

金属錯体と有機分子の自己集合組織化による 新奇的な包接化合物の構築

Self-Assemble Construction of New Host-Guest Complexes with Metal Complexes and Organic Compounds

プロジェクト代表者：藤原 隆司（理工学研究科・助教授）

Takashi FUJIHARA (Graduate School of Science & Engineering
Associated Professor)

1. はじめに

分子レベル・ナノレベルの合成技術の開発は新しい物性やデバイスに欠かせないものであり、21世紀の物性・機能研究を支える技術になると期待される。分子レベルからナノレベルに及ぶ機能性構造を化学的手法を用いて実現する試みが、錯体化学、有機化学、超分子化学を中心に展開しつつある。特に、ナノサイズの有機分子/金属錯体の複合体である「**包接化合物**」や「**金属クラスター錯体**」などのいわゆる「**超分子**」は、バルクやコロイド状態の金属と単分子の金属錯体との中間のサイズを有し、量子サイズ効果や特異な表面構造に由来する独特な触媒活性、電気・磁性的性質が期待されることから、小さい分子から構築していく「ボトムアップ型」のナノテクノロジーの根幹をなす素材—ナノマテリアルとして有望視されている。このようなナノサイズの超分子化合物を構築するには配列に適する分子の配列構造を制御する必要がある。

一方、非常に強い相互作用を持つ共有結合性結晶や非常に弱い分子間力だけからなる分子性結晶は現在でも結晶や分子の配列構造の制御が非常に難しい研究対象であり、自由に配列制御することはできない。しかし、配位結合や水素結合からなる分子性結晶は配列制御することが可能である。最近、分子性結晶の配列を構築される分子の修飾やデザインによって制御していこうとする試みがなされている。これは“クリスタルエンジニアリング”（Crystal Engineering）と呼ばれる方法であり、具体的には結晶を作る構築分子に分子の形や配位結合あるいは水素結合が働く部位を合成化学的に構築することで、その分子の組織化構造を制御する試みである。従って「分子を合成する」ように「結晶を合成する」ことが可能で、分子を制御することが結晶を制御することにつながることを期待される。

しかし、これまでの**包接化合物**や**金属クラスター錯体**の研究は多次元連続構造を持った金属錯体をデザインし、その構造によってゲスト分子が入りうる空孔を作成して包接体を形成するというものがほとんどであった。そのため、ゲストとなる錯体分子には水素結合ネットワークを形成するような部分構造が必要（カルボキシル基の導入など）であったり、錯体合成に制約が多くなる。ところが比較的弱い相互作用でも有機分子ゲストを包接する化合物が得られる可能性があることから、積極的に多次元連続構造を持たない単純な錯体分子でも包接化合物を構築することが可能ではないかとの考えに至った。

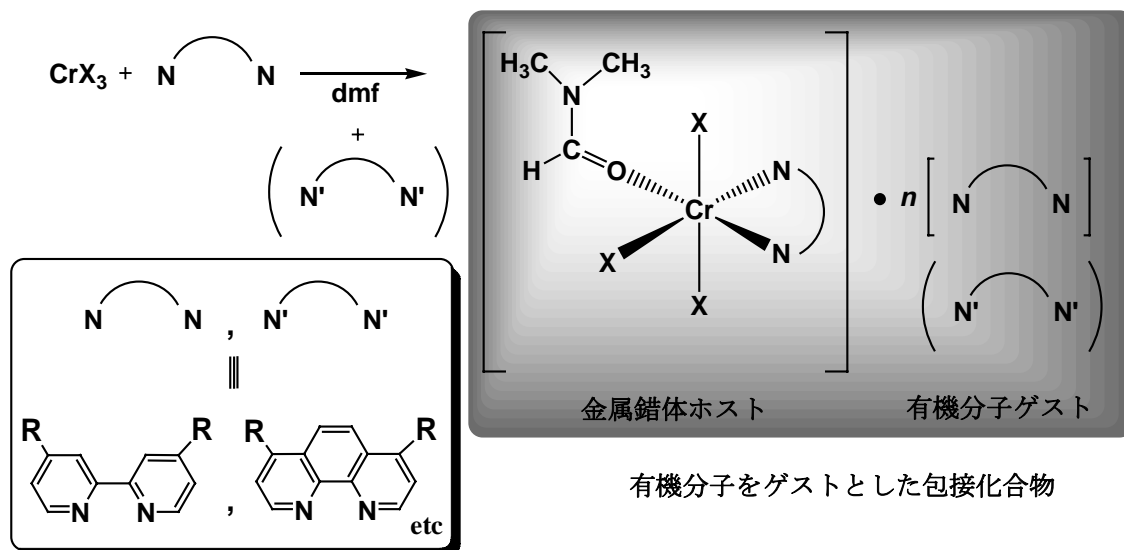
そこで、本研究では多次元連続構造を持たない比較的単純な金属錯体を用いて、水素結合はもとより、疎水性相互作用、ファンデルワールス力、静電相互作用など分子間に働く微弱な相互作用を積極的に利用することで、金属錯体と有機化合物を「**分子レベルで自己集合組織化**」し、同時に有機分子ゲストの動的挙動を明らかにすることで新奇的な包接化合物を構築することを目指した。

2. 実験と結果

本申請期間内の研究では、金属錯体ホストと有機分子ゲストの相互作用を明らかにし、金属錯体と有機分子の自己集合組織化による包接化合物の構築を目指すため、ホストとなる金属錯体をCr(III)錯体 $mer\text{-}[\text{CrX}_3(\text{dmf})(\text{N-N})]$ を中心に取上げた。これは錯体自身が無電荷であるので、結晶化する際に対イオンは必要とせず、結晶中で錯体分子とゲストである有機分子との相互作用のみが見られるという利点があるからである。

包接化合物の合成

包接化合物の合成は基本的には下のスキームに従って行った。ハロゲン配位子XとしてF, Cl, Br, Iと変化させることでC-H \cdots X水素結合の様子を見る。また、ホスト錯体のN-N部分は窒素二座キレート配位子であるが、 π 系を持たないエチレンジアミンからビピリジンやフェナントロリン誘導体を用いて合成を行い、 π - π 相互作用の結晶内での影響を調べた。ゲスト分子には種々の置換基を有するビピリジンやフェナントロリン誘導体を導入することで、有機分子ゲストの立体的、電子的影響を調べる。また、有機分子ゲストに関しては、合成反応の際に配位子として加える場合と、結晶化の場合に異種の配位子を加えて錯体配位子とは異なるヘテロなゲスト分子を取り込ませることで、結晶構造の変化や包接の変化を調べた。



X線構造解析による包接化合物の構造の解明

金属錯体ホストと有機分子ゲストの関係を明らかにするためには包接体の結晶構造を明らかにすることが第一である。得られた単結晶は本学科学分析支援センター既設のBruker AXS SAMRT APEX CCDシステムを用いて構造解析を行った。得られた結晶構造の知見は分子間相互作用の解明や、新たな化合物合成への応用や、物性を考察する上での最も基本的な情報となる。

有機分子ゲストの挙動の解明

包接化合物の熱安定性を調べるために、熱重量/示差熱分析装置 (TG/DTA) を用いて包接化合物の熱分析を行った。主として加熱に伴う有機分子ゲストの挙動を調べ、分子間相互作用との関係を検討した。

結果と考察

種々のN-N型配位子を持つ $mer-[CrX_3(dmf)(N-N)]$ 錯体を合成し、中でも $mer-[CrCl_3(dmf)(bpy)]$ (図1, $dmf =$ ジメチルホルムアミド, $bpy = 2,2'$ -ビピリジン)の結晶化に成功した。この結晶には結晶化した際に有機分子である bpy をゲストとしたビピリジン包接体 $mer-[CrCl_3(dmf)(bpy)] \cdot 0.5bpy$ が得られ、その結晶構造を明らかにすることができた。

その構造の詳細は金属錯体 $mer-[CrCl_3(dmf)(bpy)]$ と包接された bpy 分子が $\pi-\pi$ 相互作用や塩化物イオンとの $C-H \cdots Cl$ や隣接する bpy 間の $C-H \cdots \pi$ 相互作用などの弱い水素結合によって結晶構造が形成されていることがわかった (図2)。さらにこの結晶の示差熱分析を行ったところ、 bpy 分子が結晶内から脱離する温度は $180^\circ C$ からであった。

一方、三次元ネットワークに取り込まれてはいるが、隣接分子と相互作用を持たない bpy の脱離温度 (既報, $131^\circ C$) よりも高いことがわかった。これは結晶内での上述の相互作用がゲストである bpy 分子を束縛してその挙動に大きく影響を与えていることを示している。

また、 $mer-[CrCl_3(dmf)(phen)]$ に関しては、その結晶内には $phen$ 配位子の包接は起こっておらず、錯体分子単独で結晶中に存在している。これは配位子の構造の違いや結晶のパッキングの違いによって包接可能な空間ができるか否かということであると考えられる。その他のN-N型配位子をもつ錯体についても、現在結晶化を試みているところである。

さらに、また、 $Co(III)$, $Ir(III)$, $Rh(III)$, $Fe(III)$ などの3価金属イオンは $Cr(III)$ と同様の化合物を作り、結晶化した際は結晶パラメータがほぼ同じである、いわゆる同型結晶を形成可能性がある。そこで、金属イオンを変えて同様の合成を行い、中心金属イオンの影響についても調べることにした。 $Fe(III)$ 錯体で $[FeCl_3(dmf)(bpy)]$ 錯体を合成し、その結晶構造解析を行ったところ、 $Cr(III)$ 錯体とは配位環境が異なり、 fac 型をとっていることがわかった。また、この結晶中には

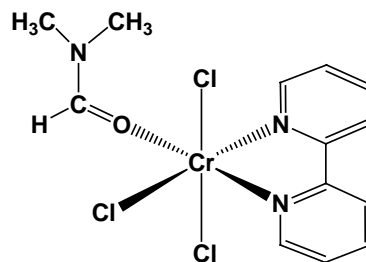


図1. $mer-[CrCl_3(dmf)(bpy)]$ 錯体

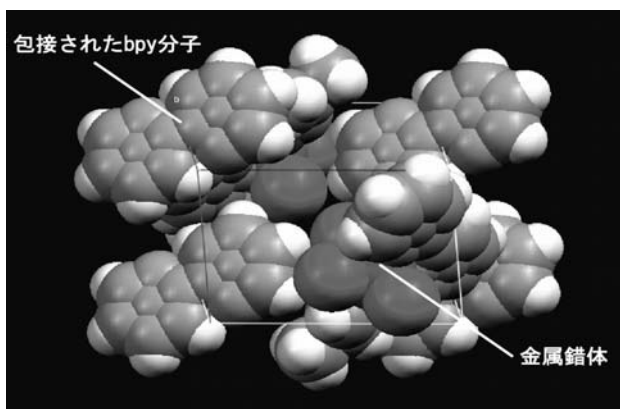


図2. ビピリジン包接体

($mer-[CrCl_3(dmf)(bpy)] \cdot 0.5bpy$) の結晶構造

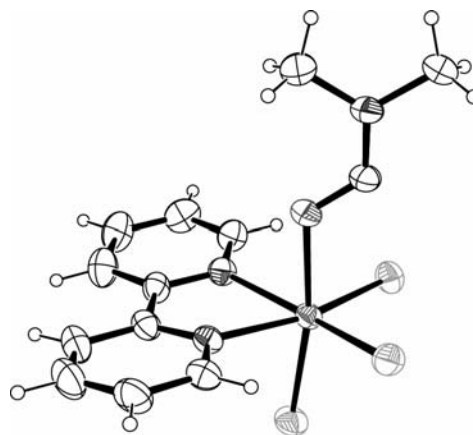


図3. $fac-[FeCl_3(dmf)(bpy)]$ 錯体

bpyの包接は起こっていないことがわかった(図3)。金属イオンの違いによって配位構造が変化するのは錯体化学的に非常に興味ある結果であるが、このような配位環境の違いが錯体の結晶中でのパッキングに影響を及ぼし、包接するのに十分な空間が無いためにフリーの配位子の包接が起こらなくなったのではないかと考えられる。一方、Fe(III)のphen錯体はCr(III)錯体と同様*mer*-[FeCl₃(dmf)(phen)]となり、Cr(III)の場合と同型結晶で、こちらの方も包接は見られなかった(図4)。

