

化学修飾によるナノサイズクラスター金属錯体の高機能化

プロジェクト代表者：藤原 隆司
(科学分析支援センター・准教授)

1. はじめに

本研究では、ナノサイズクラスター錯体の配位子として「求電子、求核試薬のいずれとも反応し得る」特異な反応性を有し、硫黄配位双性イオン型構造をもつカルベニウムジチオカルボキシラート (図1, 本学中山らによって合成研究がなされた) に着目した。この有機化合物は電気化学測定から1電子酸化波, 2電子還元波を与えることがわかっている。さらに, 最近金属錯体を形成することで「電子溜め」としての機能を発現することを予備的研究で見いだしている。そこで, この配位子を用いて「電子溜め機能を持つナノサイズクラスター金属錯体を合成」し, さらに「有機化学的修飾によって構造と機能制御すること」を目指して次の項目について研究する。

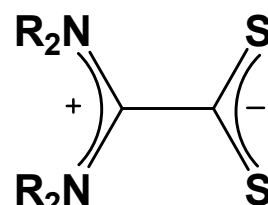


図1. ビス(二置換アミノ)カルベニウムジチオカルボキシラート
RL (R = Me, Et, Pr など)

- (1) 双性イオン型配位子のナノサイズクラスター金属錯体の合成
- (2) ナノサイズクラスター金属錯体の分子および結晶構造の解明
- (3) ナノサイズクラスター金属錯体の電子溜めとしての機能
- (4) ナノサイズクラスター金属錯体の有機化学的修飾とその性質

本研究の目的とする高機能性新規物質系の創製とそれに基づくより高度な機能性材料の構築は, 化学・物理の両分野での学術的発展のみならず, 機能材料科学への応用面でも大きなインパクトを与えるものと期待される。

2. ナノサイズクラスター金属錯体の合成と構造

白金, パラジウム, 金, 銀, 水銀などの種々の金属イオンと化学修飾の可能性を有する分子内塩型のカルベニウムジチオカルボキシラートを配位子 (以下 EtL と略) とした各種金属錯体を合成した。その構造を明らかにするため単結晶が得られたものに関しては単結晶 X線構造解析を行った。銀(I)錯体については図2で示すように4核構造をもつクラスターを形成することがわかった。また, いくつかの白金錯体に関してはカルベニウムジチオカルボキシラートの硫黄原子一つがフリーに存在するため (図3・4, 構造解析結果) 化学修飾する部位が残っていることがわかった。

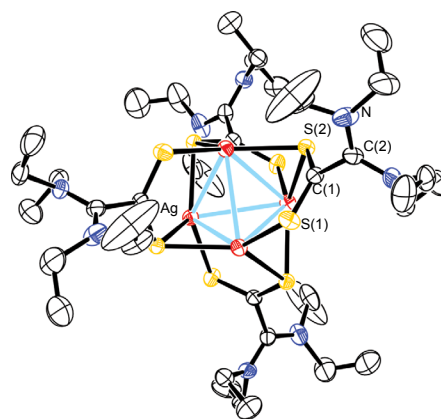


図2. 銀(I)錯体のクラスター錯体の構造

3. ナノマテリアルとしての機能性

得られた錯体について各種の分光学・電気化学的測定により, 得られたナノサイズクラスター錯体

の電子状態を調べた。酸化還元挙動、電子状態や溶存状態の構造について考察した。特に酸化還元挙動に関しては2電子還元が1段階ずつ進行し、いずれの酸化還元過程においても化合物そのものが分解、化学変化しないことがわかった。図5は図3で示した白金(II) 2核錯体の電気化学的測定の結果である。0 ~ -1.0 V 付近に架橋した配位子の2電子分の還元波が現れ、-2.0 V には架橋していない単座配位している配位子の還元波が別々に現れることがわかった。このことは化学修飾することによってその酸化還元挙動に変化をもたらせることが期待される。

4. ナノサイズクラスター-金属錯体の反応性と化学修飾

カルベニウムジチオカルボキシラートの硫黄原子は求核、求電子試薬のいずれとも反応しうる。そこで、得られたいくつかの錯体についてグリニヤール試薬や有機リチウム試薬などを反応させ、硫黄原子への付加反応について調べた。現在反応混合物についてクロマト法などで分離し、各種機器分析によって同定を行っている。

5. 論文・学会発表など

M. Kato, M. Hayashi, T. Fujihara and A. Nagasawa, (-)-545-fac- Δ -Tris(L-prolinato)cobalt(III) trihydrate, *Acta Cryst.* **E64**, m684 (2008).

M. Kato, T. Takayanagi, T. Fujihara and A. Nagasawa, Linkage isomerism of pentaammine (dimethylsulfoxide)ruthenium(II/III) complexes: A theoretical study, *Inorg. Chim. Acta*, in press.

M. Kato, T. Fujihara, D. Yano and A. Nagasawa, Anion influence on the coordination polymer structures of silver(I) complexes with 2-methylisothiazol-3(2H)-one, *CrystEngComm*, in press.

後周期遷移元素のアントラキノン類との錯体の合成と

電子的性質, 畠野, 丸山, 藤原, 永澤 (日本化学会第 88 春季年会, 4PA-046, 2008)

ヘムエリトリン型オキソ-カルボキシラト架橋ルテニウム(III)二核錯体のオキソトランス位置換の速度と機構, 井戸, 藤原, 永澤 (日本化学会第 88 春季年会, 4PA-094, 2008)

分子内塩型ジチオカルボキシラートを配位子とする 6 族金属錯体の合成と性質, 菅谷, 大庭, 齋, 眞嶋, 鶴浦, 藤原, 永澤 (第 58 回錯体化学討論会, 金沢, 2008)

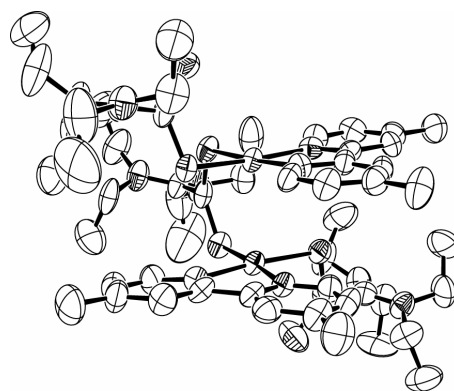


図3. 白金(II) 2核錯体の構造
([Pt(dmbpy)(EtL)]₂(μ -EtL)](ClO₄)₄)

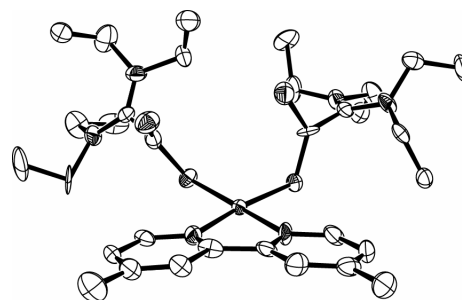


図4. 白金(II)単核錯体の構造
([Pt(dmbpy)(EtL)₂](PF₆)₂)

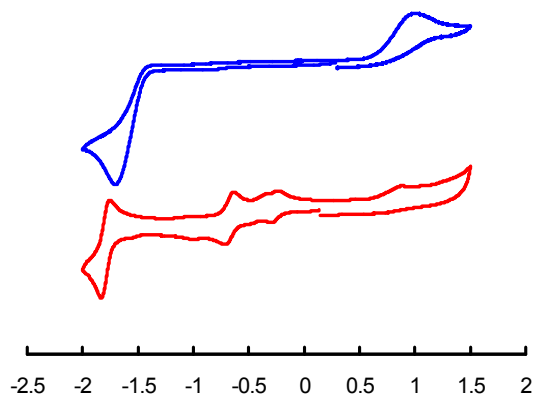


図5. サイクリックボルタモグラム, 上: EtLのみ, 下: [Pt(dmbpy)(EtL)]₂(μ -EtL)](ClO₄)₄ (図3の錯体)