

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 4月27日現在

機関番号：15301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655052

研究課題名（和文）

金属錯体の完全自然分晶の探究

研究課題名（英文）

A study on Complete Spontaneous Resolution of Transition-Metal Complexes

研究代表者

鈴木 孝義 (SUZUKI TAKAYOSHI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号：80249953

研究成果の概要（和文）： 不斉中心を持たない有機物と金属イオンの組合せにより生成するある種の金属錯体が結晶化する際、特定のキラリティーを有する光学活性体のみが生成する現象を見出した。この完全自然分晶は、遷移金属—ランタノイド—遷移金属型三核錯体に加えて、三脚状六座シッフ塩基配位子を含む単核遷移金属錯体でも発現することを確認した。また、その発現には金属イオンの種類と再結晶溶媒の選択が重要であることも明らかにした。今回の研究では、完全自然分晶および光学活性の起源を解明するには至っていないが、この新奇な現象が再現性よく発現する結晶系の確立に成功した。

研究成果の概要（英文）： In this study a novel crystallization phenomenon, namely complete spontaneous resolution, has been studied. When some kind of metal complexes bearing organic ligands without any asymmetric center were crystallized in a certain condition, either of an enantiomeric pair was always obtained specifically. Trinuclear transition-metal (TM)—lanthanide (Ln)—TM complexes with two tripodal potentially nonadentate Schiff-base ligands or mononuclear TM complexes containing a tripodal imidazole-derived Schiff-base ligand exhibited such an interesting phenomenon. Also, it was found that a choice of TM and Ln metal ions and that of recrystallization solvent are critical for this phenomenon. At this moment, the origin for complete spontaneous resolution or the outbreak of optical activity of chiral compounds are still veiled, but we have established this fascinating phenomenon with finding examples of high reproducibility.

交付決定額

(金額単位：円)

|       | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|-------|-----------|---------|-----------|
| 交付決定額 | 3,000,000 | 900,000 | 3,900,000 |

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： 自然分晶・キラリティー・多核金属錯体・結晶成長・コングロメレイト

### 1. 研究開始当初の背景

Pasteur が酒石酸アンモニウムナトリウムの自然分晶を発見して以来、光学活性物質の分割法として自然分晶が注目されてきた。一般的な自然分晶では、右旋性を示す結晶と左旋性を示す結晶が同量析出するが、種結晶(光学活性源)を用いる優先晶出法を使えば、片方のエナンチオマー結晶のみを得ることも可能である。これに対して、近年、種結晶を必要としない Total Spontaneous Resolution (全自然分晶) が数例報告されている。これは、どちらか片方のエナンチオマー結晶のみが得られる現象であり、自然界でのホモキラリティーの発現や対称性の破れとも関連しているため、合成化学者だけではなく生物学者や結晶物理学者からも注目を集めている。この全自然分晶は、得られた結晶を用いて化合物の不斉誘導を行うことができるため極めて有用であるが、問題はどちらのエナンチオマー結晶が得られるかが不確定な点である。

最近、我々はこの自然分晶に関連する奇妙な現象を発見した。遷移金属とランタノイドおよび光学不活性な有機配位子を含むある種の三核錯体が自然分晶を起こし、しかも、これまでに確認したすべての結晶が同じ円二色性分散 (CD) スペクトルパターンを示した。これは、全自然分晶で生じる光学異性体が毎回同じ絶対配置を持つ「完全自然分晶」 Complete Spontaneous Resolution と定義できる現象であり、光学活性源のない材料から一方の光学活性体を選択的に生成した例といえる (図 1)。

### 2. 研究の目的

物質の光学活性の起源や自然界のホモキラリティーの発現は、現代科学の重要な未解決問題のひとつである。我々は、キラルな金属

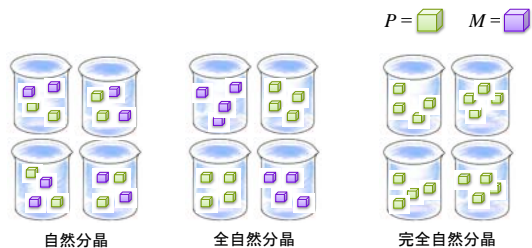


図 1 自然分晶の分類

錯体が結晶化する際、単一のエナンチオマー結晶のみが選択的に生成する珍しい現象である完全自然分晶を基に、この重要課題の解明に挑戦する。自然分晶はキラルな化合物を光学分割する最も簡便かつ確実な方法であるが、通常はラセミ混合物として得られるため、析出した結晶がどちらのキラリティーを有するかは不確定である。本研究では、不斉中心を含まない有機物と金属イオンの組み合わせにより生成する金属錯体を用いて、エナンチオ選択的に結晶が析出する完全自然分晶を現象論的に確立し、その際のキラリティーの発現および制御機構を明らかにすることをめざす。

