

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月11日現在

機関番号：37111

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550067

研究課題名（和文） 多重水素結合無機—有機複合モジュールを用いた一次元階層構造の構築

研究課題名（英文） Hierarchical formation of one-dimensional supramolecular structure via stacking or coordination of hydrogen-bonded inorganic-organic hybrid pairs

研究代表者

川田 知 (KAWATA SATOSHI)

福岡大学・理学部・教授

研究者番号：10211864

研究成果の概要（和文）：

本研究は、材料化学において改めて注目されている一次元性階層構造を、無機-有機複合モジュールをビルディングブロックとし、特異的な多重水素結合を結合的相互作用として用いて構築する物質創製研究である。特殊な水素結合を組み込んだ階層構造の相互作用系研究は現在までほとんど知られていない。そこで本研究では、多重水素結合一次元性階層構造の合理的合成法の確立と合成された化合物群のキャラクタリゼーションを行った。

研究成果の概要（英文）：

One of the goals of chemistry is the molecular design of materials to achieve specific or multifunctional properties. Very successful approaches are molecular architecture and crystal engineering. Within these two fields, a combination of metal ions with organic ligands was shown to be very fruitful in building metal-organic frameworks (MOFs) that possess attractive space for functions such as chemisorption, gas storage, catalysis, magnetism, conductivity and luminescence properties. However, the rational design and preparation of MOFs for specific applications are still at an evolutionary stage. Therefore, much work is required to figure out the relevant structural types and to seek versatile ligands that are able to control structure for rational synthesis. In this study, Simultaneous use of the multidentate ligand H_2tdpd and bridging ligand pyrazine and 4,4'-bipyridine for the reaction with cobalt(II) and zinc(II) ions affords three interesting hierarchical polymeric architectures: 1D ladder chain compound and two kinds of 1D chain compounds. These obtained structures show that the metal ions and the solvent molecules play important roles to construct coordination polymers.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：錯体化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：金属錯体集積体・自己組織化・多重水素結合・一次元階層構造・複合モジュール

1. 研究開始当初の背景

遷移金属錯体をビルディングブロックとした金属錯体集積体は、複合化された階層構造

と単一の金属錯体にはない量子的性質を持つことから、多面的な化学特性を持つことができる。これらは、複数の金属の d 電子と配

位子の π 電子が空間的・エネルギー的に近接して存在しており、効率のよい電子移動、特異的な磁氣的相互作用あるいは伝導性発現を可能にする。

一方、水素結合は DNA に見られるように、生体を構成する重要な相互作用であるとともに、自己組織化の主要な相互作用として多くの分野で注目されている。また、水素結合により連結された化合物は、そのプロトン移動を介した物性発現、あるいは電子移動とプロトン移動が競合することによる新しい物性発現が期待される。従って、水素結合を補助的相互作用とする金属錯体階層構造設計は新たな機能性物質構築につながると考えられる。

2. 研究の目的

金属錯体集積体の合成法として自己集積化によるボトムアップ合成が盛んに行われているが、自己集積のコントロールは難しく、精密な分子設計は容易ではない。本研究では、自己集積化による金属錯体階層構造形成の精密制御法の確立を目指した。

3. 研究の方法

自己集積をコントロールするために、配位子として、1,4,5,6-テトラヒドロ-5,6-ジオキソ-2,3-ピラジンジカルボニトリル (H_2tdpd) を用いた。この H_2tdpd は、脱プロトン化することにより、6 つの配位部位を有することから多彩な構造が期待されている。本研究では H_2tdpd と比較的安定な構造をとるコバルト(II)イオンからなる金属錯体をビルディングブロックとし、その集積体の構造制御をビピリジン、ピラジンをを用いて行った。

4. 研究成果

H_2tdpd を配位子とする金属錯体と特異的な酸化還元特性をもつ機能性置換基を導入したメラミン誘導体、あるいはメレムをパートナーとして得られる、AAA-DDD あるいは AAAA-DDDD 多重水素結合により繋がれた金属錯体-有機物ハイブリッドを用いて、一次元階層構造を構築する。これらモジュールは、平面性が高く、上下の配位座が空いているため、配位結合、スタッキングにより集積することが予想される。そこで、これら複合モジュールを用い、金属錯体とパートナーの特殊な酸化状態を達成するために電解合成により“ポリメリック”な集積化を図った。得られた一次元階層構造の伝導性、磁性、誘電性、IR、ラマン分光測定等を行い、水素結合の関与した物性発現機構を検討した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 20 件)
すべて査読あり

