

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 5 月 30 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05084

研究課題名(和文) 金属錯体の結晶化における絶対自然分晶の発現と結晶キラリティの伝播

研究課題名(英文) Absolute spontaneous resolution and propagation of chirality on crystallization of metal complexes

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、不斉要素を持たない有機配位子と遷移金属及びランタノイド塩からなるキラルな金属錯体が結晶化する際に、単一のエナンチオ結晶のみを選択的に生成する「絶対自然分晶」の発現条件を詳細に調査した。様々な条件を検討した結果、含まれる金属イオンの組合せと結晶化溶媒の種類が、この稀な現象の発現に対する決定的因子であることを明らかとした。また、類似化合物の種結晶を用いた優先晶出法により、結晶化に際してキラリティの伝播が起こり、生成する結晶の絶対構造を反転させることや、異なる結晶系のラセミ結晶を析出させることも成功した。これにより、共存する化学種により結晶化挙動がコントロールされることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、自然界における左右対掌性の発生について、化合物の結晶化過程におけるキラル選択制に着目した。絶対自然分晶は、不斉源のない条件下で片方の掌性をもつ化合物を選択的に生成することから、この現象の発現条件の検討や発現機構の解明は、自然界における重要未解決課題であるキラリティ創成の理由を紐解くにも重要である。

また、本研究で扱う化合物の中には、単分子磁石挙動など興味深い物性を示すものも報告されている。これらに対して、キラリティの伝播により完全自然分晶が誘導されれば、片方のキラリティのみをもつ機能性物質が選択的に合成でき、新たなキラル特性を持つ物質群の創生が可能性となる。

研究成果の概要(英文)：In this study we have investigated in detail the conditions for the development of “absolute spontaneous resolution,” in which only single enantiomeric crystals containing either enantiomer are selectively formed during crystallization of chiral metal complexes consisting of a non-chiral organic ligand and transition metal and lanthanoid salts. After examining various conditions carefully, we found that the combination of metal ions and the type of crystallization solvent are decisive factors for the development of this novel phenomenon. In addition, by preferential crystallization technique using seed crystals of similar compounds and by chirality propagation during crystallization, we succeeded in inverting the absolute structure of the crystals deposited, or in depositing racemic crystals of different crystal systems. These results indicated that crystallization behavior was controlled by the coexisting chemical species in the crystallizing solution.

研究分野：錯体化学

キーワード：自然分晶 キラリティ 対称性の創出 エナンチオ結晶 優先晶出

1. 研究開始当初の背景

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は、現代科学の重要な未解決問題のひとつである。化合物の中には、左右非対称性(キラリティ)を有する光学活性なものがあり、特に金属錯体の場合、不斉要素を持たない有機配位子と金属塩との組み合わせであっても、金属イオンに対する配位子の結合様式によってキラリティを有する鏡像異性体(エナンチオマー)が生成する場合がある。また、光学活性化合物のラセミ体が結晶化する場合、通常は両エナンチオマーを反転対称性に従って同数含むラセミ結晶が析出するが、稀にホモキラル集合が起こり自然分晶(Spontaneous Resolution)が生じることがある(図1)。この場合、左右各々の掌性をもつ結晶が同数析出すると予想される。この自然分晶に関して、1990年に奇妙な現象が観測された。

光学活性を持たない塩素酸カリウムは、結晶化の際のイオンの配列により光学活性な結晶を析出するが、そ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された。この現象は Total Spontaneous Resolution (全自然分晶: 図1) と命名されている。さらに、2008年以降、自然分晶により生じたある種のキラル有機アミドのラセミ混合物(Conglomerates)をラセミ化触媒の存在下で攪拌しながら結晶化すると、析出する結晶がどちらか片方の掌性に定量的に変化すること、すなわち全自然分晶が発現することが見出されている。この発見以降、同様の全自然分晶は、溶液中でのラセミ化が触媒の存在がなくても素早く起こる遷移金属錯体やランタノイド錯体について、少なくない数の例が報告されている。

