

機関番号：12401  
 研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2008～2010  
 課題番号：20510093  
 研究課題名（和文） 電子溜め機能を持つナノサイズクラスター金属錯体の有機化学的修飾による高機能化  
 研究課題名（英文） Organo-chemical Functionalization of Nano-size Cluster Metal Complexes with Redox-active Ligands  
 研究代表者  
 藤原 隆司 (FUJIHARA TAKASHI)  
 埼玉大学 科学分析支援センター 准教授  
 研究者番号：70280914

## 研究成果の概要（和文）：

種々の新規な中心金属イオンと双性イオン型配位子を組み合わせたナノサイズクラスター金属錯体の合成を行った。得られた錯体の構造解析などを行い、さらにクラスター錯体を有機化学的手法を用いる化学修飾を試みた。反応によって得られた化合物の溶液内と固体での電気化学的性質から酸化還元特性を明らかにし、また電解生成物の紫外可視吸収の測定などを行い、固体状態や溶存状態の構造についての知見を得た。

## 研究成果の概要（英文）：

The nano-size metal cluster complexes which combined zwitterionic ligands with various kinds of metal ions were newly synthesized. The structure analyses for obtained complexes were carried out. The organo-chemical functionalization for obtained metal cluster complexes were carried out. The obtained functionalized materials were examined the structures, the electrochemical properties, and some spectral properties in solid state and in the solution.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

## 研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：構造・機能材料，ナノ材料，錯体化学，有機化学，ナノクラスター

## 1. 研究開始当初の背景

申請者らは、分子内に陽イオンおよび陰イオンの構造を併せ持つ双性イオン（分子内塩）型カルベニウムジチオカルボキシラート（図1）について、種々の置換基Rをもつ RL の合成法、分子構造、電子的特性、反応性などを研究してきた。一連の研究で、固体・溶液内ともに分子内塩 RL の構造的な特徴である炭素陽イオンを中心とする平面とジチオカルボキシラート平面がほぼ直交していることを明らかにした（Nagasawa,1995;

Fujihara, 2002). 電気化学的測定によればこの化合物は「可逆な2電子還元，1電子酸化」を受けるとは、その還元過程では陽イオン部位と陰イオン部位間の C-C 単結合に二重結合性が増して、前述の2つの平面の直交性が失われることなどを量子化学計算から推測した。さらに、RL は特異な反応性をもつことがわかった。負電荷を持った硫黄が求電子試薬である  $\text{CH}_3\text{I}$  などと反応するばかりでなく、各種の Grignard 試薬や有機リチウム試薬などの負電荷をもった求核試薬とも容易に反

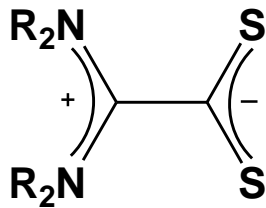


図1. ビス(二置換アミノ)カルベニウムジチオカルボキシラート

RL (R = Me, Et, Pr など)

応する. このように, RL は特異な構造・電子的特性・反応性を有する興味ある有機化合物で, 配位子としてこれを含む金属錯体の化学修飾を可能にし, さらに高機能性を付加しうる可能性があることが期待される. すでに我々の研究グループでは R = Et の配位子

(以下 EtL と略記) を数種の金属イオンと反応させ, 非常に興味ある構造や物性を示す錯体を得ている (Miyashita, 1998; Banerjee, 2002). これは **Aurophilicity** による金(I)イオン間の相互作用と, 特異な構造を有する分子内塩 RL の配位によって形成されたと考えられる. この構造は「周辺部が絶縁体で中心部に導電性をもつナノワイヤー」であり物性に興味を持たれる. また, この EtL は銀(I)イオンとも4核クラスター錯体を形成するということがわかった. また, 銀(I)イオン間には **Argentophilicity** と呼ばれる相互作用が働いていると考えられ, 興味深い構造をしている. さらにこれらのクラスター金属錯体の配位子には化学修飾可能な部位である硫黄原子が含まれており, この配位子の特異な反応性を利用して種々の有機化学的手法で修飾をすることでクラスター金属錯体に高機能性を付与することが期待できる. このことによって, 構造と機能が制御できる新しい材料として導電性や電子溜めとなる電子貯蔵能力などをもったナノワイヤー, ナノクラスター錯体の構築が期待される. これらが本研究を立案する大きな契機となった.

## 2. 研究の目的

研究の目的: 本研究では, ナノサイズクラスター錯体の配位子として「求電子, 求核試薬のいずれとも反応し得る」特異な反応性を有し, 硫黄配位双性イオン型構造をもつカルベニウムジチオカルボキシラート (図1) に着目した. この有機化合物はそれ自身が可逆な2電子還元を受けることをすでに見いだした. さらに, 最近金属錯体を形成することで「電子溜め」としての機能を発現することを予備的研究で見いだしている. そこで, この配位子を用いて「電子溜め機能を持つナノサイズクラスター金属錯体を合成」し, さらに「有機化学的修飾によって構造と機能制御

すること」を目指して次の項目について研究する.

- (1) 双性イオン型配位子のナノサイズクラスター金属錯体の合成
- (2) ナノサイズクラスター金属錯体の分子および結晶構造の解明
- (3) ナノサイズクラスター金属錯体の電子溜めとしての機能
- (4) ナノサイズクラスター金属錯体の有機化学的修飾とその性質

本研究の目的とする高機能性新規物質系の創製とそれに基づくより高度な機能性材料の構築は, 化学・物理の両分野での学術的発展のみならず, 機能材料科学への応用面でも大きなインパクトを与えるものと期待される.

## 3. 研究の方法

### 2008年度

ナノサイズクラスター金属錯体の合成と構造: 目的(1)を達成するため, 本研究でのターゲットとする金属イオンは, ナノサイズクラスター錯体として注目されている, 金, 銀についてまず合成研究を行う.

また, 分子内塩 RL は図1に示したように種々の置換基のものが得られており, それぞれの置換基をもつ配位子を合成し (合成方法は Nagasawa, 1995 を参考に行う), それぞれの錯体を合成する. 置換基の種類によってクラスター錯体の構造がどのように変化するのか興味をもたれることや, 目的(2)にある錯体の構造の評価・検討のために, 単結晶を得て構造解析を行う. さらに種々の対イオンを用いて結晶化し, クラスター構造に与える対イオンの効果も検討する.

ナノサイズクラスター金属錯体の反応性と化学修飾:

分子内塩 RL の硫黄原子は, 目的の部分で述べたように求核, 求電子試薬のいずれとも反応しうる特異な能力を持つことがわかっている. そこで, 錯体の反応性について検討するため (目的(3)), 得られた錯体と各種のグリニヤール試薬や有機リチウム試薬などを反応させて, 配位した分子内塩 RL の硫黄への付加反応について調べる. 反応生成物はクロマト法などで分離し, NMR などの各種機器分析によって同定し, 構造を明らかにすることでどのような反応が引き起こされたのか, 配位子が遊離の状態での反応性と比較することで, ナノサイズクラスター金属錯体の反応性について調べ, 化学修飾への可能性を検討する.

### 2009年度

ナノマテリアルとしての機能性: 目的(4)を達成するために, 各種の分光・電気化学的測定により, ナノサイズクラスター金属錯体の電子状態を明らかにする. 例えば, 酸化

還元挙動は、溶液内と固体（塗布電極）のサイクリックボルタンメトリーで調べる。また電解生成物の紫外可視吸収の測定などを行い、電子状態や溶存状態の構造について考察する。また、量子化学計算を用いてナノワイヤー錯体の構造や電子状態、光吸収帯の帰属や酸化還元特性の原因を解析する。

2010年度

新たな置換基 R をもつ分子内塩の合成とその錯体の合成：双性イオン RL の置換基がさらに多様なもの（図 7）について合成法を探り、配位子とするために大きいスケール（1 g 程度）で合成できるかを調べる。合成できたものについては、それぞれの錯体を合成する。錯体の合成方法については前年度で得られた金、銀錯体の合成方法を参考に行う。さらに単結晶を得て構造解析を行うほか、様々な機器測定により溶液内構造や電子状態を明らかにする。

ナノマテリアルとしての機能性：これらの新しいナノサイズクラスター金属錯体についても、各種の分光学・電気化学的測定により、電子状態を明らかにする。溶液内と固体でのサイクリックボルタンメトリーから、酸化還元特性を明らかにし、電解生成物の紫外可視吸収の測定などを行い、溶存状態の構造についても考察する。

#### 4. 研究成果

2008年度

(1) ナノサイズクラスター金属錯体の合成と構造、(2) ナノサイズクラスター金属錯体の反応性と化学修飾の検討を目指した。

(1) については主に金、銀イオンを中心金属イオンにした錯体を得ることができた。得られた錯体の構造解析などを行った。その結果、組み合わせる配位子の置換基の種類によってクラスター錯体の構造が変化することを明らかにした。また、種々の対イオンを用いて結晶化し、クラスター構造に与える対イオンの効果も検討した。得られた化合物の溶液内と固体でのサイクリックボルタンメトリーから酸化還元特性を明らかにし、また電解生成物の紫外可視吸収の測定などを行い、溶存状態の構造についての知見を得た。加えて、量子化学計算を用いて錯体の構造や電子状態、光吸収帯の帰属や酸化還元特性の解析を行った。