① H. Kumagai, S. Kawata and Y. Sakamoto, Poly[(μ -2-1,4-benzenedicarboxylato)di(4-pyridine aldoxime)zinc(II)] (4-pyridineoxime), *Acta Crystallogr. E*, 2013, E69, m216. doi:10.1107/S1600536813006107

② Y. Nishimura, A. Himegi, A. Fuyuhiko, S. Hayami and S. Kawata, catena-Poly-[[[(2,2'-bipyridine- κ^2 N,N')-manganese(II)]- μ -(2,5-dichloro-3,6-dioxocyclohexa-1,4-diene-1,4-diolato)- κ^4 O1,O6:O3,O4] ethanol disolvate] *Acta Crystallogr. E*, 2013, E69, m119-m120. doi:10.1107/S1600536813001438

③ Y. H. Lee, M. R. Karim, Y. Ikeda, T. Shimizu, S. Kawata, A. Fuyuhiko, and S. Hayami, Tris-Alkoxyphenylterpyridine Cobalt(II) Complexes: Synthesis, Structure, and Magnetic and Mesomorphic Behaviors, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 2013, 23(1), 186-192. doi: 10.1007/s10904-012-9729-1

④ T. Washizaki, R. Ishikawa, K. Yoneda, S. Kitagawa, S. Kaizaki, A. Fuyuhiko, and S. Kawata, Reversible Solid State Hydration and Dehydration Process Involving Anion Transfer in a Self-Assembled Cu_2 System, *RSC Adv.*, 2012, 2(32), 12169-12172. DOI: 10.1039/c2ra21865h

⑤ H. Kumagai, Y. Sakamoto, S. Kawata, S. Matsunaga, and S. Inagaki, Synthesis, Crystal Structures and Properties of a Series of Coordination Polymers Employing R_4 terephthalate ($R = H, F, Cl, Br$) and 4,4'-bipyridine as Bridging Ligands, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2012, 85(10), 1102-1111 (selected papers). doi:10.1246/bcsj.20120099

⑥ K. Matsubara, T. Sueyasu, M. Esaki, A. Kumamoto, S. Nagao, H. Yamamoto, Y. Koga, S. Kawata, and T. Matsumoto, Cobalt(II) Complexes Bearing a Bulky N-Heterocyclic Carbene for Catalysis of Kumada-Tamao-Corriu Cross-Coupling Reactions of Aryl Halides, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, 3079-3086. doi: 10.1002/ejic.201200095

⑦ Y. H. Lee, E. Kubota, A. Fuyuhiko, S. Kawata, J. M. Harrowfield, Y. K. and S. Hayami, Synthesis, structure and luminescence properties of Cu(II), Zn(II) and Cd(II) complexes with 4'-terphenylterpyridine,

Dalton Trans., 2012, 41(35), 10825-10831.
doi: 10.1039/c2dt31245j

⑧ Y. H. Lee, K. Kato, E. Kubota, S. Kawata, and S. Hayami,
Molecular Structure and Magnetic Properties of Pentapyridyl-based Iron(II) and Cobalt(II) Complexes,
Chem. Lett., 2012, 41(6), 620-621.
doi: 10.1246/cl.2012.620

⑨ Y. Komatsu, K. Kato, Y. Yamamoto, H. Kamihata, Y. H. Lee, A. Fuyuhiko, S. Kawata, and S. Hayami,
Spin-Crossover Behaviors Based on Intermolecular Interactions for Cobalt(II) Complexes with Long Alkyl Chains, Eur. J. Inorg. Chem., 2012, 2769-2775.
doi: 10.1002/ejic.201101040

⑩ R. Ishikawa, K. Nishio, A. Fuyuhiko, K. Yoneda, H. Sakamoto, S. Kitagawa, and S. Kawata,
Water Adsorption-Desorption Property of Stable Porous Supramolecular Assembly Composed of Discrete Tetranuclear Iron(III) Complex Using $\pi \cdots \pi$ Interactions,
Inorg. Chim. Acta, 2012, 386, 122-128.
doi: 10.1016/j.ica.2012.02.002

⑪ H. Kumagai, Y. Sakamoto, S. Kawata and S. Inagaki,
Poly[[dodecaqua(μ -4-benzene-1,4-dicarboxylato)(μ -2-4,4'-bipyridine- κ 2N:N')-dicerium(III)] bis(benzene-1,4-dicarboxylate)],
Acta Crystallogr., 2012, E68, m643-m644.
doi:10.1107/S1600536812016388

⑫ T. Hamaguchi, Y. Inoue, K. Ujimoto, S. Kawata, and I. Ando
Control of Isomerization of Pyridinethiol-ruthenium Complexes via External Stimuli and Factors Affecting Isomerization Behavior,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 2012, 85(1), 61-68 (selected papers).
doi:10.1246/bcsj.20110183

