

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05146

研究課題名(和文) 遷移金属とランタノイドを含む三核錯体の自然分晶におけるキラリティの制御

研究課題名(英文) Controls of the chirality in the trinuclear transition-metal and lanthanoid complexes on their spontaneous resolution

研究代表者

鈴木 孝義 (Suzuki, Takayoshi)

岡山大学・異分野基礎科学研究所・教授

研究者番号：80249953

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、物質が結晶化する際に常に片方の掌性を持つ光学活性結晶のみが析出する、絶対自然分晶と称する現象の発現機構を解明することを目的とした。光学活性を持たない三脚状配位子と遷移金属及びランタノイド金属塩から生成する陽イオン性三核錯体を含む塩の溶媒和結晶を研究対象とし、様々な金属イオンの組合せや対イオンおよび結晶化溶媒の種類、異なる結晶化条件下での結晶化挙動の相違を検証した。その結果、遷移金属のd電子数及びランタノイドイオンのf電子数がこの特異な結晶化挙動の発現に寄与していることを確認できた。さらに、この化合物の結晶表面では通常ホモキラリ認識が起こっており、結晶キラリティの誘導が可能であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

自然界及びそこに生きる生命体が片方の鏡像体のみで形成されていることはよく知られた事実であるが、そのキラリティがどのように発現したのかは、現代科学の重要な未解決問題の一つである。本研究において、光学活性源を含まない材料から生成する結晶性化合物に自発的なキラリティ発現が生じる原因を解明する事ができれば、その学術的な意義は基礎化学に限らず、あらゆる自然科学分野において非常に大きい。また、生成するキラリ結晶から有用な固体触媒を開発できれば、光学活性源を必要としない完全不斉合成を達成する可能性が生まれ、精密医薬品合成をはじめとする化学工業界に与える社会的な意義も大きい。

研究成果の概要(英文)：This study was aimed to elucidate the mechanism of absolute spontaneous resolution, in which only optically active crystals with a specific chirality are always deposited on crystallization. The target compounds were the trinuclear metal complex salts consisting of non-optically active tripodal organic ligands, transition and lanthanoid metal ions, counter anion, and some solvent molecules of crystallization. We have examined the difference in crystallization behavior under different combination of metal ions, counter anions, and crystallization conditions including the solvents. It was confirmed that the numbers of d- and f-electrons of transition and lanthanoid ions, respectively, contribute to the definitive effect of this peculiar crystallization behavior. In addition, it was revealed that a normal homochiral recognition occurred on the crystal surface of these compounds and crystal chirality could be induced on crystallization.

研究分野：錯体化学

キーワード：絶対自然分晶 キラリティ ランタノイド 多核錯体 ホモキラリ集積

1. 研究開始当初の背景

Pasteur が酒石酸アンモニウムナトリウムの自然分晶を発見して以来、この現象は光学活性物質の簡便かつ確実な分割法として注目されてきた。一般的な自然分晶では右旋性を示す結晶と左旋性を示す結晶が同量析出するので、光学分割を行うためには目視により結晶を1粒ずつ選別する必要がある。種結晶を用いる優先晶出法を用いれば一方のエナンチオマーの結晶のみを得ることも可能であるが、この場合反対のエナンチオマーは溶液中に残るため、光学分割法としては効率的とは言い難い。

1990年 Kondepudi らは塩素酸カリウムの自然分晶に関する奇妙な現象を発表した。KClO₃ は水溶液中では光学不活性なイオンを生じるが、結晶化する際のイオンの配列により光学活性な結晶が析出する。この KClO₃ の過飽和溶液を攪拌しながら結晶化すると、析出した結晶が右旋性または左旋性のどちらかに完全に偏ると報告した。この現象は後に Viedma によってラセミ混合物(コングロメレート)の結晶を溶解した飽和溶液を用いて検証され、摩擦により誘起される Chiral Symmetry Breaking または Viedma Ripening として認識されるようになった。このようにどちらか片方の掌性をもつ結晶のみが定量的に析出する現象は Total Spontaneous Resolution と命名されている(以降ではこの語の日本語訳を全自然分晶とする: 図1)。

2008年以降、Noorduyn らはこの全自然分晶を発展した一連の興味深い研究を発表している。ある種のキラル有機アミドをラセミ化触媒の存在下で攪拌しながら結晶化すると、全自然分晶が起こることを発見した。ここで注目すべき点は、ラセミ体の有機アミドが結果的に片方のエナンチオマーに反