(2) については、得られた錯体と各種のグリニヤール試薬や有機リチウム試薬などを反応させて、配位した分子内塩 RL の硫黄への付加反応について調べた。NMR や質量分析などの各種機器分析結果から、得られた反応物は非常に複雑な混合物であった。カラムクロマトなどで分離を試みているが、現段階では単離に至っていない。配位子が遊離の状態での反応性よりはやや複雑な反応をするこ

とがわかった。一方、先に配位子に化学的修飾を施すために、配位子の合成法を検討していたが、比較的容易に簡便で拡張性の高い合成法を開発について着手した。

2009年度

(1) ナノサイズクラスター金属錯体の合成と構造、(2) ナノサイズクラスター金属錯体の化学修飾の検討および機能性の検討を目指した。ナノサイズクラスター金属錯体の化学修飾の検討および機能性：昨年度目的 (3) のために得られた錯体と各種の有機試薬と反応させて、配位した分子内塩 RL の硫黄への反応性について調べた。さらに先に配位子に化学的修飾を施してから錯形成を行い、得られた化合物の性質について調べる合成的手法についても検討を行った結果、新規な分子内塩 RL を得ることができた。この新規な配位子をもちいて錯体の合成を行い、その構造や各種の分光学・電気化学的測定を行った。さらに量子化学計算を用いて得られた錯体の構造や電子状態、光吸収帯の帰属や酸化還元特性の原因を解析した。

ナノサイズクラスター錯体の非配位硫黄原子と異種金属イオンとの錯形成：金錯体に配位している単座配位子の非配位硫黄原子への錯形成を試みた。有機反応と同じように金属試薬と反応させることにより、ナノワイヤー金属錯体の周辺硫黄原子に別の硫黄と錯形成しやすい金属イオン（例えば、白金や銀など）を付加させた。このことにより配位子の硫黄が非配位の状態と比較することで、ナノクラスター錯体の金属イオンに対する反応性を調べ、混合金属の重層ナノクラスターなど、新しい機能が付与する可能性を得ることが期待できる。反応生成物はクロマト法などで分離し、質量分析、NMR などの各種機器分析によって構造などの同定を行ったが、非常に複雑な混合物であり、ポリマー構造を取っている可能性もあり、さらに各種の分析手法を用いてその構造について明らかにしていく必要がある。

いくつかの成果については査読のある論文誌に投稿し、掲載されている。

2010年度

(1) ナノサイズクラスター金属錯体の合成と構造、(2) 新たな置換基 R をもつ分子内塩の合成とその錯体の合成、(3) ナノマテリアルとしての機能性の検討を目指した。

ナノサイズクラスター金属錯体の合成と構造：昨年度からの研究内容に引き続き、目的 (1) を達成するため、金、銀イオンを中心にして種々の金属イオンについての合成研究を行った。

新たな置換基 R をもつ分子内塩の合成とその錯体の合成：双性イオン RL の置換基がさらに多様なものについて合成法を探り、配位子とするために大きいスケール（1 g 程度）で

合成できるかを調べたところ、比較的高い収率で配位子を合成することができた。合成できた配位子を用いて錯体の合成方法については前年度で得られた金・銀・銅錯体の合成方法を参考しつつ、金・銀・銅錯体等の合成を行った。さらに単結晶を得て構造解析を行うほか、様々な機器測定により溶液内構造や電子状態を明らかにした。

ナノマテリアルとしての機能性：上記のように得られた新しいナノサイズクラスター金属錯体について、各種の分光・電気化学的測定を行い、電子状態について検討を行った。溶液内と固体でのサイクリックボルタンメトリーから、酸化還元特性を明らかにし、電解生成物の紫外可視吸収の測定などを行い、溶存状態の構造についても考察を行った。

本研究によって得られた本研究課題に関連する成果については、国内あるいは国外での学会に発表を行い、一部の結果については査読のある論文誌に投稿し、掲載されている。

#### 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 7 件)

1. Kato, Masaru; Hida, Kazuo; Fujihara, Takashi; Nagasawa, Akira  
Ferromagnetic Spin Ladder System: Stack of Chlorido-Bridged Dinuclear Copper(II) Complexes with 2-Methylisothiazol-3(2H)-one  
*European J. of Inorg. Chem.*, **28**, 495-502 (2011).
2. Nakayama, Juzo; Iguchi, Kazuki; Fujihara, Takashi, Atropisomerism of the 1,3-cyclohexadiene Derivatives Induced by Steric Congestion  
*Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, **185**, 1131-1141 (2010).
3. Osawa, Yuta; Aoki, Masami; Sato, Ohki; Fujihara, Takashi; Nakayama, Juzo  
Preparation of some new bicyclic compounds of sulfur  
*Journal of Sulfur Chemistry*, **30**, 270-277 (2009).
4. Sugaya, Tomoaki; Fujihara, Takashi; Nagasawa, Akira; Unoura, Kei  
Group 12 metal complexes with inner-salt, bis(N,N-disubstituted amino)carbenium-dithiocarboxylate. Asymmetric stretching vibration of thiocarboxylate and reduction potential as probes for

the coordination mode

*Inorganica Chimica Acta*, **362**, 4813-4822 (2009).

5. M. Kato, T. Fujihara, T. Takayanagi and A. Nagasawa  
Linkage isomerism of pentaammine-(dimethylsulfoxide) ruthenium(II/III) complexes: a theoretical study  
*Inorg. Chim. Acta*, **362**, 1199-1203 (2008).
6. M. Yasutake, T. Fujihara, A. Nagasawa, K. Moriya and T. Hirose  
Synthesis and phase structures of novel  $\pi$ -acceptor discotic liquid crystalline compounds having a pyrenedione core.  
*European J. of Org. Chem.*, **28**, 4120-4125 (2008).
7. M. Kato, T. Fujihara and A. Nagasawa  
Anion Influence on Coordination Polymer Structures of Silver(I) Complexes with 2-Methylisothiazol-3(2H)-one  
*CrystEngComm.*, **10**, 1460-1466 (2008).

[学会発表] (計 21 件)

1. 井戸洋平・永澤明・藤原隆司 オキシド-カルボキシラト架橋ルテニウム(III)二核錯体のオキシドのトランス部位でのピリジン誘導体の置換速度と反応機構, 日本化学会・第 91 春季年会(2011) 平成 23 年 3 月 26 日, 神奈川大学横浜キャンパス
2. 松浦正俊・藤原隆司・永澤明 スルフィド配位ニオブ(III)およびタンタル(III)二核錯体触媒によるアルキン環化三量体の位置選択性に及ぼす溶媒と温度の影響  
日本化学会・第 91 春季年会(2011) 平成 23 年 3 月 26 日, 神奈川大学横浜キャンパス
3. 堀洋一・菅谷知明・永澤明・藤原隆司  
硫黄配位双性イオン型ビス(ジイソプロピルアミノ)カルベニウムジチオカルボキシラートを配位子とする 11 族金属錯体の構造と性質, 日本化学会・第 91 春季年会(2011) 平成 23 年 3 月 26 日, 神奈川大学横浜キャンパス
4. Y. Ido; K. Sakaguchi; M. Tasei; S. Minami; T. Fujihara; A. Nagasawa  
Kinetics and mechanism of trans-to-oxo ligand substitution in the oxo-carboxylate triply bridged diruthenium(III) complex.  
2010 環太平洋国際化学会議 平成 22 年 12 月 19 日 ハワイ (ホノルル)

5. K. Ohno; T. Fujihara; A. Nagasawa  
Syntheses, molecular structures and  
electrochemical properties of mono- and  
dinuclear nickel(II) complexes with  
2,5-diamino-1,4-benzoquinonediimines  
2010 環太平洋国際化学会議 平成 22 年 12 月  
19 日 ハワイ (ホノルル)

6. Sugaya, Tomoaki · Naka, Takashi ·  
Furubayashi, Takao · Isago, Hiroaki ·  
Matsushita, Akiyuki · Fujihara, Takashi ·  
Nagasawa, Akira The First Observation of  
a Spin-Crossover Phenomenon as a FeII-S6  
Type Complexes with a Zwitterionic Ligands,  
Bis(N,N'-diethylamino) carbenium-  
dithiocarboxylate, 60th Anniversary  
Conference on Coordination Chemistry  
in Osaka, Japan 平成 22 年 9 月 27 日,  
大阪国際交流センター

7. 菅谷 知明 · 藤原 隆司 · 上野 文雄 · 永澤 明  
 $\beta$ -ジケトナト類を配位子とするケイ素(IV),  
およびゲルマニウム(IV) 錯体の合成と発光  
挙動 第 60 回錯体化学討論会, 平成 22 年 9 月  
27 日, 大阪国際交流センター

8. 井戸 洋平 · 藤原 隆司 · 永澤 明  
オキソ-ジカルボキシラト架橋ルテニウム二  
核錯体の溶液内における酸塩基反応挙動, 第  
60 回錯体化学討論会, 平成 22 年 9 月 27 日  
大阪国際交流センター

