

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 11 日現在

機関番号：13902

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550076

研究課題名(和文) 外部刺激に連動してプロトン移動 - 酸化還元を発現するクロミック錯体の創出

研究課題名(英文) Synthesis and chromic properties of external stimuli-responsive metal complexes that induce proton coupled electron transfer reactions

研究代表者

中島 清彦 (NAKAJIMA, Kiyohiko)

愛知教育大学・教育学部・教授

研究者番号：50198082

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)： 外部刺激により金属に配位したヒドラゾン化合物上の可逆なプロトンの付加・解離およびこれと連動した酸化還元が発現するクロミック錯体の創出を目指した。

各種ヒドラゾン化合物を配位子とする新規Pd(II), Pt(II), Cu(I), Cu(II), Ru(II), Ru(III), Ag(I), Au(I)錯体を合成して構造を決定し、すりつぶしや加熱, 光照射, 塩化水素ガスへの曝露にともなうプロトンの付加・解離と酸化還元挙動, 溶液中および固相における色と発光性の変化を明らかにした。

研究成果の概要(英文)： External chemical and physical stimuli-responsive metal complexes were prepared, and their chromic properties induced by protonation-deprotonation and/or redox reaction were investigated.

We prepared several hydrazone-Pd(II), Pt(II), Ru(II), Ru(III), Cu(I), Cu(II), Ag(I), Au(I) complexes, and successfully determined their structures. The reversible changes in color of the absorption and luminescence were observed by grinding and heating the crystals, and exposing the crystals to HCl vapor. Such changes in color were also observed in some complexes by photoirradiation in solution and in the solid state.

研究分野：錯体化学

キーワード：クロミック錯体 外部刺激 プロトン付加・解離 酸化・還元 ヒドラゾン 配位様式

1. 研究開始当初の背景

(1) アゾ化合物, キノン化合物, ジアリールエテン化合物などのフォトクロミズムに関わる研究が活発に行われている中で, 光照射やプロトンの付加・解離により動的挙動が発現するヒドラゾン化合物に注目した。

(2) 機能が期待できる各種ヒドラゾン化合物を配位子として新規な金属錯体を創出すれば, すりつぶしや加熱, 光照射, 塩化水素ガスへの曝露等の物理的あるいは化学的外部刺激に対してプロトン移動や電子移動に連動してクロミック現象を発現する金属錯体分子素子を開発できると考えた。

2. 研究の目的

(1) 光記憶や光分子変形など, 人工的な光応答分子システムの構築を目指したフォトクロミック材料の開発・応用が, 社会への貢献が期待される今日の研究領域であることに鑑みて, さらに多様な物理的あるいは化学的外部刺激により誘発されたプロトン移動や電子移動と連動してクロミック現象を発現する新規金属錯体の創出を目的とした。

(2) 錯体分子素子としての展開を念頭に, 特に上述の挙動が, 溶液中のみならず固相(結晶)中においても発現する錯体の構築を目指した

3. 研究の方法

(1) N(窒素), O(酸素), P(リン), S(イオウ)原子を配位原子とする各種ヒドラゾン多座配位子を設計し, 合成した。

(2) 上述のヒドラゾン配位子を用いて, 平成24年度は主にPd(II), Pt(II)錯体を中心に, 平成25年度はこれに加えてCu(I), Cu(II) またはRu(II), Ru(III)錯体について, 平成26年度はさらにAg(I), Au(I)錯体の合成を行った。

(3) 各年度において, 合成単離された錯体の構造を単結晶X線構造解析により決定し, 各種分光学的測定を行うとともに, すりつぶしや加熱, 光照射, 塩化水素ガスへの曝露等, 物理的あるいは化学的外部刺激に対する, ヒドラゾン配位子の配位様式の変化, 中心金属まわりの配位構造の変化, プロトンの付加・解離や酸化還元が発現, またこれらと連動するクロミック現象について検討した。

4. 研究成果

(1) プロトンの可逆な付加と解離により誘起されるヒドラゾン - Pt(II)錯体の固相におけるクロミック挙動と溶液中の発光

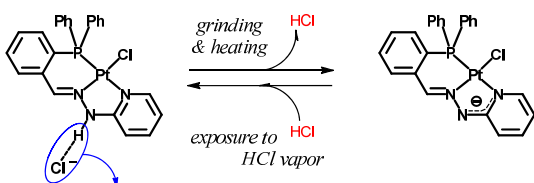


図1 固相中におけるプロトンの可逆な付加と解離

図1に示すヒドラゾン - Pt(II)錯体(プロトン付加体は黄色結晶, 解離体は赤色結晶)を合成し, その構造を決定した。それぞれの錯体は, アセトニトリル溶液中で可逆な色と発光色を示すことを明らかにした。(図2)