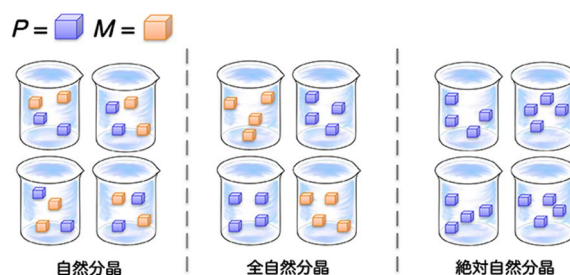


図1 全自然分晶および絶対自然分晶の定義

ラセミ化 (Deracemization) し、バルクレベルで完全な不斉誘導に成功していることである。析出した結晶を取り出せば(すなわち、ラセミ化触媒を除けば)、片方のエナンチオマーのみを定量的に得ることができる。ただし、この場合も実験毎にどちらのエナンチオ結晶が析出するかの予測はできない。その後 Håkansson らは、遷移金属錯体や有機金属化合物でもこの全自然分晶が起こることを報告している。しかも、これらの金属錯体は置換活性であり溶液中で容易にラセミ化するため、この全自然分晶にはラセミ化触媒や攪拌の必要がない。

全自然分晶はラセミ体から片方のエナンチオマーへの完全な不斉転換を含んでいることから、キラル化合物の選択的な合成法として極めて重要な現象であり、様々な関連分野への応用も期待される。ただし、前述したようにどちらの掌性を持つ結晶が得られるかは予測できない。もし、全ての結晶化実験において常に片方のエナンチオ結晶のみが析出するのであれば(図1)これは全自然分晶をさらに一歩進めた絶対自然分晶: Absolute Spontaneous Resolution と定義できる新たな現象である。光学活性源のない材料から片方の光学異性体のみを選択的に生成することから Chiral Symmetry Creating ともいえ、物質の光学活性の起源や自然界のホモキラリティの発現という現代科学の重要な未解決問題にもつながると考えられる。

2. 研究の目的

近年、我々は遷移金属 (M^{2+}) とランタノイドイオン (Ln^{3+}) および光学不活性な三脚状有機配位子 (L^{3-}) を含む三核錯体 $[(ML)Ln(LM)](NO_3) \cdot 2MeOH$ (図2)が自然分晶することを明らかにした。しかも、これまでに単結晶 X 線構造解析および円二色性分散(CD)スペクトル測定により確認したすべての単結晶が同一の絶対配置 (Λ/Λ 配置) を有していた。すなわち、この三核錯体の結晶化において上述した絶対自然分晶が達成されていると考えられた。しかし、この現象がどのような理由で上記の三核錯体についてのみ観測されるのかは全くわかっていない。本研究は、この極めて特異で興味深い絶対自然分晶の発現機構を解明

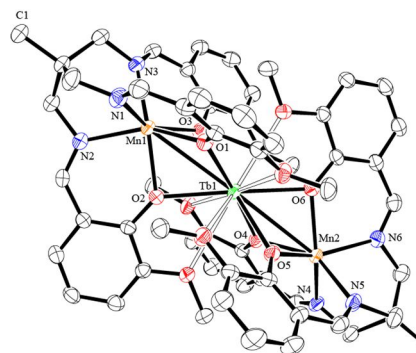


図2 絶対自然分晶を示す Mn-Tb-Mn 三核錯体陽イオンの分子構造

することを目的とする。

上述したように有機物や金属錯体が示す全自然分晶や、わずかなキラリティの不均衡が不斉増殖の機構により片方のエナンチオマーのみを生成することは近年よく認識されるようになってきた。また、化合物が自然分晶する場合、右旋性の結晶と左旋性の結晶が必ずしも同数生成しないことは研究者の間で経験的に知られていたが、最近はこの現象が論文として報告されることも多くなった。しかし、我々の化合物のように常に片方の掌性の結晶のみを選択的に生成する例は、少なくとも我々の知る限りこれまでに報告されていない。

本研究の目的であるキラリティの発現機構の解明は、生命体を含む自然界がホモキラル体で構成されている理由を導く可能性を秘めている。また、生成するキラル結晶から有用な固体触媒を開発できれば、光学活性源を必要としない完全不斉合成が達成可能性となるであろう。

3. 研究の方法

本研究では、絶対自然分晶を現象論的に確立するために、図2に示した [(MnL)Tb(LMn)](NO₃)₃ 三核錯体及びその誘導体について、様々な条件下で再結晶を行いその結晶化挙動を検証した。特に、遷移金属(II)イオンとランタノイド(III)イオンの組合せ、対イオン及び結晶溶媒の種類、光照射や磁場の印加、攪拌などの外場による影響に注目した。結晶化挙動の確認は、再結晶により得られた試料を用いて単結晶 X 線回折および固体透過型 CD スペクトル測定により行った。全自然分晶及び絶対自然分晶発現は、固体 CD スペクトルの解析により、図3に示した方法で確認した。また絶対構造の決定は、単結晶 X 線構造解析により Flack パラメータ法を用いて行った。この検証法を確認する目的と、絶対自然分晶を示す新たな化合物群の探索のため、三脚状六座配位子 H₃L' を含む単核 Mn^{II}, Fe^{II}, Ni^{II}, Zn^{II} 錯体: [M(H₃L')]Cl(ClO₄) (図4) についても同様の再結晶実験、X 線構造解析及び CD スペクトル測定を行なった。