9. 大野 桂史 · 藤原 隆司 · 永澤 明  
2,5-ジアミノ-1,4-ベンゾキノンジイミンを  
配位子とした遷移金属錯体の合成とその構  
造および物性 第 60 回錯体化学討論会 平成 22  
年 9 月 27 日, 大阪国際交流センター

10. 井戸 洋平 · 永澤 明 · 藤原 隆司 ルイス  
塩基としてのオキソ-カルボキシラト架橋ル  
テニウム二核錯体とルイス酸の反応, 第 90  
春季年会(2010), 平成 22 年 3 月 28 日  
近畿大学本部キャンパス

11. 松浦 正俊 · 藤原 隆司 · 永澤 明 硫黄単  
座配位子をもつタンタル二核錯体の合成と  
アルキン環化三量化触媒機能, 第 90 春季年  
会(2010), 第 90 春季年会(2010), 平成 22 年  
3 月 28 日 近畿大学本部キャンパス

12. 加藤 優 · 藤原 隆司 · 永澤 明 2-メチ  
ルイソチアゾール-3(2H)-オンを両座配位子  
としたルテニウム錯体の溶液内酸化還元挙  
動の解析, 第 59 回錯体化学討論会 平成 21  
年 9 月 25 日, 長崎大学

13. 横山 満里 · 藤原 隆司 · 永澤 明  
オキソ中心カルボン酸架橋遷移金属三核錯  
体の多量体の合成と機能, 第 59 回錯体化学  
討論会 平成 21 年 9 月 25 日, 長崎大学

14. 菅谷 知明 · 藤原 隆司 · 永澤 明 · 名嘉  
節 · 古林 孝夫 · 砂金 宏明 · 松下 明行  
分子内塩型ジチオカルボキシラートを配位  
子とする Fe(II) 錯体の合成とそのスピント  
クロスオーバー挙動, 第 59 回錯体化学討論会,  
平成 21 年 9 月 25 日, 長崎大学平成 20 年 9  
月 20 日, 第 58 回錯体化学討論会、金沢大学

15. 齋藤 昇 · 菅谷 知明 · 藤原 隆司 · 永澤 明  
芳香族性を有する新規な分子内塩  
型ジチオカルボキシラートとその金(I) 錯体  
の合成, 構造, および性質, 平成 21 年 3 月  
28 日, 第 89 春季年会、日本大学船橋キャン  
パス

16. 井戸 洋平 · 南 卓 · 藤原 隆司 · 永澤 明  
 $\mu$ -オキソ-ジ( $\mu$ -アセタト)ジルテ  
ニウム(III) 錯体トランス位における置換速  
度と反応機構, 平成 20 年 9 月 21 日, 第 58  
回錯体化学討論会、金沢大学

17. 横山 満里 · 藤原 隆司 · 永澤 明  
カルボン酸イオン架橋コバルト(III) 三核錯  
体の合成とターミナル位の単座配位子置換  
反応, 平成 20 年 9 月 21 日, 第 58 回錯体化  
学討論会、金沢大学

18. 等々力 美穂 · 藤原 隆司 · 永澤 明  
トリス(ニオキシム)コバルトを骨格とする  
籠状錯体の合成と性質, 平成 20 年 9 月 20 日,  
第 58 回錯体化学討論会、金沢大学

19. 松浦 正俊 · 掛谷 政輝 · 藤原 隆司 · 永澤 明  
硫黄配位の環状有機単座配位子を持つ新  
規ニオブおよびタンタル二核錯体の合成と  
性質, 平成 20 年 9 月 20 日, 第 58 回錯体化  
学討論会、金沢大学

20. 菅谷 知明 · 大庭 剛 · 齋 史哉 · 眞 嶋 茂 ·  
鶴 浦 啓 · 藤原 隆司 · 永澤 明  
分子内塩型ジチオカルボキシラートを配位  
子とする 6 族金属錯体の合成と性質, 平成  
20 年 9 月 20 日, 第 58 回錯体化学討論会、金  
沢大学

21. 加藤 優 · 藤原 隆司 · 永澤 明  
2-メチルイソチアゾール 3(2H)-オンを両座  
配位子としたルテニウム錯体の溶液内での  
酸化還元誘起結合異性化, 平成 20 年 9 月 20  
日, 第 58 回錯体化学討論会、金沢大学

〔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〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

藤原 隆司 (FUJIHARA TAKASHI)

埼玉大学 科学分析支援センター

准教授

研究者番号：70280914

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし