

PPh₃を回転子とする発光性Au二核錯体の合成とクラッチ機構

¹東理大理, ²東工大院化生科研

○菅 大樹¹, 徳永遼真¹, 赤木勝太¹, 矢崎晃平²,
吉沢道人², 亀渕 萌¹, 田所 誠¹

Synthesis and Clutch Mechanism of Luminescent Dinuclear Au Complex with PPh₃ Rotors

○Hiroki Kan¹, Ryoma Tokunaga¹, Shota Akagi¹, Kohei Yazaki²,
Michito Yoshizawa², Hajime Kamebuchi¹, Makoto Tadokoro¹

¹Faculty of Science, Tokyo University of Science, Japan

²Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology, Japan

【Abstract】 Development of a molecular machine, which performs a mechanical motion triggered by light, heat and pH, is one of the most important targets in supramolecular science. We report a molecular machine with two molecular gears, $[(Au^I PPh_3)_2(H_2bim)](ClO_4)_2$. Under the acidic condition, it adopts a *cis*-type geometry due to hydrogen bonds with ClO_4^- ions in which the two PPh₃ gears mesh with each other. On the other hand, under the basic condition, the structure changes to a *trans*-type geometry in which the gears do not mesh with each other. The *cis-trans* isomerization of this molecule can be distinguished by the emission caused by the interaction between two Au⁺ ions which are recognized as the stator of a cowwheel motion. In this presentation, we report the rotation behavior of PPh₃ as a rotor was investigated by the analysis of temperature depending NMR and two-dimensional NMR spectra.

【序】 光や熱、pH 変化に応答し機械的な運動を制御できる分子マシンの開発は超分子化学においての大きな目標の一つである。今回は固定子である Au⁺に

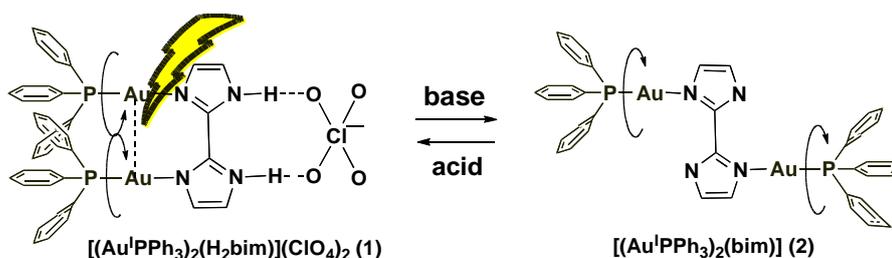


Fig. 1. Molecular machine mechanism

配位結合した PPh₃ 基を回転子とする二重歯車型の分子マシン $[(Au^I PPh_3)_2(H_2bim)](ClO_4)_2$ ($H_2bim = 2,2'$ -biimidazole) (**1**) の回転運動について報告する。分子歯車の特徴は、歯車の構造をもつ分子が二つ以上存在し、互いに噛み合うような立体構造(はめば歯車)を取ると、一方の歯車が回転を行うと他方の歯車が逆回転の運動を行うことにある。我々が報告する分子歯車は、酸性条件下では ClO_4^- が H_2bim との水素結合を形成することにより、互いに回転子が噛み合ったはめば歯車状態になるものである。一方、塩基性条件下では、回転子同士が噛み合わない状態へと変化する。(Fig. 1) また、この分子マシンは回転子同士が互いに噛み合っている時に、Au-Au 間相互作用に由来するリン光発光が観測される。本発表ではこの分子歯車の 2D-NMR

および温度可変 NMR (VT-NMR) を測定することにより、その回転挙動を調べたので、その報告を行う。

【方法】

H₂bim を配位子とし、これに分子マシンの歯車として [Ph₃P-Au⁺] 錯体を反応させることで、二つの NH 基と ClO₄⁻ が水素結合で安定化された Au 二核錯体 [(Au^IPPh₃)₂(H₂bim)](ClO₄)₂ (**1**) を合成した。これに塩基を添加することで **1** は脱プロトン化され、歯車同士が噛み合わないで単独の歯車を持つ [(Au^IPPh₃)₂(bim)] (**2**) を合成した。これらの錯体は歯車同士が噛み合っている場合のみ Au-Au 間相互作用による発光を示すことから区別することができ、二つの錯体の相互変換は pH 変化によって可逆的に制御することが可能である。これらの 2D-NMR および温度可変 NMR を測定することで、それぞれの錯体の回転挙動について考察した。

【結果・考察】

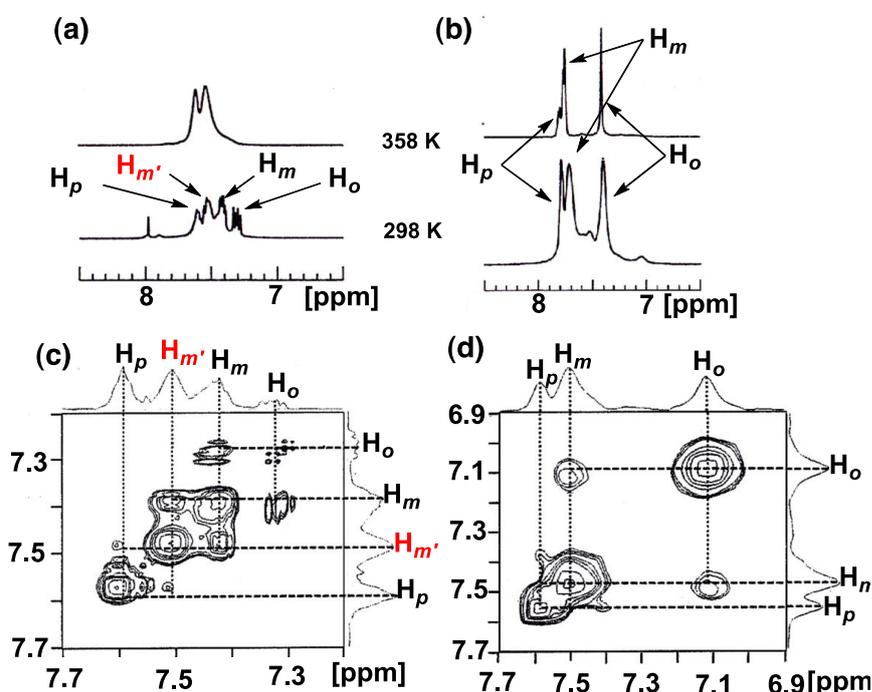


Fig. 2. ¹H-VT-NMR spectra of **1** (a) and **2** (b), and 2D-¹H-¹H NMR (NOESY) of **1** (c) and **2** (d).

独立回転している錯体 **2** では、1つの H_m ピークのみであった。この錯体 **1** の H_m' のピークは分子内の相互作用を観測することができる ¹H-¹H COSY では、H_m ピークとの相関は観測されなかった。しかし、分子間の NOE を観測する ¹H-¹H NOESY の測定では、H_m と H_m' のピークの相関が存在することから、この H_m' のピークは分子間の Phenyl 基の重なり由来のものであると考えられる。(Fig. 2 c and d) そのため、溶液中で錯体 **1** は、はめば歯車構造をとっていることが分かった。一方、Fig. 2 の (a) と (b) のように d⁶-DMSO を用いてこの錯体 **1** と **2** の室温から 358 K までの温度可変 ¹H-NMR を測定したところ、後者では Ho、H_m および Hp のすべてが観測されて区別できるのに対して、前者のはめば歯車構造を持つものは、複雑なピークが 2つのピークに融合しており、はめば歯車による回転運動をしているものと考えている。

錯体 **1** と **2** の 2D-NMR の測定を行い、錯体 **1** が持つはめば歯車構造を証明しようと試みた。2D-NMR の内、¹H-¹³C NMR (HSCQ) および ¹H-¹H COSY の測定を行うことによつて、Au-PPh₃ のオルト位の Ho、メタ位の H_m、パラ位の Hp のピークをそれぞれ帰属した。このとき、はめば歯車構造をとっている錯体 **1** では、メタ位のプロトンが 2つの H_m と H_m' のピークに分かれていることが観測された。しかし、単