

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：32641

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655041

研究課題名(和文)非平衡反応場における金属錯体の自励双安定化

研究課題名(英文)Bistable metal complexes with self-oscillating properties

研究代表者

張 浩徹 (CHANG, Ho-Chol)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：60335198

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：pH振動場において、酸塩基応答性を示す鉄錯体をpH振動と同期して脱プロトン化させることに成功した。このような脱プロトン化は錯体の色ばかりでなく、高スピン/低スピン存在比や、錯体の電荷、溶媒に対する溶解度を同時に変化させることができるため、従来の物理的外場による錯体の状態変換とは異なる化学的外場で錯体を双安定化できたとと言える。今回の報告では、脱プロトン化後にプロトン化は起こらなかった。そのため、今後はメタノールよりも錯体が溶けやすい溶媒を探し、研究を展開していく必要がある。

研究成果の概要(英文)：We aimed at the construction of self-oscillating metal complex system that is composed of spin crossover complexes with acid/base function and self-oscillating pH solution found by Epstein and co-workers. They have found that a mixture of methyleneglycol, sulfite, gluconolactone (MGSM) demonstrates pH oscillation from ~7.0 to ~9.4 induced by the dehydration of methyleneglycol accompanied by an autocatalytic production of OH<sup>-</sup> together with the catalyzed hydrolysis of gluconolactone. We tried to combine the MGSM pH oscillator with spin crossover iron complexes with benzimidazole pyridine and a tripod-type polydentate ligands, respectively, that demonstrate low-spin/high spin conversion responding to pH. This paper will demonstrate the detailed experimental results of the combined system toward the fabrication of self-oscillating metal complex as a new bistable molecular system.

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：振動反応 自励反応 錯体 pH振動

## 1. 研究開始当初の背景

これまでの錯体物性研究により物理的外場に応答するスピנקロスオーバー錯体や原子価互変異性錯体等が見いだされているが、これらはすべて平衡系における双安定性である。一方、非平衡開放系(散逸系)においては状態が揺らぎ、物性があるリズムで振動する。この様な振動は、非平衡開放系に特有の性質であり、自然界特に生命における諸現象において見いだされている。しかし散逸系は生物物理学及び数理物理学分野において盛んに研究されている一方、錯体分野を初めとする化学分野における認知度、活用は大幅に遅れているのが現状である

## 2. 研究の目的

そこで本申請課題は、「自励振動場における新しい非平衡型双安定錯体化学」の展開を目的とする。代表的な化学振動であるペロウソフ・ジャボチンスキー(BZ)反応や pH 振動系においては自触媒反応の非線形性により各化学種の濃度が時間に対し振動する。本研究では、化学振動系であるペロウソフ・ジャボチンスキー(BZ)反応や pH 振動反応において濃度振動する化学種(レドックス触媒、プロトン)と相互作用しうる錯体を系中に組み込み、自励双安定性錯体を創出することを目的とする。更にこれらを固形化し化学的に相互作用しうる結合振動子集団を構築する。具体的には、  
 課題1: 均一系における自励双安定性錯体の創成を展開し、  
 課題2: 自励双安定錯体の固形化を遂行する。更に、  
 課題3: 固形化自励振動子の集積化による動的結合振動子集団の構築の実現を試みる。これにより、従来の双安定化学とは質的に異なる自己組織化系を構築し、化学物質による新しい情報処理基盤を築く革新的研究を展開する

## 3. 研究の方法

本研究では、まず化学振動系である BZ 及び pH 均一反応系における錯体の自励振動化を実現する。具体的な振動物性としては、錯体の(1)電荷、(2)双極子振動により課題2以降において行う固形化振動子(後述)の表面電荷の振動を、また(3)磁気状態により磁場応答性の変調を、最後に(4)プロトン付加状態の振動によりはプロトン濃度の振動化を計る。

## 4. 研究成果

1)BZ 反応場における自励常磁性/反磁性系の構築、2)BZ 反応場における自励極性/非極性系の構築、3)pH 振動場におけるスピנקロス

オーバー系の構築、及び、4)自励錯体のミクロゲル化の遂行を計画した。

その結果、課題1)については SCO 活性を示す事が知られている Co-terpy 系錯体について具体的に検討を進めた。マロン酸/臭素酸ナトリウム/硫酸系の BZ 反応液に対し [Co(terpy)]<sub>2</sub><sup>+</sup>錯体を添加したところ、黄色溶液が得られた。しかし、振動反応は確認されず、加えて硫酸による酸化が示唆された。一方 [Fe(terpy)]<sub>2</sub><sup>+</sup>錯体に対し同様の実験を試みたところ、濃い還元状態である紫色溶液が振動応答を示し、黄色へと変化する双安定性を確認した。課題2については出発物質となるハロゲン置換 Cr(III)錯体を新規に合成するべくパーフルオロカテコラートを配位子とする [Cr(III)(F4Cat)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>の合成に成功した。この錯体は極めて高い酸化電位を示し、酸化により段階的に配位子がセミキノネートへと酸化されることを電解スペクトル等により確認した。課題3について、酸塩基応答型 SCO 錯体と、錯体の pKa と同域において pH 振動液を共存させ、自励振動型双安定性錯体を創成することを目的とした。まず既報によりビスベンズイミダゾール鉄二価錯体を合成し、元素分析、吸収スペクトルよりプロトン付加体を確認した。更にこの錯体が、563 nm に MLCT 遷移を示し、高スピン型と低スピン型が混合状態にあることを確認した。興味深い事に、この錯体に対し NaOH を二等量の塩基を加えた際に吸収スペクトルが大きく変化していることから、二つの配位子からそれぞれ一つのプロトンが脱離した脱プロトン体が生成していることが示唆された。

1) BZ 反応において、振動をコントロールするのは Br<sup>-</sup>であることが確認された。また、振動反応の化学的制御を目指し、AgNO<sub>3</sub>を加えたところ、振動を制御できたことから触媒として導入する錯体と Br<sup>-</sup>を相互作用させることで動的制御が可能と期待される。具体的なメカニズムとしては、光を照射した際に錯体が Br<sup>-</sup>をトラップし、振動を止める。また、光の照射をやめた際に Br<sup>-</sup>は解放され、振動は再開する。このような仕組みなどが考えられる。この仕組みにおいては外部から何も加えていないため、系中の成分濃度は一定に保たれる。そのため、振動の再開は起こりやすいと考えられる。

2) BZ 反応を機能させる触媒としての錯体に必要な条件は、酸化還元電位(0.7-1.1 V vs Ag/AgCl)、可逆的な酸化還元と酸性溶液で安定の三つである。しかしながら、[Co(II)(bpym)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>において BZ 反応が駆動されていたと考えるならば、酸化還元電位さえ満たせばいいといえる。そのように考えると、[Co(II)(bpym)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>における吸光度の経時変化が [Fe(II)(phen)<sub>3</sub>](SO<sub>4</sub>) や [Fe(II)(terpy)<sub>2</sub>](SO<sub>4</sub>)を用いた BZ 反応のものと異なるのは、満たしている条件が異なるためであると考えられる。

3) pH 振動場において、酸塩基応答性を示す鉄錯体を pH 振動と同期して脱プロトン化させることに成功した。この様な脱プロトン化は錯体の色ばかりでなく、高スピン/低スピン存在比や、錯体の電荷、溶媒に対する溶解度を同時に変化させることができるため、従来の物理的外場による錯体の状態変換とは異なる化学的外場で錯体を双安定化できたとと言える。今回の報告では、脱プロトン化後にプロトン化は起こらなかった。そのため、今後はメタノールよりも錯体が溶けやすい溶媒を探し、研究を展開していく必要がある。

#### 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 13 件)

- (1) A. Kobayashi, T. Ohba, E. Saitoh, Y. Suzuki, S.-i. Noro, H.-C. Chang, M. Kato, Flexible Coordination Polymers Composed of Luminescent Ru(II)-Metalloligands: Importance of Position of Coordination Site in Metalloligands, *Inorg. Chem.*, 2014, 53, 2910-2921, 10.1021/ic402683j, 査読有
- (2) A. Kobayashi, D. Yamamoto, H. Horike, K. Sawaguchi, T. Matsumoto, K. Nakajima, H.-C. Chang, M. Kato, Photo-induced dimerization reaction coupled with oxygenation of a platinum(II)-hydrazone complex, *Inorg. Chem.*, 2014, 53, 2573-2581, 10.1021/ic402879g, 査読有
- (3) A. Kobayashi, K. Komatsu, H. Ohara, W. Kamada, Y. Chishina, K. Tsuge, H.-C. Chang, M. Kato, Photo- and Vapor-Controlled Luminescence of Rhombic Dicopper(I) Complexes Containing Dimethyl Sulfoxide, *Inorg. Chem.*, 2013, 52, 13188-13198, 10.1021/ic402104q, 査読有
- (4) T. Ogawa, M. Sakamoto, H. Honda, T. Matsumoto, A. Kobayashi, M. Kato, H.-C. Chang, Self-association and Columnar Liquid Crystalline Phase of Cationic Alkyl-substituted-Bipyridine Benzenedithiolato Gold(III) Complexes, *Dalton Trans.*, 2013, 42, 15995-16005, 10.1039/C3DT51444G, 査読有
- (5) M. Takeshi, H.-C. Chang, M. Wakizaka, S. Ueno, A. Kobayashi, A. Nakayama, T. Tetsuya, M. Kato, Non-precious-Metal-Assisted Photochemical Hydrogen Production from ortho-Phenylenediamine, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 8646-8654, 10.1021/ja4025116, 査読有
- (6) H. Honda, T. Matsumoto, M. Sakamoto, A. Kobayashi, H.-C. Chang, M. Kato, Integration of Alkylp-substituted Bipyridyl Benzenedithiolato Platinum(II) Complexes with Cadmium(II) Ion via Selective Dative Bond Formation, *Inorg. Chem.*, 2013, 52, 4324-4334, 10.1021/ic302352k, 査読有

