

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750085

研究課題名(和文) 配位を基軸とするキレート配位子の合成とその機能

研究課題名(英文) Synthesis of pi-Coordinating Ligands and Development of Their Functionalities

研究代表者

岡本 和紘 (Okamoto, Kazuhiro)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30552658

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属の配位がキレート配位可能なジアリールアセチレン分子の光学的性質に与える影響を調べるため、対応するジアルキル白金(II)錯体の合成を行った。その結果、キレート錯体を中間体としたアルキン炭素との環化による双性イオン型プラチナサイクルおよび、アルキン部位が配位していないキレート錯体の形成をそれぞれ確認し、各々の錯体が示す配位に伴う光学応答についても調べた。本研究成果は新しいセンシング分子の創製の可能性を示しているだけでなく、将来的には共役系分子と金属錯体を融合させた全く新しい材料の基礎となると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have synthesized the dialkylplatinum(II) complexes from diarylacetylene molecules bearing a chelating unit in order to investigate the influence of the metal coordination on the optical properties of them. As a result, the formation of the chelating complex without the coordination of the alkyne moiety and the zwitterionic platinumacycle was observed. The optical response of them was also examined. These results obtained in this study have an opportunity for the creation of novel type of sensing molecules, and moreover, will become a basis for the materials fusing the pi-conjugate molecules and the metal complexes in a new manner.

研究分野：有機金属化学, 有機合成化学

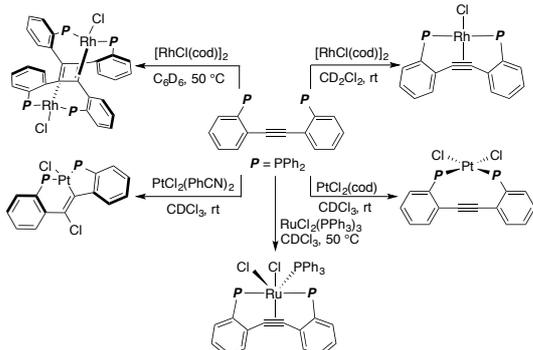
科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：キレート配位子 配位 アルキン ホスフィン 白金

## 1. 研究開始当初の背景

$\pi$  共役分子はその光学的性質を利用して様々な有機材料へ応用されており、中でも分子内に適切な配位部位を組み込んだ分子は金属の配位によってその光学的性質が大きく変化しうるため、金属イオンセンサーとしての用途が期待されている。アルキンを含むキレート配位子を設計することにより、より強固な配位と平面性の獲得が期待できるが、このような例は現在でもなおほとんど報告されておらず、全く未知の研究領域である。

**Scheme 1.** Complexation of various transition metals with alkyne-containing bisphosphine ligands.



## 2. 研究の目的

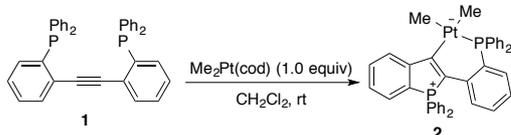
我々は、ホスフィンを支持配位子として有するアルキン含有三座配位子の後周期遷移金属錯体を合成し、アルキンが $\pi$ 配位した屈曲型錯体やその二量体、アルキンが配位していない錯体、アルキンとの環化によって生成したピンサー型錯体など、中心金属や前駆体の種類によって様々な型の錯体が得られることを見出している (Figure 3)。そこで、この錯形成に伴う動的な構造変化が金属イオンセンサーとして有効に作用すると考え、新規センシング材料の創製研究に着手した。

## 3. 研究の方法

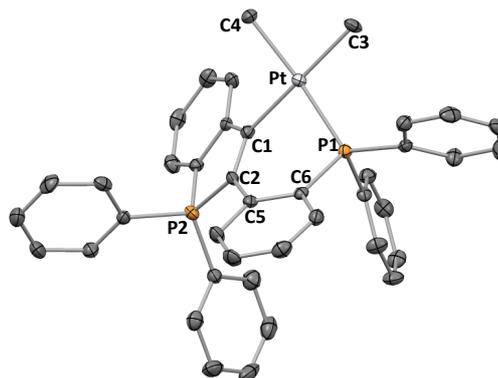
本研究では、アルキン含有三座配位子のアルキンの両末端の $\pi$ 共役系を拡張し、その共役鎖が金属の配位によって受ける影響を調べるために、二種類の最も単純なアルキン含有三座配位子を用いて対応するジアルキル白金錯体を合成し、その構造と光学的性質について調べた。