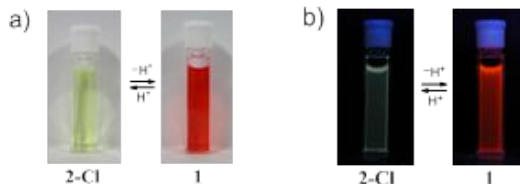


図2 Pt(II)錯体の可逆な色と発光色の変化

また, プロトン付加体の結晶(2-Cl)をすりつぶし, さらに加熱すると, HCl ガスが脱離して赤色のプロトン解離体(1)へと完全に変換されること, 変換後の赤色固体を HCl ガスに曝露すると再びプロトン付加体(2-Cl)が生成することを明らかにした。なお, プロトン付加体の硫酸塩結晶(2-SO₄)にはこのようなクロミック挙動は発現しない。(図3)

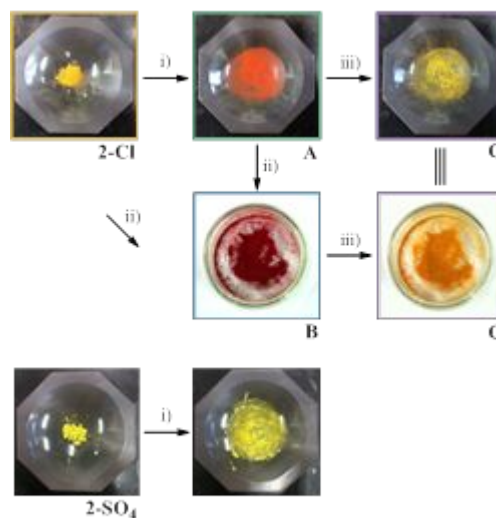


図3 Pt(II)錯体のクロミック挙動

(2) 酸素化と連動したヒドラゾン - Pt(II)錯体の光二量化反応

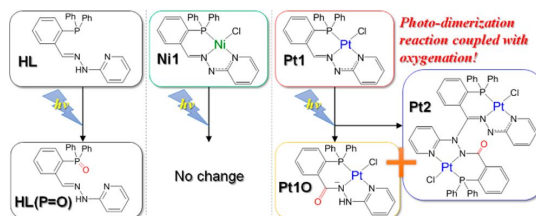


図4 ヒドラゾン配位子および Pt(II)錯体の光反応

図4に示すように, ヒドラゾン配位子 HL は, 溶液中空気下での光照射によりホスフィンオキシドを生成する。一方, HL を配位子とする Ni(II)には全く反応が認められないが, 対応する Pt(II)錯体は溶液中空気化で光照射による酸素化と二量化が進行することを見出した。それぞれの錯体の構造を決定するとともに, ¹O₂ との反応を経由した詳細な反応メカニズムを明らかにすることができた。

(3) ヒドラゾン配位子を有する Ru(II)錯体の合成と各種幾何異性体の単離, およびソルバトクロミズムを初めとする諸性質

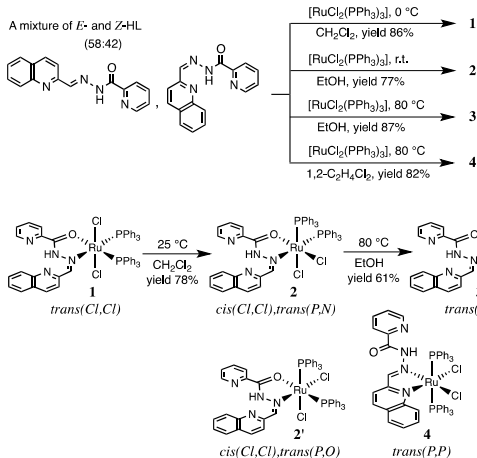


図5 ヒドラゾン配位子とその Ru(II)錯体

図5に示すヒドラゾン - Ru(II)錯体1-4を合成・単離し, その構造を決定した。CV測定の結果から, $3 < 1 \approx 2 < 4$ の順で Ru^{II}/Ru^{III} の酸化還元電位の上昇がみられ, この結果は, DFT計算により求められたHOMOのエネルギーレベルの低下とよく対応していた。