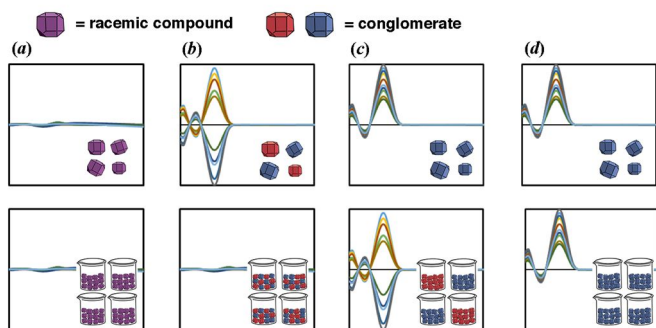


図3 CDスペクトルを用いた結晶化挙動の分類：上段は単結晶試料を用いて測定した場合、下段は一度の再結晶実験で得られた全ての結晶性試料を集めて測定した場合。(a)ラセミ化合物の析出；(b)自然分晶(コングロメライトの析出)；(c)全自然分晶；(d)絶対自然分晶

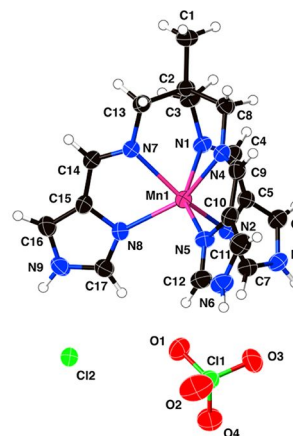


図4 単核錯体 [Mn(H₃L')]Cl(ClO₄)の構造

4. 研究成果

まず、単核錯体: [M(H₃L')]Cl(ClO₄) について、CD スペクトルを用いた結晶化挙動の解析を行なった。図5に Fe^{II} 及び Ni^{II} 錯体に対する測定結果を示した。これらの結果より、本研究で用いる固体透過型 CD スペクトルによる検証法の有効性を確認するとともに、これまで単なる自然分晶を示すと思われてきたこれらの錯体のうち、Fe^{II} 及び Mn^{II} 錯体は不完全な全自然分晶を、Ni^{II} 及び Zn^{II} 錯体は不完全な絶対自然分晶を示す可能性があることを指摘できた。

次に、図2に示した Mn-Tb-Mn 三核錯体: [(MnL)Tb(LMn)](NO₃)₃ 及びその Zn 類似錯体について、結晶化溶媒の効果を検討した。様々な

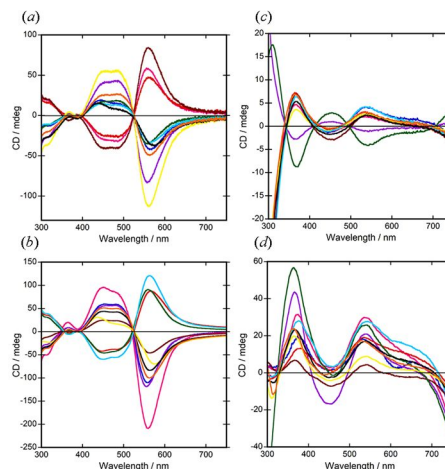


図5 [M(H₃L')]Cl(ClO₄) (M = Fe, Ni) の CD スペクトル。(a) M = Fe, 単結晶；(b) M = Fe, バルク試料；(c) M = Ni, 単結晶；(d) M = Ni, バルク試料

溶媒(混合溶媒系を含む)を用いて上記三核錯体の結晶化を試み、その結晶構造を解析するとともに、自然分晶を示した化合物結晶については固体透過型 CD スペクトル測定により結晶化挙動を調査した。ここで対象とする化合物の結晶には各々の溶媒和分子が含まれるため、結晶化溶媒の違いは、化合物の組成に違いを生じ、析出する結晶の結晶系や結晶化挙動に相違が現れることはある意味で当然であると言える。しかし、本研究で注目している絶対自然分晶を生じる溶媒がメタノール(もしくはジクロロメタン)に限られることから、比較的小さな(錯陽イオンと対陰イオンが形成する空間に対して自由度の大きな)溶媒分子が絶対自然分晶の発現に何らかの影響を与えていることが明らかとなった(表1)。