## 4. 研究成果

**Scheme 2.**



配位子 **1** と 1 等量の白金(II)前駆体  $\text{Me}_2\text{Pt}(\text{cod})$  を塩化メチレン中、室温で混合し、放置したところ、白金錯体 **2** が赤色の結晶として析出した (Scheme 2)。錯体 **2** の X 線結晶構造解析から、Pt-C1 間の結合距離が他の白金-炭素間の結合距離に比べて少し短い程度であること、および、C1-C2 間の結合がほぼ二重結合性であることがわかり (Figure 1, Table 1)、このことからこの錯体は結晶中において Scheme 2 中に示した双性イオン型構造をとっていると考えられる。



**Figure 1.** ORTEP drawing of complex **2**.

**Table 1.** Parameters of complex **2** calculated from the X-ray data.

parameter	bond length
Pt-C1	2.048(4) Å
Pt-P1	2.231(10) Å
Pt-C3	2.107(3) Å
Pt-C4	2.100(4) Å
C1-C2	1.362(4) Å
	torsion angle
C1-C2-C5-C6	31.8(6)°
C5-C6-P1-Pt	47.7(3)°
Pt-C1-C2-C5	1.1(6)°

錯形成時における白金上のメチル基のピークの経時変化を NMR を用いて調べた結果を以下に示す (Scheme 3)。 $^1\text{H}$  NMR においては、反応開始時には、 $\text{Me}_2\text{Pt}(\text{cod})$  のサテライトカップリングを有するピークが 0.63 ppm に観測され、二つのホスフィンが白金にシス配位した錯体 **3** に対応するピークが 0.23 ppm に観測された (Figure 2)。時間の経過とともにこれら 2 つのピークは次第に減少し、新たに 0.53 ppm と 0.06 ppm に錯体 **2** に対応する非等価な二つのピークが観測された。

また、 $^{31}\text{P}$  NMR により錯形成における経時変化を同様に調べたところ、反応開始時は原料配位子 **1** に由来するピークが -8.67 ppm に見られ、キレート錯体 **3** に対応するピークが 28.5 ppm に観測された (Figure 3)。時間の経過とともにこれらのピークは減少し、双性イオン型錯体 **2** に対応する非等価なピークが 24.2 ppm と 30.9 ppm に観測された。一つの Pt-P サテライトカップリングが 165 Hz と小さいことは、白金原子上に直接結合していないリン原子の存在を示している。この結果と

$^1\text{H}$  NMR の結果を合わせると、本反応で生じる錯体は溶液中でも双性イオン型構造を保っていると考えられる。

Scheme 3.

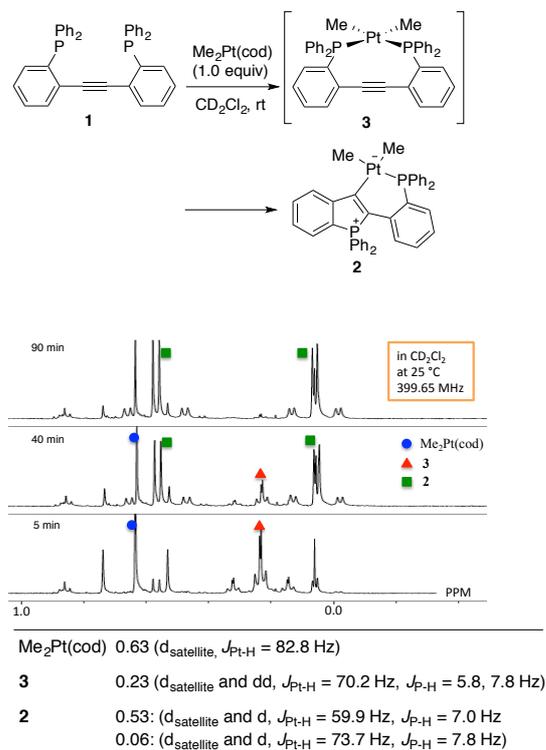


Figure 2.  $^1\text{H}$  NMR spectra of the reaction of  $\text{Me}_2\text{Pt}(\text{cod})$  with ligand 1.

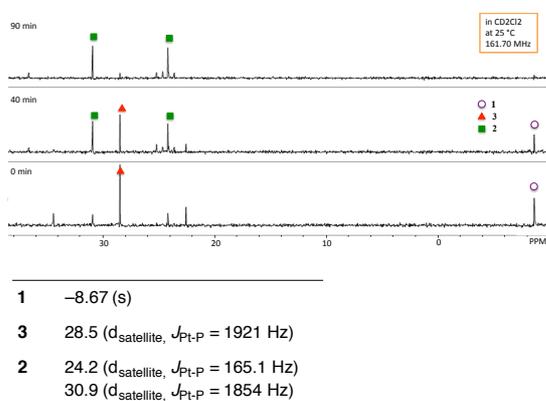


Figure 3.  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of the reaction of  $\text{Me}_2\text{Pt}(\text{cod})$  with ligand 1.

さらに、この錯形成反応の経時変化を、紫外可視吸収スペクトルにより分析したところ、340 nm に等吸収点が観測され、等吸収点よりも短波長側ではピークの減少が、長波長側では吸収の増加が確認された(Figure 4a,b)。また、この反応の初期段階では紫外光照射に対して黄緑色の発光が見られたが、反応終了時には発光は見られなかった。このことから、中間に生じる白金に二座配位した錯体 **3** が発光していると考えられる。反応開始直後の蛍光スペクトルに (吸収端付近の 350 nm で励

起させた) は、微弱ながら 531 nm に極大を持つピークが確認された(Figure 4c)。この発光は高濃度でのみ確認されることから、凝集による白金どうしの相互作用に由来する発光であると推測される。

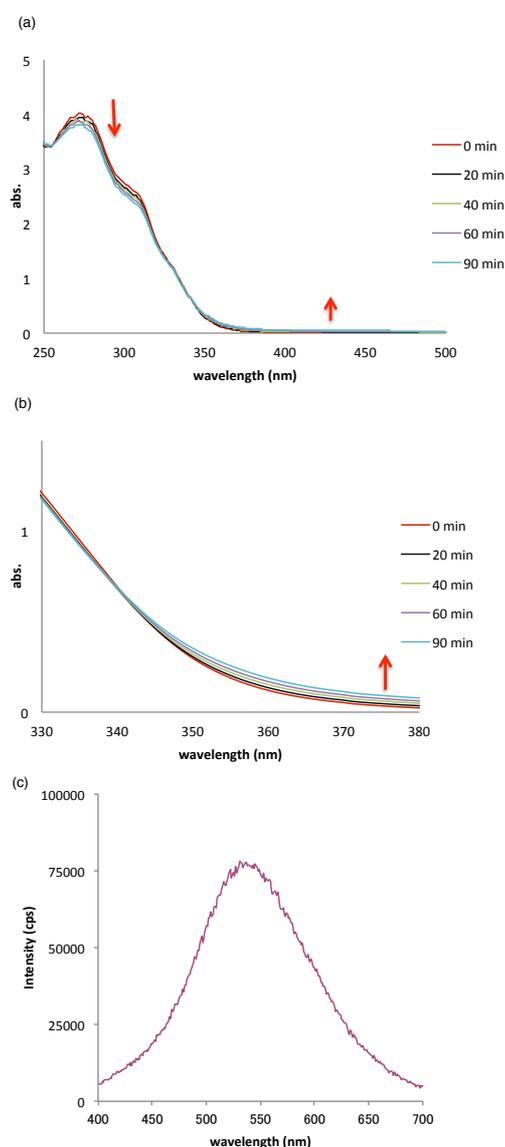


Figure 4. UV-Vis absorption spectra (a) at 25 °C in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.0 \times 10^{-5}$  M). (b) Enlarged view. (c) Emission spectra at 25 °C in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.0 \times 10^{-3}$  M).

配位子 **4** と当量の  $\text{Me}_2\text{Pt}(\text{cod})$  を塩化メチレン中室温で混合させたところ、白金錯体 **5** が得られた(Scheme 4)。この反応では、錯体 **5** の生成のみが確認され、構造変化や紫外光照射による発光は確認されなかった。X線結晶構造解析から、この錯体のアルキンと白金の間に相互作用はなく、2つのアルキン炭素間(C5-C5')の距離は 1.18 Å であった(Figure 5, Table 2)。また、アルキンの屈曲角が 5°未満であることから、アルキン部位は通常の三重結合性であることがわかる。さらに、ジフェニルアセチレン部位の二つのベンゼン環どうしのねじれ角は 27.5°であった。

Scheme 4.

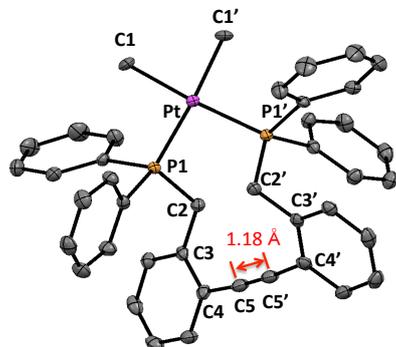
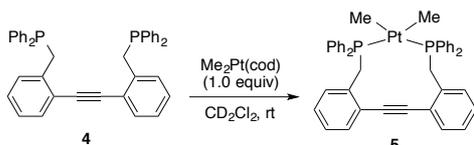


Figure 5. ORTEP drawing of complex 5.

Table 2. Parameters of complex 5 from the X-ray crystallographic data.

parameter	bond length
Pt-C1	2.103(3) Å
Pt-P1	2.302(8) Å
P1-C2	1.857(3) Å
C2-C3	1.509(4) Å
C3-C4	1.410(4) Å
C4-C5	1.444(5) Å
C5-C5'	1.183(5) Å
torsion angle	
C3-C4-C4'-C3'	27.5(3)°
bond angle	
C1-Pt-C1'	85.47(12)°
C1-Pt-P1	89.17(9)°
P1-Pt-P1'	96.56(3)°
Pt-P1-C2	111.9(9)°
P1-C2-C3	120.5(19)°
C4-C5-C5'	175.7(3)°

配位子 **1** の両末端にフェニルエチニル基を導入することにより  $\pi$  共役系の拡張を試みた。折田、大寺らによるカップリング法により前駆体を合成した後、ハロゲン-リチウム交換と続く  $\text{ClPPh}_2$  との反応により対応する  $\pi$  共役系拡張型配位子 **6** を合成した (Scheme 5)。この紫外可視吸収スペクトル測定及び蛍光測定の結果を示す (Figure 6)。この配位子は他のオリゴ (フェニレンエチニレン) 類と同様に発光性を示す分子であることから、今後これを錯形成させることにより発光応答の変化を調べていく予定である。

Scheme 5.

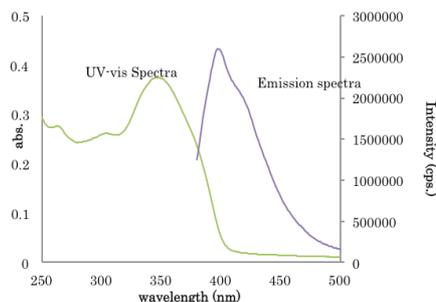
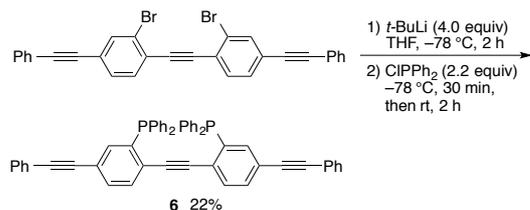


Figure 6. UV-vis absorption and emission Spectra of **6** at 25 °C in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3.8 \times 10^{-5}$  M).  $\lambda_{\text{abs}} = 348$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 396$  nm,  $\lambda_{\text{ex}} = 348$  nm,  $\Phi = 0.24$ .

まとめると、本研究では、アルキン含有ビスホスフィン配位子の合成研究、およびそのジメチル白金(II)錯体の単離同定とその光学特性を調べた。いずれの錯体についても X 線結晶構造解析により構造を決定し、配位子 **1** を用いた場合は双性イオン型錯体 **2** を、配位子 **4** ではアルキンが金属と相互作用しない錯体 **5** を与えることがわかった。本研究で得られた成果は、単に新しいセンシング分子を合成するのみにとどまらず、 $\pi$  共役系分子と金属錯体を融合させた全く新しい材料の創製の基礎となる研究であると考えている。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

1. “Alkyne-Coordinating Tridentate Ligands: Structural Properties and Reactivity of Their Rhodium Complexes”

Kazuhiro Okamoto, Yusuke Omoto, Hayato Sano, and Kouichi Ohe

*Dalton Trans.* **2012**, 41, 10926-10929.

DOI: 10.1039/c2dt31322g

[学会発表] (計 2 件)

1. 「アルキンの  $\pi$  配位を含むキレート型白金族錯体の構造と反応性」、岡本和紘・佐野隼人・尾本勇祐・大江浩一、第 62 回錯体化学討論会、2012 年 09 月 21 日、富山大学

2. 「アルキン含有キレート型配位子の白金(II)錯体の構造的/光学的特性」、岡本和紘・船坂怜司・大江浩一、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 03 月 29 日、名古屋大学

[その他]

ホームページ

<http://www.ehcc.kyoto-u.ac.jp/eh31/home/index-j.html>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡本和紘 (OKAMOTO KAZUHIRO)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：30552658