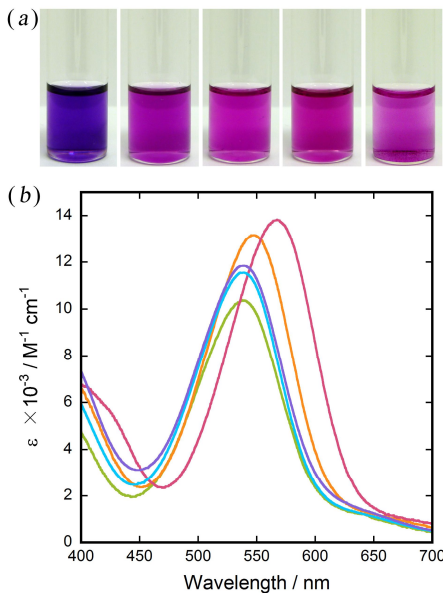


図6 錯体3のソルバトクロミズム

錯体3は, 各種溶媒中でソルバトクロミズムを示した。(図6) TD-DFT計算の結果にもとづいて, 可視部の500-600 nm付近に観測される吸収スペクトルは, HOMO-1あるいはHOMO-2 (Ru dπ + Cl pπ) からLUMOあるいはLUMO+1 (HL π*) への遷移であると帰属された。図7に, TD-DFT計算で求めた錯体3の気相および各種溶媒中におけるフロンティア軌道のエネルギーレベルを示した。LUMOやLUMO+1のエネルギーレベルが溶媒によらずほとんど変化しないのに対し, HOMO, HOMO-1, HOMO-2 は, 極性の高い溶媒ほど低下しており, ソルバトクロミズムの挙動を

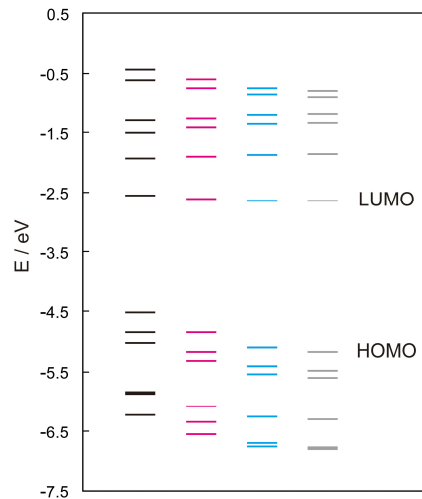


図7 溶媒による錯体3のフロンティア軌道のエネルギーレベルの変化

よく説明している。

(4) ヒドラゾン - Ru(II)錯体の酸化とプロトン付加・解離, およびヒドラゾン配位子が架橋した異種二核金属錯体の生成

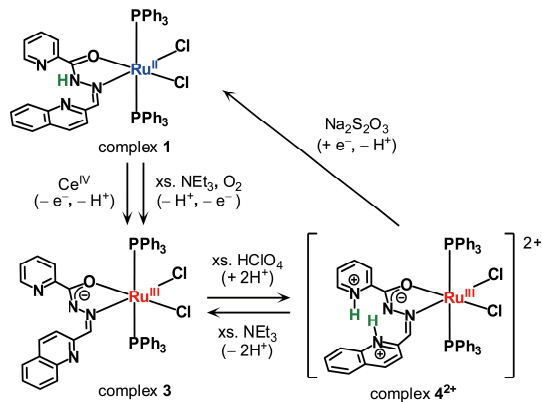


図8 ヒドラゾン - Ru(II)錯体の酸化とプロトンの付加・解離

図8に, ヒドラゾン - Ru(II)錯体における Ru(II) → Ru(III)の酸化と協調したプロトンの解離, また生成したRu(III)錯体のキノリン, ピリジン部位のN原子上の可逆的なプロトン付加と解離, Ru(III) → Ru(II)への再還元過程をスキームで示した。このヒドラゾン - Ru(II)錯体は, 各種3d金属の塩化物 MCl₂·nH₂O (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) と反応して, ヒドラゾン配位子が二つの金属イオンを架橋した [RuCl₂(PPh₃)₂(μ-L)MCl₂] を生成する。生成した錯体はRu(III)-M(II)であった。(図9)

