

研究課題別評価

1 研究課題名: 機能性ナノ錯体の創製

2 研究者氏名: 山口 正

グループメンバー: 濱口智彦(H14.2.1 から H.17.3.31)

井頭(神山)麻子(H15.4.1 から H.16.3.31)

3 研究の狙い:

金属錯体は金属イオンの多機能・多様性から光化学, 磁性, 電気化学等, およびそれらの複合物性を持つことが期待でき, また, 有機配位子の設計性などから多彩な大きさや構造を持つナノ分子(多核錯体, クラスタ錯体, 錯体オリゴマー等)を作ることが出来る。本研究では機能性を有するナノサイズの金属錯体を合成することを目的とし, 以下に示す3つの項目について重点的に研究を進めた。

(A) 金属多核錯体をユニットとした dendritic 型多量体: 酸化還元活性を有するルテニウム三核錯体, $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{L})_3]^+$ の多量体を合成し, 多電子移動系を構築しその機能を評価する。

(B) 金属クラスタ錯体からなる単分子磁石: 磁気異方性の大きな常磁性の金属クラスタ錯体を集積させた錯体を合成し, 比較的高温で働く単分子磁石の創製を目指す。

(C) 供与型金属-金属結合に基づく錯体の多核化と電導性: 比較的容易に金属-金属間結合を形成できる供与型金属-金属結合に着目し, 金属-金属結合によって多核錯体や一次元鎖化合物を合成する。一次元鎖化合物についてその電導性を評価する。

4 研究成果:

項目(A)に関しては, ルテニウム三核錯体をピリジンで連結した dendritic 型多量体および, ピラジン架橋の直鎖型多量体について研究を行った。まず, dendritic 型多量体については, 直径約 9nm になる第三世代の dendritic である 22 量体の合成に成功した。各ユニットは同じ電位で酸化還元が起こることから, この dendritic は一度に 22 個の電子をやりとりすることができる。また, 同様な dendritic 型の多量体を合成しそこに触媒活性部位となる Co ポルフィリンを導入した化合物を合成し, これが酸素の四電子還元反応を触媒出来ることを明らかにした。このことは, dendritic (dendritic) 型多量体が“電子プール”としての機能を果たすことを示している。また, dendritic の周辺ユニットに配位している末端配位子を電子供与性の dimethylaminopyridine に換え, 中央部の Ru₃ ユニットを安息香酸イオン架橋の Ru₃ ユニットにすることにより, 電位勾配を持つ第二世代の dendritic (十量体) の合成に成功した。

各ユニットに配位している末端配位子を適切に選択した直鎖型のピラジン架橋ルテニウム三核錯体の四量体を合成しこの四量体が設計通り, 14 段階 15 電子の酸化還元挙動を示すことも明らかにした。さらに, ルテニウム三核錯体の非対称なピラジン架橋二量体を合成し, その電解赤外スペクトルの線形解析から骨格間混合原子価状態における分子内電子移動速度等を決定し, ルテニウム三核骨格間の電子移動が十分に早いことを明らかにした。この錯体は非対称であることから骨格間混合原子価状態には二種類の電荷移動異性体が存在することが予測されるが, このことを直接的に観測し, マイナーな異性体が予測よりもかなり多く存在していることを明らかにした。これは, これまで用いられてきた Marcus-Hush のモデルが詳細な点において適切でないことを示していた。

項目(B)に関しては, ルテニウム複核クラスタ錯体, $[\text{Ru}_2(\text{chp})_4]^+$ (Hchp = 6-chloro-2-hydroxyporodone), をヘキサシアノメタル酸イオン上に集積した。中心金属イオンが Fe^{II}, Ru^{II} のものについては構造解析を行い, 直径が 2nm の巨大な分子であることを確認した。また, その他にも中心金属イオンが Cr³⁺, Co³⁺ のものなど合成に成功したが, 中心金属イオンが反

磁性であったり、常磁性であってもルテニウム複核ユニットと中心金属イオンとの間の磁氣的相互作用が弱く、また、全体の対称性が高いために目的とした単分子磁石の合成には至らなかった。今後は、より磁氣的相互作用が強いと考えられるハロゲン化物イオンを架橋配位子とし、球対称ではない錯体を合成する必要があると考えられる。

項目(C)に関しては、供与結合型白金・金属結合を有するクラスター錯体の合成に成功した。金属・金属間結合を有する $[\text{Rh}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4]$ の二つの axial 位に白金錯体を配位させ四核錯体、 $[\{\text{Pt}(\text{hppy})_2\}\{\text{Rh}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4\}\{\text{Pt}(\text{hppy})_2\}]$ (Hhppy = phenylpyridine)、や同様な骨格が白金上の配位子である thienylpyridine (Hthpy) の S 原子により繋がった一次元鎖錯体、catena- $[\{\text{Pt}(\text{thpy})_2\}\{\text{Rh}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4\}]$ を合成することができた。また Cd^{2+} をアクセプターとして、四核錯体、 $[\{\text{Pt}(\text{dbbp}(\text{en})\text{CdX})_2(\cdot\text{-X})_2\}]$, $[\{\text{Pt}(\text{thpy})_2\text{CdX})_2(\cdot\text{-X})_2\}]$ ($\text{H}_2\text{dbbp} = 4,4'$ -Di-(*t*-butyl)biphenyl; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) を合成した。この錯体において Pt-Cd 間には強い供与結合型金属・金属結合が見られたが中央の Cd 間には結合は見られなかった。また、これらのうちのいくつかの化合物は原料とした白金錯体よりも強い発光を示すことが明らかになった。

また、 $[\text{Pt}(\text{dbbp})(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{bipyridine derivative}$)と AgSbF_6 から Pt Ag Pt 型の一次元鎖錯体を数種類合成することが出来た。この錯体はこれまで得られていた一次元鎖錯体と異なり溶媒の喪失は見られなく、電気伝導度の測定が容易に行うことができた。しかし、いずれの化合物も絶縁体であり、また、部分酸化あるいは光照射を行ったが電気伝導性を示さなかった。

5 自己評価:

ナノサイズの大きさの金属錯体の集積体を、ある程度自在に制御して合成することが出来たことに関してはある程度評価できる。しかし、機能性の発現に関しては、不十分な結果となった場合が多い。例えば、電子プール機能を有する dendrimer に関しては触媒機能を有する化合物は合成できたがその効率は低く、対象とした反応もそれ程有用性の高い多電子移動反応ではなかった。今後、電位勾配を有する dendrimer や、他の触媒活性部位の導入を行う必要がある。項目(B)に関しては、当初目的とした単分子磁石としての性質を示す錯体の合成に至らなかったのは残念であった。しかしこれらのユニットを用いた合成法に関する程度の知見が得られたことは評価できる。供与結合型金属・金属結合を有する錯体に関しても、多数の錯体を合成することができたが、電気伝導性を有する一次元鎖錯体が得られなかったことは残念である。しかし、研究期間の最後の期間に見出されたため詳細に研究できなかったが、供与結合型金属・金属結合を有する錯体が発光については多少評価できる。すなわち、比較的量子収率の大きな白金錯体がある種の供与結合型金属・金属結合を形成した場合、その発光が数倍になっており、今後、有機 EL 素子のリン光発光材料としての応用が期待できるからである。以上のように機能発現に関しては不十分であり、今後さらに研究を進めていく必要があると考えられる。

6 研究総括の見解:

合成的手法によって金属錯体の持つ大きな可能性を示した点は高く評価できる。未知の領域で多様な新しい型の錯体の合成に成功している。現在のところ、期待されるような優れた物性を有する系を見出していないが、もとよりハイリスクハイインパクト型研究であり、この結果も想定内のことである。金属錯体化学の進むべき方向の1つを示した意義は大きい。

7 主な論文等:

論文:

- 1) Observation and Dynamics of "Charge-Transfer Isomers", T. Ito, N. Imai, T. Yamaguchi, T. Hamaguchi, C. H. Londergan, C. P. Kubiak, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1376-1381.
- 2) An Unbridged Platinum(III) Dimer with Added Chloro Ligands in Equatorial Sites,

[Pt₂Cl₂(hppy)₄] (Hhppy = phenylpyridine), Synthesized by an Oxidation with Aurous Complex, T. Yamaguchi, O. Kubota and T. Ito, *Chem. Lett.*, **2004**, *33*, 190-191.

3) Tetramer of Oxo-Centered Triruthenium Complexes Possessing Reversible 14 Step 15 Electrons Redox Processes, T. Hamaguchi, H. Nagino, K. Hoki, H. Kido, T. Yamaguchi, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press. (BCSJ 賞)

特許 なし

受賞 なし

招待講演:

- 1) 「供与型金属 金属結合形成による新規骨格構造の形成」錯体化学討論会ミニシンポジウム, 東京, 2002年10月2日
- 2) 「供与型金属 金属結合形成による新規骨格構造の形成」名古屋大学21世紀COE無機化学若手研究会, 名古屋, 2003年1月10日