### 3. 研究の方法

本研究は「完全自然分晶の確立」と「多核錯体の結晶化におけるキラリティー発現機構の解明」を2つの主たる目的とし、これらに対して合成化学的にアプローチする。まず、金属錯体に分子内ねじれを生じることができると設計し、その単核および多核金属錯体を種々の遷移金属およびランタノイド金属イオンを用いて合成する。得られた化合物の結晶構造と Chiroptical 挙動を測定し、自然分晶および完全自然分晶の可能性を探る。また、前述の三核錯体および新たに合成する完全自然分晶を示す錯体を用い、結晶化の際の様々な条件を変えて、キラリティーの発現要因を探る。さらに、合成する金属錯体が結晶状態でキラリティーを有すること

を利用して、キラル磁性や磁気光学特性に関連する新しい機能性の探索も行う。

#### 4. 研究成果

まず始めに、*o*-バニリンから誘導される三脚状シッフ塩基配位子 (図 2(a)) が架橋した遷移金属—ランタノイド—遷移金属型三核錯体 (図 3) の硝酸塩を用いて、化合物の結晶が完全または全自然分晶を示すことを、粉末X線回折測定、単結晶X線構造解析、KBrディスク法を用いた固体透過 CD スペクトルの測定により実験的に確認する方法を確立した。また、完全自然分晶の確証を得るため、異なる実験者が十数回の結晶化実験を繰り返すことも行った。

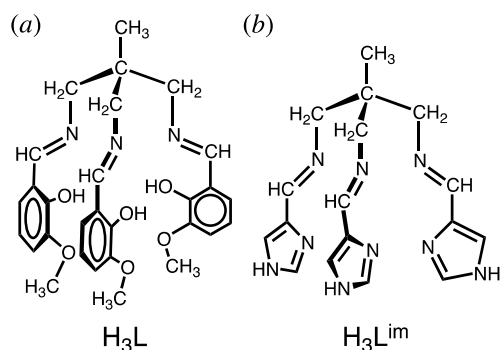


図 2 三脚状配位子 (a)  $H_3L$ , (b)  $H_3L^{im}$ .

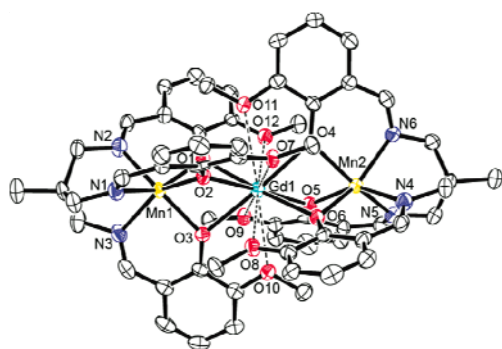


図 3 完全自然分晶を示す遷移金属—ランタノイド—遷移金属型三核錯体の例

ついで、上記の三核錯体について、様々な遷移金属イオン、ランタノイドイオン、対アニオン、再結晶溶媒の組合せを検討し、完全自然分晶を起こすためには溶媒の選択が重要であることを見いだした。 $\{Zn^{II}(H_3L)\}_2$ -

$Tb^{III}NO_3$  三核錯体の場合、メタノールから結晶化を行うと完全自然分晶が発現したが、ジクロロメタンから再結晶すると全自然分晶を示した。さらに、クロロホルムから再結晶した場合は通常其自然分晶を示すが、DMFから得られた結晶は光学不活性なラセミ結晶であった。生成した結晶には、いずれも結晶溶媒が取り込まれていたが、同様に結晶を構成している対アニオンは (メタノールから結晶化した場合)、完全自然分晶に影響を与えなかった。