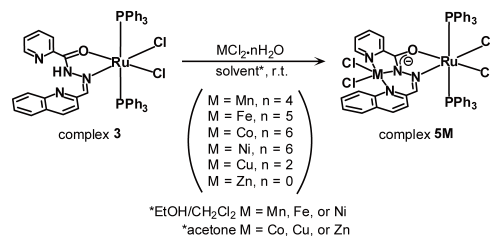


図9 ヒドラゾン配位子が架橋した異種二核金属錯体の生成

PCET反応とも関連する大いに興味深い系であると考えられる。一方で、これとは別の経路で得られた $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-L})\text{PdCl}]$ は、Ru(II)-M(II)錯体であった。錯体の電荷がRuの電子状態に強く影響していると考えられる。

(5) ヒドラゾン - Cu(I), Ag(I), Au(I) 錯体の配位様式変換とクロミック挙動

Pd(II), Pt(II) 錯体は4配位平面構造を、また Ru(II)(III) 錯体が6配位八面体構造をとるのに対し、ヒドラゾン - Cu(I)(II) 錯体の配位構造は極めて多様であり、単離した構造が異なる錯体は図10に示す多彩な色を示した。

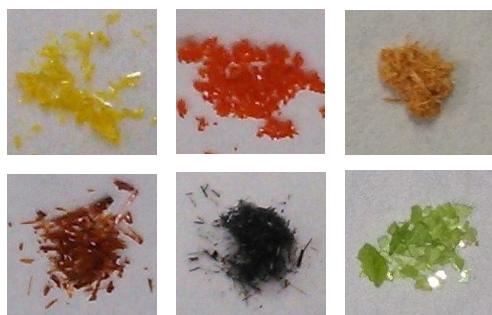


図10 ヒドラゾン - Cu(I)(II) 錯体の結晶色

また、ヒドラゾン - Ag(I), Au(I) 錯体については、プロトンの付加・解離や光照射により、溶液中だけでなく固相(結晶)中でも色や発光性の変化する錯体が認められた。合成単離した錯体の構造を決定し、配位構造変化のメカニズムを明らかにした。

以上のように、本研究では各種ヒドラゾン配位子とその様々な金属錯体を合成し、溶液中だけでなく固相(結晶)中において多様なクロミック挙動を発現させることに成功した。応用への可能性広がる研究成果であると期待できる。本研究立案の段階で目的としたことは十分に達成された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 7件)

Mori, Asami, Suzuki Takayoshi; Nakajima, Kiyohiko. “Crystal structure of bis(2,2'-bipyridine)[N'-(quinolone-2-ylmethylidene)pyridine-2-carbohydrazide]ruthenium(II) bis(tetrafluoroborate) dichloromethane trisolvate” *Acta Crystallographica*, **2015**, E71, 142-145. 査読有
DOI: 10.1107/S2056989015000122

Mori, Asami; Suzuki, Takayoshi; Sunatsuki, Yukinari; Kojima, Masaaki; Nakajima, Kiyohiko. “Oxidation and Deprotonation of a Ruthenium(II) Complex with Quinoline-2-carbaldehyde (Pyridine-2-carbonyl)hydrazone and Formation of Hydrazonato-Bridged Heterodimetallic Complexes” *Bull. Chem. Soc.*

Jpn., **2015**, 88, 480-489. 査読有
DOI: 10.1246/bcsj.20140381

Yamashita, Yurika; Tateishi, Tomoya; Sawaguchi, Kana; Kobayashi, Atsushi; Kato, Masako; Nakajima, Kiyohiko. “Tribo-, Thermo-, and Vapochromic Behavior of Hydrazone-Pt(II) Complexes Induced by Protonation-Deprotonation in the Solid State, and Their Luminescence Properties in Solution” *Chem. Lett.*, **2014**, 43, 1912-1914. 査読有
DOI: 10.1246/cl.140774

Kobayashi, Atsushi; Yamamoto, Daisuke; Horiki, Hiroyuki; Sawaguchi, Kana; Matsumoto, Takeshi; Nakajima, Kiyohiko; Chang, Ho-Chol; Kato, Masako. “Photoinduced Dimerization Reaction Coupled with Oxygenation of a Platinum(II)-Hydrazone Complex” *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 2573-2581. 査読有
DOI: 10.1021/ic402879g

