

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750051

研究課題名(和文) 高対称性多座配位子をもつ架橋性多核錯体の開発と動的電子状態を示す集積型錯体の構築

研究課題名(英文) Development of polynuclear building units with high-symmetry and coordination architecture with dynamic electronic states

研究代表者

志賀 拓也 (SHIGA, Takuya)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：00375411

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではポリピリジン系多座配位子をもちいた架橋性ポリシアノ錯体の構築を行い、動的電子状態を示す集積型錯体の構築を行うことを目的として研究を進めた。ポリピリジン系多座配位子として3つの3座配位サイトを有する2,4,6-tris-(2-pyrimidyl)-1,3,5-triazine (L1)を選択し、ポリシアノ鉄錯体  $K[Fe(L1)(CN)_3]$  の合成に成功した。電気化学測定の結果、鉄イオンおよび配位子の酸化還元に由来する可逆な2段の酸化還元波が観測された。このポリシアノ錯体をもちいた集積型錯体の合成を行ったところ、Fe-MnおよびFe-Fe一次元鎖錯体が得られた。

研究成果の概要(英文)：In this work, novel polycyanide building blocks were designed and synthesized. Polycyanide building units can be modified by the introduction of functional supporting ligands and novel extended polycyanide systems can be developed by the reaction of polypyridine type ligands with iron sources and cyanide ions. Thus, the reactions of various polypyridine ligands, iron sources and cyanide ions were investigated. When 2,4,6-tris-(2-pyrimidyl)-1,3,5-triazine (L1) was used, the tricyanide building unit,  $K[Fe(L1)(CN)_3]$ , was synthesized. One-dimensional chain compounds were formed by the reaction of  $K[Fe(L1)(CN)_3]$  and iron sources. When the luminescent ligand 2-(1H-Benzoimidazol-2-yl)-pyridin-3-ol (L2) was used, the tetracyano building unit,  $K_3[Fe(L2)(CN)_4]$ , was obtained. These results suggest that functional polypyridine ligands can be used to form useful polycyano building units.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：シアン化物イオン架橋錯体 鉄イオン 多座配位子 電気化学的性質 磁性 ESIPT プロトン移動

## 1. 研究開始当初の背景

1～3次元構造を持つ集積型金属錯体は数多く研究されてきているが、構築素子としてもちいられている化合物は金属イオンの電子が局在化しているものがほとんどであり、設計性に優れているものの奇抜な電子状態を有する化合物はほとんど合成されていないのが現状である。例えば、代表的な集積型金属錯体としては、プルシアンブルー類縁体による分子磁性体 (M. Verdaguer et al., *Nature*, **1995**, *378*, 701.) や 4,4'-ビピリジンなどのピラー配位子をもちいた多孔性金属錯体 (S. Kitagawa et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2334.) などが挙げられ、様々な物性材料・機能性材料がクリスタルエンジニアリングによって構築されてきた。磁気軌道の方向性制御や空隙の分子設計を駆使しており、集積型金属錯体としての設計性に富む分野であるが、構築素子としての分子はパターン化しており、根本的な分子設計方針の改善が必要であるといえる。

物性を担う電子は金属イオン上に局在しているものが多いが、近年、いくつかの分子性化合物において、興味深い電子状態を持つものが報告されている。たとえば、混合原子価錯体として有名な Paddle Wheel 型 Ru(II)-Ru(III) 二核錯体を配位受容性ユニットとしてもちいて集積化した化合物  $[\text{Ru}_2(2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2)_4(\text{DMDCNQI})] \cdot 2(p\text{-xylene})$  (2,3,5,6-F<sub>4</sub>PhCO<sub>2</sub> = 2,3,5,6-tetrafluorobenzoate; DMDCNQI = 2,5-dimethyl-N,N'-dicyanoquinonediimine) では、温度変化に伴う中性-イオン性転移現象を示すことが示されている。(H. Miyasaka, K.R. Dunbar et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 5338.)。また、J.S. Miller らや半田らはプルシアンブルー類縁体に Ru(II)-Ru(III) 混合原子価ユニットを導入した系を報告しており、強磁性を示す分子磁性体が得られている (J.S. Miller et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 2416.; M. Handa et al., *Chem. Lett.*, **2002**, *31*, 1044.)。また、金属イオン間の電荷移動に伴うスピン転移を顕著に示す化合物  $\text{Rb}^{I}_{0.82}\text{Mn}^{II}_{0.20}\text{Mn}^{III}_{0.80}[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6]_{0.80}[\text{Fe}^{III}(\text{CN})_6]_{0.14} \cdot \text{H}_2\text{O}$  が報告され、磁性や誘電性などの多重物性が研究されている (S. Ohkoshi et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, 3238.)。

これまでに、シアン架橋三元金属三次元分子磁性体の研究 (T. Shiga, H. Okawa, S. Kitagawa, M. Ohba, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 16426.)、ポリピリジン系多座配位子をもちいたグリッド型量子磁石の構築 (T. Shiga, T. Matsumoto, M. Noguchi, T. Onuki, N. Hoshino, G.N. Newton, M. Nakano, H. Oshio, *Chem. Asian J.*, **2009**, *4*, 1660. Cover picture)、およびシアン架橋キラルかご状多核錯体の磁気・光学物性の研究 (T. Shiga, G.N. Newton, J.S. Mathieson, T. Tetsuka, M. Nihei, L. Cronin, H. Oshio,

*Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 4730. Themed issue: Molecular magnet) などを行い、金属イオンの合理的な集積化によって特異な磁気挙動の発現が可能であることを明らかにしてきた。適切な配位子を設計することで、金属イオンの合目的な近接配置を達成し、磁気軌道の重なりを制御することによって、強磁性の発現や磁気相転移温度の制御、磁気緩和現象の発現、および大きな保磁力を持つ分子磁性体の構築に成功している。金属イオンが集積化した多核クラスターの物性研究を行う中で、混合原子価金属錯体の示す動的電子状態に着目し、電子・電荷揺らぎを持つ化合物を架橋性のユニットとしてもちい、多次元の集積型金属錯体を構築できれば、電子の揺らぎ (非局在化-局在化) を摂動として物性制御可能な系となりうると考え、電場に応答した磁気秩序-無秩序転移現象を示す化合物や、マルチフェロイクス物質などの構築が可能になると予想し、高対称性配位子をもつ新規架橋性錯体の構築に着手した。

## 2. 研究の目的

本研究では動的電子状態をもつ集積型錯体の構築を最終目標とし、有用な架橋性錯体の設計・開発を行うことを目的とした。

特に、混合原子価状態を安定化可能な高対称多座配位子をもちいた架橋性多核錯体の合成と基礎物性評価を行い、さらに非局在化電子状態をもつ架橋性多核錯体をもちいた集積型錯体の合成と電子揺らぎ効果の観測を試みた。

## 3. 研究の方法

本研究は、以下の2つの研究過程に沿って進めた。

- ① 高対称多座配位子をもちいた混合原子価状態を示す架橋性多核錯体の合成と基礎物性評価
- ② 非局在化電子状態をもつ架橋多核錯体をもちいた集積型錯体の合成と電子揺らぎ効果の観測

対称的な配位環境を提供する多座配位子をもちいた架橋性多核錯体の構築を行った。得られた化合物については単結晶 X 線構造解析、磁氣的・光学的・電気化学的測定を行い、磁氣的交換相互作用の強さ、異なる原子価をもつ金属イオン間の電荷移動吸収帯 (IVCT) の評価、酸化還元特性に関して検討し、混合原子価錯体としての基礎的な物性に関して調べ、分子設計の最適化を行った。得られた架橋性錯体をもちい、金属イオンや配位受容性構築素子と反応させて集積型金属錯体の構築を試みた。また配位子や合成条件を検討し、2次元～3次元集積型錯体の構築も行い、強誘電・強磁性を示すマルチフェロイクス材料への展開も試みた。

#### 4. 研究成果

本研究ではポリピリジン系多座配位子を補助配位子としてもちいた架橋性ポリシアノ錯体の構築を検討した。ポリシアノ錯体は修飾可能な補助配位子を持っており、適切な補助配位子を導入することで様々な機能性を付与することができると考えられる。これまでの研究からポリピリジン系多座配位子の存在下、シアノ化物イオンと鉄イオンを反応させることで、架橋性ポリシアノ錯体が得られることが予想される。そこで、本研究では、これまでに知られている補助配位子とは異なる配位子系で架橋性ポリシアノ錯体が構築可能かどうか検討を行った。まず、3つの3座配位サイトを有する 2,4,6-tris-(2-pyrimidyl)-1,3,5-triazine (L1) を多座配位子としてもちいた場合には、架橋性トリシアノ錯体  $K[Fe(L1)(CN)_3]$  が得られた。この架橋性錯体を構築素子としてもちい、Fe-Mn 一次元鎖錯体および Fe-Fe 混合原子価一次元錯体の合成に成功した。また、発光特性を持つ配位子 2-(1H-Benzimidazol-2-yl)-pyridin-3-ol (L2) をもちいてポリシアノ錯体の合成を検討した結果、pH に依存した酸化還元挙動および蛍光特性の変化を示すテトラシアノ鉄錯体  $K_3[Fe(L2)(CN)_4]$  が得られることが分かった。以上の結果から、2座および3座のキレートをもつ多様な多座配位子をもちいることで、架橋性シアノ化物イオンを有する構築素子が開発可能であることを明らかにした。今後、多核化したポリシアノ錯体構築素子や外場による明確なスイッチング機能をもつ構築素子を開発し、動的物性を示す機能性集積型金属錯体の開発を行う。