同じ頃、我々の研究グループは遷移金属とランタノイドイオンおよび三脚状有機配位子を含む一連の三核錯体(図2)の合成と磁気的挙動の解明に関する研究を行っており、その中の幾つかの錯体の硝酸塩が自然分晶することを見つけていた^[1]。

しかも、単結晶X線構造解析および円二色性(CD)スペクトル測定により確認した全ての単結晶が同一の絶対配置(Λ, Λ 配置)を有する錯体から構成されていた。さらに驚くべきことに、これまでに何度この化合物の合成と再結晶を繰り返しても、反対の掌性を持つ結晶は得られていなかった。すなわち、ここでは全自然分晶のさらに特異な例である、常に片方のエナンチオ結晶のみが析出する Absolute Spontaneous Resolution (絶対自然分晶: 図1) と定義できる新たな現象が達成されていると考えられた。

2. 研究の目的

全自然分晶はラセミ混合物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ている。しかし、どちらの掌性を持つ結晶が得られるかは予測できない。これに対し、絶対自然分晶は析出する化合物のキラリティが予測可能な結晶化法であり、キラル化合物の合成化学において極めて重要である。さらに、不斉要素を持たない有機配位子と金属塩との組み合わせにより形成される金属錯体において、配位子の結合様式のみによって発生するキラリティを持つエナンチオマーの片方が選択的に生成するということは、キラル対称性の創出(Chiral Symmetry Creation)が起きたといえる。したがって、この現象の発現機構の解明は、冒頭の現代科学の未解決問題の解決につながると考えられる。

キラルな化合物が結晶化の際、わずかなキラリティの不均衡から生成する結晶のキラリティが増殖されることは、近年よく認識されるようになってきた。これらの結晶化挙動とは異なり、

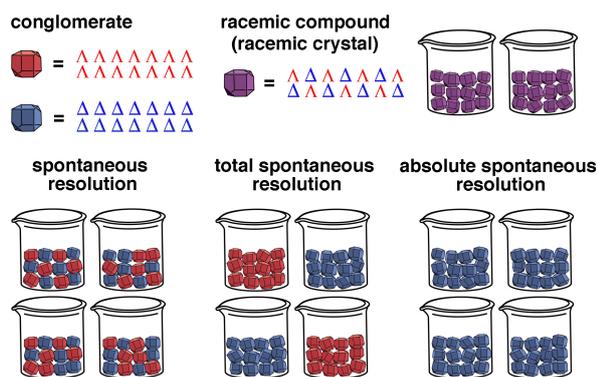


図1 全自然分晶および絶対自然分晶の定義

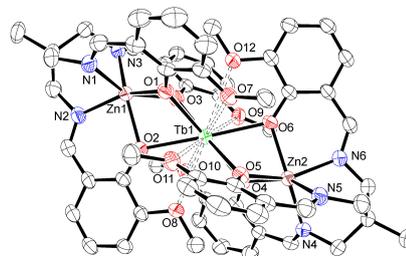


図2 三脚状配位子を含む ZnTbZn 三核錯陽イオンの分子構造

常に特定の掌性を持つ結晶のみを選択的に析出する絶対自然分晶が現象論的にも理論的にも確立されれば、その応用として光学活性な有用化合物の合成化学に与える影響は計り知れない。本研究では、絶対自然分晶を示す化合物群を実験的に見出し、これを現象論的に確立することを第一の目標とする。また、化合物が結晶化する際に発現するキラリティが選択される機構の解明にも挑む。さらに、光学活性源を必要としない反応系での絶対不斉合成の達成という最終目的を視野に入れ、生成する結晶表面において錯イオンのキラリティが伝播することを実験的に確認し、その認識機構を明らかにする研究にも着手する。

