

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 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：24750176

研究課題名(和文) 金属錯体で架橋された機能性ハイブリッドポリ酸の合成

研究課題名(英文) Construction of functional hybrid POM bridged by coordination complex

研究代表者

Newton Graham (NEWTON, Graham)

筑波大学・数理物質系・研究員

研究者番号：70615244

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：酸化還元活性で置換活性であるDawson型POMをもちい、N3配位サイトを有する有機配位子部位を導入したハイブリッドPOM配位子を合成した。連結手法として、共役部位をもつものと持たないものの2種類を検討し、物性の比較を行った。得られたハイブリッドPOM配位子と鉄イオンの反応によって、ハイブリッドPOM配位子と鉄イオンが2：1の比で含まれるハイブリッドPOM錯体を得た。共役系および非共役系で顕著な違いが見られ、鉄イオンから配位子へのMLCT吸収帯が異なっていることが分かった。これはPOMのもつ強い電子吸引性が連結様式の違いに応じて、鉄錯体部位に影響したことが原因だと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Using Dawson-type POMs, which are redox-active and can be organically derivatized, hybrid POM ligands with N3 coordination sites were synthesized. Two linking methods, one through pi-conjugated ligands, the other through non-conjugated linkers, were used to connect the POM and organic ligand groups. The reaction of the obtained hybrid POM ligands and iron sources gave bis-POM-capped mononuclear iron complexes.

There were clear differences between the conjugated and non-conjugated systems.

The Fe-ligand MLCT bands appeared at very different wavelengths, due to the contrasting electron withdrawing effects of the POM unit in the two systems.

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：ポリオキシメタレート ハイブリッドPOM 双安定性 スピנקロスオーバー 配位高分子 Dawson型鉄錯体 酸化還元

## 1. 研究開始当初の背景

機能性ナノ材料は、より小さなデバイスや高速なデータ処理の技術開発を先導する素材であると期待されている。しかし、「トップ・ダウン」方式による製造プロセスは限界を迎えようとしており、分子で構築されるデバイスが次世代素子として期待されている。一方、多重双安定性システムは、同じ外場(温度・磁場・圧力)のもとで複数の熱力学的安定状態をもち、分子スイッチング素子として注目されている。例えば、スピנקロスオーバー(SCO)錯体は熱や外場(光による LIESST 効果= light induced excited spin state trapping: P. Gülich et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, 2024–2054, **1994**)により高スピン状態から低スピン状態へ遷移する。いくつかの SCO 鉄(II)単核錯体は、スピン転移において大きな熱的ヒステリシスを示すことが知られている (J.-F. Létard et al., *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10861–10862, **1997**)。一方、SCO 多核錯体では、分子内共同効果により多段階スピン転移挙動を示す系も報告されている (B. Schneider et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 9274–9277, **2010**)。近年、我々の研究室では鉄・コバルトシアン架橋 Square 型錯体が、多段階で電子移動を示す(電子移動共役スピン転移 ETCST = electron transfer coupled spin transition)多重双安定性物質であることを明らかにした (H. Oshio et al., *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 3592–3600, **2011**)。

一方、ポリオキソメタレート(POM)は古くから知られる金属酸化物分子であり、一般に最高酸化状態にある  $W^{VI}$ 、 $Mo^{VI}$ 、 $V^{V}$  イオンから構成されることから、酸化触媒として用いられてきたが、近年、医療薬剤、電子材料、分子磁性体としての応用が期待される物質である (D.-L. Long et al., *Chem. Soc. Rev.* **36**, 105–121, **2007**)。また、POMs は特異な多段階電気化学的特性 (J. Zhang et al., *Inorg. Chem.* **44**, 5123–5132, **2005**)や光化学的特性を示すことが知られている。多くの POMs は近赤外や紫外光励起により、基質である有機化合物を酸化する光触媒となる (E. Papaconstantinou, *Chem. Soc. Rev.* **18**, 1–31, **1989**)。また、近年、POM と有機化合物からなるハイブリッド化合物が数多く報告され、中には二つの POM を有機イミドやアミド誘導体で繋ぐことにより架橋された二つの POM が電子的に共役した POM-L-POM が合成され (A. Dolbecq et al., *Chem. Rev.* **110**, 6009–6048, **2010**)、POMs 間の電子的相互作用により安定な Class II 混合原子価状態を示すことが報告された (F. Odobel et al., *Chem. Eur. J.* **15**, 3130–3138, **2009**)。さらに、遷移金属イオンにより三次元構造をもつ POM 集積体も報告されている (J. Kang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 6902–6905, **2005**)。

これまでに、コバルト多核錯体の自己集積

反応メカニズム (*J. Am. Chem. Soc.* **130**, 790–791, **2008**)、Keggin 構造を持つ  $Mn^{13}$  核単分子磁石 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 5716–5720, **2011** (Cover, VIP))、および巨大ハイブリッド POM の合成 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 4388–4391, **2008** (Inside cover)) に関する研究を行ってきた。

本研究では、これまでの研究をもとに、多彩な電気化学的特性と光化学的特性を有する POMs を精密分子設計可能な多重双安定性金属錯体で連結したシステムを構築することによって、新たな機能性ハイブリッド材料の開発を目指して研究を進めた。

## 2. 研究の目的

本研究は、酸化還元活性 POM と電子的・構造的に制御可能な遷移金属錯体の機能を融合し新たな機能性分子を合成することを目的とした。具体的には、酸化還元活性 POM を SCO 鉄錯体や種々の金属錯体で連結し、新たな分子素子を創ることを目標に、次の 3 点に焦点を絞り研究を進めた。

