritic

1. 研究開始当初の背景

筆者は平成 16 年 3 月に東北大学を定年退職した。その後研究教授、客員教授などのポストと研究室を頂き東北大学において研究を継続している。筆者は、長年にわたって遷移金属イオンを多数包含する集積型金属錯体の化学の研究—合理的合成法およびその化学特性・機能の開発—を展開してきた。近年、金属錯体は有用な化学機能を発現させる

事が可能な優れた化学物質であることが広く認識されるようになり、さまざまな分野で広く活用されている。昨今金属錯体の機能を利用した応用研究が著しく興隆しているが更に飛躍的な発展を効率的に促すためには、その基礎研究、とりわけ本研究のタイトル—金属錯体を基盤とする分子集積体の合理的合成法およびその機能開発—のような観点に立った研究が非常に重要であると考えに至り、本研究の申請を行った。

2. 研究の目的

前項に記載した錯体化学の研究分野が現在おかれている状況、および、筆者の研究環境を考慮して、具体的には下記の三つの研究(1)~(3)を行うことを目的とした。その内容はいずれも筆者のこれまでの研究の継続・発展・展開をめざすものである。下記テーマ(1)および(2)は、ここ10年程度の研究活動の中で重要な成果ではあるが、諸般の理由で未発表となっている研究を補足的な実験研究を行い完成させること、また、予備的な成果を速報論文として報告してはいるが詳細な研究成果が未発表な研究について、フルペーパーを執筆・公表することを目指したものである。テーマ(3)はごく最近の研究の中で新しい発展が期待できると予想し計画した研究である。

(1) 白金→金属間の供与型金属間結合の創成とこれに基づく高次分子集積体、金属錯体を基盤とする高次構造の構築に関する研究

筆者らは、強い配位子場を与える炭素配位の配位子を2価の白金に配位させその白金の d_{z^2} 軌道の不対電子をドナーとする強固な供与型金属間結合の創成法を提唱し、Pt→Cdなど新しい金属間結合を形成させこれによって新しい分子集積体を形成させる事が出来ることを予備的に報告した。本研究は、さまざまな炭素配位の有機配位子を含む白金錯体をドナーとして用い、これらとアクセプターとして働くさまざまな金属イオンを組み合わせて一群の新しい分子集積体を合成し、分子集積体の合成法のひとつとして確立させることを目的とする。

(2) オキソ架橋三核ルテニウムクラスターをユニットとする dendrimer 型分子集積体の合成

筆者らは高次の分子集積体である表題の第2世代 dendrimer (分子内に10個の三核ルテニウムクラスターを含む)の合成に成功し学会で口頭発表を行った。本研究では、更に大きな第3世代 dendrimer (分子内に22個の三核ルテニウムクラスターを含む)の合成をめざす。ユニットとして使用する三核ルテニウムクラスター錯体は顕著な酸化還元活性を示すものであり、目的とする dendrimer には多電子移動機能が期待できる。また、クラスターユニットの架橋カルボン酸の pK_a を中心ユニットから周辺ユニットに向けて大きくすることなどにより、酸化還元電位勾配をもった dendrimer の創出が期待できその合成を試みる。

(3) 非対称型混合原子価状態における電荷移動異性現象に関する研究

筆者らは、クラス II に属する非対称型混合原子価状態、すなわち、二つの極小値をもつ非対称型ポテンシャル面をもつ混合原子価系において、二つの極小値のエネルギー差が小さい場合には、ある条件下で二つの化学種が平衡状態で存在すること、すなわち、電荷移動異性体が存在することを2004年、2005年の論文で発表した。この成果は、電解赤外分光法を利用して、ある種の三核ルテニウムクラスター2量体のクラスター骨格間混合原子価状態について実測されたものである。本研究において、この珍しい新しい現象を赤外分光以外の実験法で検知すること、および、電荷移動異性現象を示す新たな物質系の探索を目指す。

3. 研究の方法

上記の研究目的の背景となる実験研究は、いずれも筆者が東北大学大学院理学研究科教授として在職中に開始されたものであり、当時の研究室のスタッフ、大学院生が多かれ少なかれ研究に関与している。本研究は部分的には当時の共同研究者の協力を得て遂行し、成果は共著論文として発表するように計画した。特に、山口正氏(現早稲田大学教授、元東北大学の筆者の研究室助教授)および濱口智彦氏(現福岡大学助教、元東北大学の筆者の研究室の大学院生)の協力を得て研究をすすめた。目的の項に記載した三つのテーマそれぞれについて下記のような方法で研究を遂行するように計画した。