⑬ T. Suzuki, H. Yamaguchi, A. Hashimoto, K. Nozaki, M. Doi, N. Inazumi, N. Ikeda, S. Kawata, M. Kojima, and H. D. Takagi,
Orange and Yellow Crystals of Copper(I) Complexes Bearing 8-(Diphenyl-phosphino)-quinoline: A Pair of Distortion Isomers of an Intrinsic Tetrahedral Complex,
Inorg. Chem., 2011, 50(9), 3981-3987.
dx.doi.org/10.1021/ic1024636

⑭ S. Komatsuda, W. Sato, S. Kawata, and

Y. Ohkubo,
Strong Affinity between In and Al Impurities Doped in ZnO,
J. Phys. Soc. Jpn., 2011, 80, 095001.
DOI: 10.1143/JPSJ.80.095001

⑮ A. Mishima, A. Fuyuhiko, H. Kumagai, and S. Kawata,
Bis[μ -3,5-bis(2-pyridyl)pyrazolato]-bis-(hydrogensulfato)dicopper(II) dimethanol solvate,
Acta Crystallogr. E, 2011, E67, m1523- m1524.
doi:10.1107/S1600536811038700

⑯ T. Hamaguchi, T. Nagata, S. Kawata and I. Ando,
Tris(pyridin-2-ylmethanol)nickel(II) hexafluoridophosphate trifluoroacetate,
Acta Crystallogr. E, 2011, E67, m1632.
doi:10.1107/S160053681104431X

⑰ H. Kumagai and S. Kawata,
4,4'-Bipyridinium 2,3,5,6-tetrabromoterephthalate dehydrate,
Acta Crystallogr. E, 2011, E67, o2636.
doi:10.1107/S1600536811035926

⑱ W. Sato, Y. Ohkubo, Y. Itsuki, S. Komatsuda, D. Minami, T. Kubota, S. Kawata, A. Yokoyama, and T. Nakanishi,
Local fields at impurity sites in ZnO, Proc. Radiochim. Acta, 2011, 1, 435-438.
DOI 10.1524/rcpr.2011.0079

⑲ R. Ishikawa, M. Nakano, A. Fuyuhiko, T. Takeuchi, S. Kimura, T. Kashiwagi, M. Hagiwara, K. Kindo, S. Kaizaki, and S. Kawata,
Construction of a Novel Topological Frustrated System: a Frustrated Metal Cluster in a Helical Space,
Chem. Eur. J., 2010, 16(31), 11139-11144.
doi: 10.1002/chem.201000676

⑳ S. Hayami, D. Urakami, Y. Kojima, H. Yoshizaki, Y. Yamamoto, K. Kato, A. Fuyuhiko, S. Kawata, and K. Inoue,
Stabilization of Long-Lived Metastable State in Long Alkylated Spin-Crossover Cobalt(II) Compound,
Inorg. Chem., 2010, 49(4), 1428-1432.
10.1021/ic9015417

[学会発表] (計4件)

① 吉岡思緒利・冬広明・速水真也・川田知
H2tdpd を配位子とする金属錯体複合体の動
的特性 (日本化学会第 93 春季年会

(2013. 3. 24)、立命館大学 (草津))

②姫城亜希子・西村裕史・冬広明・速水真也・川田知

層構造を有する遷移金属-クロラニル酸錯体の構造制御 (日本化学会第 93 春季年会 (2013. 3. 24)、立命館大学 (草津))

③石井摩利子・大山恵美・吉岡思緒利・水場まゆり・冬広明・速水真也・川田知

H₂tdpd を配位子とする金属錯体集積体の合成と物性探索 (錯体化学会第 62 回討論会 (2012. 9. 22)、富山大学)

④鷺崎翼・三島章雄・濱武由美・冬広明・野崎浩一・速水真也・川田知

Hbpyyz を配位子とする多核金属錯体の合成と物性の探索 (錯体化学会第 62 回討論会 (2012. 9. 22)、富山大学)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 水溶性高分子を用いた重金属イオン汚染水の浄化技術

発明者: 川田 知、佐藤 稔

権利者: 福岡大学、独立行政法人 国立高等専門学校機構

種類: 特許

番号: 特願 2013-038346

出願年月日: H25. 2. 28 (優先日 H24. 3. 5)

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://resweb2.jhk.adm.fukuoka-u.ac.jp/Fukuoka>

UnivHtml/info/5166/R107J.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川田 知 (KAWATA SATOSHI)

福岡大学・理学部・教授

研究者番号: 10211864

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし