

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 24 日現在

機関番号：37111

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410078

研究課題名(和文) スピンプラストラクションを内在する金属錯体集合体を用いた交差相関物性の開拓

研究課題名(英文) Multi-functional property of frustrated metal-complex assembly

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属錯体を用いたらせん構造を有するヘリケートの空間内にクラスターを内包したクラスターヘリケートに着目した。Hb pypzを配位子とする五核クラスターヘリケートは、らせん空間内に三角形型金属酸化物クラスター(M3O)を内包しており、M3O部位の幾何構造の対称性を反映した多様なフラストラクションを実現する。さらに、金属イオンの集積化による多段階の酸化還元特性を持つことから、様々な金属イオンを用いてフラストラクションを有する五核クラスター錯体を合成し、酸化還元を利用した物性発現を検討した。

研究成果の概要(英文)：As an increasing interest from the viewpoint of the development of new materials, the cluster helicates attract great attention as novel multifunctional materials. To facilitate the assembly of metal ions into aggregates with predetermined topologies, we have engineered the synthesis of a new family of cluster helicates, which include a triangle core in their helical space. These systems can be regarded as geometrically frustrated and offers the opportunity to examine for magnetic exchange models, because the competing interactions in these materials can reduce magnetic ordering, and may induce unusual ground state behaviors. Best of our knowledge, all the triangle core in similar cluster helicates form a scalene or isosceles triangle. This result prompted us to synthesize a cluster helicate with a equilateral triangle core. We have succeeded in controlling symmetry of the triangle core in pentanuclear cluster helicates.

研究分野：錯体化学

キーワード：スピンプラストラクション ヘリケート

1. 研究開始当初の背景

近年、クラスターヘリケートと呼ばれるヘリケート空間内にクラスターを内包した化合物の合成が行われている。クラスターは、金属イオンが集合したもので、生体系における反応の活性中心や金属イオン間の相互作用を利用し単一の分子のみで磁石としての挙動を示す単分子磁石など、生命系・材料系など分野を問わず様々な分野で重要な役割を担っている。また、らせん構造を有する化合物は、特異的な磁性・誘電性などの物性科学的な観点、あるいはキラル触媒作用・分子認識能・情報機能（修復複製機能等）などの触媒化学、生命科学的な観点からの様々な機能発現が期待され、有機物・無機物に限らず、これもまた幅広い分野で注目を集めている。この2つを組み合わせたクラスターヘリケートは、「ヘリケート」とは異なり、複数の金属イオンがらせん空間内に存在することから、重畳的な機能の発現が期待できる。ヘリケートやクラスターヘリケートのような螺旋空間の構築には、一般的に長さのある配位子が用いられる。しかし、申請者は新たな螺旋空間の構築方法として、孤立空間をつくる0次元ユニットの利用を検討した。片方は閉じ、もう片方は開いた構造を有するユニットを用いることにより、2つのこのユニットから閉じた0次元空間の構築が可能である。このユニットを得るために用いたのが直線型の共役系を有する多座配位子 Hbpypz (3,5-bis(2-pyridyl)-pyrazole) である。Hbpypz は、様々な配位形式をとることができ、申請者は既に、Mono 体、Bis 体からは二段階の興味深いスピントスオーバー挙動を示す二核錯体や一次元のカラムを有し水の吸脱着が可能な四核錯体などの様々なものの報告を行っている。特に Tris 体 $[M(\mu\text{-bpypz})_3]$ は、残った配位サイトに大きな空間を有することから、この Tris 体を0次元空間形成のためのユニットとして用いた。申請者はこれまでに、2つの同一キラリティの Tris 体を作る三重らせん空間内に三角形型金属酸化物ナノクラスター $M_3(\mu_3\text{-OH})$ あるいは $M_3(\mu_3\text{-O})$ を内包したキャンディラップ状の五核クラスターヘリケート型カチオン錯体を報告している。特異的なフラストレーションについてを有する Cu 五核クラスターヘリケートでは、三角クラスター部分の Cu(II) - Cu(II) イオン間の相互作用は全て等しくなっているが、構造的には不等辺三角形を形成していた。さらに、特異的なフラストレーションは Cu(II) イオンを用いた系でのみしか報告がない。構造的には不等辺三角形を形成しているにも関わらず、特異的なフラストレーションを示すことに関して、磁気的には正三角形として振る舞うことが理由の1つと考えられる。このことから、三角クラスター部分が正三角形を形成していれば他の金属イオ

