

研究報告書

「光化学的手法による天然有機色素の金属バインディング機能創出」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 22 年 10 月～平成 26 年 3 月

研究者: 村橋 哲郎

1. 研究のねらい

π -共役構造を持つ有機色素類は、その電子構造に起因する特徴的な機能を示すことから機能性分子を創出するための鍵となる物質群とみなされており、その性状解明を目指す研究が長年に渡り精力的におこなわれてきた。しかし、 π -共役系有機色素類の基本的機能のうち、金属バインド能については、高い潜在能力が期待できるにも関わらず、理解が進んでいない。本研究では、 π -共役系構造を持つ有機色素類の特異な金属バインド能を解明・実証することを最重要課題の一つとして位置づけ、特に、拡張された π -共役系構造を持つ有機色素類が、その π -共役電子を用いて多数の金属原子に π -配位し、金属クラスターをバインドする可能性に着目して研究を遂行した。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、代表的な天然カロテノイド色素である β -カロテンが 10 核金属種をサンドイッチ型にバインドすることを明らかにした。この成果により、天然カロテノイド類が優れた多核金属バインダーとして働くことが初めて明らかになった。さらに、本研究では、人工系有機色素をバインダーとして持つモデル金属クラスターを用いて、レドックス機能解明に関する研究を進めた。その結果、拡張 π -共役系不飽和炭化水素と金属集合体のハイブリッド体が金属集合性の変化を伴う新しいタイプのレドックス応答性を示すことを見出した。

(2) 詳細

研究テーマA「天然カロテノイドの多核金属バインド能の実証」

長鎖 π -共役構造を持つ天然カロテノイド類は、生体中で色素、光捕集、抗酸化機能をはじめとする様々な働きを担うことから、有機材料化学、光化学、分子生物学などの様々な分野で広く研究されてきた。一方、天然カロテノイド類が、多数の金属をバインドする配位子として働くかどうかについては未解明であった。本研究では、カロテノイド類がその長い π -共役鎖上に複数の金属原子をバインドする能力を持つ可能性に着目し、これを実証することを目指して研究を進めた。代表的な天然カロテノイドである β -カロテンを用いて、金属クラスターのバインディングの可能性について実験検討をおこない、 β -カロテンが 10 核パラジウム鎖をサンドイッチ型にバインドすることを実証した(図1)。10 核パラジウム種のバインド反応は、加熱条件(60°C)で達成されるが、可視光照射下では室温で進行する。また、 β -カロテンは、10 核より少数核のパラジウムクラスターもバインドすることを明らかにした。少数核種については、10 核種からの脱メタル化法を新たに開発し、単一異性体として合成・単離した。 β -カロテンパラジウム複合体の光吸収スペクトルがバインドする核数に依存することも判明した。本結果により、天然カロテノイド類が優れた多核金属バインダーとして働くことが初めて明らかになった。

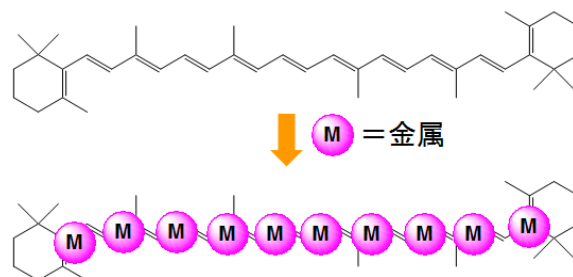


図1. 天然カロテノイドが多数の金属原子をバインドする能力を持つことを初めて実証した。 β -カロテンは最大で10個のパラジウム原子をバインドする。

人工系 π -共役不飽和炭化水素をバインダーとして持つ金属クラスターモデル分子を構築し、これを用いてバインダー交換反応の機構を解明する研究をおこなった。その結果、バインダー交換反応が2種類の速度論的中间体を経由する段階的機構を経て進行することを解明した。さらに、含ヘテロ原子芳香環を持つ天然有機色素が多種類知られていることを念頭に置き、含ヘテロ原子芳香族化合物や環状不飽和炭化水素類の金属クラスターバインド能についても検討を進め、新しい金属バインド様式を解明するとともに、混合金属種のバインドについても明らかにした(図2)。

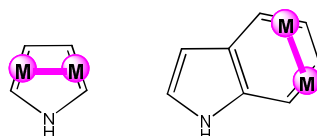


図2. アゾール類などのヘテロ芳香環や環状オレフィン類の金属バインド様式を明らかにした。

研究テーマB「有機色素にバインドされた金属クラスターの機能解明」

人工系 π -共役不飽和炭化水素をバインダーとして用いて構築した金属クラスターの機能解明に関する研究を進めた。その結果、4核パラジウム鎖化合物が従来にないタイプのレドックス応答性を示すことを発見した(図3)。即ち、拡張 π -共役系不飽和炭化水素に挟み込まれた金属集合体が、レドックスに反応して可逆的に分裂・集合する現象を示すことを発見・実証した(図3A)。さらに、平行に配置された共役系不飽和炭化水素バインダー間で、C-C結合形成・開裂がレドックスにより可逆的に進行することも見出した(図3B)。このような動的な構造変化を伴うレドックス挙動は、金属クラスター分子が多電子レドックス機能を発揮する際に重要な役割を果たす可能性がある。

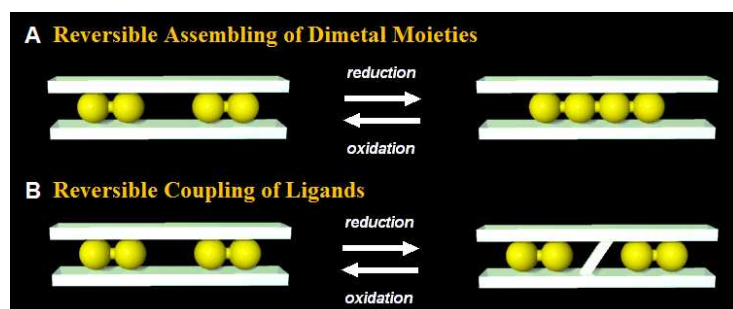


図3. 金属の分子内離散・集合をレドックスによりスイッチできることを発見した(様式A)。また、平行に配置されている共役系バインダー間での可逆的C-C結合形成・開裂をレドックスによりスイッチできることも見出した(様式B)。

3. 今後の展開

本研究で見出した有機色素類の金属バインディング能は、種々の有機色素類にも適用可能な高い一般性を持つと考えられる。拡張 π -共役骨格を持つ天然有機色素類およびその誘導体の種類は豊富にあり、たとえば鎖状 π -共役構造や環状構造、ヘテロ元素含有構造などが知られている。これらを多核バインダーとして用いるための手法開発が進むと予想される。また、有機色素類をバインダーとして用いることによって、巨大金属クラスターを安定化できる可能性がある。有機色素類をバインダーとして持つ金属クラスターの機能解明は、今後大きく進展していくと予想される。本研究の中で、特異なレドックス性質を明らかにしたが、今後もレドックス機能の解明が研究の焦点の一つになると考えられる。特に、多電子レドックス機能を引き出すことができれば、新たな触媒機能の開発に結びつくと期待される。 π -共役系有機色素と金属クラスターのハイブリッド構造由来の特徴を有効に引き出し、新しい物質変換につなげていきたい。

4. 評価

(1) 自己評価

本さがけ研究では、拡張 π -共役系有機色素類の金属バインディング機能を解明することを主たる目的として研究をおこない、天然カロテノイドがその長い π -共役鎖を使って多数の金属原子をバインドする能力を持つことを初めて実証することができた。光照射により金属バインディングが促進される現象も見出し、光化学的手法の有用性も明らかにしている。また、人工系有機色素を用いたモデル化合物を使ってレドックス機能を探索し、有機色素間に挟み込まれた金属集合体が離散・集合現象を示すことを見出した。この現象は他の分子系では見出されていない新しい動的分子挙動であり、有機色素と金属集合体のハイブリッド体の特異な機能を持つことの一つの現れとみなせる。

以上のことから、当初の主要な計画目標は達成できたと考えている。本研究の中で天然有機色素類を金属クラスターの多座配位子として利用できることを示した意義は大きいと考えている。これまで、単核金属錯体については、種々の天然由来の分子およびそこから誘導される分子群が有用な配位子として働くことが確立されており、触媒の開発等に利用されてきた。一方、金属クラスター触媒に対しては有効でかつ入手容易な多座架橋配位子の開発が強く望まれてきた。

今回の成果は、天然有機色素類が金属クラスターに対する有用な多座架橋配位子として機能することを示すものであり、触媒として大きな期待がかかる金属クラスターに対する今後の分子設計に重要な指針を与えると期待される。

(2) 研究総括評価

物質科学のフロンティア領域の中でも、超分子系包接環境の科学、多電子変換系の科学、分子の構造変化が誘起する巨視的機能の科学、新しい原子集団形成と機能発現などは新領域として急速な進展が期待されている。

村橋哲郎博士は、新しい原子集団形成と機能発現のパイオニア研究者として有機化合物と金属原子の結合形成についての自身の卓越した研究実績を基礎に、 π -共役系有機色素類の金属バインド能に関する、意欲的な研究提案を行い採択された。

研究開始直後より、めざましい研究進展速度で π -共役系構造を持つ有機色素類の特異な金属バインド能の解明・実証を進めている。具体的には、代表的な天然カロテノイド色素である β -カロテンが10核金属種をサンドイッチ型にバインドすることを初めて明らかにした。さらに、人工系有機色素をバインダーとして持つモデル金属クラスターを用いて、レドックス機能解明に関する研究を進め、拡張 π -共役系不飽和炭化水素と金属集合体のハイブリッド体が金属集合性の変化を伴う新しいタイプのレドックス応答性を示すことを見出した。即ち、拡張 π -共役系不飽和炭化水素に挟み込まれた金属集合体が、レドックスに反応して可逆的に分裂・集合する現象を示すことを発見している。

このような注目すべき研究展開はさきがけ研究者に望まれるフルスイングによる研究挑戦の模範例とも言える。一方で、人工光合成の実現には、多電子変換過程をいかにして制御し効率的なシステムを構築できるかが解決すべきボトルネック課題の一つである。村橋博士には、今後、この多電子変換過程の科学について正面からの挑戦を期待したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表(8件中主要5件)

1. Murahashi, T.; Usui, K.; Inoue, R.; Ogoshi, S.; Kurosawa, H. "Metalloceonoids of Platinum": Syntheses and Structures of Triangular Triplatinum Sandwich Complexes of Cycloheptatrienyl" Murahashi, T.; Usui, K.; Inoue, R.; Ogoshi, S.; Kurosawa, H. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 117-122.
2. Murahashi, T.; Takase, K.; Oka, M.; Ogoshi, S. "Oxidative Dinuclear Addition of a $\text{Pd}^{\text{I}}\text{-Pd}^{\text{I}}$ Moiety to Arenes: Generation of $\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-arene Pd}^{\text{II}}_2$ Species" *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14908-14911.
3. Murahashi, T.; Usui, K.; Tachibana, Y.; Kimura, S.; Ogoshi, S. "Selective Construction of Pd_2Pt and PdPt_2 Triangles in a Sandwich Framework: Carbocyclic Ligands as Scaffolds for a Mixed Metal System" *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8886-8890.
4. Murahashi, T.; Shirato, K.; Fukushima, A.; Takase, K.; Suenobu, T.; Fukuzumi, S.; Ogoshi, S.; Kurosawa, H. "Redox-induced Reversible Metal Assembly through Translocation and

Reversible Ligand Coupling in Tetranuclear Sandwich Frameworks” *Nature Chem.* **2012**, *4*, 52.

5. Murahashi, T.; Kimura, S.; Takase, K.; Ogoshi, S.; Yamamoto, K. “Bridging π -Coordination of Pyrrole and Indole over a Pd^I-Pd^I Bond” *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4310–4312.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

A. 国際学会招待講演(9件)

1. Murahashi, T. “Chemistry of Multinuclear Metal Sandwich Complexes” Osaka University Global COE International Symposium, Invited Speaker, 2010/10/22 (Osaka, Japan)
2. Murahashi, T. “Multinuclear Sandwich Complexes Containing a Metal Chain or a Metal Sheet between Extended Unsaturated Hydrocarbons” Dalton Lecture, Japan Society of Coordination Chemistry Annual Meeting, Award Lecture, 2011/9/17 (Okayama, Japan)
3. Murahashi, T. “Chemistry of Multinuclear Sandwich Complexes” Dalton Lecture, Award Lecture, 2011/9/30 (Taipei, Republic of China)
4. Murahashi, T. “Redox-Switchable Metal Assembling and Ligand Coupling in Tetranuclear Palladium Sandwich Frameworks” The 9th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Invited Speaker, 2012/8/15 (Fukuoka, Japan)
5. Murahashi, T. “Chemistry of Dimensionally Extended Sandwich Compounds” RIKEN International Symposium on Frontiers of Organometallic Chemistry, Invited Speaker, 2012/11/30(Wako, Japan)
6. Murahashi, T. “Redox-Switchable Metal Assembling and Ligand Coupling in Tetranuclear Palladium Sandwich Frameworks”, The 6th Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, Invited Speaker, 2013/1/20 (Okazaki, Japan)
7. Murahashi, T. “Dynamic Structural Changes of Multinuclear Sandwich Complexes”, Japan-China Joint Symposium for Coordination Nanomaterials, Invited Speaker, 2013/6/14(Okazaki, Japan)
8. Murahashi, T. “Chemistry of Metal Chain Sandwich Complexes”, Japan-Canada Joint Symposium for Coordination Chemistry, Invited Speaker, 2013/11/1(Naha, Japan)
9. Murahashi, T. “Dynamic Structural Changes in Multinuclear Sandwich Complexes”, Japan Society of Coordination Chemistry Annual Meeting, Invited Speaker, 2013/11/2 (Okinawa, Japan)

B. 国内学会招待講演(11件)

1. 村橋哲郎、「多核サンドイッチ錯体の構築～不飽和炭化水素類の鋳型効果」, 近畿化

- 学協会有機金属部会第3回例会, 2010/11/19(金沢、石川)
2. 村橋哲郎、「サンドイッチ化合物の構造次元性拡張」, 分子科学研究所所長招聘研究会, 2011/3/3(岡崎、愛知)
 3. 村橋哲郎、「サンドイッチ化合物の構造次元性拡張」, 名古屋大学 GCOE シンポジウム, 2011/10/22
 4. 村橋哲郎、「金属鎖および金属シートを持つサンドイッチ化合物の創製」, 東京大学大学院工学研究科応用化学談話会, 2012/3/3(東京)
 5. 村橋哲郎、「サンドイッチ化合物の新展開」, 分子研研究会, 2012/3/13(岡崎、愛知)
 6. 村橋哲郎、「サンドイッチ化合物の化学—単核から多核への展開」, 東京工業大学理工学研究科応用化学専攻セミナー, 2012/11/7
 7. 村橋哲郎、「サンドイッチ化合物の構造次元性拡張」, 第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2012/11/11(名古屋)
 8. 村橋哲郎、「有機金属錯体の構造次元性拡張」, 分子研研究会, 2013/1/19(岡崎、愛知)
 9. 村橋哲郎、「金属鎖および金属シートを持つサンドイッチ化合物の創製と性状解明」, 東北大学卓越大学院研究会, 2013/2/6(仙台)
 10. 村橋哲郎、「炭素 π —共役系と金属クラスターの間形成される柔軟な連続多点配位結合」, 第 93 日本化学会春季年会, 2013/3/23(滋賀)
 11. 村橋哲郎、「金属鎖および金属シートを持つサンドイッチ化合物の創製」, 新学術領域研究会「メゾスコピックアーキテクチャーの化学」, 2013/5/1(東京)