さらに配位子単独での結晶化を試み、いくつかの配位子に関しては結晶構造を明らかにすることができた(図5, 一部投稿, 印刷済み)。

併せて種々の金属錯体や配位子となる有機化合物の結晶構造解析を行い、結晶内の π - π 相互作用やC-H \cdots Cl等の弱い水素結合について明らかにしてきた。それらには隣接するフェニル基同士の π - π 相互作用や水素結合による層状構造など、化合物ごとに異なる様々な構造であるが、結晶構造を形成するために非常に重要な役割をしていることを明らかにすることができた。

今後の展開としては、有機分子ゲストの動的状態について固体 NMR から情報を得たい。すなわち固体状態の ²H NMR を測定することで、²H 核の緩和時間からゲスト分子の運動モードを明らかにすることが可能となる。ホストという特殊な環境中のゲストの運動を調べることで、ゲスト・ゲストやゲスト・ホスト相互作用などが明らかになるだけでなく、ゲスト運動とホスト構造の間の共同的相互作用による相転移など興味ある現象が発見できる可能性も秘めている。

3. 発表論文

M. Kakeya, T. Fujihara and A. Nagasawa, *Acta Cryst.* (2006). **E62**, o1384-o1386
 ‘(E)-1-Mercapto-1-(p-tolylsulfanyl)-N-(p-tosylmethyl)methanimine:
 a Two-dimensional Supramolecular Network of S-H \cdots O and C-H \cdots π Interactions’

T. Fujihara, H. Suzuki and A. Nagasawa, *Acta Cryst.* (2005). **E61**, o1867-o1868
 ‘4,4’-Dinonyl-2,2’-bipyridine’

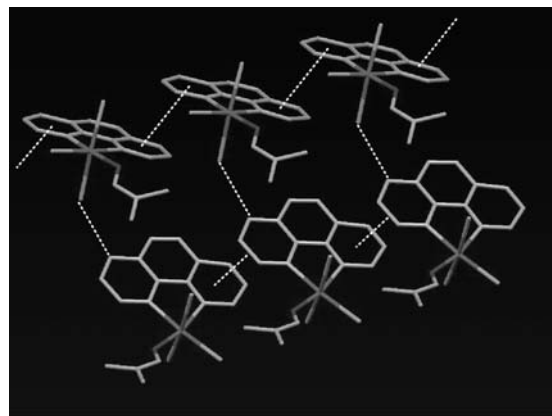


図4. *mer*-[MCl₃(dmf)(bpy)] 錯体 (M=Cr, Fe)のパッキング図

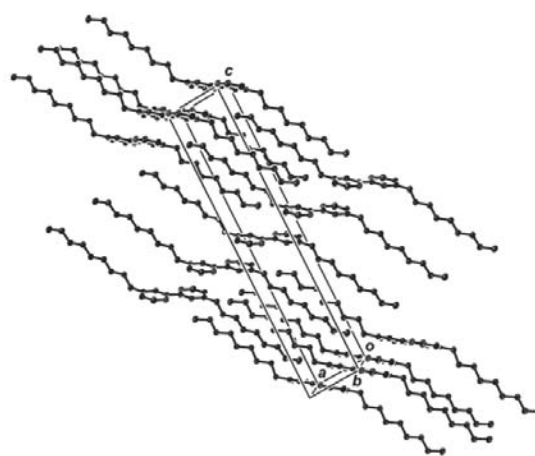


図5. 4,4’-Dinonyl-2,2’-bipyridine のパッキング図