3. 研究の方法

全自然分晶が生じる際には、溶液中での速い反ラセミ化反応と結晶表面でのホモキラル集積が必須要件であることから、絶対自然分晶を示す候補化合物として、キラリティの起源がキレート型配位子のキレート環部位の配座ねじれに由来し、配位基以外にも分子間相互作用を生じ得る官能基を有する三脚状有機配位子と、置換活性な金属イオンとの組合せにより生成する金属錯体が有望と考えられる。絶対自然分晶の発現機構は未解明であるが、コリオリ力や地磁気の影響など自然界に存在するごくわずかな非対称性を認識し増幅できること、もしくは化合物自身が持つ何らかの特性と外場の影響の組合せにより非対称性を発現することが必要であると推測されることから、不対f電子を持つランタノイドイオンに絶対自然分晶の発現因子が潜んでいると考えて、まず三脚状有機配位子が配位した遷移金属錯体とランタノイドイオンから生成する三核錯体について結晶化挙動を詳細に調査し、絶対自然分晶を示す物質群を特定する。また、厳密に制御した条件下で再結晶化実験を行い、絶対自然分晶が発現する条件を実験的に確立する。析出した結晶の結晶系や掌性の確認には、単結晶X線回折および固体円二色性スペクトルの測定(図3)を用いる。

キラリティの伝播に関する実験には、様々な結晶系と掌性を持つ類似化合物の種結晶を用いて優先晶出法による再結晶実験を行い、結晶表面での分子構造やキラリティが伝播するかを検証する。さらに、X線回折法により解析した結晶系の異なる種々の結晶構造を詳細に比較検討し、必要に応じて計算化学的手法も駆使して、結晶表面でキラリティを認識しながら構成錯イオンの集積が起こり、自然分晶が発現する要因を分子レベルで紐解く。

4. 研究成果

本研究ではまず、遷移金属として亜鉛(II)イオンを含む一連の $ZnLnZn$ 型三核錯体について、メタノール溶媒からの結晶化挙動のランタノイド(Ln)イオンの種類による変化を調査した^[2]。ランタノイド系列のはじめの3つ(La, Ce, Pr)についてはラセミ結晶(空間群 $P2_1/c, Z=4$)が析出したが、以降のランタノイド錯体はいずれも自然分晶する結晶系(空間群 $P2_12_12_1, Z=4$)であった。錯イオンの構造はいずれのLn錯体もほぼ同じであり、ランタノイドのイオン半径と関連した錯イオンの大きさの系統的な変化が観測された。また、錯イオンと硝酸イオン及び結晶溶媒には特に水素結合のような分子間相互作用は観測されず、含まれる溶媒分子の数が結晶系に差を生じる唯一の原因と考えられた。自然分晶の様式に関しては、以前の研究において代表的に調査を行ったTb錯体を含め、各々のLn錯体についてX線結晶構造解析および固体CDスペクトルの測定により結晶化挙動を精査した。その結果、Eu, Tb, Ho, Lu錯体では調査したすべての結晶化実験で Λ, Λ 配置を有する錯イオンのみからなる Λ 型のエナンチオ結晶のみが析出していること、すなわち絶対自然分晶が発現していることを確認した(図4)。一方、Sm, Yb錯体では全自然分晶が、Er錯体では不完全な全自然分晶(もしくは不均衡な自然分晶)が発現していることを確認した(図5)。 $ZnLnZn$ 型三核錯体におけるランタノイドイオンの種類の違いによる結晶化

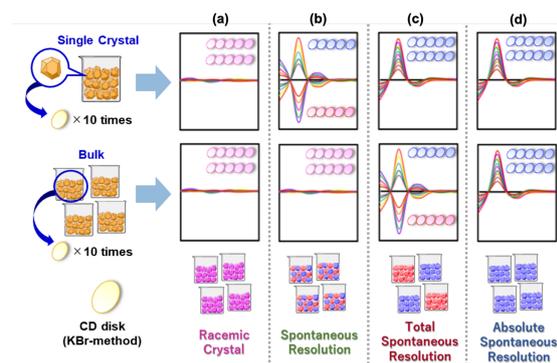


図3 固体CDスペクトルの測定による結晶化挙動の確認: KBrディスクの作成法と予想されるスペクトルパターン (a) ラセミ結晶, (b) 通常自然分晶, (c) 全自然分晶, (d) 絶対自然分晶。

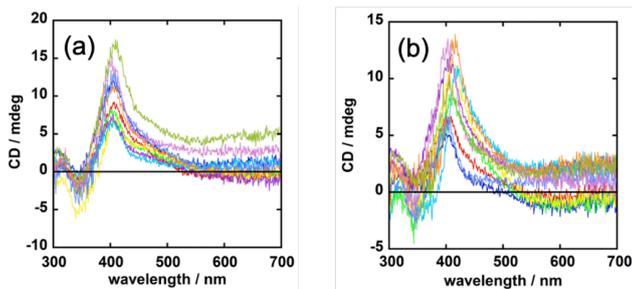


図4 ZnTbZn 錯体について (a) 10 個の単結晶サンプルと (b) 10 回の再結晶実験で得た全結晶の固体 CD スペクトル

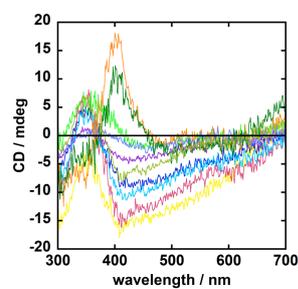


図5 ZnErZn 錯体の結晶化で得た全結晶の固体 CD スペクトル

挙動の分類を図 6 にまとめた。絶対自然分晶が発現している三核錯体のランタノイドイオンがいずれも偶数個の 4f 電子を有していることは興味深い (Tm 錯体については現在確認中である)。

ついで、ZnTbZn 三核および MnTbMn 三核錯体について、結晶化の際の溶媒効果を調べた^[3]。ZnTbZn 三核錯体では、MeOH または CH₂Cl₂ から結晶化する場合、絶対自然分晶が発現することを明らかにした。一方、CHCl₃ から結晶化した場合、通常自然分晶 (空間群 $P2_1$, $Z=2$) を示し、EtOH から結晶化するとラセミ結晶 (空間群 $P2_1/n$, $Z=4$) が析出した。結晶系および結晶化挙動は異なるものの、これらの結晶中で三核錯体は Λ, Λ もしくは Δ, Δ 配置のホモキラル集合した *racemic* 錯イオンが生成していた。これに対し MnTbMn 三核錯体の場合、MeOH から析出した結晶は同様に絶対自然分晶を示したが、EtOH から析出した結晶 (空間群 $P\bar{1}$, $Z=1$) 中では 2 つの遷移金属錯体部分のヘテロキラル集合が起こり、 Λ, Δ 配置を有する *meso* 型三核錯体が生成していた (図 7)。このヘテロキラル集合については、錯イオンの DFT 計算を実行し、溶媒の極性が両異性体間の相対的安定性に差を及ぼすことを明らかにした。

種結晶の添加による析出結晶のキラリティの反転も試みた^[2]。通常条件では絶対自然分晶の発現により Λ, Δ 配置の錯イオンを含む Λ 型エナンチオ結晶のみが析出した ZnTbZn 三核錯体の飽和溶液に、あらかじめ結晶構造解析で絶対構造を確認しておいた同型構造を示す ZnYZn 三核錯体の Δ 型の結晶を細かく砕き加えたところ、通常の実験条件では得られなかった Δ, Δ 配置の ZnTbZn 錯体のみを含む Δ 型結晶の析出に初めて成功した。結晶の絶対構造は X 線結晶構造解析および固体 CD スペクトルの測定により確認した (図 8)。さらに、この方法で得られた Δ 型結晶は、厳密には結晶核となった ZnYZn 錯体を少量含んでいるため、この結晶を粉碎した微結晶を種結晶として用いて、もう一度優先晶出法による ZnTbZn 錯体の結晶化を試みた。ここでは解析した 10 個の単結晶のうち 3 個が Δ 型、残り 7 個は Λ 型結晶であった。この結果は、完全なキラリティの制御に成功しているわけではないが、少なくとも絶対自然分晶を起こす要因に対して、キララル誘導を行うことには成功したと捉えている。

