

研究課題別評価書

1. 研究課題名

キラル金属錯体ネットワーク膜の製造と VCD/RAS コンカレント測定法の開発

2. 氏名

佐藤久子

3. 研究のねらい

八面体型金属錯体の Δ/Λ 異性を活用したキラル2次元ネットワークの構築をめざす。この目的のためにネットワークの連結ユニットとして配位性 Ru(III)錯体を新たに合成する。ここで着目したのは、(1) Ru(III)ユニットから出る架橋部位の数によって、ネットワーク構造がどのように変わるか、(2)キラルな Ru(III)ユニットを用いて異種イオンと交互連結したとき、はさまれた異種イオンの周りにキラル構造が誘起にされるのか、(3)ネットワーク全体として超分子的なキラル構造が発現するかの3点である。またこれと並行して、これら2次元ネットワークの解析のためのVCD(振動円偏光二色性)装置の界面測定手法の開発をおこなう。最近水素結合や配位結合の連結によって有機分子や金属錯体の多次元構造体を構成する分野が盛んであり、この方法をテクトニクスと呼んでいる。それ故、以下ではここで用いた Ru(III)錯体を“テクトン”と呼ぶこととする。

4. 研究成果

4. 1キラルテクトンを用いた超分子構造体の構築

図1にテクトンとして用いた Ru(III)の構造を示した。架橋連結部位が1個のテクトン(図 1(a))には分子鎖の伸びを止める役割(ターミネーション)、架橋連結部位が2個のテクトン(図 1(b))には分子鎖を伸ばす役割(プロパゲーション)、架橋連結部位が3個のテクトン(図 1(c))には分子鎖に分岐を起こす役割(ブランチング)を担わせる。

(1) 架橋配位子1個のテクトンを用いた置換活性キラル星形四核錯体の合成と性質: 架橋配位子1個を持つキラルテクトン(図 1(a))を用いて、置換活性な金属イオンをコアに持つ星形四核錯体を合成した。この多核錯体における分子内でのキラリティ制御について調べた。その結果、中心に Al(III)をもつ星型4核錯体において、まわりの3個の Ru(III)錯体が同じ絶対配置をもつとき Al(III)中心はそれとは反対の絶対配置をとることを見出した。これは結晶状態における4核錯体のパッキングがお互いに入り組んだ形になっているために顕著な立体規制が働くためと結論した。この事実は、星型4核錯体という全く新しいモチーフを用いたキラリティ制御の例として注目され、イギリス化学会誌 Dalton Transactions の表紙に紹介された。

また、合成した錯体をクロロホルム中に溶かし低温CD測定装置によって CD スペクトルを測定した。0℃では中心の Al(III)のまわりが Δ/Λ のどちらか一方に固定されることがわかった。室温ではエピ化 ($\Delta\text{-Al(III)} \rightleftharpoons \Lambda\text{-Al(III)}$) が起こり、その過程を振動円偏光二色性(VCD)スペクトルで追跡した。得られたスペクトル変化と第1原理計算との比較から、低温において Al(III)部分は周りの Ru(III)とは逆のキラリティに固定化されることを確認した。



図1 用いたキラルテクトンの分子構造

(2) 架橋配位子1個、2 個のテクトンを用いたオリゴマーの合成と界面への応用: 架橋配位子を1、2 個持つRu(III)錯体と置換活性な[Ni(tmen)]²⁺(tmen=N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine)との反応を行った。架橋配位子1個ではRu(III)-Ni(II)-Ru(III)と連結した3 核錯体が生成することがわかった。この場合、両端のRu(III)のキラリティはNi(II)のキラリ誘導に影響がないことがわかった。

架橋配位子2 個の場合には、クロロホルム中での¹H-NMRの結果から、Ru(III)-Ni(II)をユニットとする可溶性の低分子量オリゴマーが生成することがわかった。VCD測定から、キラルなRu(III)によって挟まれた置換活性Ni(II)には先に述べた四核錯体と同様にRu(III)とは逆のキラリティが誘導されることを明らかにした。このオリゴマーを水面上に展開したところ分子膜が形成され、時間とともに膜の表面圧が低下し、界面でオリゴマーの重合化が進行することがわかった。そこでこの膜をLB膜として移行し、AFM(原子間力顕微鏡)とSTM(走査型トンネル顕微鏡)による経時的な膜観察を行った。その結果、最初一定の大きさの粒子が並んでいたのが、重合後には数ミクロンの長さおよび分子細線が形成され、さらにその細線に沿って超分子的ならせん構造が発現することがわかった。

(3) 架橋配位子3個のテクトンを用いたスターバースト型四核錯体の合成: 架橋配位子1個のテクトンを用いて、4 個のRu(III)錯体が星型に連結したC₃対称性をもつ四核錯体合成し、..異性に起因する4種類のジアステレオマーを得た。それら4種類に関して微分パルス法可能な電気化学装置により、電子移動の詳細を比較検討した。またこれらの光学分割に成功し8種類のエナンチオマーを得た。今後これらを用いた機能性発現をめざした研究を進める予定である。