遷移金属イオンおよびランタノイドイオンの種類に対しては、表 1 に示した組合せについてその結晶化挙動を調査した。遷移金属イオンが  $Mn^{II}$  および  $Zn^{II}$  の場合には、いずれのランタノイドイオンを用いた場合にも完全自然分晶挙動を示したが、 $Fe^{II}$  および  $Co^{II}$  の場合には通常其自然分晶またはラセミ結晶を与えた ( $Co^{II}$ - $Dy^{III}$  系については再検討の必要がある)。この遷移金属イオンの選択性は、ラセミ反転に対する結晶場安定化効果の影響と解釈できる。完全自然分晶が実現されるためには、結晶化が始まった溶液中で、結晶化速度よりも早いラセミ化平衡が起こっている必要がある。結晶化安定化エネルギーを持たない  $Mn^{II}$  および  $Zn^{II}$  の場合は、どのような中間体構造を仮定しても、 $Fe^{II}$  および  $Co^{II}$  に比べてラセミ化に対する活性化エネルギーが低いと予想されるため、完全自然分晶が容易に実現されたものと考えられる。

表 1  $\{[M(H_3L)]_2Ln\}X \cdot nCH_3OH$  結晶の空間群と自然分晶挙動 (青枠は完全自然分晶を赤枠は通常其自然分晶を示した)

| M \ Ln             | Eu           | Gd           | Tb           | Dy           |
|--------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| $Mn^{2+} (d^5)$    | $P2_12_12_1$ | $P2_12_12_1$ | $P2_12_12_1$ | $P2_12_12_1$ |
| $Fe^{2+} (d^6)$    | $P\bar{1}$   | $P2_12_12_1$ | $P2_12_12_1$ | $P2_12_12_1$ |
| $Co^{2+} (d^7)$    | -            | $C2/c$       | $P2_1$       | $P2_12_12_1$ |
| $Zn^{2+} (d^{10})$ | $P2_12_12_1$ | $P2_12_12_1$ | $P2_12_12_1$ | $P2_12_12_1$ |

溶液中に共存する光学活性不純物として酒石酸塩の添加や、結晶化に用いる容器の影響、回転磁場下および可視光照射下での結晶化も検討したが、これらはいずれも完全自然分晶の発現にも、生成するエナンチオマーの選択性にも明らかな影響を与えなかった。

さらに、完全自然分晶を発現する新たな金属錯体の探索として、イミダゾール置換基を有する三脚型シッフ塩基配位子:  $H_3L^{im}$  (図 2 (b)) を含む単核  $Mn^{II}$ ,  $Fe^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Zn^{II}$  錯体が、いずれも完全自然分晶を発現することを実験的に見いだした (図 4)。この発見は、単核錯体の場合には配位子場による安定化が予想される  $Fe^{II}$  および  $Co^{II}$  錯体でも完全自然分晶が発現していることから、今後の研究の展開を再考する上で意義深い。

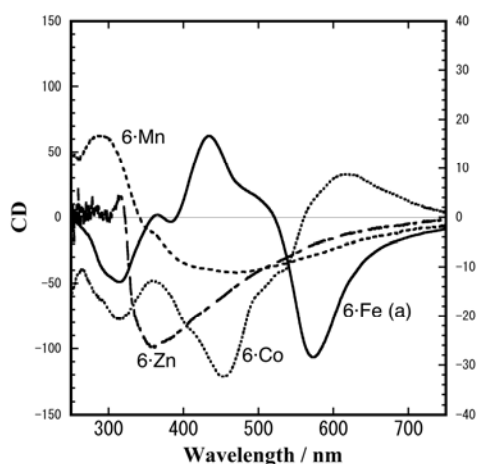


図 4  $[M^{II}(H_3L^{im})]X_2$  錯体の微結晶集団が示す CD スペクトル

## 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 10 件)

- ① Takayoshi Suzuki, Hiroshi Yamaguchi, Akira Hashimoto, Koichi Nozaki, Mototsugu Doi, Naoya Inazumi, Noriaki Ikeda, Satoshi Kawata, Masaaki Kojima, and Hideo D. Takagi, “Orange and Yellow Crystals of Copper(I)

Complexes Bearing 8-(Diphenylphosphino)-quinoline. A Pair of Distortion Isomers of an Intrinsic Tetrahedral Complex”, *Inorg. Chem.* 査読有, **50**, **2011**, 3891–3987. DOI: 10.1021/ic1024636.

- ② Ryoji Mitsuhashi, Takayoshi Suzuki, Yukinari Sunatsuki, Masaaki Kojima, “Geometric Selectivity, Hydrogen-Bonding Interaction, and Solvatochromism of Bis{*N*-(aminoalkyl)salicylamidato(2-)}cobaltate(III)”, *Chem. Lett.* 査読有, **40**, **2011**, 696–698. DOI: 10.1246/cl.2011.696.