表1 三核錯体 Mn-Tb-Mn 及び Zn-Tb-Zn における溶媒和分子の異なる化合物の結晶化挙動の相違

三核錯体: [C]X =	ラセミ化合物	自然分晶	全自然分晶	絶対自然分晶
[(MnL)Tb(LMn)](NO ₃)	[C]X•4EtOH [C]X•2CH ₂ Cl ₂ [C]X•4CH ₂ Cl ₂	[C]X•DMF	[C]X•4CHCl ₃	[C]X•3MeOH
[(ZnL)Tb(LZn)](NO ₃)		[C]X•2DMF [C]X•4EtOH	[C]X•4CHCl ₃	[C]X•2MeOH [C]X•2CH ₂ Cl ₂

遷移金属イオンとして Zn^{II} を採用し、一連のランタノイド (Ln^{III}) イオンを含む Zn-Ln-Zn 三核錯体をメタノールから結晶化して得られた化合物の調査では、非常に興味深い結果が得られた。得られた結晶に対する X 線構造解析から、原子番号の小さいランタノイドである La, Ce, Pr 錯体は中心対称性の空間群 P₂₁/c に結晶化し、ラセミ化合物(鏡像体の 1:1 結晶)が析出していた。これに対して、これまでに調査した Nd 以降のランタノイド (Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb, Lu) 及び擬ランタノイドである Y を含む三核錯体 [(ZnL)Ln(LZn)](NO₃)•2MeOH は、全て空間群 P₂₁2₁2₁ で結晶化し自然分晶を示した。これらの系について、析出した結晶の掌性を単結晶及びバルクサンプル(全結晶性析出物)固体 CD スペクトル測定によりさらに詳しく調査した(図6)。

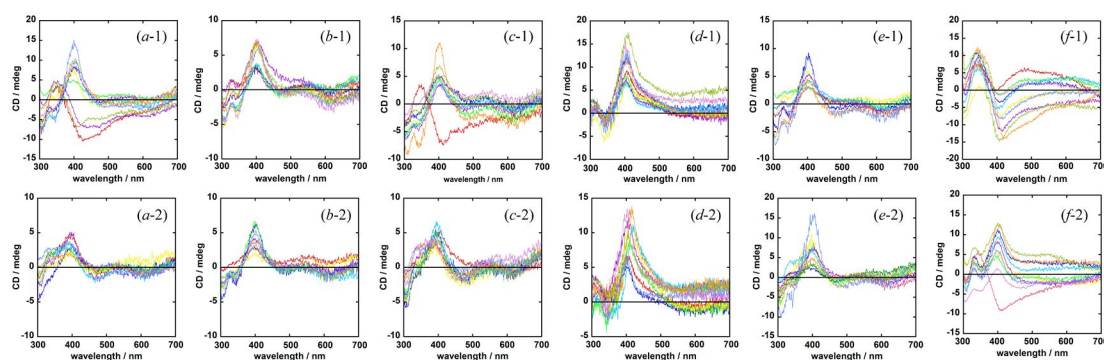


図6 [(ZnL)Ln(LZn)](NO₃)•2MeOH (Ln = Nd (a), Eu (b), Gd (c), Tb (d), Dy (e), Yb (f)) の単結晶サンプル (n-1) 及びバルクサンプル (n-2) の CD スペクトル

Ln^{III} が Eu^{III}, Dy^{III} 及び Lu^{III} の場合、先述の Tb^{III} 錯体と同様に、析出した全ての結晶がΛ/Λ型配置を持つ絶対自然分晶を示した。Yb^{III} 錯体の場合には、10回の再結晶実験のうち1度のみ、析出したバルクサンプルの CD スペクトルが対称型を示したことから、偏った全自然分晶を発現していると考えられる。一方、Nd^{III} 及び Gd^{III} 錯体の場合には、1度の再結晶実験で得られた10個以上の単結晶を個々に用いた結晶構造解析及び CD スペクトル測定において、1個から数個の単結晶がΔ/Δ型配置及び対称型 CD スペクトルを示すことを確認した。すなわち、この場合には不完全な絶対自然分晶が発現していると推測できる。対称的に Y^{III} 錯体は通常自然分晶(コングロメラートの析出)が起こっていることも確認できた。これらの測定結果から、少なくとも [(ZnL)Ln(LZn)](NO₃)•2MeOH の絶対自然分晶の発現には、ランタノイドイオンの種類が決定的に関与していることが結論できた。さらに、そのランタノイド(III)イオンが有する f 電子数の偶奇性が何らかの影響を及ぼしているように推測されたが、この仮説については更なる検証が必要である。

上記したように、Y^{III} 錯体の結晶は Tb^{III} 錯体と同型構造を有するが、通常自然分晶の結果としてコングロメラートを析出し、X線構造解析を用いて個々の結晶の掌性を決定できる。このこ

とを利用し、 Δ/Δ 型配置であることを確認した Y^{III} 錯体の結晶を粉碎し、結晶核として Tb^{III} 錯体の飽和溶液に加え、析出した結晶の掌性を確認する実験を行なった。この実験により析出した単結晶を 3 個取り、その結晶構造と絶対配置を X 線回折法により解析したところ、いずれもこれまでに得られたことのなかった Δ/Δ 型配置を有する Tb^{III} 錯体であることが確認できた。さらに、絶対構造を確認した単結晶から作成した測定用サンプルと、1 度の再結晶実験で得られた全ての結晶性固体を集めて作成したバルクサンプルの固体 CD スペクトルの強度を比較したところ (図 7)、この実験では反対の掌性 (Δ/Δ 型配置) を持つ結晶の全自然分晶が発現していることを確認できた。この結果から、三核錯体 $[(ZnL)Y(LZn)](NO_3) \cdot 2MeOH$ の結晶表面ではキラル識別がされており、溶液中で Tb^{III} 錯体の反ラセミ化を伴いながら、 Δ/Δ 型錯イオンの優先晶出が実現したと結論された。この実験結果が絶対自然分晶の発現に対して意味することは、この化合物の結晶化に際して何らかのキラル因子が関与していることの示唆である。一方、種結晶を用いたキラリティの伝播が起こり、析出する結晶の掌性を制御できたことから、ラセミ化合物 (鏡像体の 1:1 結晶) を種結晶として用いた際の結晶化挙動にも興味を湧いた。しかし、この場合には結晶系の違いから有効な種結晶として機能せず、 Δ/Δ 型配置を持つ結晶の絶対自然分晶が観測された。

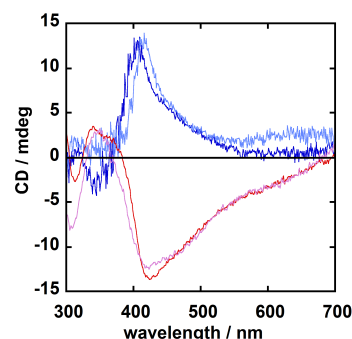


図 7 $[(ZnL)Tb(LZn)](NO_3) \cdot 2MeOH$ の CD スペクトル。青色： Δ/Δ 型単結晶，水色： Δ/Δ 型バルク試料，赤色： Δ/Δ 型単結晶，桃色： Δ/Δ 型バルク試料

他にも、 $[(ZnL)Tb(LZn)](NO_3) \cdot 2MeOH$ については様々な条件下での再結晶を試み、その結晶化挙動を検証した。再結晶に用いる容器や実験室環境の相違、結晶化における温度、光照射、直線及び回転磁場の印加、力学的攪拌による影響などを調べたが、いずれの場合も同じように絶対自然分晶が発現した。

これまでの本研究をまとめると、未だ絶対自然分晶の発現機構を完全に解明するには至っていないが、ランタノイド(III)イオンと結晶化溶媒の種類が決定的な影響を及ぼすことは明らかにできた。特に、ランタノイド(III)イオンが有する f 電子数の偶奇性の仮説については、更なる検証が必要であり、今後も未調査ランタノイドである Sm^{III} , Ho^{III} を用いた研究を継続する必要がある。また、絶対自然分晶を発現する化合物でも、同形構造を有する類似錯体の微結晶を播種することにより、生成する単結晶の掌性を制御可能であることが示された。このホモキラリティの伝播は自然分晶が発現する必要条件であるが、絶対自然分晶を示す化合物において結晶の掌性を反転できた意義は大きく、目的としている絶対自然分晶の発現機構の解明に繋がる成果と考えている。今後は、結晶構造が全く異なるキラル不純物の播種効果などを検証する必要がある。

なお上記した $[(ML)Ln(LM)](NO_3)$ 型三核錯体の他、自然分晶を示す新たな化合物の探索という観点から、関連する遷移金属錯体及びランタノイド錯体、特にそれらの多核錯体の合成と構造解析に関する研究も行い、本研究期間内にその成果を学会にて発表するとともに、学術論文として多数公表した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計17件(うち査読付論文 17件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件)

1. 著者名 Mori Masatoshi, Suzuki Takayoshi	4. 巻 512
2. 論文標題 Mixed-ligand platinum(II) complexes containing 2-(2-pyridyl)phenyl and 8-quinolyolphosphines: Synthesis and molecular structures in the crystals and in solution	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganica Chimica Acta	6. 最初と最後の頁 119862 ~ 119862
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ica.2020.119862	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 El Rez Bahjat, Liu Jiawen, Bereau Virginie, Duhayon Carine, Horino Yuki, Suzuki Takayoshi, Coolen Laurent, Sutter Jean-Pascal	4. 巻 7
2. 論文標題 Concomitant emergence of circularly polarized luminescence and single-molecule magnet behavior in chiral-at-metal Dy complex	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 4527 ~ 4534
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0qi00919a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Mori Masatoshi, Suzuki Takayoshi	4. 巻 76
2. 論文標題 Comparison of molecular structures of cis-bis[8-(dimethylphosphanyl)quinoline]nickel(II) and -platinum(II) complex cations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications	6. 最初と最後の頁 1813 ~ 1817
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S2056989020014437	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Mori Masatoshi, Sunatsuki Yukinari, Suzuki Takayoshi	4. 巻 59
2. 論文標題 Sterically Demanding 8-(Diphenylphosphino)quinoline Complexes of Group 10 Metal(II): Synthesis, Crystal Structures, and Properties in Solution	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 18225 ~ 18240
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c02706	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mori Masatoshi, Namioka Atsushi, Suzuki Takayoshi	4. 巻 77
2. 論文標題 Crystal and molecular structures of dichloridopalladium(II) containing 2-methyl- or 2-phenyl-8-(diphenylphosphanyl)quinoline	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications	6. 最初と最後の頁 52 ~ 57
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S2056989020016096	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mitsuhashi Ryoji, Hosoya Satoshi, Suzuki Takayoshi, Sunatsuki Yukinari, Sakiyama Hiroshi, Mikuriya Masahiro	4. 巻 10
2. 論文標題 Zero-field slow relaxation of magnetization in cobalt(ii) single-ion magnets: suppression of quantum tunneling of magnetization by tailoring the intermolecular magnetic coupling	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 43472 ~ 43479
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ra08286d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yakubu Abdallah, Suzuki Takayoshi, Kita Masakazu	4. 巻 171
2. 論文標題 Homodinuclear lanthanoid(III) dithiocarbamate complexes bridged by 2,2'-bipyrimidine: Syntheses, structures and spectroscopic properties	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polyhedron	6. 最初と最後の頁 515 ~ 522
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.poly.2019.07.046	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ogawa Rina, Suzuki Takayoshi, Hirotsu Masakazu, Nishi Noriyuki, Shimizu Yuu, Sunatsuki Yukinari, Teki Yoshio, Kinoshita Isamu	4. 巻 48
2. 論文標題 Tetra- and dinuclear manganese complexes of xantheno-bridged O,N,O-Schiff bases with 3-hydroxypropyl or 2-hydroxybenzyl groups: ligand substitution at a triply bridging site	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 13622 ~ 13629
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9dt03007g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yakubu Abdallah, Suzuki Takayoshi, Kita Masakazu	4. 巻 498
2. 論文標題 Dinuclear lanthanoid(III) dithiocarbamate complexes bridged by (E)-N-benzylidenepicolinohydrasonate: Syntheses, crystal structures and spectroscopic properties	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganica Chimica Acta	6. 最初と最後の頁 119124 ~ 119124
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ica.2019.119124	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsushima Misaki, Wada Koki, Horino Yuki, Takahara Kazuma, Sunatsuki Yukinari, Suzuki Takayoshi	4. 巻 22
2. 論文標題 Transition-metal(ii) complexes with a tripodal hexadentate ligand, 1,1,1-tris[2-aza-3-(imidazol-4-yl)prop-2-enyl]ethane, exhibiting incomplete total or absolute spontaneous resolution	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 458 ~ 466