Mori, Asami; Suzuki, Takayoshi; Sunatsuki, Yukinari; Kobayashi, Atsushi; Kato, Masako; Nakajima, Kiyohiko. “Linkage and geometrical isomers of dichloridobis(triphenylphosphine)-ruthenium(II) complexes with quinolone-2-carboxaldehyde (pyridine-2-carbonyl)hydrazone: their molecular structures, electrochemical and spectroscopic properties” *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 186-197. 査読有
DOI: 10.1002/ejic.201301150

Hino, Kazuyuki; Nakajima, Kiyohiko; Kawahara, Miyoko; Furukawa, Kazuki; Sekiya, Hiroshi. “Polymorphism of 4'-Diethylamino-3-hydroxyflavone” *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **2013**, 86, 721-723. 査読有
DOI: 10.1246/bcsj.20130012

Li, Jing; Noyori, Shintaro; Iwasaki, Masayuki; Nakajima, Kiyohiko; Nishihara, Yasushi. “A novel three-component coupling reaction of arynes, isocyanides, and cyanofurans: a straightforward access to cyano-substituted iminoisobenzofurans” *Heterocycles*, **2012**, 86, 933-940. 査読有
DOI: 10.3987.COM-12-S(N)77

[学会発表](計 35件)

Nakajima, Kiyohiko; Ohara, Keishi; Endo, Yuki; Kitahara, Akiko; Taguchi, Yukari. “Synthesis and Structure of the Metal-Hydrazone Complexes, and S-C Bond Scissions on the Coordinated Ligands” Vietnam Malaysia International Chemical Congress (VMICC) 2014, 11/7-10/2014, Hanoi (Vietnam).

Nakajima, Kiyohiko; Ohara, Keishi; Endo, Yuki; Kitahara, Akiko; Taguchi, Yukari. “S-C

Bond Scissions Induced by Protonation and/or Oxidation on the Transition-Metal Complexes Containing Hydrazone Ligands” 18th Malaysian International Chemical Congress (18MICC) 2014, 11/3-5/2014, Kuala Lumpur (Malaysia).

Nakajima, Kiyohiko; Ohara, Keishi; Endo, Yuki; Kitahora, Akiko; Taguchi, Yukari. “Synthesis, Structure, and S-C Bond Cleavage on the Coordinated Sulfur Atoms of Metal-Hydrazone Complexes” 「新規分子磁性化合物の探索」2014 シンポジウム, 10/11/2014, 関西学院大学 (三田市)

石川 壮大, 中島 清彦, “溶液の pH 変化と連動して発現するヒドラゾン - Pd(II)錯体の発光性の On-Off あるいは発光色の变化” 「新規分子磁性化合物の探索」2014 シンポジウム, 10/11/2014, 関西学院大学 (三田市)

立石 智也, 中島 清彦, “ヒドラゾン - M(I)錯体(M=Cu, Ag, Au)の固相における配位様式の変換および連動した色と発光性の变化” 「新規分子磁性化合物の探索」2014 シンポジウム, 10/11/2014, 関西学院大学 (三田市)

森 麻美, 中島 清彦, 砂月 幸成, 鈴木 孝義, “ヒドラゾン骨格を有する Ru 錯体のプロトン付加解離と酸化還元挙動” 錯体化学会第 64 回討論会, 9/18-20/2014, 中央大学 (東京都)

宮飼 奈月, 榎本 昌信, 渡邊 雅之, 中島 清彦, “第三級および第四級アンモニウムカチオンを対イオンとする Eu(III) 単核錯体の個体の発光特性” 錯体化学会第 64 回討論会, 9/18-20/2014, 中央大学 (東京都)

石川 壮大, 中島 清彦, “ヒドラゾン - Pd(II)錯体のプロトン解離にともなう発光の On-Off, およびピレン部位の導入による発光色のスイッチング” 錯体化学会第 64 回討論会, 9/18-20/2014, 中央大学 (東京都)

立石 智也, 中島 清彦, “固相におけるヒドラゾン - Cu(I), Ag(I), Au(I)錯体の配位様式の変換に連動した色と発光性の变化” 錯体化学会第 64 回討論会, 9/18-20/2014, 中央大学 (東京都)

Nakajima, Kiyohiko; Ohara, Keishi; Endo, Yuki; Kitahora, Akiko; Taguchi, Yukari. “S-C Bond Cleavage on the Coordinated Sulfur Atoms of Hydrazone Ligands Induced by Protonation and/or Oxidation in Various Transition-Metal Complexes” XXVI International Conference on Organometallic Chemistry, 4/15/2014, Royton Sapporo (Sapporo).