(1) 白金(II)への炭素配位の配位子として、フェニルピリジン、チエニルピリジンに加え、ビフェニル誘導体、メチル配位子などを利用しドナー錯体とする。アクセプターとして銀(I)イオン、ロジウム(II)イオンなどを含む錯体を利用し、これらのドナー/アクセプターの組み合わせによって新しいPt→M 供与型結合を形成させ、これによって一群の新しい分子集積体を合成する。この研究目標については一部のドナー/アクセプターの組み合わせについて合成研究を行い口頭発表しているが、当課題においてさらに多彩な組み合わせについて研究を行う。

(2) 筆者らのこれまでの dendrimer 合成研究において最大の問題は、分子量が大きくなるにつれて溶解度が低下することであった。これを解決するため、三核クラスターユニットの架橋配位子として従来用いていた酢酸イオンの代わりにプロピ

オン酸を用いる。炭素数が1個多くなりこれにより溶解度の増大が期待できる。合成法は従来と同様に、カルボニル配位子を保護基とし酸化反応により脱保護を行うコンバージョン法により行う。また、電位勾配をもつデンドリマー合成は、合成収率を考慮して第2世代デンドリマー（オキソ架橋三核ルテニウムクラスターの10量体）を対象として行う。p*K*_a値の異なるカルボン酸として、酢酸、プロピオン酸、安息香酸を用いる。また、周辺ユニットの還元電位を高くするため、最末端ユニットのターミナル位に電子供与性が高いジメチルアミノピリジンを配位させる。

- (3) このテーマに関連するこれまでの研究は、米国 California 大 San Diego 校の Clifford Kubiak 教授グループとの共同研究として実施され、成果を共著論文として発表してきた。本研究も相互の討論を通じて立案されていたものである。“混合原子価状態における電荷移動異性体”の検出を本研究ではラマン分光法を用いて行う。研究対象化合物として従来の研究で用いた非対称型三核ルテニウムクラスター2量体の類縁体に加え、フェロセン類の架橋2量体を用いて実験を行う。このテーマの実験は主として早稲田大学の山口正教授のグループが担当する。

4. 研究成果

「研究目的」の項に記載したように、本研究は、目的(3)を除き本研究開始以前にある程度の成果が得られているが諸般の事情で論文として未発表になっており、本研究において補足的な実験データを収集するなどして研究を完成させることを目指している。この「研究成果」の項には、研究の全体像を明確に記述するため、本研究の開始以前に得られていた未発表成果も一部含めて記載することにす。前記した研究目的(1)~(3)それぞれについて、次のような成果が得られた。

- (1) 方法の項に記載したドナー/アクセプターの組み合わせについて実験を行い、新しい Pt→Ag, Pt→Rh 結合を含む 20 種余りの新規錯体集積体を合成した。全ての系について X 線構造解析を行い、Pt-M 間の距離が金属結合半径の和程度、もしくはそれよりも短いことを明らかにし、期待通りの強い供与型金属間結合が生成していることを確認した。なお、ロジウムをアクセプターとする系においては、ロジウム-ロジウム間結合をもつロジウム

ム(II)複核錯体を用いその金属間結合の反結合性σ軌道がアクセプター軌道となるように計画されている。また、アクセプターとして良く働くように電子吸引性の高いトリフルオロ酢酸イオンを二つのロジウム間の橋架け配位子として用いている。これらは目的化合物の合成には非常に重要な特筆に値する戦略である。本研究の開始以前に、Pt→Cd 結合などの生成に関する速報論文を報告していたが、本研究の成果を含めフルペーパーの原稿を作成した。近日中に投稿予定である。

本研究の成果は次のようにまとめることができる。“平面4配位の白金(II)錯体の d_{z²} 軌道の不対電子をドナーとする供与型金属間結合の形成において、d_{z²} 軌道のエネルギー準位を高くもちあげアクセプター軌道の準位に近づけ、ドナー/アクセプター間の相互作用を強めることにより強い強固な結合を生成させることができる”という考え方の正当性を、多くの新規分子集積体を構築することにより実証した。この手法は分子集積体の合理的合成法の一つであり、合成化学的に意義ある新しい研究成果と考える。

- (2) 酢酸イオン架橋のクラスターユニットの代わりにプロピオン酸イオン架橋の三核ルテニウムクラスターをユニットとして、22量体(第3世代デンドリマー)を合成した。ユニット間の橋架け配位子には4,4'-ピピリジンを用いた。プロピオン酸イオン架橋のユニットを用いることにより有機溶媒への溶解度が顕著に向上し、ゲル濾過による目的物の精製も容易に行うことが可能となった。PF₆ 塩として単離、収率は10%であった。この22量体はデンドリマー内に含まれる各ユニットはほぼ同じ電位に酸化還元波を与え、多電子酸化還元挙動を示すことが明らかとなった。