- ③ Keita Ariyoshi, Takayoshi Suzuki, James M. Mayer, Masaaki Kojima, “Reactivities of the N-Atom-Inserted Ligands,  $NSC(NR_2)S^{2-}$  and  $SN=C(NR_2)S^{2-}$ , in Iridium(III) Complexes”, *Chem. Lett.* 査読有, **40**, **2011**, 831–833. DOI: 10.1246/cl.2011.831.

- ④ Yukinari Sunatsuki, Yukana Kishima, Tamami Kobayashi, Tomoka Yamaguchi, Takayoshi Suzuki, Masaaki Kojima, J. Krzystek, and Markku R. Sundberg, “A single tripodal ligand stabilizing three different oxidation states (II, III, and IV) of manganese”, *Chem. Commun.* 査読有, **47**, **2011**, 9149–9151. DOI: 10.1039/C1CC12418H.

- ⑤ Yukinari Sunatsuki, Sho Miyahara, Yuu Sasaki, Takayoshi Suzuki, Masaaki Kojima, Naohide Matsumoto, “Conglomerate crystallization, chiral recognition and spin-crossover in a host-guest complex consisting of  $Fe^{III}$  complexes (host) and  $[Cr(ox)_3]^{3-}$  (guest)”, *CrystEngComm* 査読有, **14**, **2012**, 6377–6380. DOI: 10.1039/c2ce25612f.

- ⑥ Keiko Kihara, Takayoshi Suzuki, Masakazu Kita, Yukinari Sunatsuki, Masaaki Kojima, Hideo D. Takagi, “Preparation, Crystal Structures, and Behavior in Solution of Cobalt(III)

Complexes Containing 2-Cyanoethylphosphines: *trans*-[Co-(Me<sub>2</sub>dtc)<sub>2</sub>{P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN)<sub>n</sub>-Ph<sub>3-n</sub>}<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (n = 1–3; Me<sub>2</sub>dtc<sup>-</sup> = *N,N*-Dimethyldithiocarbamate)”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 査読有, 85, **2012**, 1160–1166. DOI: 10.1246/bcsj.20120148.

- ⑦ Keo Vanthoeun, Toh Bunho, Ryoji Mitsuhashi, Takayoshi Suzuki, Masakazu Kita, “Preparation and characterization of *N,N*-diacetatodithiocarbamate metal complexes with large negative charges”, *Inorg. Chim. Acta* 査読有, 394, **2012**, 410–414. DOI: 10.1016/j.ica.2012.08.028.
- ⑧ Moses Abdullai Abukari, Keita Ariyoshi, Toshio Watanabe, Makoto Honda, Takayoshi Suzuki, Masakazu Kita, “Optically active dithiocarbamate Fe(II)–NO complex and its application for the NO detection”, *Polyhedron* 査読有, 52, **2013**, 139–142. DOI: 10.1016/j.poly.2012.10.024.
- ⑨ Moses Abdullai Abukari, Takayoshi Suzuki, Masakazu Kita, “Structural comparison of [PdX<sub>2</sub>(P–P)] complexes (X<sup>-</sup> = Cl, Br and I; P–P =  $\alpha,\omega$ -bis(diphenylphosphino)alkanes) and their trends of redox potentials”, *Polyhedron* 査読有, 52, **2013**, 364–369. DOI: 10.1016/j.poly.2012.09.005.
- ⑩ Ryoji Mitsuhashi, Takayoshi Suzuki, Yukinari Sunatsuki, Masaaki Kojima, “Hydrogen-bonding interactions, geometrical selectivity and spectroscopic properties of cobalt(III) complexes with unsymmetrical tridentate amine–amidato–phenolato type ligands”, *Inorg. Chim. Acta* 査読有, 399, **2013**, 131–137. DOI: 10.1016/j.ica.2013.01.011.