立石 智也, 中島 清彦, “プロトンの付加・解離と連動したヒドラゾン - Cu(I)錯体の

配位様式の変換と結晶の色変化” 日本化学会第 94 春季年会, 3/27-30/2014, 名古屋大学 (名古屋市)

石川 壮大, 大原 啓志, 中島 清彦, “ヒドラゾン化合物を配位子とする Pd(II)錯体の C=N 結合に関わる(E)/(Z)異性化反応と, プロトン解離にともなう発光性の発現” 日本化学会第 94 春季年会, 3/27-30/2014, 名古屋大学 (名古屋市)

森 麻美, 中島 清彦, 砂月 幸成, 鈴木 孝義, “ヒドラゾン化合物を配位子とする Ru(II)錯体におけるプロトン解離に伴う酸化挙動” 日本化学会第 94 春季年会, 3/27-30/2014, 名古屋大学 (名古屋市)

森 麻美, 中島 清彦, 砂月 幸成, 鈴木 孝義, “ヒドラゾン化合物を架橋配位子に用いた Ru - 3d 金属二核錯体の合成と性質” 錯体化学会第 63 回討論会, 11/2-4/2013, 琉球大学 (那覇市)

鈴木 かわり, 榎本 昌信, 青柳 登, 渡邊 雅之, 中島 清彦, “キラルなスチルベンジアミンから誘導した四座のシッフ塩基を配位子とする Y(III), La(III), Gd(III)単核錯体の合成と発光特性” 錯体化学会第 63 回討論会, 11/2-4/2013, 琉球大学 (那覇市)

石川 壮大, 中島 清彦, “ヒドラゾン化合物を配位子とする Pd(II)錯体の合成と構造, および C=N 結合に関わる(E)-(Z)異性化反応と発光挙動” 錯体化学会第 63 回討論会, 11/2-4/2013, 琉球大学 (那覇市)

大原 啓志, 遠藤 由樹, 北洞 明子, 田口 祐香理, 中島 清彦, “ヒドラゾン化合物を配位子とする金属錯体における配位 S 原子上の S - C 結合の切断” 錯体化学会第 63 回討論会, 11/2-4/2013, 琉球大学 (那覇市)

北洞 明子, 山下 裕理香, 中島 清彦, “ヒドラゾン配位子を有する 2 種の金属錯体間におけるプロトンの付加・解離挙動および酸化還元反応” 錯体化学会第 63 回討論会, 11/2-4/2013, 琉球大学 (那覇市)

立石 智也, 中島 清彦, “ヒドラゾン配位子上におけるプロトンの付加・解離と連動して色変化する Cu(I), Ag(I)錯体の多様な配位様式” 錯体化学会第 63 回討論会, 11/2-4/2013, 琉球大学 (那覇市)

大草 雅子, 榎本 昌信, 渡邊 雅之, 中島 清彦, “四座のシッフ塩基を配位子とする Eu(III)単核錯体の溶液中の発光特性” 錯体化学会第 63 回討論会, 11/2-4/2013, 琉球大学 (那覇市)

21 Yamashita, Yurika; Kobayashi, Atsushi; Chang, Ho-Chol; Kato, Masako; Nakajima, Kiyohiko. "Synthesis, Structures, Luminescence, and Chromic Behavior of Mono- and Dinuclear Hydrazone-Pd(II), Pt(II) Complexes" Cambodian Malaysian Chemical Conference, 10/19-21/2012, Siem Reap (Cambodia).

22 Kitamura, Fumi; Mori, Asami; Kobayashi, Atsushi; Chang, Ho-Chol; Kato, Masako; Nakajima, Kiyohiko. "Photo and Thermal Structure Conversion of Hydrazone-Pd(II) Complexes in the Solid and in Solution" Malaysian Chemical Congress, 10/15-17/2012, Kuala Lumpur (Malaysia).

