

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23510115

研究課題名(和文)無機・有機ハイブリッドナノクラスターの協奏的レドックス機能

研究課題名(英文)Concerto Redox Properties for Inorganic-Organic Hybrid Nanoclusters

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)： 双性イオン型配位子と種々の金属イオンを用いて新規な無機・有機ハイブリッドナノクラスターの合成を行った。合成したクラスターに関して、結晶構造・溶液内構造や電気化学的性質、分光学的性質について明らかにした。

得られた知見を元に、多電子レドックス系における配位子-金属イオン間や金属間の電子的な相互作用について検討を行った。併せて、計算科学の手法を用いて電子状態や構造の解析を行った。より複雑な多電子系レドックスを示す新規な双性イオン型配位子を開発した。これらの結果から、ナノマテリアルとしての機能性についての評価を試みた。得られた結果の一部に関しては論文投稿を行い、成果の公表を行った。

研究成果の概要(英文)： New inorganic-organic hybrid Nanoclusters were synthesized by using Zwitter ionic ligands and various metal ions. The synthesized clusters were clarified about their structures in the solid and in solution, the electrochemical properties, and the spectroscopy characters. The interactions between ligands and metals for multi-electronic redox system of electronic and structural characters were examined based on the obtained results. The electronic state and the analyses of their structures were carried out by also using the computational calculations. The new Zwitter ionic ligands that showed more complex multi electron redox system were developed. The evaluation of their functionality as the Nano-material was tried from these results. Thesis submission was done for a part of the result of obtaining, and the result was made public.

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

キーワード：無機化学 錯体化学 有機化学 構造化学 ナノ材料 構造・機能材料

### 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、種々の置換基をもつ化合物の合成法、分子構造、電子的特性、反応性などを研究してきた。

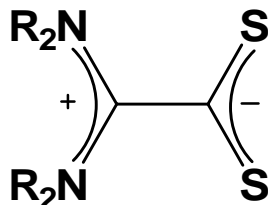


図1. ビス(二置換アミノ)カルベニウムジチオカルボキシラート  
RL (R = Me, Et, Pr など)

一連の研究で、固体・溶液内ともに双性イオン型配位子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。また、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」を受けるが、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、この配位子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ヨウ化メチル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応する。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)。特に、最近金(I)錯体は単結晶構造解析から金(I)イオンがほぼジグザグの線状につながった、いわゆるナノワイヤー構造をしているという興味ある構造が得られている。溶液中と固体中での構造の解析の結果、固体(結晶)中では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配位子の配位によって形成されたと考えられる。この構造はある種の「金属ナノワイヤー」であり物性に興味を持たれる。このことによって、構造と機能性が制御できる新しい材料としての性質となる協奏的レドックス機能を発現し、金属・配位子によ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。これらの知見が一連の研究を立案する大きな契機となった。

### 2. 研究の目的

本研究は「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、電気化学

的に非常に興味深い硫黄配位双性イオン(Twitter ion)型カルベニウムジチオカルボキシラートを配位子として、無機・有機ハイブリッドナノクラスターを合成し、配位子-金属、金属-金属間の相互作用によって「協奏的多電子レドックス機能」構築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無機・有機ハイブリッドナノクラスターの合成
- (2) 無機・有機ハイブリッドナノクラスターの分子および結晶構造の解明
- (3) 無機・有機ハイブリッドナノクラスターのレドックス機能とその制御

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

双性イオン型配位子と種々の金属イオンを用いて無機・有機ハイブリッドナノクラスターを合成する。合成したクラスターに関しては結晶構造・溶液内構造や電気化学的性質、分光学的性質を調べる。これらの知見より多電子レドックス系における配位子-金属イオン間や金属間の電子的な相互作用について検討を行う。さらに、より複雑な多電子系レドックスを示す新規な双性イオン型配位子を開発し、ナノマテリアルとしての機能性についての評価を試みる。

