

平成 26 年 5 月 19 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550080

研究課題名(和文)三核環状錯体によるカプセル状分子集合体の構築と包摂分子による磁性制御

研究課題名(英文)Molecular-Capsule Assemblies and Systematic Control of Molecular-based Magnets Composed of Trinuclear Macrocyclic Complexes

研究代表者

鯉川 雅之(Koikawa, Masayuki)

佐賀大学・工学系研究科・教授

研究者番号：90221952

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：本研究で扱う架橋性5座配位子は、一辺約2 nmの三角錐構造を有する三核錯体を形成し、二分子の会合によりカプセル構造を構築することが明らかにされている。今回、このカプセル構造の内部に常磁性イオンを包接させた新規分子磁性体の単離に取り組んだ。

検討の結果、Mn-CoおよびFe-Ni錯体を得たが、これらは顕著な分子磁性を示さなかった。そこで新たに類似の3座配位子による錯体合成に取り組み、三角錐構造の環状三核Mn錯体の合成に成功した。この錯体ではMn間に強い強磁性的相互作用が確認され、カプセル構造を形成する新しい分子磁性材料として極めて有望であることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：New trinuclear metal complexes with unique macrocyclic structures have been obtained by the reaction of trivalent metal sources and modified pentadentate ligands based on 2-(salicylideneamino)phenol. The entire molecular structure of these complexes is regarded as a trigonal-pyramidal geometry with 3-fold rotation axis. In the crystal packing of these complexes, two chiral pairs are loosely aggregated to form capsular conformation with a large cavity (8 x 4 x 4 Å).

Two new complexes with capsular conformation including mononuclear octahedral metal complexes have been obtained. Magnetic measurements of these complexes indicate that very weak antiferromagnetic interactions are dominant. To improve the magnetic interactions, more simple terdentate ligands have been prepared. The obtained trinuclear Mn complexes with trigonal-pyramidal structure show strong ferromagnetic interactions. It is suggested the obtained trinuclear complexes can be applied as new magnetic materials.

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：多核錯体 包接化合物 分子磁性 カプセル構造

### 1. 研究開始当初の背景

ナノ細孔を有する分子あるいは秩序構造の構築は科学技術基本政策であるナノテクノロジーの重要課題であり、既成概念にこだわらない多面的な研究展開が望まれている。我々は平成15~16年度の基盤研究(C)において、新規にデザインされた架橋性多座配位子( $H_3L5-X$ )を用いることにより一辺約1.5 nmの三角錐構造を有する三核金属錯体の合成に成功した。これらの多核錯体は、親水基が集まった特徴的なポケットを有することから、優れた構造モジュールとしての応用が期待され、継続した近年の研究において、二分子が内部空間を向き合わせて相互に分子認識し、大きな内部空間を有するカプセル構造を構築することをX線結晶構造解析により明らかにした。この構造モジュールは、モジュール自体が多核金属錯体である利点を生かし、自身に触媒活性や分子磁性を持たせることが可能なため、単なるフレーム構築の研究に留まらずフレーム自体を利用した新しい反応場や新素材の開発が期待される。

### 2. 研究の目的

目的のカプセル状化合物には以下の様な特色をあげることができる。

- (1) ベンゼン分子や水とイオンを十分に収容できる広いカプセル空間
- (2) 三角構造をベースとするため、三回対称軸を有する分子(特に八面体構造)の選択的な分子認識
- (3) 高い対称性と一軸異方性を備えた構造
- (4) カプセル構築モジュールが常磁性錯体
- (5) 連結可能な配位座を有している

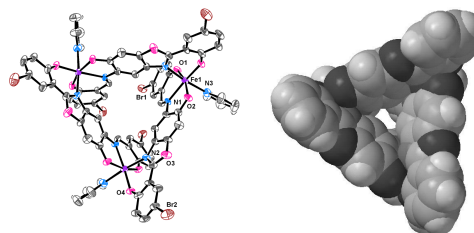
カプセル空間の化学はシクロデキストリンやカリックスアレーンなどを用いて広く行われているが、本研究でとりあげた構造モジュールは構築モジュール自体に触媒活性や分子磁性を持たせることが可能なため、単なるフレーム構築の研究に留まらずフレーム自体を利用した新しい反応場や新素材の開発が期待できる。さらにフレームとなる三核錯体同士の相互作用は、一度組み上がったら動かないような強固なものではないと予想されるため、開閉自由で再利用可能な機能性分子としての活用を見込むことができる。

また、一般に環状構造を持つ多核錯体の磁性は環内部への金属イオン種の導入による強磁性的相互作用やフェリ磁性の発現により単分子磁石化が可能であることが広く報告されており、特に本目的化合物のような長距離秩序を持たない弱い相互作用は単分子磁石の性質を損なうことなく摂動として作用し磁気挙動に変化をもたらすことが期待されるため、環内部への金属イオン種の導入により新規な磁気挙動を示す単分子磁石の開発が期待できる。

これらの観点から、八面体型単核遷移金属錯体を包接したカプセル状分子集合体による新規磁性分子の開発を目的とする。

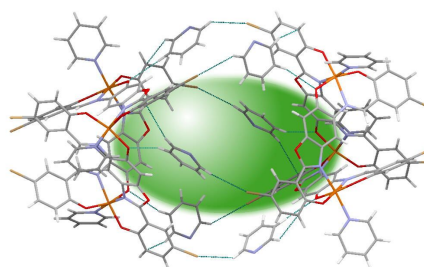
### 3. 研究の方法

(1) 構築素子となる三核金属錯体を、確立された手法で収率良く合成する。これまで単離同定されている錯種はMn(III)、Fe(III)、V(V)であるため、これらとは磁性に関して顕著な違いが現れるCr(III)、Co(III)錯体を新たに合成する。また分子集合体への会合を起りやすくするためにカルボキシル基や水酸基を導入した配位子や、比較として逆に立体障害のためカプセル化し難いと考えられる配位子などを新たに合成し、これらによる新規三核錯体を単離する。



三核錯体 $[Fe_3(L5-Br)_3(py)_3]$

(2) 続いてカプセル化実験に移行する。包摂可能な分子・イオンの条件を検討し、カプセル状構造を有する集合体の単離を行う。ホスト錯体の対称性から、適合しやすいゲストは $C_3$ 対称性を有する分子であると予想されるため、八面体構造の種々の単核錯体を主なターゲットとし、分子サイズと電荷状態を考慮しながら系統的にスクリーニングして結晶化を行いX線結晶構造解析により確認する。確認された構造をフィードバックしてターゲット分子を適宜調整しながら合成を繰り返して種々の分子集合体の情報を得る。

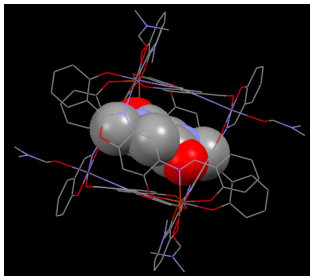


$[Fe_3(L5-Br)_3(py)_3]$ が形成するカプセル構造

(3) 得られたカプセル状分子集合体の磁気的性質をSQUID測定により明らかにする。単結晶化できる試料は構造-磁性の観点で議論できるが、結晶化できない試料においても構造・電子状態の情報を得るため、固体反射スペクトルや固体ESR測定などから構造と電子状態を明らかにし、有望な分子をフィルタリングしながら強磁性体やフェリ磁性体へと転移可能な錯体を開発する。また、ホスト錯体に見られる溶媒分子の配位サイトの活用にも着手し、ここに4,4'-ピピリジンのような架橋性配位子の導入による高次構造の構築も試み、構造と包摂能力について検討する。

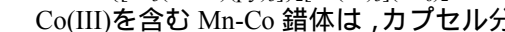
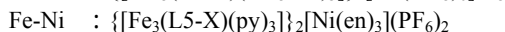
#### 4. 研究成果

(1) 配位子骨格における芳香環上の置換基の異なる3種類の配位子 ( $H_3L5-H$ ,  $H_3L5-Me$ ,  $H_3L5-Br$ ) を用いて三核 Mn(III)錯体, 三核 Fe(III)錯体, および Mn-Fe ヘテロ金属錯体をシリーズで合成した。この中で, 新たに合成に成功した Mn-Fe ヘテロ金属三核錯体は, 反応溶媒の DMF 分子を三核錯体ユニットで挟み込んだカプセル分子集合体を形成していることを X 線結晶構造解析により明らかにした。この構造は関連錯体中での初めての分子包摂の報告例である。本研究でとりあげているカプセル構造は, 同じキラリティーを有する環状三核錯体の集合体であるが, 今回得られた DMF 包摂体は, カプセル構造がエナンチオマー対で構築されている。そのため, 2ユニットの重なり合わせがずれており, 厳密なカプセル状態とはなっていない。この錯体がヘテロ金属錯体であるため正三角形から歪んでいることがこの原因と考えられる。



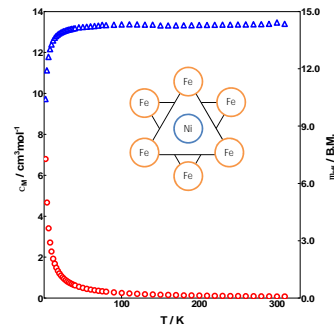
$[Mn_2Fe(L5-H)_3(DMF)_3] \cdot DMF$  が形成する会合構造

(2) 内包分子として, 単核八面体型構造をとるヘキサアンミン錯体, トリスエチレンジアミン錯体, トリスアセチルアセトナト錯体をとって, これらの Cr(III), Fe(III), Co(III), および Ni(II)錯体を用意し, カプセル化実験を実施した。種々の錯体分子との反応を検討した中で,  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ,  $[Ni(ethylenediamine)_3]^{2+}$  をゲストとした場合に, ホスト金属とゲスト金属の比が 6:1 となる以下の錯体が定量的に得られることを ICP 発光分析により確認した。



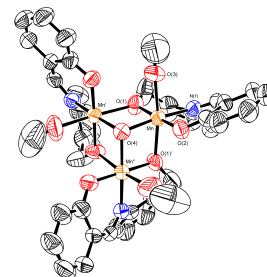
Co(III)を含む Mn-Co 錯体は, カプセル分子自体の磁気挙動変化は期待できず, これらの挙動は, ESR および SQUID 磁束計による磁気測定から, 構築素子である三核錯体ユニットの挙動と同一であることが確認された。Ni(II)を含む Fe-Ni 錯体では, Ni(II)イオンの効果によるホスト分子の磁性の変化が期待されたが, ESR 測定では各々の金属イオンの独立したシグナルが得られ, また磁化率測定では Ni 含有分のモーメントの増大は見られたものの, 磁気挙動の顕著な変化は見られなかったことから, ユニット間にほとんど相互作用が働いていないことが示唆された。これらの錯体は, いずれも単結晶が得られておらず, 分子構造の直接的な同定に至っていないため, 速やかに単結晶化して構造決定を行う

必要がある。



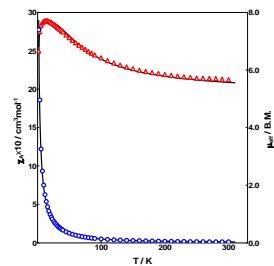
$\{[Fe_3(L5-Br)(py)_3]\}_2[Ni(en)_3](PF_6)_2$  の磁気挙動

(3) 類似配位子  $H_2L1-X$  による三核 Mn 錯体の合成を行い, この系列の配位子からも環状三核 Mn 錯体の合成に成功し, 単結晶 X 線構造解析により分子構造を明らかにした。得られた錯体は  $\mu^3$ -ヒドロキソ架橋混合原子価  $Mn_3(II,III,III)$  錯体であるが, 結晶学的には Mn の酸化状態を区別できないことから, クラス- またはクラス- 状態にあると考えられ, 混合原子価錯体特有の電子的・磁氣的性質の発現が期待される。



$[Mn_3(L1-H)_3(CH_3OH)_3(OH)]^+$  の構造

SQUID 装置による磁化率測定から, この錯体は強い強磁性的相互作用が発現していることが確認できた。本錯体の  $\mu^3$ -ヒドロキソ部分を脱プロトン化してオキソイオンとすることで, 金属イオンへの配位が可能となることから, 直接的な配位結合によるカプセル構造構築のためのユニットとして非常に有望である。



$[Mn_3(L1-H)_3(CH_3OH)_3(OH)]NO_3$  の磁気挙動

(4) カプセル状分子集合体の作成効率の向上を図り, 水素結合能力の向上が期待できるヒドロキシル基を導入した配位子  $H_3L5-OH$  を新たに合成した。この新規配位子は, これまで得られている類似配位子と異なり, 二塩酸塩として単離されることが元素分析結果より確かめられた。得られた配位子を用いて三

核 Mn(III)および Fe(III)錯体の合成を行ったところ、分子構造の同定には至っていないが、IR スペクトルにおける C=N 伸縮振動の低波数シフトおよび ESR スペクトルのパターンから、それぞれ多核錯体を形成していることは確認されたが、キラルなカプセル状分子集合体ではなく、カプセル構造がずれた状態となるラセミ対を形成していることが示唆された。この原因を分子モデリングにより推定すると、今回導入された置換基に対して静電相互作用よりも立体障害の方が大きく作用し、置換基がピラミッド状三核錯体の空間内部に潜り込む形になるため、結果としてカプセル構造をとらなかったと考えられる。この結果を踏まえて、カルボキシル基の導入が最も適切であると結論されるため、今後はカルボキシル基導入型新規配位子の合成を目指す必要がある

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 7 件)

F. A. Mautner, M. Koikawa, M. Mikuriya, E. V. Harrelson, S. S. Massoud

Copper(II)-azido complexes constructed from polypyridyl amine ligands, *Polyhedron*, 査読有, Vol. 59, 2013, 17-22

DOI: 10.1016/j.poly.2013.04.033

T. Ikeue, T. Fukahori, T. Mitsumune, K. Ueda, K. Fujii, S. Kurahashi, M. Koikawa, T. Sugimori, I. Hiromitsu, K. Yoshino, M. Mikuriya, M. Handa

Homo- and hetero-dinuclear nickel(II), copper(II), and oxidovanadium(IV) complexes of a Schiff-base-fused phthalocyanine with 2,6-dimethylphenoxy and *t*-butyl groups, *Inorganica Chimica Acta*, 査読有, Vol. 409(B), 2014, 433-440

DOI: 10.1016/j.ica.2013.09.036

K. Hirotaki, Y. Takehiro, R. Kamaishi, Y. Yamada, T. Hanamoto

Synthesis of mono-fluorinated functionalized cyclopropanes and aziridines using the  $\alpha$ -fluorovinyl diphenyl sulfonium salt, *Chemical Communications*, 査読有, Vol.49, 2013, 7965-7967

DOI: 10.1039/C3CC44519D

K. Hirotaki, Y. Yamada, T. Hanamoto

Diethylzinc-promoted synthesis of trifluoromethyl-containing tryptamine analogues from indoles and 2-trifluoromethyl-*N*-(4-toluenesulfonyl)-aziridine, *Asian Journal of Organic Chemistry*, 査読有, Vol. 3, 2014, 285-288

DOI: 10.1002/ajoc.201300286

J. Oyamada, M. Sakai, Y. Yamada, and T. Kitamura, Regio- and Stereocontrolled Reaction of Arenes with Ethyl Propiolate Catalyzed by Palladium or Platinum Complexes with a Bidentate Phosphine

Ligand. An Efficient and Straightforward Synthesis of (1Z,3E)-1-Aryl-1,3-butadienes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 査読有, Vol.86, 2013, 129-137

DOI: 10.1246/bcsj.20120233

M. Yada, Y. Inoue, M. Koikawa, T. Torikai, T. Watari

Synthesis and magnetic property of cobalt hydroxide carbonate and cobalt oxide nanowires, *CrystEngComm*, 査読有, Vol.14, 2012, 7374-7381

DOI: 10.1039/c2ce25557j

M. Koikawa, T. Toyofuku, M. Muto, Y. Yamada, and T. Toki

Synthesis and crystal structure of bis{2-[(2-hydroxymethylphenyl)iminomethyl]phenolato}chromium(III) nitrate monohydrate *X-ray Structure Analysis Online*, 査読有, Vol. 28, 2012, 33-34

DOI: 10.2116/xraystruct.28.33

[学会発表](計 39 件)

山田武史・米田宏・山田泰教・鯉川雅之, イミダゾール基を有するシッフ塩基型配位子を用いた多核遷移金属錯体の合成, 錯体化学会第 63 回討論会, 平成 25 年 11 月 2~4 日, 琉球大学

西橋桃子・江口賢・米田宏・山田泰教・鯉川雅之, ONO 三座配位子を用いた多核 Mn 錯体の合成と性質, 錯体化学会第 63 回討論会, 平成 25 年 11 月 2~4 日, 琉球大学 郡大心・長崎俊弘・米田宏・鯉川雅之・山田泰教, 芳香族ジイミンを含む擬鏡像性硫黄架橋二核錯体間の立体特異的集積化と CD 特性, 錯体化学会第 63 回討論会, 平成 25 年 11 月 2~4 日, 琉球大学

吉田成美・米田宏・鯉川雅之・山田泰教, (Phenylendioxy)dianiline から誘導される N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 型配位子を用いた Cu(II)錯体の合成と分光学的性質, 錯体化学会第 63 回討論会, 平成 25 年 11 月 2~4 日, 琉球大学 福井祥吾・島田優介・米田宏・鯉川雅之・山田泰教, 1-Phenylethylamine から誘導される光学活性二座配位子を含む Ni(II)錯体の合成と性質, 錯体化学会第 63 回討論会, 平成 25 年 11 月 2~4 日, 琉球大学

Masayuki Koikawa, Structures and Magnetic Properties of Cyclic Trinuclear Manganese Complexes, 2013 Symposium on Coordination Compounds as Molecular Magnetic Materials, 2013/10/12, Kwansai-Gakuin University

山田武史・米田宏・山田泰教・鯉川雅之, イミダゾール基を有する三座シッフ塩基型配位子を用いた遷移金属錯体の合成と性質, 2012 年日本化学会西日本大会, 平成 24 年 11 月 10~11 日, 佐賀大学

山下令一郎・米田宏・鯉川雅之・山田泰教, Thiodianiline から誘導される多座配位子を用いた多核錯体の合成と分光学的性質,

2012 年日本化学会西日本大会,平成 24 年 11 月 10~11 日,佐賀大学  
吉田成美・米田宏・鯉川雅之・山田泰教,  
(Phenylendioxy)dianiline から誘導される  
多座配位子を用いた多核錯体の合成と分  
光学的性質,2012 年日本化学会西日本大  
会,平成 24 年 11 月 10~11 日,佐賀大学  
今利豪志・福井祥吾・米田宏・鯉川雅之・  
山田泰教,Phenylendiamine から誘導され  
る多座配位子を用いた複核 Zn(II)錯体の  
合成と性質,2012 年日本化学会西日本大  
会,平成 24 年 11 月 10~11 日,佐賀大学  
吉田健・米田宏・鯉川雅之・山田泰教,  
置換基を導入した Bis(4-aminophenyl)-  
methane から誘導される N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 型配位子  
を用いた多核錯体の合成と分光学的性質,  
錯体化学会第 62 回討論会,平成 24 年 9  
月 21~23 日,富山大学  
山田武史・黒仁田亮行・米田宏・山田泰教・  
鯉川雅之,三座シッフ塩基配位子による多  
核鉄錯体の合成と磁氣的性質,  
錯体化学会第 62 回討論会,平成 24 年 9  
月 21~23 日,富山大学  
島田優介・福井祥吾・米田宏・鯉川雅之・  
山田泰教,1-Phenylethylamine から誘導さ  
れる光学活性二座配位子を含む Co 錯体の  
合成と性質,第 62 回討論会,平成 24 年 9  
月 21~23 日,富山大学  
M. Koikawa, M. Muto, K. Morinaga, K.  
Yoneda, Y. Yamada, T. Tokii,  
Molecular-Capsule Assemblies of Trinuclear  
Macrocyclic Metal Complexes, *International  
Conference of Coordination Chemistry*,  
2012/9/9~13, Valencia  
山下令一郎・篠崎信也・時井直・鯉川雅之・  
山田泰教, Bis(aminophenyl)sulfone から誘  
導される N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 型配位子を含む亜鉛(II)錯  
体の合成と分光学的性質,  
2011 年日本化学会西日本大会,平成 23 年  
11 月 12~13 日,徳島大学  
M. Koikawa, M. Muto, K. Morinaga, Y.  
Yamada, T. Tokii, Syntheses and Characteri-  
zation of Trinuclear Macrocyclic Complexes  
and Self-Assembling of Molecular Capsule,  
*2011 Symposium on Coordination  
Compounds as Molecular Magnetic Materials*,  
2011/10/8, Kwansai-Gakuin University  
村岡和人・武藤誠浩・山田泰教・鯉川雅之・  
時井直, ONO 三座配位子による三核 Mn  
及び Co 錯体の構造と磁氣的性質,  
第 61 回討論会,平成 23 年 9 月 17~19 日,  
岡山理科大学  
蓮尾卓之・山下令一郎・山田泰教・鯉川雅  
之・時井直,長鎖構造を持つ四座配位子  
を用いた多核錯体の構造と磁氣的性質,  
第 61 回討論会,平成 23 年 9 月 17~19 日,  
岡山理科大学  
森永耕輔・武藤誠浩・山田泰教・鯉川雅之・  
時井直,環状三核錯体によるカプセル状分  
子集合体の構築,第 61 回討論会,平成 23

年 9 月 17~19 日,岡山理科大学  
吉田龍・山田泰教・鯉川雅之・時井直,カ  
ルボキシラト架橋を含むオキソバナジウ  
ム(IV)二核錯体の構造と性質,  
第 61 回討論会,平成 23 年 9 月 17~19 日,  
岡山理科大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

鯉川 雅之 (KOIKAWA, Masayuki)  
佐賀大学・大学院工学系研究科・教授  
研究者番号: 90221952

### (2) 研究分担者

山田 泰教 (YAMADA, Yasunori)  
佐賀大学・大学院工学系研究科・准教授  
研究者番号: 20359946