23 大原 啓志, 小林 厚志, 張 浩徹, 加藤 昌子, 中島 清彦, "キノリン骨格を有するヒドラゾン化合物を配位子とした Pd(II), Pt(II) 錯体の合成と構造, およびソルバトクロミック挙動" Symposium on Coordination Compounds as Molecular Magnetic Materials, 10/6/2012, 関西学院大学 (三田市)

24 北洞 明子, 小林 厚志, 張 浩徹, 加藤 昌子, 中島 清彦, "ヒドラゾン配位子を有する 2 種の金属錯体間におけるプロトン移動反応" Symposium on Coordination Compounds as Molecular Magnetic Materials, 10/6/2012, 関西学院大学 (三田市)

25 Nakajima, Kiyohiko; "Synthesis, Structures, Luminescence, and Chromic Behavior of Mono- and Dinuclear Hydrazone-Pd(II), Pt(II) Complexes" Symposium on Coordination Compounds as Molecular Magnetic Materials, 10/6/2012, 関西学院大学 (三田市)

26 秋山 紗恵子, 小島 正明, 砂月 幸成, 中島 清彦, 鈴木 孝義, "SCO の発現を目指したヒドラゾン部位を含む非対称配位子を用いたコバルト(III)錯体の構築" 錯体化学会第 62 回討論会, 9/21-23/2012, 富山大学 (富山市)

27 温井 菜月, 北村 双美, 榎本 昌信, 渡邊 雅之, 中島 清彦, "配位子上のプロトンの付加解離と運動した Eu(III), Tb(III)錯体の発光性の変化" 錯体化学会第 62 回討論会, 9/21-23/2012, 富山大学 (富山市)

28 北洞 明子, 小林 厚志, 張 浩徹, 加藤 昌子, 中島 清彦, "ヒドラゾン配位子を配位子とする金属錯体間のプロトン移動反応と酸化還元反応の検討" 錯体化学会第 62 回討論会, 9/21-23/2012, 富山大学 (富山市)

29 大原 啓志, 小林 厚志, 張 浩徹, 加藤 昌子, 中島 清彦, "平面性の高いヒドラゾン化合物を配位子とする Pd(II), Pt(II)錯体の合

成と構造および各種溶媒中のソルバトクロミズム" 錯体化学会第 62 回討論会, 9/21-23/2012, 富山大学 (富山市)

30 山本 大輔, 小林 厚, 張 浩徹, 中島 清彦, 加藤 昌子, "光増感剤を利用したヒドラゾン金属錯体の光二量化と金属イオン依存性" 錯体化学会第 62 回討論会, 9/21-23/2012, 富山大学 (富山市)

31 山下 祐理香, 小林 厚志, 張 浩徹, 加藤 昌子, 中島 清彦, "可逆なプロトンの付加と解離が可能なヒドラゾン化合物を配位子とした単核・二核錯体の合成と, 発光性およびクロミック挙動" 錯体化学会第 62 回討論会, 9/21-23/2012, 富山大学 (富山市)

32 森 麻美, 中島 清彦, 砂月 幸成, 鈴木 孝義, "ヒドラゾン化合物を架橋配位子とした異種二核金属錯体の合成とその電子状態" 錯体化学会第 62 回討論会, 9/21-23/2012, 富山大学 (富山市)

33 豊田 佐織, 榎本 昌信, 渡邊 雅之, 中島 清彦, "キラルなスチルベンジアミンから誘導した四座のシッフ塩基を配位子とする Eu(III) 単核錯体の合成と発光特性" 錯体化学会第 62 回討論会, 9/21-23/2012, 富山大学 (富山市)

34 吉田 齊弘, 榎本 昌信, 渡邊 雅之, 中島 清彦, 尾上 薫, "四座のシッフ塩基を配位子とする単核の希土類錯体の発光性メカノクロミズム" 錯体化学会第 62 回討論会, 9/21-23/2012, 富山大学 (富山市)

35 Nakajima, Kiyohiko; Kitamura, Fumi; Mori, Asami; Kobayashi, Atsushi; Chang, Ho-Chol; Kato, Masako. "Photo and Thermal Structure Conversion of Hydrazone-Pd(II) Complexes in the Solid State and in Solution" International Conference on Coordination Chemistry, 9/9-13/2012, Valencia (Spain).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中島 清彦 (NAKAJIMA, Kiyohiko)
愛知教育大学・教育学部・教授
研究者番号: 5 0 1 9 8 0 8 2

(2) 連携研究者

加藤 昌子 (KATO, Masako)
北海道大学・大学院理学研究院・教授
研究者番号: 8 0 2 1 4 4 0 1