

補助事業番号 2023M-318

補助事業名 2023年度光反応による金属錯体分子ナノワイヤの選択的構築に関する補助事業

補助事業者名 大阪工業大学 准教授 平原将也

1 研究の概要

金属部位および架橋配位子から構成される集積型金属錯体および錯体分子ナノワイヤは、多くの応用が期待されている。一般的にこれらの錯体は熱反応を駆動力とした、金属イオン上の溶媒分子と架橋配位子の交換反応により構築されている。一方、光反応を駆動力とした選択的な集積型金属錯体の構築は、架橋配位子—金属イオン間の結合が光解離しやすく一般的に困難であった。本研究では、ルテニウムピラゾール錯体が示す特異的な光配位子置換反応を利用した、錯体分子ナノワイヤの構築に着目した。単核金属錯体、ピラゾール部位を有する架橋配位子を用いて、これまで困難とされてきた光反応を駆動力とする分子ナノワイヤの構築を実施した。得られた多核錯体 Ru_n ($n = 1 - 5$)を分離精製し、それぞれの金属錯体の特性をESI-MS および ^1H NMRにより評価した。

2 研究の目的と背景

金属錯体が一次元に連結した錯体分子ナノワイヤは機能的な電子素子のひとつとして着目されている(Nishihara *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 4524-4525)。しかしながら、熱を分子集積の駆動力とする従来の分子ナノワイヤでは、集積構造の精密制御は極めて難しかった。本補助事業では、分子ナノワイヤを、いつでも、どこでも、精密に作製するため、光照射による構築を試みた。特に、溶液内または界面上における錯体分子ナノワイヤの光反応による構築を目指した。

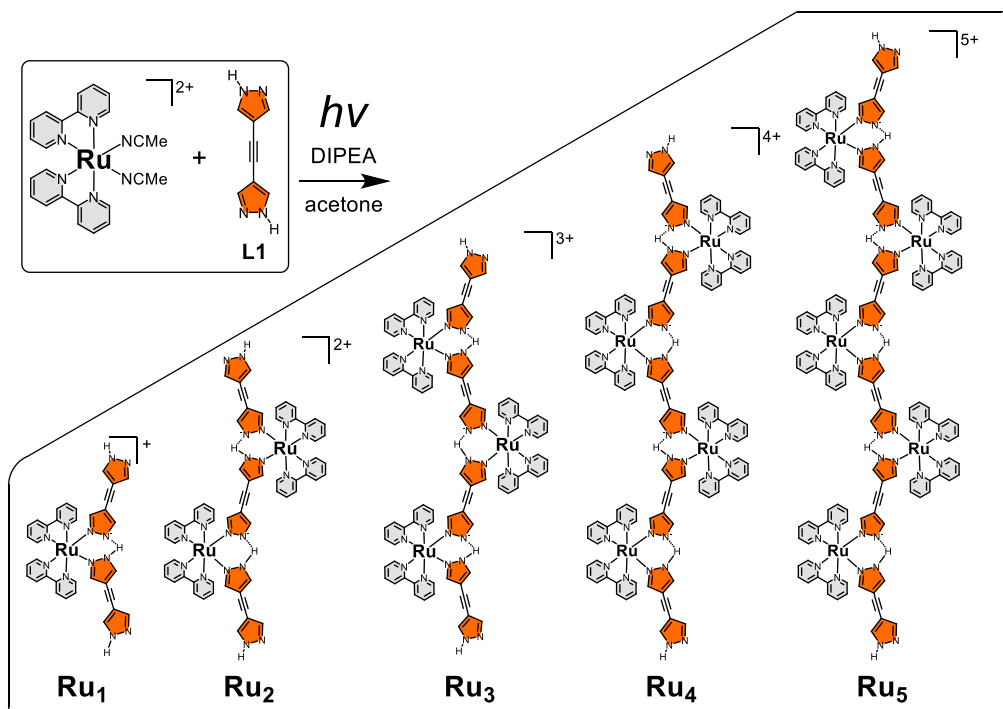
3 研究内容 <https://masanarihirahara.wixsite.com/website>

(1) 光照射による分子ナノワイヤの構築

原料となる金属錯体 *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)_2$ (4 mM)、架橋配位子 L_1 (8 mM)、塩基DIPEA (20 mM)のアセトン溶液に、LED光 (365, 405, 430, 530, 590 nm)を16時間照射した。反応後の混合物をゲル濾過クロマトグラフィー (Sephadex LH-20, MeCN/MeOH = 1/1, v/v)により単離精製した結果、 Ru_1 、 Ru_2 、 Ru_3 、 Ru_4 および Ru_5 が収率 22%、18%、21%、12%および6.5%でそれぞれ得られた (Figure 1)。これらの分子ナノワイヤの長さは2から6 nm程度である。単離した錯体 $\text{Ru}_1 \sim \text{Ru}_5$ は、 $m/z = 729.3$ 、 649.8 、 623.6 、 610.6 、 602.7 に $z = 1, 2, 3, 4$ および5のピークを示した。これらのピークは計算値の同位体パターンと良い一致を示した。得られた多核錯体の ^1H NMR を測定した結果、多核化するにつれ内部の架橋配位子由来のピークが一本ずつ増加することから、光照射によるルテニウム錯体の多核化がNMRスペクトル上で明確に示された。光照射によって得られた金属錯体ナノワイヤは、さらに鎖長の長い分子ナノワイヤの構築の素材となることが実験的に明らかになった。二核錯体 Ru_2 と

cis-[Ru(bpy)₂(MeCN)₂](PF₆)₂を物質比2:1の比率で混合し、塩基存在下で照射すると、選択的に五核錯体Ru₅が得られた。一方、二核錯体の割合を減らして照射するとより鎖長の長い多核ルテニウム錯体を得られた。照射後の生成物の平均鎖長は約11であった、混合物からナノワイヤ長の長い多核錯体を分離精製したところ、平均核数23核、鎖長25 nmのナノワイヤ状多核金属錯体Ru_{23, average}が得られた。Ru₁—Ru₅およびRu_{23, average}のアセトン中における拡散係数をDOSY NMR スペクトルによって求めた結果、分子量の対数と拡散係数の対数値に良い相関関係が得られた。以上の結果より鎖長の長い分子ナノワイヤが光反応により得られることが実験的に確認された。

Figure 1. Photochemical synthesis scheme of multinuclear ruthenium complexes.



4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本研究における光を駆動力とした分子集積手法は、機能性の集積型金属錯体を、いつでも、どこでも、精密に作製できるため、分子集積構築手法のパラダイムシフトを起こすことが期待できる。実社会においては、分子集積手法を用いて、ボトムアップ的な材料表面への分子集積が可能となり、微細加工関連への貢献が期待できる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

本研究は申請者がこれまでに金属錯体の光反応に関する蓄積した知見を基礎とした応用研究である。1年間の助成期間内で、研究が発展する礎となる「芽生え」期のデータが複数得られ、今後の研究系の展開が強く期待できる。今後この研究系をさらに発展させ、学術および産業界においてインパクトのある基礎学理を構築したい。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

“Ruthenium Pyrazole Complexes: A Family of Highly Active Metallodrugs for Photoactivated Chemotherapy”

Masanari Hirahara,* Aki Iwamoto, Yuto Teraoka, Yuki, Mizuno, Yasushi Umemura, Takamasa Uekita*

Inorganic Chemistry, 2024, 63, 1988–1996

7 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの

研究報告書

<https://masanarihirahara.wixsite.com/website>

(2)(1)以外で当事業において作成したもの

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 大阪工業大学（オオサカコウギョウダイガク）

住 所： 〒535-8585

大阪市旭区大宮5-16-1

担 当 者 准教授 平原 将也(ヒラハラ マサナリ)

担 当 部 署： 工学部応用化学科(コウガクブオウヨウカガクカ)

E - m a i l: masanari.hirahara@oit.ac.jp

U R L: <https://masanarihirahara.wixsite.com/website>