#### 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 15 件)

- 1) G.N. Newton, K. Mitsumoto, R.-J. Wei, F. Iijima, T. Shiga, H. Nishikawa, H. Oshio, "Lability-Controlled Syntheses of Heterometallic Clusters", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, *53*, 2941-2944. Inside Back Cover DOI: 10.1002/anie.201309374. 査読有
- 2) T. Shiga, M. Takeo, F. Iijima, G.N. Newton, H. Oshio, "Syntheses, Structures and Magnetic Properties of Two-dimensional Chiral Coordination Polymers Based on a Tetradentate Chiral Ligand", *New J. Chem.*, **2014**, *38*, 1946-1949. DOI: 10.1039/c3nj01128c. 査読有
- 3) T. Shiga, T. Tetsuka, F. Iijima, G.N. Newton, H. Oshio, "Self-assembly of a Cobalt Octacyanotungstate Network into a Giant Chiral Helix", *Polyhedron*, **2013**, *68*, 157-163. DOI: 10.1016/j.poly.2013.10.004. 査読有
- 4) T. Shiga, M. Noguchi, H. Sato, T. Matsumoto, G.N. Newton, H. Oshio, "Triple-stranded ferric helices: a  $\pi$ - $\pi$  interaction-driven structural hierarchy of  $Fe_5$ ,  $Fe_7$ , and  $Fe_{17}$  clusters", *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 16185-16193. DOI: 10.1039/C3DT51480C. 査読有
- 5) H. Sato, L. Miya, K. Mitsumoto, T. Matsumoto, T. Shiga, G.N. Newton, H. Oshio, "Multiredox Active [3 × 3] Copper Grids", *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 9714-9716. DOI: 10.1021/ic401445u. 査読有
- 6) G.N. Newton, H. Sato, T. Shiga, H. Oshio, "Stepwise replacement of nickel with cobalt ions in a [Ni] cluster", *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 6701-6704. DOI: 10.1039/C3DT50429H. 査読有
- 7) T. Shiga, E. Oshiro, N. Nakayama, K. Mitsumoto, G.N. Newton, H. Nishikawa, H. Oshio, "Dimerized spin-crossover iron(II) complexes as supramolecular anion capsules", *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, *5-6*, 781-787. DOI: 10.1002/ejic.201201365. 査読有
- 8) N. Hoshino, T. Shiga, H. Oshio, T. Akutagawa, "Single molecule magnets with *m*-fluorobenzoate and difluoromethylacetate as polar ligands", *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 4377-4385. DOI: 10.1039/C2DT32498A. 査読有
- 9) N. Hoshino, F. Iijima, G.N. Newton, N. Yoshida, T. Shiga, H. Nojiri, A. Nakao, R. Kumai, Y. Murakami, H. Oshio, "Three-way switching in a cyanide-bridged [CoFe] chain", *Nat. Chem.*, **2012**, *4*, 921-926. DOI: 10.1038/NCHEM.1455. 査読有
- 10) T. Shiga, F. Iijima, T. Tetsuka, G.N. Newton, H. Oshio, "[ $M_6M'_4$ ] Cage Compounds with Chiral Bidentate Ligands", *Macromol. Symp.*, **2012**, *317-318*, 286-292. DOI: 10.1002/masy.201200018. 査読有
- 11) C. Krüger, H. Sato, T. Matsumoto, T. Shiga, G.N. Newton, H. Oshio, "A rectangular Ni-Fe cluster with unusual cyanide bridges", *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 11270-11272. DOI: 10.1039/C2DT31152F. 査読有
- 12) H. Nishikawa, R. Kitabatake, K. Mitsumoto, T. Shiga, H. Oshio, "One-pot synthesis of Cu(II) complex with partially oxidized TTF moieties", *Crystals*, **2012**, *2*, 935-945. DOI: 10.3390/cryst2030935. 査読有
- 13) F. Iijima, K. Hasumi, T. Shiga, G.N.

Newton, H. Oshio, "Linking Magnetic Clusters: Ferrimagnetic Interactions in a Nonanuclear Nickel(II) Cluster", *Chem. Lett.*, **2012**, *41*, 691-692. DOI: 10.1246/cl.2012.691. 査読有

- 14) M. Nihei, Y. Okamoto, Y. Sekine, N. Hoshino, T. Shiga, I.P.-C. Liu, H. Oshio, "A Light-Induced Phase Exhibiting Slow Magnetic Relaxation in a Cyanide-Bridged [Fe<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>] complex", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, *51*, 6361-6364. Backcover Picture DOI: 10.1002/anie.201202225. 査読有
- 15) G.N. Newton, T. Shiga, H. Oshio, "An Antiferromagnetic {Mn<sub>s</sub>} ring supported by planar multidentate ligands", *Sci. Chin. Chem.*, **2012**, *55*, 973-977. DOI: 10.1007/s11426-012-4548-3. 査読有

[学会発表] (計 23 件)

- 1) 井田 博道・志賀 拓也・大塩 寛紀, "アルコキソ架橋混合原子価錯体[Mn<sub>19</sub>]および[Mn<sub>21</sub>]の合成と磁性", 日本化学会第94春季年会(2014), 2014年3月27日(木)~30日(日), 名古屋大学東山キャンパス(名古屋市千種区不老町)
- 2) 佐藤 悠貴・志賀 拓也・ニュートン グラハム・大塩 寛紀, "[3x3]グリッド型錯体[Cu<sub>8</sub>Fe]の構造と物性", 日本化学会第94春季年会(2014), 2014年3月27日(木)~30日(日), 名古屋大学東山キャンパス(名古屋市千種区不老町)
- 3) Masayuki Nihei, Yuki Okamoto, Takuya Shiga, Hiroki Oshio, "Light-induced Slow Magnetic Relaxation in a Cyanide-bridged Hexanuclear Complex", 国際シンポジウム International Symposium on Coordination Programming (ISCP2014), 2014年1月20日(月)~22日(水), 伊藤国際学術研究センター(東京大学)
- 4) Shotaro Terashima, Takuya Shiga, Hiroki Oshio, "Electronic Structures of Novel Trinuclear Complexes With a Pyridine-pyrazolate Ligand", The 7th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, 2013年11月17日(日)~20日(水), Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Japan
- 5) Takuya Shiga, "Self-assembly of metal complexes with regular arrays of metal ions: Rings, Helices, and Grids",

The 7th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, 2013年11月17日(日)~20日(水), Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Japan

- 6) Fumichika Iijima, Norihisa Hoshino, Norifumi Yoshida, Takuya Shiga, Graham N. Newton, Akiko Nakao, Youichi Murakami, Kou Tazoe, Michael Baker, Hiroyuki Nojiri, Hiroki Oshio, "Switching properties of a [CoFe] chiral 1-D chain complex", 4th Asian Conference on Coordination Chemistry, 2013年11月4日(月)~7日(木), International Convention Center, Jeju, Korea
- 7) Takuto Matsumoto, Graham N. Newton, Takuya Shiga, Hidenobu Kamihata, Shinya Hayami, Yuta Matsui, Hiroshi Okamoto, Reiji Kumai, Youichi Murakami, Hiroki Oshio, "Multi-step Spin-crossover Iron [2x2] Grids", 4th Asian Conference on Coordination Chemistry, 2013年11月4日(月)~7日(木), International Convention Center, Jeju, Korea
- 8) 井田博道、志賀拓也、大塩寛紀, "アルコキソ架橋混合原子価錯体[Mn<sub>12</sub>]および[Mn<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>]の合成と物性", 錯体化学会第63回討論会, 2013年11月2日(土)~4日(月), 琉球大学千原キャンパス(沖縄県西原町)
- 9) 山口桃世、志賀拓也、大塩寛紀, "シッフ塩基を配位子にもつ Ca-Mn クラスタの合成", 錯体化学会第63回討論会, 2013年11月2日(土)~4日(月), 琉球大学千原キャンパス(沖縄県西原町)
- 10) 堀籠朋子、志賀拓也、大塩寛紀, "分子内水素結合をもつ配位子を導入したテトラシアノ鉄酸錯体の集積化の研究", 錯体化学会第63回討論会, 2013年11月2日(土)~4日(月), 琉球大学千原キャンパス(沖縄県西原町)
- 11) 櫻井隆広、志賀拓也、大塩寛紀, "オキサラト架橋一次元錯体の磁性と誘電性の研究", 錯体化学会第63回討論会, 2013年11月2日(土)~4日(月), 琉球大学千原キャンパス(沖縄県西原町)
- 12) 佐藤悠貴、志賀拓也、Graham N. Newton、大塩寛紀, "多彩な電子状態をもつ銅・鉄[3x3]グリッド型錯体系の構造と物性", 錯体化学会第63回討論会, 2013年11月2日(土)~4日(月), 琉球大学千原キャンパス(沖縄県西原町)
- 13) Hiroki Sato, Takuya Shiga, Graham N. Newton, Hiroki Oshio, "Valence State