ンを用いた系でもフラストレーションを示す可能性があると思われ。

2. 研究の目的

本研究では、三角クラスター部分の対称性の制御を1つの目的とした。また、研究の対象である五核クラスターヘリケートは、複数の金属イオンを有することから、酸化還元活性な金属イオンを用いることにより多段階の酸化還元が可能であると考えられる。例えば、Ru 三核錯体は多段階の酸化還元が可能で、さらに架橋カルボン酸の種類を変えることにより金属イオンの電子状態を制御することで、酸化還元電位のコントロールが可能となる。この他にも、酸化還元による可逆的な電子の貯蔵と放出や酸素発生などが可能な無機金属酸化物クラスターであるポリ酸など、酸化還元能を活かした研究が精力的に展開されている。そこで、五核クラスターヘリケートにおいても酸化還元能を有する点に着目して、今回、電荷移動を利用した対アニオン分子の集積構造の制御をもう1つの目的とした。

3. 研究の方法

新規化合物を合成し、単結晶 X 線構造解析を行った後、磁化率、電気化学測定等各種物性測定を行った。

4. 研究成果

近年、精力的に研究が行われている配位空間を利用した化学において、当研究室では特に0次元の空間に着目し、五核クラスターヘリケートの報告を行っている。本研究ではこのカチオン性の五核クラスターヘリケートにおけるこれまでに前例のない、中央の三角クラスター部分の対称性の制御を目的の1つとした。対称性を制御するために、三回回転軸対称を有するトリスオキサト錯体に注目し、五核クラスターヘリケート集合体の合成を行った。その結果、 Cu_5 、 Zn_5 の系においては、三角クラスター部分が不等辺または二等辺三角形を形成しており、対称性の制御はできなかった。一方で、 Fe_5 、 Ni_5 の系においては、三角クラスター部分が正三角形を形成しており、対称性の制御に成功した。4 錯体の集積構造を比較すると、対称性の制御が可能な系とそうでない系とで大きく異なっており、対称性の制御が可能な系では三回軸をそろえて集積していた。このことから、対称性の制御には集積構造が大きく関与していた。また、対称性を制御した Ni_5 の系では、磁化率の低温側での挙動が異なっていた。この結果から、用いる金属イオンの種類も対称性の制御に関与している可能性が示唆される。そこで次に、三角クラスター部分と上下の金属イオンの種類を変えた異核五核クラスターヘリケート集合体の合成を試みた。その結果、 Ni イオンを三角コアに有する系でのみ対称性の制御に成功したことから、金属イオンの

配置も三角クラスター部分の対称性の制御に關与する可能性が示唆された。また、酸化還元活性な金属イオンを用いた五核クラスターヘリケートが多段階の酸化還元能を有する点に注目して、対アニオンに伝導分子を用いることによる、電子の出し入れを通した伝導分子の集積構造の制御を試みた。まず、Fe₅の系において、伝導分子の[Ni(mnt)₂]錯体分子は元の Fe₅ 五核クラスターヘリケートの対アニオンと交換されるかたちで集合体を構築しており、一次元状に並んでいなかった。この原因として、溶媒分子の THF の存在により[Ni(mnt)₂]錯体分子が並ぶ空間がなくなったからではないかと考えた。そこで、できるだけ空間を作るために、溶媒を全てアセトニトリルに統一した。その結果、Mn₅ クラスターヘリケートの系において、[Ni(mnt)₂]錯体分子は一次元状に集積していた。今回は一次元に並んだ[Ni(mnt)₂]錯体分子の酸化数が整数値であったため、伝導性は期待できないが、[Pt(mnt)₂]錯体分子を用い、さらに電解合成を行うことで、伝導性を有する系の構築が可能であると考えられる。

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7件)