- (7) T. Ohba, A. Kobayashi, H.-C. Chang, M. Kato, Vapour and mechanically induced chromic behaviour of platinum complexes with a dimer-of-dimer motif and the effects of hetero metal ions, *Dalton. Trans.*, 2013, 42, 5514-5523, 10.1039/C3DT33100H, 査読有
- (8) D. Daisuke and H.-C. Chang, Synchronic Transformation of Molecular States and Macroscopic Phases in Valence Tautomeric Complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 642-652, 10.1002/ejic.201201087, 査読有
- (9) H.-X. Zhang, M. Kato, Y. Sasaki, T. Ohba, H. Ito, A. Kobayashi, H.-C. Chang, K. Uosaki, Terpyridine Platinum(II) Complexes Containing Triazine di- or tri-thiolate Bridges: Structures, Luminescence, Electrochemistry, and Aggregation, *Dalton. Trans.*, 2012, 41, 11497-11506, 10.1039/c2dt30997a, 査読有
- (10) A. Kobayashi, Y. Fukuzawa, H.-C. Chang, and M. Kato, Vapor-controlled Linkage Isomerization of a Vapochromic Bis(thiocyanato)platinum(II) Complex: New External Stimuli to Control Isomerization Behavior, *Inorg. Chem.*, 2012, 51, 7508-7519, 10.1021/ic202734f, 査読有
- (11) T. Matsumoto, M. Wakizaka, H. Yano, A. Kobayashi, H.-C. Chang, M. Kato, Coordination site-Dependent Cation Binding and Multi-responsible Redox Properties of Janus-Head Metalloligand, [Mo<sup>V</sup>(1,2-mercaptophenolato)<sub>3</sub>], *Dalton Trans.*, 2012, 41, 8303-8315, 10.1039/C2DT30178D, 査読有
- (12) A. Kobayashi, H. Hara, T. Yonemura, H.-C. Chang, M. Kato, Systematic Structural Control of Multichromic Platinum(II)-Diimine Complexes Ranging from Ionic Solid to Coordination Polymer, *Dalton Trans.*, 2012, 41, 1878-1888, 10.1039/C1DT11155H, 査読有

[学会発表] (7 件)

- (1) H.-C. Chang, Bistable-Crystal, -Liquid Crystals, and -Liquids based on Redox-active Metal Clusters, ISCP2014, 2014/1/20, Tokyo, Japan
- (2) H.-C. Chang, Functional Molecular Assemblies based on Non-innocent/Redox-active Ligands, China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, 2013/10/28, Suzhou, China
- (3) H.-C. Chang, Molecular and Macroscopic Transformation of Assembled Metal Complexes by Electron Transfers, ICC40, 2012 年 9 月 13 日, Valencia, Spain
- (4) H.-C. Chang, Chemical Melting by Electron Transfer, 9th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, 2012/8/14, Fukuoka, Japan
- (5) H.-C. Chang, Molecular and Macroscopic

Transformation Triggered by Electron Transfer,  
Canada-Japan Joint Symposium on  
Supramolecular Nanomaterials Science,  
2012/5/16, Whistler, Canada

(6) H.-C. Chang, Molecular and Macroscopic  
Transformation Triggered by Electron Transfer,  
Eurasia-12 Conference, 2012/4/13, Corfu, Greece

〔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

<http://www.chem.chuo-u.ac.jp/~chang/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

張 浩徹 (CHANG, Ho-Chol)

中央大学・理工学部応用化学科・教授

研究者番号：60335198

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者