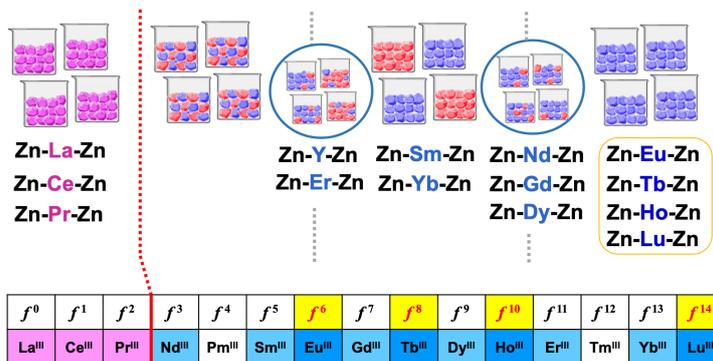


図6 一連の ZnLnZn 錯体における結晶化挙動の分類

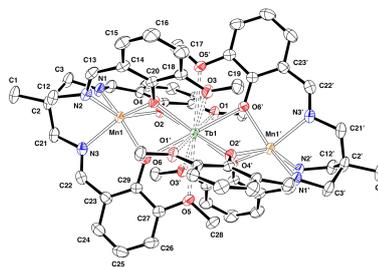


図7 エタノールから結晶化した Λ, Δ -MnTbMn 錯イオンの構造

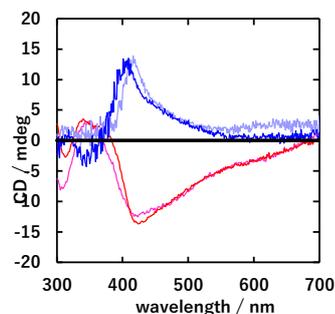


図8 通常条件で得られた Λ -ZnTbZn 錯体結晶 (単結晶: 青、バルク: 水色) と種結晶の添加により得られた Δ -ZnTbZn 錯体結晶 (単結晶: 赤、バルク: ピンク) の固体 CD スペクトル

以前の研究^[1]では、ML_nM 型三核錯体中の遷移金属イオンとして Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Zn^{II} が用いられており、その構造と物性が報告されていた。しかし、Ni^{II} を遷移金属とする類似の三核錯体については報告されていなかった。そのため、この NiTbNi 三核錯体を、他の遷移金属を含む錯体と同様の方法により合成し、その結晶構造を解析することに成功した (図 9)。

メタノールから再結晶した NiTbNi 錯体の結晶構造は、類似の CoTbCo 錯体と同型 (空間群 C2/c, Z=12) でありラセミ結晶であった。この黒色柱状結晶を種結晶として ZnTbZn 錯体の飽和メタノール溶液に加え、ZnTbZn 錯体の結晶化を試みたところ、種結晶を核として成長した黄色の柱状結晶と、容器壁面に析出した黄色ブロック状が得られた (図 10)。このうち、黄色柱状結晶を構造解析したところ、NiTbNi 錯体と同型構造 (空間群 C2/c, Z=12) のラセミ結晶であった。ZnTbZn 錯体がラセミ結晶として析出した例は初めてであり、この三核錯体は金属イオンの種類によらず、種結晶の結晶構造を反映して結晶成長することを明らかにした。このことは、以前の報告で単分子磁石挙動が確認されている CoTbCo 錯体に対して、種結晶を用いることにより絶対自然分晶を起こすキラリ結晶を誘導できる可能性を示唆しており、本研究の展開として新たな価値が付与されたと捉えている。

一方、容器壁面に析出した黄色ブロック状結晶は、絶対自然分晶を示したこれまでの結晶と同じ組成、結晶構造

(空間群 P2₁2₁2₁, Z=4) であった。しかし、解析した 3 つの単結晶のうち 2 つはこれまでとは異なり Δ, Δ 配置の三核錯体を含む Δ 型結晶であった (もう 1 つは Λ, Λ 配置の三核錯体を含む Λ 型結晶)。すなわち、種結晶の影響を受けないと考えられる容器壁面での結晶化挙動が、NiTbNi 錯体を加えていない ZnTbZn 錯体の結晶化挙動と明らかに異なっていた。この理由を考察するため、ZnTbZn 錯体のメタノール飽和溶液に少量 (当量比で 1/8 以下) の NiTbNi 錯体のメタノール飽和溶液を加えた混合溶液を用いて結晶化挙動を調査した。この際、不溶性溶媒であるイソプロピルエーテルを蒸気拡散法により加える結晶化法と、溶媒であるメタノールの自然蒸発による結晶化法の両者を試みた。前者では、図 11 に示すように Δ 型及び Λ 型の両結晶の析出が CD スペクトルにより観測された。また、析出したすべての結晶を合わせて均一にすり潰し、そのサンプルで作成した KBr ディスクによる CD スペクトルには明瞭なシグナルは観測されなかった。すなわち、この場合、通常 of 自然分晶が生じていると結論された。また、メタノール溶媒の自然蒸発による結晶化の方法では、一回の結晶化実験で析出した単結晶 (測定した 10 個) がすべて同じ Δ 型または Λ 型キラリティを有することを固体 CD スペクトルもしくは X 線結晶構造解析により確認した。すなわち、全自然分晶が発現していると推測された。これらの結果を、統一的に解釈するにはもう少し仮説の検証が必要であるが、少なくとも ZnTbZn 溶液に不純物として NiTbNi 錯体を混入させると、すなわち異なる遷移金属の類似錯体の混入により、結晶化挙動に大きな影響が現れることは結論できた。

参考文献 :

- [1] T. Yamaguchi *et al.*, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9125–9135.
- [2] K. Takahara *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **2023**, *23*, 5244–5256.
- [3] K. Takahara *et al.*, *CrystEngComm*, **2024**, *26*, 1004–1014.

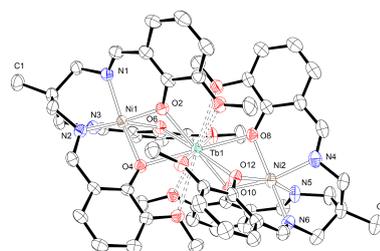


図 9 NiTbNi 錯カチオンの構造



図 10 NiTbNi を種結晶として添加して得られた ZnTbZn 結晶 (黒色の結晶が NiTbNi、黄色の結晶が ZnTbZn)

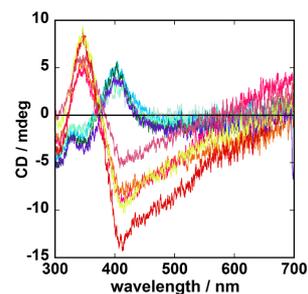


図 11 NiTbNi 飽和溶液を添加して蒸気拡散法を用いて結晶化した ZnTbZn の単結晶 10 個を測定した CD スペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Takahara Kazuma, Horino Yuki, Wada Koki, Sakata Hiromu, Sunatsuki Yukinari, Kojima Masaaki, Suzuki Takayoshi	4. 巻 23
2. 論文標題 Crystallization Behavior of Heterotrinnuclear Zn ^{II} -Ln ^{III} -Zn ^{II} Complexes Bearing Two Tripodal Nonadentate Ligands: Possibility for Absolute Spontaneous Resolution	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 5244 ~ 5256
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.3c00458	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 Takahara Kazuma, Horino Yuki, Wada Koki, Sakata Hiromu, Tomita Daichi, Sunatsuki Yukinari, Isobe Hiroshi, Kojima Masaaki, Suzuki Takayoshi	4. 巻 26
2. 論文標題 The effect of solvent molecules on crystallisation of heterotrinnuclear M ^{II} -Tb ^{III} -M ^{II} complexes with tripodal nonadentate ligands	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 1004 ~ 1014
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CE01192E	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 Hayibor Kennedy Mawunya, Sunatsuki Yukinari, Suzuki Takayoshi	4. 巻 564
2. 論文標題 Synthesis and characterization of iron(II) complex with unsymmetrical heterocyclic (2-pyridyl)(4-imidazolyl)azine	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Inorganica Chimica Acta	6. 最初と最後の頁 121937 ~ 121937
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ica.2024.121937	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 Hayibor Kennedy Mawunya, Sunatsuki Yukinari, Suzuki Takayoshi	4. 巻 27
2. 論文標題 Selective Formation of Unsymmetric Multidentate Azine-Based Ligands in Nickel(II) Complexes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 6788 ~ 6788
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules27206788	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 Mitsuhashi Ryoji, Imai Yuya, Suzuki Takayoshi, Hayashi Yoshihito	4. 巻 27
2. 論文標題 Selective Formation of Intramolecular Hydrogen-Bonding Palladium(II) Complexes with Nucleosides Using Unsymmetrical Tridentate Ligands	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 2098 ~ 2098
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules27072098	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 Acheampong Daniel K.B., Sunatsuki Yukinari, Suzuki Takayoshi	4. 巻 5
2. 論文標題 Structural comparison of geometrical isomers of N'-(1H-imidazol-4-ylmethylene)picolinohydrazide and their mononuclear and dinuclear cobalt(III) complexes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Results in Chemistry	6. 最初と最後の頁 100798 ~ 100798
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.rechem.2023.100798	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 K. B. Acheampong Daniel, Kirihara Kei, Ogawa Rina, Sunatsuki Yukinari, Suzuki Takayoshi	4. 巻 525
2. 論文標題 Versatility of coordination modes of N'-(pyridin-2-ylmethylene)picolinoylhydrazidate in the mononuclear cobalt(III) and polynuclear cobalt(II) complexes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganica Chimica Acta	6. 最初と最後の頁 120464 ~ 120464
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ica.2021.120464	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, Sunatsuki Yukinari, Suzuki Takayoshi, Mikuriya Masahiro	4. 巻 529
2. 論文標題 Field-induced single-ion magnet behaviors in 1-dimensionally assembled tetrahedral cobalt(II) complexes with halide donors	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganica Chimica Acta	6. 最初と最後の頁 120667 ~ 120667
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ica.2021.120667	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21件(うち招待講演 0件/うち国際学会 7件)