詳細な研究方法については次項の研究成果の項目で述べた。

### 4. 研究成果

双性イオン型配位子と種々の金属イオンを用いて無機・有機ハイブリッドナノクラスターを合成した。合成したクラスターに関しては結晶構造・溶液内構造や電気化学的性質、分光学的性質を調べた。得られた知見より多電子レドックス系における配位子-金属イオン間や金属間の電子的な相互作用について検討を行った。さらに、より複雑な多電子系レドックスを示す新規な双性イオン型配位子を開発し、ナノマテリアルとしての機能性についての評価を試みた。

#### 2011年度

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、無機・有機ハイブリッドナノクラスターのコアとして注目されている金や銀イオンについてまず合成研究を行った。出発原料として硝酸銀、過塩素酸銀や塩化金など一般的な化合物を用いた。また、双性イオン型配位子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、それぞれの錯体を合成した。置換基の種類によってクラスター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った。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した。錯体の反応性については(目的(3))、得られた錯体と配位した双性イオン型配位子への付加反応について調べた。単座配位子の非配位硫黄原子への化学的修飾を試み、化学修飾への可能性を検討した。

#### 2012年度

目的(4)を達成するために、各種の分光学・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した。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した。また、量子化学計算を用いてナノクラスターの構造や電子状態、光吸収帯の帰属や酸化還元特性の原因を解析した。これらの計算は当研究室に既設の量子化学計算用のワークステーション上で、プログラムはGaussianなどを用いて行った。

#### 2013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：双性イオン型配位子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(1g程度)での合成法を確立した。合成できたものについては、それぞれの錯体を合成し、さらに単結晶を得て構造解析を行い、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。

得られた新しいナノクラスターについても、各種の分光学・電気化学的測定を行った。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した。また、ナノマテリアルとしての機能性の検討、量子化学計算なども行った。

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12件)

1. M. Kato, K. Unoura, T. Takayanagi, Y. Ikeda, T. Fujihara, and A. Nagasawa  
“Preference Behavior on Donating Atoms of an Ambidentate Ligand 2-Methylisothiazol-3(2H)-one in its Metal Complexes”, *Inorg. Chem.*, **52**, 13375-13383 (2013). 査読有
2. Y. Ido, T. Fujihara and A. Nagasawa  
“Di- $\mu$ -acetato- $\kappa_4$  O:O'- $\mu$ -oxido- $\kappa_2$  O:O'-bis[*cis*-(2,2'-bipyridine- $\kappa_2$  N,N')-*trans*-(pyridine- $\kappa$ N)ruthenium(III)] bis(hexafluoridophosphate)”, *Acta Cryst.* **E69**, m145-146 (2013). 査読有
3. M. Matsuura, T. Fujihara and A. Nagasawa  
“*cis*-Dichloridobis(ethyl methylsulfide- $\kappa$ S)oxidovanadium(IV)”, *Acta Cryst.* **E69**, m209 (2013). 査読有
4. Y. Ido, K. Sakaguchi, M. Tasei, S. Minami, H. Sawamoto, T. Fujihara, A. Nagasawa  
“A Kinetic Study on the Substitution for Acetonitrile at the *trans*-to- $\mu$ -Oxido Sites in a Bis( $\mu$ -acetato)( $\mu$ -oxido)diruthenium(III) Dipositive Complex: Dissociative-Associative Transition of the Activation Mode for the Substitution of Pyridine Derivatives”, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **21**, pp. 3641-3650 (2013). 査読有
5. T. Sugaya, T. Ohba, F. Sai, S. Mashima, T. Fujihara, K. Unoura, and A. Nagasawa  
“Syntheses and Properties of Dinuclear Group 6 Metal Complexes with the Zwitterionic Sulfur Donor Ligand Bis(N,N-diethylamino)carbenium-dithiocarboxylate”, *Organometallics*, **32**, pp. 3441-3450 (2013). 査読有
6. M. Matsuura, T. Fujihara, M. Kakeya, T. Sugaya, and A. Nagasawa  
“Dinuclear niobium(III) and tantalum(III) complexes with thioether and selenoether ligands [ $\{M^{III}X_2(L)\}_2(\mu-X)_2(\mu-L)$ ](M = Nb, Ta; X = Cl, Br; L = R<sub>2</sub>S, R<sub>2</sub>Se): Syntheses, structures, and the optimal conditions and the mechanism of the catalysis for regioselective cyclotrimerization of alkynes”, *Journal of Organometallic Chemistry*, **745-746**, pp. 288-298 (2013). 査読有
7. Y. Ishimaru, Y. Kobayashi, and T. Fujihara  
“Preparation of Nickel(II) 5,10,15,20-Tetraphenyl[1,2-c]pyrrolo-21-ethyl-carboxyl-22-dipyrromethyl-porphyrin”, *X-ray Structure Analysis Online*, **29**,

pp. 37-38 (2013). 査読有

8. Y. Ishimaru, K. Yokomizo, and T. Fujihara  
“Crystal Structure of Nickel(II) 5,10,15,  
20- Tetraphenyl [1,2-c](4',5'-dimethyl)  
imidazolylpyrrolo-21-ethylcarboxylporphyrin  
”, *X-ray Structure Analysis Online*, **29**, pp.  
39-40 (2013). 査読有
9. K. Ohno, T. Sugaya, T. Fujihara and A.  
Nagasawa, “2- {[2,2-Bis(diethylamino)ethan  
-2-ylthioyl]sulfanyl}-1,1-bis(diethyl-  
amino)ethylumbis(perchlorate)”, *Acta Cryst.*  
**E68**, o2753-o2754 (2012). 査読有
10. M. Matsuura, T. Fujihara, A. Nagasawa  
and S. W. Ng, “Di- $\mu$ -chlorido- $\mu$ -(dimethyl  
sulfide)- bis{dichlorido[(dimethyl selenide-  
 $\kappa$ Se)(dimethyl sulfide- $\kappa$ S) (0.65/0.35)]  
niobium(III)}(Nb-Nb)”, *Acta Cryst.* **E68**,  
m1166 (2012). 査読有
11. 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 Journal of Inorganic*  
*Chemistry*, 495-502 (2011). 査読有
12. Kato, Masaru; Izuka, Shinjiro; Fujihara,  
Takashi; Nagasawa, Akira; Kawai, Sigenao;  
Tanaka, Tomokazu; Takayanagi, Toshiyuki,  
“Electronic structure calculation study of  
metal complexes with a phytosiderophore  
mugineic acid”, *Inorganica Chimica Acta*,  
**370**, 304-310 (2011). 査読有

[学会発表](計 33 件)

1. 第 63 回錯体化学討論会 高岸昌弘, 齋藤  
昇, 堀敬洋, 菅谷知明, 永澤明, 藤原隆司 新  
規な双性イオン型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  
2013/11/2 (沖縄, 琉球大)
2. 第 63 回錯体化学討論会 高橋俊征, 菅谷  
知明, 永澤明, 藤原隆司 ビス(b-ジケトナ  
ト)ケイ素(IV)およびゲルマニウム(IV)骨格  
を持つ 6 配位錯体の合成と発光特性  
2013/11/2 (沖縄, 琉球大)
3. 第 63 回錯体化学討論会 山口翔平, 永澤  
明, 藤原隆司 アミノ酸を含むシクロメタレ  
ート型白金(II)錯体の合成と構造, およびク  
ロミック 発光特性 2013/11/2 (沖縄, 琉球  
大)

4. 日本化学会第 93 春季年会 芝遥哲・藤原  
隆司・永澤明・SESSLER, J. L.・石丸雄大  
2,5-ビス(2-ピロリル)チオフェンを母骨格  
とした大環状化合物の合成と物性 4A2-42  
2013/3/25 (滋賀, 立命館大学)

5. 日本化学会第 93 春季年会 下山尚之・藤  
原隆司・永澤明・SESSLER, J. L.・石丸雄大  
2,5-ビス(2-ピロリル)チオフェンを母骨格  
とした大環状化合物の合成と酸化挙動  
4A2-43 2013/3/25 (滋賀, 立命館大学)

