

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05455

研究課題名(和文) 二核鉄(II)三重らせん錯体に基づく三次元水素結合集積化錯体系の構築とその応用

研究課題名(英文) The creation and applications of the hydrogen bonding 3 D assembly system based on the dinuclear iron(II) triple helicate

研究代表者

砂月 幸成 (Sunatsuki, Yukinari)

岡山大学・自然生命科学研究支援センター・助教

研究者番号：80362987

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：キラル識別と分子センサーへの応用を目指した三重らせん型二核鉄(II)錯体の部分的脱プロトン化による水素結合三次元集積体の合成を試みた。目的は現在までのところ達成できていないが、代わりにケージ型錯体に発展可能な四面体型分子を得た。また関連配位子の鉄(II)単核錯体の温度掃引速度に依存したスピントスオーバー挙動が、固体中での遅い置換基の配向変化によるものであることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The preparation of 3 D assembly was attempted by the partial deprotonation of the iron(II) triple helicate aiming applications for chiral recognition and molecular sensor. Although the research objective is not reached up to date, tetranuclear tetrahedral molecules developable to cage complexes were obtained instead. In addition, it was revealed that slow conformational change of ligand substituent in solid state causes the scan-rate dependent spin-crossover behavior of a mononuclear Fe(II) complex with related bidentate ligand.

研究分野：遷移金属錯体並びに希土類金属錯体の磁性及び超分子化学

キーワード：三重らせん型鉄(II)錯体 水素結合 三次元集積化構造 分子取り込み能 キラル認識 スピントスオーバー

1. 研究開始当初の背景

申請者は、以前に図1に示す三脚型配位子の単核錯体のイミダゾール N-H プロトン化を半分だけ脱プロトン化すると、相補的なイミダゾール-イミダゾレート水素結合によりホモキラルな二次元の集合構造が形成されることを報告した。

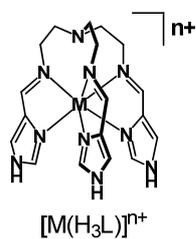


図1

また、カウンターイオンとしてオキサト錯体を用いると、図2に示すように二次元構造を形成している錯体とは逆のキラリティーを持つオキサト錯体が選択的に二次元構造の空孔に取り込まれることを報告した。

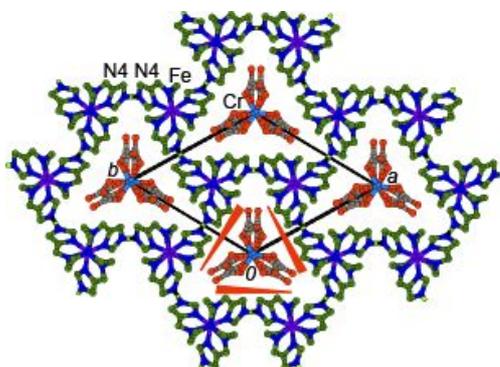


図2 $[Fe(H_{1.5}L)]_2[Cr(ox)_3]$ の構造

そこで申請者は、単核錯体を二核錯体に置き換えることで、このキラル認識能を有する二次元構造を三次元化することを考えた。そこで、図3に示すような棒状分子の両末端にイミンとイミダゾールからなる二座配位部位を持つ配位子を設計し、図4に示すようなその三重らせん型二核鉄(II)錯体を合成した。

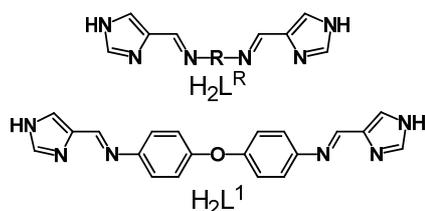


図3 H_2L^R および H_2L^1 の構造式

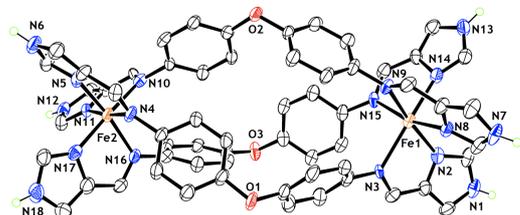


図4 $[Fe_2(H_2L^1)_3]^{4+}$ の三重らせん構造

この三重らせん型二核錯体のイミダゾール N-H プロトンを半分脱プロトン化させると三次元の水素結合集合構造が形成することが予想され、三次元構造の空孔を利用してキ

ラル認識が可能になると予想した。三次元構造は水素結合で形成されるので、pH 調節により可逆的に分解でき、容易に空孔に取り込んだ分子を取り出すことが出来る。また、イミンとイミダゾールの組み合わせは鉄(II)イオンがスピנקロスオーバーするのにちょうどよい配位子場強度を持つため、このスピנקロスオーバーを利用した分子センサーにも応用できることが期待された。