1. 発表者名 高原一真, 堀野優城, 和田公輝, 坂田大夢, 砂月幸成, 小島正明, 鈴木孝義
2. 発表標題 Possibility of Absolute Spontaneous Resolution for Chiral Zn ^{II} -Ln ^{III} -Zn ^{II} Heterotrinnuclear Complexes bearing Tripodal Nonadentate Ligands
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 坂田大夢, 高原一真, 砂月幸成, 鈴木孝義
2. 発表標題 三脚状配位子を含む三核Zn-Tb-Zn錯体の結晶化に類似Ni-Tb-Ni錯体の添加が及ぼす効果
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 池浦更紗, 田澤俊志, 砂月幸成, 鈴木孝義
2. 発表標題 イミダゾール基を含む四脚型Schiff塩基を配位子とするコバルト錯体の合成と構造解析
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 今井弥江, 亀井朝日, 砂月幸成, 鈴木孝義
2. 発表標題 クロモニルヒドラゾンを含むPd ^{II} およびNi ^{II} 錯体におけるメタノールの付加反応と酸塩基応答性
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 濱口諒一, 小川理渚, 砂月幸成, 鈴木孝義, 廣津昌和
2. 発表標題 キサンテン架橋による二核及び四核錯体の中心金属間距離の制御
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大川真輝, 砂月幸成, 鈴木孝義
2. 発表標題 シクロヘキサン環を骨格構造とする三脚型Schiff塩基配位子を用いた3d金属錯体の合成および構造と性質
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川瀧明日香, 波岡純史, 砂月幸成, 鈴木孝義
2. 発表標題 8-(ジフェニルホスフィノ)キノリンを含むレニウム(Ⅰ)錯体の合成と性質
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kazuma Takahara, Yukinari Sunatsuki and Takayoshi Suzuki
2. 発表標題 Crystallization Behavior of Heterotrinary ZnII-LnIII-ZnII Complexes Bearing Two Tripodal Nonadentate Ligands: Possibility for Absolute Spontaneous Resolution
3. 学会等名 The 4th International Symposium of Ionic Coordination Compounds (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takayoshi Suzuki, Erika Arimoto, Masatoshi Mori, Go Nakamura and Yukinari Sunatsuki
2. 発表標題 Molecular structures and oxidation reactions of rhodium(I) complexes containing 2-(methyl- or phenyl)-8-(diphenylphosphino)quinoline
3. 学会等名 44th International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kazuma Takahara, Yuki Horino, Koki Wada, Hiromu Sakata, Hiroshi Isobe, Yukinari Sunatsuki and Takayoshi Suzuki
2. 発表標題 Possibility of absolute spontaneous resolution of transition metal(II) and lanthanoid(III) heterotrimeric complexes with achiral tripodal nonadentate ligands
3. 学会等名 44th International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坂田大夢, 高原一真, 砂月幸成, 鈴木孝義
2. 発表標題 三脚状多座配位子を含む異種金属三核錯体Ni-Tb-Niの結晶化挙動と結晶構造
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 今井弥江, 亀井朝日, 砂月幸成, 鈴木孝義
2. 発表標題 クロモニルヒドラゾンを含むPdII錯体におけるメタノールの付加反応
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 笹倉悠希, 高原一真, 亀井朝日, 砂月幸成, 鈴木孝義
2. 発表標題 ヒドラゾン化合物を配位子とする希土類金属錯体の定量的な合成の検討および酸または塩基による可逆的な溶液色変化の調査
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 池浦更紗, 田澤俊志, 砂月幸成, 鈴木孝義
2. 発表標題 イミダゾール基を含む四脚型Schiff塩基を配位子とするNiII及びCuII錯体の合成と構造解析
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kennedy Mawunya Hayibor, Yukinari Sunatsuki, and Takayoshi Suzuki
2. 発表標題 Unsymmetric Multidentate Azine-Based Ligands Coordinated to series of First Transition Metal(II) Ions
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kennedy Mawunya Hayibor, Takayoshi Suzuki, Yukinari Sunatsuki
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of Nickel(II) Complex with an Unsymmetric Azine Ligand
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takayoshi Suzuki, Misaki Matsushima, Koki Wada, Yuki Horino, Kazuma Takahara, Yukinari Sunatsuki, Masaaki Kojima
2. 発表標題 Possibility of total or absolute spontaneous resolution for coordination compounds with a tripodal multidentate ligand
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Acheampong Daniel Kwabena Boateng, Takayoshi Suzuki, Yukinari Sunatsuki
2. 発表標題 A series of cobalt(II/III) complexes bearing multidentate hydrazone ligands with pyridyl and imidazolyl donor groups: synthesis, crystal structures and properties
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuma Takahara, Yuki Horino, Yukinari Sunatsuki, Takayoshi Suzuki
2. 発表標題 Absolute spontaneous resolution of MII-LnIII-MII type trinuclear complexes bearing achiral tripodal Schiff base Ligands
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tubasa Tanaka, Yukinari Sunatsuki, Takayoshi Suzuki
2. 発表標題 Iron(II) complexes having dinuclear mesocate, tetranuclear tetrahedron, and octanuclear bicapped trigonal prism structures with (imidazole-imine)-type bis(bidentate) ligands: their structures and spin-crossover behavior
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kennedy Mawunya Hayibor, Yukinari Sunatsuki, Takayoshi Suzuki
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of Nickel(II) Complex with an Unsymmetric Azine Ligand
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022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