6. 日本化学会第 93 春季年会 蒔苗哲志・永  
澤明・藤原隆司 ポロン酸冠をもつトリスジ  
オキシマートの籠状コバルト(II)錯体: 合成,  
構造及び電気化学的性質 2PA-028  
2013/3/23 (滋賀, 立命館大学)

7. 日本化学会第 93 春季年会 山口翔平・永  
澤明・藤原隆司 -アミノ酸を含むシクロ  
メタレート型白金(II)錯体の合成と構造, お  
よび発光特性 2PA-041 2013/3/23 (滋賀,  
立命館大学)

8. 日本化学会第 93 春季年会 荻野泰代・永  
澤明・藤原隆司 ポリ(ピラゾリル)配位子  
を用いたクロム(III)錯体の合成と構造及び  
分光化学的研究 2PA-057 2013/3/23 (滋賀,  
立命館大学)

9. 第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012 大野桂史・  
菅谷知明・深野亮子・荻野泰代・藤原隆司・  
永澤明 酒石酸イオン-パラジウム(II)二  
核錯体による積層的自己集合 P3-17  
2012/10/15(東京工業大学 大岡山キャン  
パス)

10. 第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012 中村一  
樹・藤原隆司・永澤明 オルトメタル配  
位子とアミノ酸を含むイリジウム(III)錯体  
の合成と性質 P3-26 2012/10/15 (東  
京工業大学 大岡山キャンパス)

11. 第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012 高橋俊  
征・菅谷知明・藤原隆司・永澤明 ビス(-  
ジケトナト)ゲルマニウム(IV)骨格をもつ六  
配位錯体の合成, 構造と発光特性 P3-32  
2012/10/15(東京工業大学 大岡山キャン  
パス)

12. 第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012 高岸昌  
弘・中山和樹・堀敬洋・齋藤昇・菅谷知明・  
藤原隆司・永澤明 双性イオン型ジ  
チオカルボキシラートを配位子とする銀(I)  
錯体の構造と性質 P3-38 2012/10/15 (東  
京工業大学 大岡山キャンパス)

13. 第 62 回錯体化学討論会 井戸洋平・藤原  
隆司・永澤明 硫黄配位子をもつオキシド-

ジカルボキシラト架橋ルテニウム(III)二核錯体の合成と酸化還元挙動 2PA-044 2012/9/22 (富山, 富山大)

14. 第 62 回錯体化学討論会 高橋俊征・菅谷 知明・藤原隆司・永澤明 ビス(-ジケトナト)ゲルマニウム(IV)骨格をもつ 6 配位錯体の合成, 構造と発光特性 2PA-089 2012/9/22 (富山, 富山大)

15. 第 62 回錯体化学討論会 青砥康貴・原 匠・藤原隆司・永澤明 トロポロン-1,2,5-トリオキシマトが配位した白金(II)および金(III)錯体の構造と性質 2PA-110 2012/9/22 (富山, 富山大)

16. 第 62 回錯体化学討論会 山本幸奈・藤原隆司・永澤明 モリブデン(II)二核錯体とヌクレオチドの水溶液内相互作用 2PC-01 2012/9/22 (富山, 富山大)

17. 第 62 回錯体化学討論会 松浦正俊・藤原隆司・永澤明 有機スルフィドが配位子したニオブ(III), パナジウム(III), クロム(III)錯体の構造および反応性 1PD-18 2012/9/21 (富山, 富山大)

18. 40th International Conference on Coordination Chemistry Ido, Yohei; Nagasawa, Akira; Fujihara, Takashi Hemerythrin Type Diruthenium(III) Complexes with N,S-Ambidentates C3-P-416 2012/9/11 (スペイン, パルセロナ)

19. 40th International Conference on Coordination Chemistry Nagasawa, Akira; Kimura, Keigo; Todoriki, Miho; Kimura, Takanori; Fujihara, Takashi Preparation and Electron Transfer of Tris(dioximato)-Based Cobalt Complexes A2-P-083 2012/9/10 (スペイン, パルセロナ)