酸化還元勾配をもつ第2世代のデンドリマー（オキソ架橋三核ルテニウムクラスター錯体の10量体）は、ユニットを次のように配列させて合成した。中心から周辺へ向かいユニットの還元電位が高くなるようにするため、中央ユニットの三核ルテニウムクラスターの架橋配位子には安息香酸を用いた。分岐ユニットにおいては、中位の酸化還元電位をもつようにプロピオン酸架橋配位子を使用した。末端ユニットには、還元電位が最も高くなるようにプロピオン酸架橋配位子を用い、更にターミナル配位座に電子供与性の高いジメチルアミノピリジンを配位させた。目的物をゲル濾過法で精製し、¹NMR,

ESI-Mass で目的物の生成を確認した。サイクリックボルタンメトリー法、および、デイファレンシャルパルスボルタンメトリー法により DMF 溶液中の電気化学挙動を調べたところ、期待通りに、正電位側から負電位側に向かって順に、1 電子、3 電子、6 電子可逆波が観測された。すなわち、この dendrimer には電位勾配が形成されており、中央ユニット、分岐ユニット、末端ユニットの順に還元が起こることが明瞭に示された。また、上記の例とは電位傾斜が逆になった、すなわち、中心ユニットの還元電位が周辺ユニットよりも低くなった第 1 世代の dendrimer (三核ルテニウムクラスター錯体の 4 量体) を、電子吸引性の高いシアノピリジンターミナル配位子として用いることにより合成することができた。このような電位勾配の形成は、サイクリックボルタモグラム上に明瞭に現れている。

未だ投稿するには至っていないが、上記の dendrimer 類について論文原稿の作成をほぼ終えたところである。

- (3) このテーマに関する研究は以下のような経過をたどり、有意義な成果は現在までに得られていない。“混合原子価状態における電荷移動異性現象・電荷移動異性体の検出”を電解ラマン分光法で行うことを目指し、共同研究者である早稲田大学山口正教授、および、米 California 大学 Kubiak 教授の研究室で実験装置を組み立てた。筆者らが以前電解赤外分光実験から極めて意義深い情報を得たカルボニル配位子を含む非対称型三核ルテニウムクラスター 2 量体を用いてラマン分光法に基づく実験を行った。さまざまな工夫を行い実験を重ねたが、異なった酸化状態それぞれについて十分な強度のスペクトルを観測することが出来なかった。この研究目的を達成するにはスペクトル線形の詳細な解析が必要であり、現有の装置では研究の展開が困難であり、新しいアプローチが必要と判断し研究の継続を断念した。“混合原子価状態における電荷移動異性現象”を示す新しい物質系の探索についても、フェロセン類の架橋 2 量体などについて若干の試みを行ってみたが、期待したような成果は得られず、研究の継続を断念した。

上記の他、目的、方法の項には明瞭に記載しなかったが、筆者が 2002 年頃から携わってきたチアカリクサレンを配位子とする多核錯体 (分子集合体) 関連の研究の流れの中で、本研究期間中に複核および四核銅錯体に

ついでに合成・構造化学的な研究成果が、東北大学壺崎教授、梶原助教などとの共著論文としてまとめ、日本化学会欧文誌に掲載された (下記論文リスト参照)。

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 1 件)

- ① N. Iki, Y. Yamane, N. Morohashi, T. Kajiwara, T. Ito, and S. Miyano. Tetra- and Di-Nuclear Copper(II) Complexes with Stereoisomers of Sulfanylcalix[4]arene Arising from the Disposition of Four S=O Groups. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 1132-1139 (2007). 査読有

[学会発表] (計 2 件)

- ① T. Yamaguchi, H. Yamashita, T. Ishigami, and Tasuku Ito, SYNTHESIS AND PROPERTY OF CLUSTER COMPLEXES HAVING PLATINUM TO METAL DATIVE BOND. 第 38 回国際配位化学会会議, 2008 年 7 月 23 日, エルサレム (イスラエル) .
- ② Tasuku Ito and Tadashi Yamaguchi, USE OF Pt → M DATIVE BOND FOR CONSTRUCTION OF LARGE CLUSTER COMPLEXES OR EXTENDED STRUCTURES. 第 10 回ユーラシア化学の科学会会議, 2008 年 1 月 9 日, マニラ (フィリピン)

[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]

無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 翼 (ITO TASUKU)

東北大学・大学院理学研究科・名誉教授

研究者番号：90007328

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

山口 正 (YAMAGUCHI TADASHI)

早稲田大学・理工学部・教授

研究者番号：40230362