[学会発表] (計 16 件)

- ① 和田公輝、鈴木孝義、砂月幸成、小島正明、遷移金属(II)イオンとランタニド(III)イオ

ンを含む三核錯体の完全自然分晶、錯体化学会第 61 回討論会、2011 年 9 月 17–19 日、岡山

- ② Ryoji Mitsuhashi, Takayoshi Suzuki, Yukinari Sunatsuki, Masaaki Kojima, “Unusual Redox Properties of Ruthenium(II/III) Complexes with Bidentate 1,4,5,6-Tetrahydropyrimidyl-2-phenol Ligand”, 錯体化学会第 61 回討論会、2011 年 9 月 17–19 日、岡山
- ③ 中村豪、青木理恵、加藤昌子、高木秀夫、砂月幸成、鈴木孝義、8-(ジフェニルホスファニル)キノリンを含むロジウム(III)及びルテニウム(II)錯体の合成と性質、錯体化学会第 61 回討論会、2011 年 9 月 17–19 日、岡山
- ④ 加島彩菜、砂月幸成、鈴木孝義、冬広明、核酸塩基thymineを構成ユニットとする Cp\*Rh<sup>III</sup>四核錯体の合成と構造、錯体化学会第 61 回討論会、2011 年 9 月 17–19 日、岡山
- ⑤ 三橋了爾、鈴木孝義、砂月幸成、小島正明、非対称三座アミン–アミダト型配位子を用いたコバルト(III)錯体の幾何異性化と分光学的性質、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 25–28 日、横浜
- ⑥ 竹原佑太郎、鈴木孝義、砂月幸成、ホスフィン–テトラゾラト型配位子を含む遷移金属錯体配位子を用いた異種金属二核錯体の合成と性質、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 25–28 日、横浜
- ⑦ 池田美有、高山明日香、加島彩菜、鈴木孝義、砂月幸成、小島正明、アデニナト(1-) およびチミナト(1-) が配位したロジウム(III)錯体の合成と構造および水素結合相互作用、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 25–28 日、横浜
- ⑧ 磯崎麻奈美、和田公輝、山口友佳、砂月幸成、鈴木孝義、小島正明、遷移金属とラン

タノイドを含む三核錯体の完全自然分晶、  
日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月  
25–28 日、横浜

- ⑨ K. Wada, M. Isozaki, T. Yamaguchi, T. Suzuki, Y. Sunatsuki, M. Kojima, “Complete Spontaneous Resolution of 3d–4f–3d Type Heterotrinnuclear Complexes”, 40th International Conference on Coordination Chemistry, 2012 年 9 月 9–13 日, Valencia, Spain
- ⑩ T. Suzuki, A. Takayama, M. Ikeda, Y. Sunatsuki, M. Kojima, “Mononuclear and Dinuclear Rh<sup>III</sup> and Ir<sup>III</sup> Complexes Bearing 5-Methyltetrazolate”, 40th International Conference on Coordination Chemistry, 2012 年 9 月 9–13 日, Valencia, Spain
- ⑪ A. Kashima, T. Suzuki, Y. Sunatsuki, A. Fuyuhiko, “Cyclic Tetranuclear Rhodium(III) Complexes with Flexible Thyminate(2-) Bridges”, 40th International Conference on Coordination Chemistry, 2012 年 9 月 9–13 日, Valencia, Spain
- ⑫ 和田公輝、鈴木孝義、砂月幸成、小島正明、三脚型シッフ塩基配位子を含む M<sup>II</sup>–Ln<sup>III</sup>–M<sup>II</sup> 三核錯体の完全自然分晶、錯体化学会第 62 回討論会、2011 年 9 月 21–23 日、富山
- ⑬ 加島彩菜、鈴木孝義、砂月幸成、冬広明、Thyminate(2-)を構成ユニットとする Cp\*Rh(III)四核錯体、錯体化学会第 62 回討論会、2011 年 9 月 21–23 日、富山
- ⑭ 池田美有、高山明日香、砂月幸成、鈴木孝義、核酸塩基を配位子とする新規金属錯体の合成とその水素結合相互作用、錯体化学

会第 62 回討論会、2011 年 9 月 21–23 日、  
富山

- ⑮ T. Suzuki, A. Takayama, Y. Takehara, K. Kihara, A. Kanayama, M. Ikeda, Y. Sunatsuki, M. Kojima, “Mononuclear and dinuclear metal complexes containing 5-methyltrazolate and its derivative”, XVIIIth International Winter School on Coordination Chemistry, 2012 年 12 月 3–7 日, Karpacz, Poland
- ⑯ M. Ikeda, A. Takayama, Y. Sunatsuki, T. Suzuki, “Preparation of novel metal complexes bearing nucleobases and their hydrogen-bonding interactions, XVIIIth International Winter School on Coordination Chemistry”, 2012 年 12 月 3–7 日, Karpacz, Poland

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

鈴木 孝義 (SUZUKI TAKAYOSHI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授  
研究者番号：80249953

### (2) 連携研究者

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：80362963