

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05479

研究課題名(和文) ラセミ化で駆動する新合成戦略を用いた系統的・網羅的な新奇機能性錯体開発

研究課題名(英文) Development of Novel Functional Complexes by Chirality-assisted Preparative Strategies

研究代表者

金川 慎治 (KANEGAWA, Shinji)

九州大学・先導物質化学研究所・助教

研究者番号：20516463

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題ではこれまで困難であった異核複核錯体合成に対し、「キラリティでアシストされた新奇合成戦略」を提案し、これが様々な元素に対して適用可能な有用な戦略であるという結果を得た。さらに、得られた異核複核錯体について構造解析、物性評価を行うことで、外場応答性の分子内電子移動に基づく分極スイッチ結晶を新たに見出すことに成功した。今回提案した戦略は、より対称な分子構造となることやラセミ結晶が析出しやすいといった、キラル分子で一般的な傾向を利用したものであることから適用範囲が広いと期待される。特に分子性化合物の機能開拓研究に非常に有効な戦略を実証できた点が今回の重要な成果である。

研究成果の概要(英文)：We proposed a novel Chirality-assisted synthetic strategy for difficult heterometallic complex preparations and demonstrated this is an applicable useful strategy for various elements in this research. Furthermore, new stimuli-responsive polarization switch crystals based on the intramolecular electron transfer were successfully developed. Our strategy proposed here based on a general tendency of chiral molecules which prefer forming symmetric molecular structures and crystallize in racemates. Thus it has a wide coverage, and it is in particular important result that we demonstrated an effective strategy for study of molecular functional materials.

研究分野：機能分子化学

キーワード：固体物性 キラリティ 異核錯体 磁気特性 結晶構造制御 外場応答性

1. 研究開始当初の背景

近年、「複合機能化」を目指し、狭義の磁気物性研究の枠にとどまらない分子磁性体研究が盛んにおこなわれている。このような研究分野において、分子磁性研究で培われた分子構造制御、電子状態制御の知見を基に、導電性や光感応性、分子認識能、量子物性などをもあわせもつ分子性材料として次々と「複合機能分子磁性体」が生み出されつつある。このような分子からなる新規材料に対する応用化、デバイス化への展開は今後さらに発展していくものと期待される。

一方、無機材料（特に無機酸化物）は電子デバイスや環境触媒といった形で既に多くの応用・実用がなされている。無機材料における物質開発研究の重要な手段として、金属のドーピングや置換等の手法が挙げられる。複数の金属イオンを組み合わせるこの手法によって、物質の電子状態が制御されることにより様々な電子物性が開拓され、非常に広い分野において実用化されてきた。しかしながら、分子性材料の研究において、無機材料におけるこのような手法に対応する研究、すなわち「複数の金属中心を持つ分子上の、特定の場所に異種の金属イオンを系統的に置換する」事は合成上、あるいは生成物の単離といった点で一般に非常に困難である。

近年、金属触媒の分野では異核の複核錯体による研究がみられるようになっており、単核錯体あるいは同じ金属の複核錯体では見られないユニークな反応性を示すことが報告されている。しかしながら、こういった錯体分子の合成には「異核錯体とするための配位子設計」、すなわち環境の異なる二種類の配位部位の設計が別途必要となることから、用いることのできる配位子は限られている。これらの問題点によって、金属置換により電子状態が十分に制御された分子の系統的合成及び物性評価は、主にその合成の困難さからほぼ未開拓であった。

2. 研究の目的

本研究は外場応答性の複核錯体を基盤とし、分子合成、結晶作成の精密制御手法の開発と、それによる新物性開拓を目的とした。より具体的には、以下の2点を重点課題として定めた。

(1) 合成戦略の新規方法論：これまで困難であったヘテロ金属錯体の精密合成に対し、「キラル分子の偽ラセミ化を利用した集積法」という新規合成法の提案と有効性の実証を行う。

(2) 系統的・網羅的金属置換による機能性分子開発：分子構造、結晶構造が同じでありながら金属イオンのみ異なる一連の化合物を合成することで、精密に電子状態をチューニングし、これらの物質の電子物性を比較、検討することで新物性を開拓する。

3. 研究の方法

既知の光応答性錯体である原子価互変異性コバルト複核錯体をベースとした異核複核錯体の合成、評価を行う。特に、合成戦略において「光学活性な配位子を持つ金属錯体」を利用し、複核錯体形成時の偽ラセミ化による集積化により、ヘテロ金属複核錯体を計画的かつ系統的に合成した。この新合成手法によって、異なる組み合わせの金属について一連の類似分子合成を行い、電子状態の変化によって発現するさまざまな物性について比較した。

具体的な方法として、あらかじめ光学活性とした配位子からそれぞれ合成した単核錯体を用い、これが自由エネルギー的に安定な、「偽ラセミ化するプロセス」を合成に取り入れることによって異核複核錯体を合成するという新戦略を提案する。

この戦略に基づいて合成された異核複核錯体は、同一の構造を持ちながらd電子数や酸化還元特性、スピン数が少しずつ異なり、それに応じた磁性や外場応答性を発現することが期待される。そこで、主として磁性や外場応答性に注目した物性評価を行った。加えて、対称な分子構造を持ちながら、非対称な電子状態、結晶構造を得ることができることから、特に結晶サンプルの誘電性に注目した検討を行った。

4. 研究成果

(1) 結晶全体で方向のそろった分子内電子移動を示すクロム-コバルト異核複核錯体の開発

「研究の方法」欄で提案したキラリティによってアシストされた異核複核錯体の合成について検討を行った。あらかじめ光学分割した環状四座配位子(5, 7, 7, 12, 14, 14-hexamethyl-1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradecane; *SS*-cth, *RR*-cth)を用い、クロムまたはコバルトの単核錯体を合成した。これらを酸化還元活性な架橋配位子(2, 5-dihydroxy-1, 4-benzoquinone; dhbq)で架橋することにより、異核複核錯体[CrCo]を得ることに成功した。[Cr(*SS*-cth)]と[Co(*RR*-cth)]の組み合わせでの合成で得られる錯体は[Cr(*SS*-cth)-dhbq-Co(*RR*-cth)]のみであり、クロムやコバルトのみからなる複核錯体は得られなかった。このことから、複核錯体分子が溶液中で生成するときに、ある種のキラリティによる整理(キラリソート)が働くことを示しており、より対称性の高い分子構造が安定に得られたと考えている。

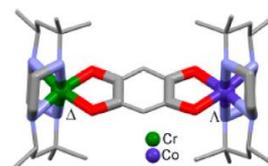


図1 異核複核錯体 [CrCo] の分子構造

異核複核錯体 $[\text{CrCo}](\text{PF}_6)_3$ の結晶構造解析を行ったところ、極性点群 $P2_1$ で結晶化しており、結晶中で $[\text{Cr}(\text{SS-cth})\text{-d}(\text{hbq-Co}(\text{RR-cth}))]$ の方向がそろっていることが確認された。(図2(a))磁気測定や温度依存IR測定によって $[\text{CrCo}](\text{PF}_6)_3$ はコバルト一配位子間での分子内電子移動(原子価互変異性)を示すことが明らかになった。この分子内電子移動に伴う単分子レベルでの双極子モーメントの変化をDFT計算により見積もることで、電子移動前後で9デバイ程度の変化を示すことが分かった。この分子内電子移動に伴う双極子モーメントの変化は分子レベルでの挙動である。このような分子レベルでの分極は、その集合体である結晶状態においては、その対称性から分子間で互いに打ち消しあってしまうのが一般的である。今回得られた異核複核錯体 $[\text{CrCo}](\text{PF}_6)_3$ では結晶状態で分子の方向がそろっていることから、バルクである結晶として分極スイッチングが達成されているといえる。このような分子内の電子移動に基づく分極スイッチングはこれまでの強誘電体等で報告されているものと全く異なる機構によるものであり、新奇の誘電材料として期待ができるものと考えられた。

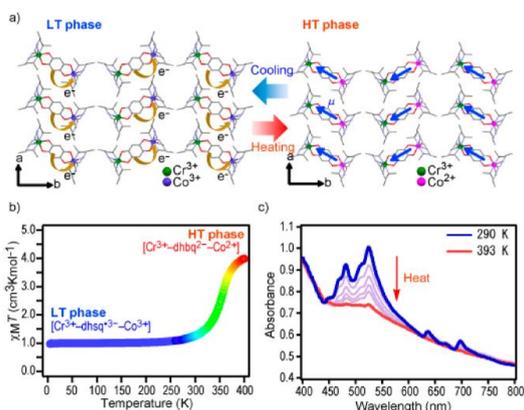


図2 (a)異核複核錯体 $[\text{CrCo}]$ の結晶構造 (b) $[\text{CrCo}]$ の磁気特性(c) $[\text{CrCo}]$ の温度依存可視光吸収スペクトル。これらの結果は結晶全体で方向のそろった分子内電子移動挙動を示すことを表している。

(2)「キラリティでアシストされた異核複核錯体の合成」戦略の適用拡大・一般化
興味深い物性を示す異核複核錯体 $[\text{CrCo}]$ を得ることに成功した手法の適用を広げべく、各種金属原子を用いて同様の合成を行った。今回検討した、第4周期の元素であるクロム、マンガン、鉄、コバルトおよびガリウムを用いた場合、いずれの組み合わせにおいても $\text{d}(\text{hbq})$ 配位子で架橋された異核複核錯体 $[\text{M}^1\text{M}^2]$ ($\text{M}^1 \neq \text{M}^2$)を得ることができた。このことは、本研究で提案したキラリティによる異核複核錯体合成戦略が広く様々な元素に対して適用可能であることを示している。

さらに非常に興味深いことに、得られた $[\text{M}^1\text{M}^2]$ 互いにほとんど同じ分子構造であり、さらに同型の結晶を与えることが明らかとなった。得られた分子の電子状態は、用いた元素の組み合わせに対応してそれぞれ異なっている。今回の系では、このような電子状態の異なる分子を同じ分子構造、同じ結晶構造中で比較できる。これは無機酸化物等の物性開拓研究で一般に行われる固溶化の手法を分子に適用したものとみなすことができると考えており、分子性機能材料開発に極めて有用であると考えられる。

Hetero metal

M1	Co		Cr		Co	
M2	Mn	Fe	Co	Fe	Co	Co
temp(K)	123 K	123 K	123 K	50 K	200 K	420 K
Space group	$P2_1$	$P2_1$	$P2_1$	$P2_1$	$P2_1$	$P2_1$
a(Å)	8.768(8)	9.031(12)	8.768(8)	8.7642(8)	8.840(1)	9.1004(9)
b(Å)	30.98(3)	30.72(4)	30.98(3)	29.609(3)	29.936(4)	30.948(3)
c(Å)	10.618(9)	10.303(12)	10.618(9)	10.1074(8)	10.144(1)	10.196(1)
γ (deg.)	111.280(8)	110.44(3)	111.280(8)	110.140(8)	109.944(8)	110.002(8)
Frack parameter	-0.010(14)	0.14(5)	0.014(19)	0.17(2)	0.17(3)	0.08(3)

表1 異核金属錯体 $[\text{M}^1\text{M}^2]$ の結晶構造学的パラメータ。金属の種類にかかわらず、同型の結晶を与えることがわかる。

(3) 新規異核複核錯体合成戦略で得られた化合物群の磁気特性

「キラリティでアシストされた異核複核錯体の合成」戦略を適用して得られた新規異核複核錯体について磁気特性を検討し、電子状態とスピン状態について検討した。

① $[\text{McCo}]$ 錯体の電子状態と磁気特性

得られた錯体はマンガン2価、コバルト3価であった。マンガン2価高スピンに由来する $S = 5/2$ の常磁性分子であり、外場応答性は見られなかった。

② $[\text{CrFe}]$ 錯体の電子状態と磁気特性

得られた錯体はクロム3価、鉄3価で、架橋配位子がアニオンラジカルとなっていた。クロム3価のスピン($S = 3/2$)と高スピン鉄3価($S = 5/2$)が中心の有機ラジカルと強く反強磁性的に相互作用することにより、 $S = 7/2$ のスピン基底状態を持つ高スピン分子となっていることが分かった。

③ $[\text{FeCo}]$ 錯体の電子状態と磁気特性

磁気測定において100 K以下の温度領域で急激な磁化率の変化が観測された。磁化率変化の前後の温度領域において結晶構造解析を行うことにより、コバルトはいずれの温度においても3価の低スピン状態であり、変化していないことが分かった。また、鉄周りの結合長の変化はスピン転移が起きていることが示唆された。合わせて行った温度依存赤外吸収スペクトルでは、温度変化に応じて中心の架橋配位の酸化還元が起きていることが示唆された。このことは鉄と配位子間で電子

移動が起きていること示している。一方で、 ^{57}Fe メスバウワースペクトルでは、鉄中心の価数の変化やスピン転移を明確に示すスペクトル変化は観測されなかった。このことから、 $[\text{FeCo}]$ においては鉄—配位子間で非常に早いタイムスケール (~ 100 ns) で電子移動が起きていることを示唆している。 $[\text{FeCo}]$ 錯体の結晶も方向のそろった分子パッキング構造となっていることから、非常に高速な分極スイッチ材料としての展開が期待できる。①～③に示したように異核複核錯体 $[\text{M}^1\text{M}^2]$ の系では、用いた金属元素ペアによって全く異なった磁気特性を示した。これらの結果で特に重要な点は $[\text{M}^1\text{M}^2]$ は同一の分子構造、結晶パッキングを有していることである。これによって、直接的にこれらの分子からなる結晶の物性を比較できる。固体物性を分子構造や結晶中での分子間相互作用の違いによる影響を考慮することなく比較できるこのような分子系は非常に珍しいといえる。

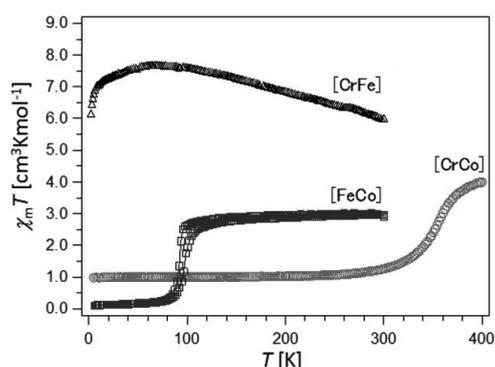


図3 異核複核錯体 $[\text{M}^1\text{M}^2]$ の磁気特性の比較

上記 (1) ~ (3) のように、本研究課題で提案した「キラリティでアシストされた異核複核錯体の合成」戦略は様々な元素に対して適用可能で有用な戦略であるという結果を得た。特に、同じ結晶構造中で位置選択的に元素置換を施したとみなすことのできる一連の分子性結晶が得られる点は、これからの分子性化合物の機能開拓研究に非常に有効であると考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① Shinji Kanegawa, Yoshihito Shiota, Soonchul Kang, Kazuyuki Takahashi, Hajime Okajima, Akira Sakamoto, Tatsuya Iwata, Hideki Kandori, Kazunari Yoshizawa, and Osamu Sato, Directional Electron Transfer in Crystals of $[\text{CrCo}]$ Dinuclear Complexes Achieved by Chirality-assisted Preparative Method, *J. Am. Chem. Soc.* 138,

14170-14173 (2016).

DOI:10.1021/jacs.6b05089

② Guo-Ling Li, Shinji Kanegawa, Zi-Shuo Yao, Sheng-Qun Su, Shu-Qi Wu, You-Gui Huang, Soonchul Kang, Osamu Sato, Influence of Intermolecular Interactions on Valence Tautomeric Behaviors in Two Polymorphic Dinuclear Cobalt Complexes, *Chem. Eur. J.* 22, 17130-17135 (2016).

DOI:10.1002/chem.201603817

[学会発表] (計 16 件)

① 瀬島 響・金川 慎治・中西 匠・佐藤 治 キラル配位子を用いた原子価互変異性錯体の合成及び磁気特性 日本化学会第 98 春季年会 (2018)

② LI, Junqiu; KANEGAWA, Shinji; SATO, Osamu Spin Crossover in Cyanide-Bridged $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}_2]$ Tetranuclear Clusters with Chiral Ligands 日本化学会第 98 春季年会 (2018)

③ 金川 慎治・佐藤 治, Deliberate Synthesis of Functional Heterometallic Complexes by Chiral Ligands, 錯体化学第 67 回討論会 2017

④ 金川 慎治・佐藤 治 分子配向を制御した外場感応性錯体分子結晶の合成と物性 第 10 回分子科学討論会 2016

⑤ KANEGAWA, Shinji; KANG, Soonchul; SATO, Osamu, Polar Crystal Structures and Stimuli-Responsive Magnetic Behaviors of Heterometallic Dinuclear Complex Achieved by Chirality-Assisted Synthetic Method, The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets (2016)

⑥ LI, Guo-Ling; KANEGAWA, Shinji; SATO, Osamu, Polymorphism-Dependent Valence Tautomeric Behavior in a Binuclear Cobalt Complex, The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets (2016)

⑦ KANEGAWA, Shinji; KANG, Soonchul; SATO, Osamu, Chirality-assisted Preparation of Heterometallic Complexes and Their Physical Properties, Pacificchem 2015 (2015)

[その他]

ホームページ等

<http://magnet.cm.kyushu-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金川 慎治 (KANEGAWA, Shinji)

九州大学・先端物質化学研究所・助教

研究者番号：20516463