4.2 VCD を用いた界面測定への応用

キラルテクトニクスの振動構造解析に適用できるRAS(高感度反射測定)-VCD(振動円二色性)法の開発を行った。通常、VCD 測定は微弱な信号を長時間積算して行われる。この研究を通して、キラル構造を持つ分子集合体や金属錯体集合体ではシグナルの増大が見出された。例えば、キラルな有機配位子とその配位子をもつ Ru(III) 金属錯体では、VCD シグナルが10倍以上も増幅することを見出した。別の例としては、キラルな有機ゲルは低分子量分子に比べて 10~100 倍のシグナルの増大が見出された。これを利用してゲル中の分子のコンフォメーションを詳細に調べることができた。共同研究によって、らせん構造をもつと思われる有機オリゴマーに VCD 法を適用し、らせんの確認とその向きを決定することができた。

5. 自己評価

キラルテクトニクスに関しては、テクトンの合成、光学分割には成功した。1 個の架橋配位子をもつテクトンを用いて、置換活性 Al(III)分子まわりのキラリ誘導を見出した。低温においては溶液中でも置換活性分子のキラルの固定化ができることがわかった。

2 個の架橋配位子を用いて、置換活性 Ni(II)イオンの周囲でキラリ誘導が室温溶液中でおこることを CD で見出した。VCD を用いて、Ni(II)は架橋配位子(Ru(III))と反対のキラリティで固定されることを見出した。このように、分子集合体のキラルの発現の解析に VCD が有効であることを示した。界面への適用の段階で、時間変化によって界面で重合化して分子細線が形成されてゆくことを見出した。

しかしながら、論文化が遅れている。当初計画では3種類のテクトンを用いた多様なキラル集合体を界面で合成し、VCD を適用する予定であったが、途中段階である。また、分子素子などの電子機能化に関しても遅れている。

この研究期間を通して、VCD・RASを装置の開発をおこない、VCD の新しい展開としてキラル有機ゲルや LB 膜への展開ができた。分子集合体をつくることで VCD シグナルの増幅を見出したが、しかしながら、まだ、VCD のシグナルが小さくRASとのコンカレント測定までにはいたっていない。

さきがけの研究を通じて、共同研究ができた。まず、構造制御領域の棚谷綾准教授(お茶の水女子大学)のサンプルを膜で VCD を測定ができ、有機オリゴマーのらせんの向きを決定することができた。新しいランタノイド系金属錯体の VCD など共同研究をすすめることができるようになった。

6. 研究総括の見解

水素結合や配位結合の連結によってキラル金属錯体の多次元構造体を構成する手法(テクトニクス)に用いられるモチーフの合成は完成に近いところまで進んでいる。これらのモチーフを組み合わせ、多次元構造体を構成するところは今後のテーマとなった。さきがけの研究期間中に、研究場所を二回も移動する困難な局面もあったが、最終年度に愛媛大学に落ち着くことができたことは、喜ばしいところである。当初計画からは遅れたが、テクトニクスによる多次元構造体形成の実現に向けて尽力いただきたい。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

1. Hisako Sato, Yuka Furuno, Yutaka Fukuda, Kentaro Okamoto and Akihiko Yamagishi
Crystallization Induced Chiral Locking of a Central Labile Core in a Star-shaped Tetra-nuclear Complex
Dalton Transactions 1283-1285 (Communication) (2008) (Front cover)
2. Hisako Sato, Jun Kameda, Yutaka Fukuda, Masa-aki Haga and Akihiko Yamagishi
Chiral Bead-like Trimer of Tris(2,4-pentanedionato)ruthenium(III)
Chem. Lett. 37, 716-717 (2008)
3. Hisako Sato, Kayako Hori, Takara Sakurai and Akihiko Yamagishi
Long Distance Chiral Transfer in a Gel: Experimental and ab initio Analyses of Vibrational Circular Dichroism Spectra of R- and S-12 Hydroxyoctadecanoic Acid Gels
Chem. Phys. Lett. 467, 140-143 (2008)

B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

①論文

1. Hisako Sato and Akihiko Yamagishi
Application of the π - π Isomerism of Octahedral Metal Complexes as a Chiral Source in Photochemistry
Journal of Photochemistry and Photobiology. C: Photochemistry Reviews. 8, 67-84 (2007).
2. Hisako Sato, Yukie Mori, Yutaka Fukuda, Akihiko Yamagishi
Syntheses and Vibrational Circular Dichroism Spectra of the Complete Series of $[\text{Ru}((-)\text{ or }(+)\text{-tfac})_n(\text{acac})_{3-n}]$ ($n = 0 \sim 3$, tfac = 3-trifluoroacetylcamphorato and acac = acetylacetonato)
Inorg. Chem. 48, 4354-4361 (2009)

②特許

研究期間累積件数: 1件(出願中)

- ③受賞 2008年 第13回日本女性科学者の会 奨励賞
- ④著書 粘土ハンドブック 分担執筆 p358-363 2009年発行
- ⑤招待講演 日本セラミックス協会第22回秋季シンポジウム 2009年9月
愛媛大学
クレイエレクトロニクスの幕開け