20. 40th International Conference on Coordination Chemistry Ohno, Keiji; Fujihara, Takashi; Nagasawa, Akira Electronic and Catalytic Properties of Ni<sup>2+</sup>-Diaminobenzoquinonediimine complexes A2-P-084 2012/9/10 (スペイン, パルセロナ)

21. 日本化学会第 92 春季年会(2012) 松浦正俊・藤原隆司・永澤明 2F7-05 位置選択的アルキン環化三量触媒機能を有するチオエーテル配位ニオブ(III), タンタル錯体の合成 2012/3/26 (横浜, 慶應義塾大学)

22. 日本化学会第 92 春季年会(2012) 木村圭

吾・永澤明・藤原隆司 1PB-123 電極表面および溶液中の籠型コバルト(II)錯体の電気化学 2012/3/25 (横浜, 慶應義塾大学)

23. 日本化学会第 92 春季年会(2012) 中村一樹・永澤明・藤原隆司 1PB-086 オルトメタル配位子とアミノ酸を含むイリジウム(III)錯体の合成, 構造および発光 2012/3/25 (横浜, 慶應義塾大学)

24. 日本化学会第 92 春季年会(2012) 大野桂史・藤原隆司・永澤明 1H1-37 ジアミノベンゾキノンジイミン ニッケル(II)錯体の合成, 構造, 性質およびスチレン重合反応触媒 2012/3/25 (横浜, 慶應義塾大学)

25. 日本化学会第 92 春季年会(2012) 横溝邦彦・坂本章・藤原隆司・永澤明・石丸雄大 1D2-33 フラーレンを導入したピロール環拡張ポルフィリンの物性 2012/3/25 (横浜, 慶應義塾大学)

26. 第 61 回錯体化学討論会 木村圭吾・等々力美穂・藤原隆司・永澤明 2PC-18 ルテニウム(II)錯体と籠型コバルト(II)錯体との光誘起電子移動反応の速度論 2011/9/19 (岡山, 岡山理科大)

27. 第 61 回錯体化学討論会 大野桂史・永澤明・藤原隆司 2PF-29 ジアミノベンゾキノンジイミンニッケル(II)二核錯体/アルキルアルミニウム系を触媒とするスチレン重合 2011/9/18 (岡山, 岡山理科大)

28. 第 61 回錯体化学討論会 松浦正俊・藤原隆司・永澤明 2PF-08 有機スルフィドを配位子とするバナジウム(III), ニオブ(III), タンタル(III)二核錯体の構造 2011/9/18 (岡山, 岡山理科大)

29. 第 61 回錯体化学討論会 田中真実・深野亮子・藤原隆司・永澤明 2PE-14 鉄(III)ムギネ酸錯体モデルとしての鉄(III)EDTA 錯体の生体膜透過機構 2011/9/18 (岡山, 岡山理科大)

30. 第 61 回錯体化学討論会 山本幸奈・藤原隆司・永澤明 モリブデン(V)多核錯体と水溶液内で相互作用したヌクレオチドの溶存状態 2011/9/18 (岡山, 岡山理科大)

31. 第 61 回錯体化学討論会 田中勇司・米山一貴・藤原隆司・永澤明 1PA-60 窒素六座配位子 4,7,10,13-テトラアザヘキサデカ-3,13-ジエン-2,15-ジオンオキシム類を配位とする錯体の合成 2011/9/17 (岡山, 岡山理科大)

32. 第 61 回錯体化学討論会 菅谷知明・藤原隆司・永澤明 1PB-26 -ジケトナトを配

位子とするケイ素(IV)およびゲルマニウム(IV)錯体の発光挙動に対する置換基効果  
2011/9/17 (岡山, 岡山理科大)

33. 第 61 回錯体化学討論会 井戸洋平・坂口清・田制美奈子・南卓・藤原 隆司・永澤明 1C-17 オキシド - ジカルボキシラト架橋ルテニウム(III)二核錯体のオキシドトランス位における配位子置換反応 2011/9/17 (岡山, 岡山理科大)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況 (計 0 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 0 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

藤原 隆司 (FUJIHARA, Takashi)  
埼玉大学 科学分析支援センター  
研究者番号：70280914

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：