2. 研究の目的

棒状分子の両末端に、イミン窒素(Schiff 塩基)とイミダゾール窒素からなる二座配位部位を有する配位子 H_2L^R を用いた二核鉄(II)三重らせん型錯体を用い、pH 調節による自己相補的イミダゾール-イミダゾレート水素結合の生成と解離により孤立の錯体とその水素結合集積型錯体が可逆的に相互変換可能な分子系を構築する。先行研究から、得られる集積型錯体はホモキラルかつ空孔を有する構造であることが期待されるので、集積型錯体のキラル認識能を検討するとともに、鉄(II)のスピנקロスオーバー錯体となることが予想されるので、そのスピנקロスオーバー挙動に基づく分子センサーとしての機能について調査する。

3. 研究の方法

本研究課題は、まず一連の配位子 H_2L^R を用いて鉄(II)三重らせん錯体を合成し、その部分的に脱プロトン化で自己相補的水素結合による集積化を行い、集積化の際の水素結合様式を確認する。さらに三重らせん錯体はキラリティーを持ち、その水素結合集合構造は空孔を有する構造が予想されるため、集積化錯体への空孔へのキラル分子の取り込みを検討することで、そのキラル認識能を調査する。また鉄(II)イオンのスピנקロスオーバーに基づく分子センサーへの応用へと研究を展開させる。以上の研究は、申請者がイミダゾールを含む Schiff 塩基配位子の金属錯体の系に関する先行研究で明らかにしてきた知見を最大限に活用しながら研究を進める。

4. 研究成果

図4に示した三重らせん型二核鉄(II)錯体は 60-120 K の温度範囲で二つの鉄(II)イオンのうちの片方が緩やかにスピנקロスオーバーすることが磁化率測定から明らかになった。このことから、分子センサーへの応用が期待された。そこで、二核錯体の溶液に延期を加えて、イミダゾール N-H プロトンの部分的脱プロトン化による三次元集積体の合成を試みたところ、イミダゾール N-H プロトンの脱プロトン化は起きず、二核錯体が徐々に分解していくのみであった。そこで図3に示した配位子 H_2L^R の R の部分をアルキル基やキシレン基などに置き換えた配位子を種々設計し、図4に示したものと同様の

二核錯体の合成を試みたが、現在まで目的とする二核錯体の単離に成功していない。そこで現在、図4に示した錯体を水素結合ドナーとして用い、オキサラト錯体のような潜在的に水素結合受容能を持つ錯体と組み合わせて三次元集積体を構築することに取り組んでいる。

また、 H_2L^R の R 部分に p-フェニレン基を導入した配位子の鉄(II)錯体は、図5に示すような鉄と配位子の比が 4 : 6 の四面体型四核錯体を形成することが明らかになった。

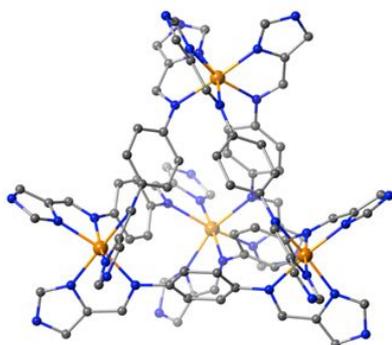


図5 四面体型鉄(II)四核錯体の構造

類似の構造を持つケージ型錯体が多数報告されているが、この錯体では p-フェニレン基が短すぎるため分子内で配位子間および CH-スタッキングして分子内部に空孔を有さない構造であった。また、この錯体は不完全なスピנקロスオーバー挙動を示すことが明らかになったが、これは分子内配位子間スタッキングの影響で、鉄(II)イオンは低スピン状態を取りにくくなっているためであることが明らかになった。これらの結果は現在投稿準備中である。さらに、p-フェニレン基をより長いピフェニレン基や p-ターフェニレン基に変えるとケージ型錯体の形成が期待されるため、現在その合成に取り組んでいる。

さらに、本研究課題で用いている配位子と関連が深い 2-メチル-4-ホルミルイミダゾールと n-プロピルアミンの脱水縮合で得られる二座 Schiff 塩基配位子 HL^{Pr} の鉄(II)錯体 $[Fe^{II}(HL^{Pr})_3]CIPF_6$ はイミダゾール基の高い水素結合能により、結晶中では水素結合ネットワーク構造を形成するが、メタノールから得られた結晶とエタノールから得られた結晶では異なるネットワーク構造を形成しており、結晶多形であった。なおかつそれぞれ異なるスピנקロスオーバー挙動を示すだけでなく、磁化率測定の際の温度の掃引速度に依存したスピנקロスオーバー挙動を示した。メタノールから得られた結晶のスピנקロスオーバー挙動の掃引速度依存性を図6に示した。スピנקロスオーバー挙動の掃引速度依存性は近年注目されており、複数のレビューが報告されている。種々の温度での結晶構造を詳細に検討した結果、これらの錯体はスピנקロスオーバーの前後でプロピル基の配