- Controlled Nonanuclear [3 x 3] Grid-Shaped Complexes”、日本化学会東北支部70周年記念国際会議、2013年9月28日(土)～30日(月)、東北大学 萩ホール
- 14) Shotaro Terashima, Takuya Shiga, and Hiroki Oshio, “Syntheses and Physical Properties of Novel Trinuclear Complexes with a Pyridine-pyrazolate Ligand”, 3rd International Symposium on Creation of Functional Materials –Life Science and Materials–, University of Tsukuba, Strategic Initiative (A), CCFM, 2012年12月10日(月)～11日(火)、University of Tsukuba, University Hall and Gallery (Tsukuba, Japan)
- 15) Takahiro Sakurai, Takuya Shiga, and Hiroki Oshio, “Study on Trinuclear and 2-D Network Complexes with a Novel Imidazole Based Tetradentate Ligand”, 3rd International Symposium on Creation of Functional Materials –Life Science and Materials–, University of Tsukuba, Strategic Initiative (A), CCFM, 2012年12月10日(月)～11日(火)、University of Tsukuba, University Hall and Gallery (Tsukuba, Japan)
- 16) 松本 卓士、志賀 拓也、大塩 寛紀、” 磁気的多重双安定性を示す鉄[2×2]グリッド型四核錯体の研究”、第2回CSJ化学フェスタ、2012年10月14日(日)～17日(水)、東京工業大学 大岡山キャンパス
- 17) Takuya Shiga, Tamaki Tetsuka, Graham Neil Newton, Masayuki Nihei, Hiroki Oshio, ” Cyanide-Bridged Chiral Cage Molecules: High-Spin Clusters and Spin-Transition Phenomena”, The 13th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2012)、2012年10月7日(日)～11日(木)、The Rosen Centre Hotel (Orlando, USA)
- 18) 酒井 香苗、志賀 拓也、大塩 寛紀、” キラルな鉄ジシアノ錯体を用いた三次元集積型金属錯体の合成とその物性”、錯体化学会第62回討論会、2012年9月21日(金)～23日(日)、富山大学五福キャンパス (富山県)
- 19) 寺嶋 聖太郎、志賀 拓也、大塩 寛紀、” ピリジン-ピラゾール系多座配位子を用いた高い平面性を有する新規直線三核錯体の合成と性質”、錯体化学会第62回討論会、2012年9月21日(金)～23日(日)、富山大学五福キャンパス (富山県)
- 20) 櫻井 隆広、志賀 拓也、大塩 寛紀、” イミダゾール部位をもつ新規4座配位子

を用いた3核および2次元ネットワーク錯体の研究”、錯体化学会第62回討論会、2012年9月21日(金)～23日(日)、富山大学五福キャンパス (富山県)

- 21) Graham N. Newton, Kiyotaka Mitsumoto, Takuya Shiga, Hiroyuki Nishikawa, Hiroki Oshio, ” Temperature Controlled Synthesis of Bistable Cyanide-Bridged Multinuclear Complexes”, 錯体化学会第62回討論会、2012年9月21日(金)～23日(日)、富山大学五福キャンパス (富山県)
- 22) Fumichika Iijima, Norihisa Hoshino, Norifumi Yoshida, Takuya Shiga, Graham Newton, Akiko Nakao, Yoichi Murakami, Kou Tazoe, Michael Baker, Hiroyuki Nojiri, Hiroki Oshio, ” Magnetic and electrical properties of a cyanide bridged chiral 1-D chain complex ”, 40th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC40)、2012年9月9日(日)～13日(木)、Valencia Conference Centre (Valencia, Spain)
- 23) Takuto Matsumoto, Takuya Shiga, Shinya Hayami, Hiroki Oshio, ” The Thermal and Light-induced Multi-step Spin-crossover Behaviour of Iron [2 x 2] Grids ”, 40th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC40)、2012年9月9日(日)～13日(木)、Valencia Conference Centre (Valencia, Spain)

[図書] (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://nao.chem.tsukuba.ac.jp/oshio/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

志賀 拓也 (SHIGA, Takuya)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：00375411