1 “A pentanuclear iron catalyst designed for water oxidation” M. Okamura, M. Kondo, R. Kuga, Y. Kurashige, T. Yanai, S. Hayami, V. K. K. Praneeth, M. Yoshida, K. Yoneda, S. Kawata, S. Masaoka, *Nature*, 2016, 530, 465. (査読有)

2 “Preparation, structures and properties of manganese complexes containing amine-(amido or amidato)-phenolato type ligands” R. Mitsuhashi, R. Ogawa, R. Ishikawa, T. Suzuki, Y. Sunatsuki, S. Kawata, *Inorg. Chim. Acta*, 2016, 447, 113. (査読有)

3 “Synthesis and magnetic properties of a hybrid molecular salt [Fe(qsal)₂][Fe(CA)(qsal)Cl]·MeNO₂” R. Ishikawa and S. Kawata, *Synt. Met.*, 2015, 208, 35. (査読有)

4 “Impact of halogen ions on the guest dependent spin crossover behavior and the porous property in Co(II) one-dimensional coordination polymers [Co(4'-(4-pyridyl)-2,2':6',2"-terpyridine)X₂] (X = Cl and Br)” R. Ohtani, K. Shimayama, A. Mishima, M. Ohba, R. Ishikawa, S. Kawata, M. Nakamura, L. F. Lindoy, and S. Hayami, *J. Mater. Chem. C.*, 2015, 3, 7865. (査読有)

5 “Atomic-level observation of Ag-ion hopping motion in AgI” W. Sato, S. Komatsuda, R. Mizuuchi, N. Irioka, S. Kawata, and Y. Ohkubo,

Hyperfine Interact., 2015, 231, 107. (査読有)

6 “Extranuclear dynamics of ¹¹¹Ag(->¹¹¹Cd) doped in AgI nanoparticles” W. Sato, R. Mizuuchi, N. Irioka, S. Komatsuda, S. Kawata, A. Taokawa, and Y. Ohkubo, *Chem. Phys. Lett.*, 2014, 609, 104. (査読有)

7 “Structure-Driven Orientation of the High-Spin/Low-Spin Interface in a Spin-Crossover Single Crystal” M. Sy, F. Varret, K. Boukheddaden, G. Bouchez, Ing. J. Marrot, S. Kawata, and S. Kaizaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, 7539. (査読有)

[学会発表](計6件)

1 “Synthesis and multi-redox property of a Mn pentanuclear cluster helicate” S. Ueno, R. Ishikawa, and S. Kawata, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), 2015年12月22日, ハワイ.

2 “Structural control of chloranilate-based hybrid compounds, K. Kanazashi” R. Ishikawa, and S. Kawata, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), 2015年12月22日, ハワイ.

3 R. Ishikawa, M. Furusho, S. Nifuku, and S. Kawata, Electrical conductivity of [M^{II}(bpypz)₂]-TCNQ coordination polymers, 5th Topical Meeting on Spins in Organic Semiconductors, 2014年10月15日, 姫路.

4 “Reversible Solid-State Hydration and Dehydration Process Involving Anion Transfer in a Self-Assembled System” S. Kawata, *International Union of Materials Research Societies -The 15th IUMRS International Conference in Asia-*, 2014, 2014年8月28日, 福岡.

5 “Symmetry control of the triangle core in pentanuclear cluster helicate” N. Katsuta, R. Ishikawa, S. Nifuku, M. Furusyou, A. Mishima, A. Fuyuhiro, M. Ohba, S. Hayami, and S. Kawata, *International Union of Materials Research Societies -The 15th IUMRS International Conference in Asia-*, 2014, 2014年8月26日, 福岡.

6 “Symmetry Control of the Triangle Core in Pentanuclear Cluster Helicates” N. Katsuta, R. Ishikawa, S. Nifuku, M. Furusyou, A. Mishima, A. Fuyuhiro, Masaaki Ohba, S. Hayami, and S. Kawata, *41st International Conference on Coordination Chemistry*, 2014, 2014年7月23日, シンガポール.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://satoshi-kawata-fu.wix.com/kawata-lab>

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

(0)

研究者番号：

(3) 連携研究者

(0)

研究者番号：