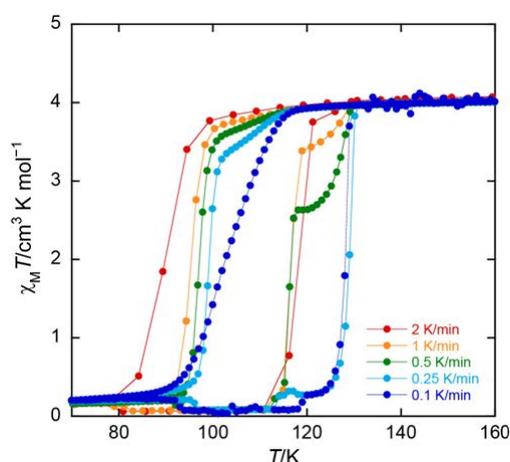


図6 メタノールから結晶化した $[Fe^{II}(HL^{Pr})_3]CIPF_6$ の構造磁化率の掃引速度依存性

向が変化しており、固体中での置換基のゆっくりとした配向の変化が磁化率の温度掃引速度に追従できないことによって、温度掃引速度依存性が現れたということをも本研究課題の当該期間内に明らかにした。これらの結果は2報の論文として報告した。さらに1-プロパノールおよび2-プロパノールから結晶化したサンプルは、上記二つの多形とはさらに異なるスピנקロスオーバー挙動を示すことが分かっており、現在それらの構造の詳細を検討しているところである。

本研究課題で当初予定していた水素結合三次元集積体の構築とそれを用いたキラル認識および分子センサーへの応用は、結果的には現在までのところ成功に至っていない。引き続き本研究課題の当初の目的の達成のために研究を継続していくが、この研究課題の当該期間内に複数の新たな興味ある研究の芽を得ることが出来た。

5. 主な発表文等

(研究代表者、究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

(1) T. Ueno, Y. Ii, T. Fujinami, N. Matsumoto, S. Iijima, Y. Sunatsuki, Polyhedron, 査読有, Vol. 136, 2017, 13-22.

DOI: 10.1016/j.poly.2017.03.028

(2) T. Fujinami, K. Nishi, D. Hamada, K. Murakami, N. Matsumoto, S. Iijima, M. Kojima, and Y. Sunatsuki, Inorganic Chemistry, 査読有, Vol. 54, 2015, 7291-7300.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00701

〔学会発表〕(計 7 件)

(1) T. Tanaka, Y. Sunatsuki, and T. Suzuki
Synthesis and properties of multinuclear iron(II) complexes with bis-bidentate Schiff base ligands containing imidazole groups

錯体化学会第 67 回討論会、2017 年 9 月 16-18 日、北海道大学、北海道札幌市。

(2) Y. Sunatsuki, T. Fujinami, N. Matsumoto, S. Iijima, and M. Kojima

Molecular Structures of two Polymorphs of an Iron(II) Complex with an Imidazole Containing Bidentate Schiff Base Ligand and Their Scan Rate Dependent Spin-Crossover Behavior
XXth International Winter School on Coordination Chemistry, December 5-9, 2016, Karpacz, Poland.

(3) 田中 翼、砂月 幸成、鈴木 孝義、イミダゾール基を含むビス(二座配位)型 Schiff 塩基を用いた二核鉄(II)錯体の合成と性質
錯体化学会第 66 回討論会、2016 年 9 月 10-12 日、福岡大学、福岡県福岡市。

(4) Y. Sunatsuki, T. Fujinami, N. Matsumoto, S. Iijima, and M. Kojima

Scan Rate Dependent Spin-Crossover and Polymorphs of Iron(II) Complex with an Imidazole Containing Bidentate Schiff Base Ligand

The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets, September 4-8, 2016, Sendai, Japan.

(5) T. Tanaka, Y. Sunatsuki, and T. Suzuki
Multinuclear iron(II) complexes bridged by tetradentate bis(Schiff base)-type ligands

The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, December 15-20, 2015 Honolulu, Hawaii, U.S.A.

(6) 田中翼、砂月幸成、鈴木孝義
イミダゾール基を含む bis-bidentate 型 Schiff 塩基配位子を用いた多核鉄(II)錯体の合成と性質

2015 年日本化学会中国四国支部大会、2015 年 11 月 14-15 日、岡山大学、岡山県岡山市。

(7) 田中翼、砂月幸成、鈴木孝義
イミダゾール基を含む bis-bidentate 型 Schiff 塩基を用いた多核鉄(II)錯体の合成
第 65 回錯体化学討論会、2015 年 9 月 21-23 日、奈良女子大学、奈良県奈良市。

〔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

6. 研究組織

(1) 研究代表者
砂月 幸成 (SUNATSUKI, Yukinari)
岡山大学 自然生命科学研究支援センター・助教
研究者番号：80362987

(2) 研究分担者
()

研究者番号：

(3) 連携研究者
()

研究者番号：

(4) 研究協力者
鈴木 孝義 (SUZUKI, Takayoshi)
岡山大学・大学院自然科学研究科・教授
小島 正明 (KOJIMA, Masaaki)
岡山大学・名誉教授