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9ce01864f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tanaka Tsubasa, Sunatsuki Yukinari, Suzuki Takayoshi	4. 巻 502
2. 論文標題 Synthesis and magnetic properties of tetrahedral tetranuclear iron(II) complexes with bis(bidentate)-type Schiff bases containing imidazole groups	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganica Chimica Acta	6. 最初と最後の頁 119373 ~ 119373
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ica.2019.119373	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ariyoshi Keita, Kotera Mai, Namioka Atsushi, Suzuki Takayoshi	4. 巻 179
2. 論文標題 A specific formation of an iridium(III) hydrido complex bearing 8-(diphenylphosphino)quinoline	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polyhedron	6. 最初と最後の頁 114401 ~ 114401
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.poly.2020.114401	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tanaka Tsubasa, Sunatsuki Yukinari, Suzuki Takayoshi	4. 巻 93
2. 論文標題 Iron(II) Complexes Having Dinuclear Mesocate or Octanuclear Bicapped Trigonal Prism Structures Dependent on the Rigidity of Bis(bidentate) Schiff Base Ligands Containing Imidazole Groups	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 427 ~ 437
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190360	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Abdallah Yakubu, Takayoshi Suzuki, Masakazu Kita	4. 巻 481
2. 論文標題 Syntheses and crystal structures of neodymium(III) and europium(III) complexes bearing dimethyl-, pyrrolidine-, or S-prolinol- dithiocarbamate ligands and their natural and magnetic circular dichroism spectra	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganica Chimica Acta	6. 最初と最後の頁 394-401
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ica.2018.09.064	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takayoshi Suzuki, Misaki Tsujino, Yukinari Sunatsuki	4. 巻 3
2. 論文標題 trans-Dichloridotetrakis(pyridine-kN)rhodium(III) chloride methanol tetrasolvate	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 IUCrData	6. 最初と最後の頁 x181482
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S2414314618014827	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ryoji Mitsuhashi, Kasper S. Pedersen, Takaaki Ueda, Takayoshi Suzuki, Jesper Bendix, Masahiro Mikuriya	4. 巻 54
2. 論文標題 Field-induced single-molecule magnet behavior in ideal trigonal antiprismatic cobalt(II) complexes: precise geometrical control by a hydrogen-bonded rigid metalloligand	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 8869-8872
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8cc04756a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ryoji Mitsuhashi, Satoshi Hosoya, Takayoshi Suzuki, Yukinari Sunatsuki, Hiroshi Sakiyama, Masahiro Mikuriya	4. 巻 48
2. 論文標題 Hydrogen-bonding interactions and magnetic relaxation dynamics in tetracoordinated cobalt(II) single-ion magnets	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transaction	6. 最初と最後の頁 395-399
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8dt04537b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計31件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 亀井朝日, 砂月幸成, 稲毛正彦, 鈴木孝義
2. 発表標題 クロモニル基を有するピコリノイルヒドラゾン誘導体を含むLnIII錯体の酸・塩基および熱応答型発光特性
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高原一真, 堀野優城, 砂月幸成, 鈴木孝義
2. 発表標題 MII-LnIII-MII三核錯体の絶対自然分晶におけるLnIIIイオンの効果と種結晶によるキラル制御
3. 学会等名 2020日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本健太, 小川理渚, 砂月幸成, 鈴木孝義
2. 発表標題 アミド-イミン型多座配位子を有するマンガン(III)多核錯体の合成
3. 学会等名 2020日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 武谷直人, 鈴木孝義, 砂月幸成
2. 発表標題 トリス(イミダゾール-イミン)型単核鉄(II)錯体のスキャン速度に依存したスピントロニクス挙動の調査
3. 学会等名 2020日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Acheampong, Daniel K.B.; Sunatsuki, Yukinari; Suzuki, Takayoshi
2. 発表標題 Mononuclear and Polynuclear Cobalt(II) or Cobalt(III) Complexes Bearing Multidentate Hydrazonato Ligands with Pyridyl and Imidazolyl Donor Groups: Synthesis, Crystal Structures and Properties
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuma Takahara, Yuuki Horino, Yukinari Sunatsuki, Takayoshi Suzuki
2. 発表標題 Classification of Crystallization Behavior and Chirality Control of MII-LnIII-MII Trinuclear Complexes exhibiting Absolute Spontaneous Resolution
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 波岡純史・有元絵理佳・砂月幸成・鈴木孝義
2. 発表標題 8-(ジフェニルホスフィノ)キノリン誘導体を配位子とする金属錯体の合成と性質
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本健太・小川理渚・砂月幸成・鈴木孝義
2. 発表標題 アミド-イミン型多座配位子を用いた二核および四核マンガン(II)錯体の合成と性質
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 武谷直人・砂月幸成・鈴木孝義
2. 発表標題 トリス(イミダゾール-イミン)型単核鉄(II)錯体が示すスピントロニクス挙動のスキャン速度依存性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 亀井朝日・鈴木孝義
2. 発表標題 クロモニル基を有するヒドラゾン化合物を用いたパラジウム(II)錯体の合成と性質
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 亀井朝日, 砂月幸成, 稲毛正彦, 鈴木孝義
2. 発表標題 クロモニル基を有するヒドラゾン誘導体を含む遷移金属およびランタノイド錯体の合成と発光特性の検討
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中翼, 砂月幸成, 鈴木孝義
2. 発表標題 イミダゾール基を含むビス二座シッフ塩基配位子を用いた多核鉄(II)錯体の構造と性質
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高原一真, 堀野優城, 砂月幸成, 鈴木孝義
2. 発表標題 MII-LnIII-MII型三核錯体の結晶化学動に影響する種々の結晶化条件の検証
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 D. Acheampong, K. Kirihara, T. Suzuki, Y. Sunatsuki
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of Mononuclear Cobalt(III) and Iron(III) Complexes Containing Tridentate Hydrazone Ligands
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高原一真, 堀野優城, 砂月幸成, 鈴木孝義
2. 発表標題 MII-LnIII-MII型三核錯体における完全自然分晶の発現条件の検討
3. 学会等名 日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 亀井朝日, 砂月幸成, 稲毛正彦, 鈴木孝義
2. 発表標題 クロモニル基を有するヒドラゾン誘導体を含む発光性EuIII錯体の合成とPdII, PtII錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 D. Acheampong, K. Kirihara, T. Suzuki, Y. Sunatsuki
2. 発表標題 Mononuclear and Dinuclear Transition-Metal Complexes Containing Hydrazonates: Synthesis, Structures, and Spectroscopic and Electrochemical Properties
3. 学会等名 日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高原一真, 堀野優城, 砂月幸成, 鈴木孝義
2. 発表標題 アキラルな三脚型Schiff塩基配位子から成るMII-LnIII-MII型三核錯体の完全自然分晶
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 亀井朝日, 砂月幸成, 稲毛正彦, 鈴木孝義
2. 発表標題 クロモニル基を有するヒドラゾン誘導体を用いた EuIII錯体の合成とその発光特性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 D. Acheampong, T. Suzuki, Y. Sunatsuki
2. 発表標題 Mononuclear Cobalt(II or III) Hydrasonate Complexes: Synthesis, Characterization, Spectroscopic, Electrochemical and Magnetic Properties
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masatoshi Mori, Keita Ariyoshi, Yukinari Sunatsuki, Takayoshi Suzuki
2. 発表標題 Structures and properties of group 10 metal complexes bearing 2-methyl- or 2-phenyl-8-diphenylphosphinoquinoline
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Abdallah Yakubu, Takayoshi Suzuki, Masakazu Kita
2. 発表標題 Syntheses, crystal structures and spectroscopic studies of hydrasonato-bridged Nd(III)-Nd(III) and Eu(III)-Eu(III) dithiocarbamate dinuclear complexes
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Rina Ogawa, Takayoshi Suzuki, Yukinari Sunatsuki
2. 発表標題 Structural characterization and racemization of transition-metal complexes bearing a Schiff base ligand derived from L-histidine methyl ester
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryoji Mitsuhashi, Kasper Pedersen, Takaaki Ueda, Takayoshi Suzuki, Jesper Bendix, Masahiro Mikuriya
2. 発表標題 Hydrogen-bonding Supramolecular Assembly of S6-Symmetric Cobalt(II) Complex with Tris-bidentate Metalloligand
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 有元絵理佳, 鈴木孝義, 中村豪, 森壮俊, 砂月幸成, 磯部寛
2. 発表標題 Rhodium (I) and (III) complexes bearing 8-(diphenylphosphino)quinoline and its 2-methyl or 2-phenyl derivatives
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 東恩納光甫, 池田美有, 砂月幸成, 鈴木孝義
2. 発表標題 核酸塩基アニオンが配位したロジウム(III)およびイリジウム(III)錯体の合成及びその水素結合様式
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 守昌統, 鈴木孝義, 砂月幸成
2. 発表標題 アミド-イミン型およびアミド-ジ(カルボキシラト)型配位子を用いた金属錯体の合成
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奥永明音, 小川理渚, 磯部寛, 砂月幸成, 鈴木孝義
2. 発表標題 Synthesis and Properties of transition-metal cluster complexes bearing a chiral Schiff base ligand derived from (S)-2-hydroxy-4-aminobutyrate
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三好航平, 鈴木孝義, 砂月幸成, 中島清彦
2. 発表標題 ヒドラゾン部位を含む配位子を用いた白金族金属単核および二核錯体の構造と性質
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 有元絵理佳, 森壮俊, 中村豪, 砂月幸成, 鈴木孝義, 高木秀夫
2. 発表標題 8-ジフェニルホスフィノキノリン誘導体を含む新規ロジウムおよびコバルト錯体
3. 学会等名 2018年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 東恩納光甫, 池田美有, 砂月幸成, 鈴木孝義
2. 発表標題 核酸塩基を用いたロジウム(III)およびイリジウム(III)錯体の構造および水素結合相互作用
3. 学会等名 2018年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
フランス	トゥールーズ大学配位化学研究 所			
デンマーク	コペンハーゲン大学	デンマーク工科大学		