- (1) 新たなハイブリッド POM システムの簡便な合成方法の開発
- (2) POMs と電子的相互作用を有する SCO 架橋金属錯体の合成 ([POM-SCO-POM]) : SCO 錯体のスピン状態変化に伴う POM 間の電子的相互作用および混合原子価電荷移動の制御
- (3) ハイブリッド POM 光触媒の開発: 光励起金属錯体と連結 POM の酸化還元反応による新たな電子状態の創成

## 3. 研究の方法

本研究は、以下の(1)~(4)の 4 点について研究を進めた。

- (1) 新規ハイブリッドシステムの構築: アミド誘導体多座配位子を Dawson 型 POM である  $[P_2V_3W_{15}O_{62}]^{9-}$  に結合し、ハイブリッド POM ([POM-L-M-L-POM]) を合成

新奇ハイブリッドシステムの構築: POMs (Anderson 型や Dawson 型) がトリスアルコキサイド(tris)配位子によりハイブリッド化された化合物が研究されている (A. Dolbecq et al., *Chem. Rev.* **2010**, **110**, 6009–6048)。本研究では、酸化還元活性で置換活性である Dawson 型ポリオキソメタレート (POM) を標的化合物とし、 $N_3$  配位子 (tris-derivitized dipyrzolylypyridine (dpp)) の POM への導入を試みた。得られたハイブリッド化学種 (POM-L) と 2 価 Fe イオンとの反応により、SCO 錯体 [POM-L-Fe-L-POM] を合成し、SCO 挙動を詳細に検討した。(本提案の架橋配位子 L は、POM と SCO 部位が電子的に強く相互作用するように、POM と SCO が  $\pi$  供役でリンクされる)。

- (2) ハイブリッド POM の電気化学: 混合原

子価ハイブリッド POM の電子状態の研究

ハイブリッド配位子 POM-L は、種々の金属イオンと錯形成する。ここでは、[POM-L-M-L-POM] (M: 第一、第二遷移金属、希土類)を合成し、電気化学的手法により、混合原子価状態 [POM-L-M-L-POM]<sup>n+</sup> における電子状態 (例えば、多段階還元の可能性や、一電子還元種 (POM<sup>-</sup>) における電子の非局在) について詳細に検討を行った。

(3) スピン平衡 ハイブリッド SCO-POM の合成とスピン挙動の研究

SCO 鉄錯体部位は双安定性を有する。3 座配位子を持つハイブリッド POM 配位子と鉄(II)イオンの反応により、ハイブリッド SCO-POM を合成し、スピン転移、特に光誘起スピン転移 (LIESST = Light Induced Excited State Trapping) について詳細に検討を行った。これ迄の SCO 鉄(II)錯体は極低温でのみ LIESST 効果を観測することができた。しかし、この系は POM および SCO 部位が電子的に連結されるため、光励起準安定状態が分子全体に広がるため、比較的高い温度で SCO を観測できる可能性がある。本研究では分子設計を最適化することで高温 LIESST を示す物質開拓を目指して研究を進めた。

(4) ハイブリッド POM 光触媒への展開: ルテニウム錯体、[POM-L-Ru-L-POM]の光励起電荷分離状態と光触媒機能の研究

ハイブリッド POM ([POM-L-M-L-POM]) に M = Ru を導入することにより、長寿命電荷分離状態を持つ光触媒の開発を目指して研究を行った。これ迄の光触媒は、光励起部位と電子受容部位の距離を長く保ち、その光励起寿命を永くするような分子設計が用いられた。本研究では、分子内で二つの電子受容部位を電子的に連結させることにより長寿命電荷分離状態を可能にしている。具体的には、Ru—ポリピリジル錯体部位の <sup>3</sup>MLCT から POM の反結合性軌道 (POM\*) に電子移動する。この系においては、その長寿命電荷分離状態を利用することにより、POM\*での還元反応、Ru 部位での酸化反応を光触媒として研究を進める。

#### 4. 研究成果

酸化還元活性で置換活性である Dawson 型 POM をもちい、dipyrazolylpyridine 部位の N3 配位サイトを有する有機配位子部位を導入したハイブリッド POM 配位子を合成した。連結手法として、 $\pi$  共役部位をもつものと持たないものの 2 種類を検討し、物性の比較を行った。得られたハイブリッド POM 配位子と鉄イオンの反応によって、ハイブリッド POM 配位子と鉄イオンが 2 : 1 の比で含まれるハイブリッド POM 錯体を得た。両者の磁気的性質、溶液中での電気化学測定および紫外可視吸収スペクトル測定の結果、共役系

および非共役系で顕著な違いが見られ、鉄イオンから配位子への MLCT 吸収帯が異なっていることが分かった。これは POM のもつ強い電子吸引力が連結様式の違いに応じて、鉄錯体部位に影響したことが原因だと考えられる。また、共役系のハイブリッド POM 錯体ではスピנקロスオーバーを示すことが明らかとなった。

#### 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 M.L. Baker, Y. Kitagawa, T. Nakamura, K. Tazoe, Y. Narumi, Y. Kotani, F. Iijima, G.N. Newton, M. Okumura, H. Oshio, H. Nojiri, "X-ray Magnetic Circular Dichroism Investigation of the Electron Transfer Phenomena Responsible for Magnetic Switching in a Cyanide-Bridged [CoFe] Chain", *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 13956-13962. DOI: 10.1021/ic402580n. 査読有
- ⑤ 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<sub>5</sub>, Fe<sub>7</sub>, and Fe<sub>17</sub> clusters", *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 16185-16193. DOI: 10.1039/C3DT51480C. 査読有
- ⑥ 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
- ⑦ G.N. Newton, H. Sato, T. Shiga, H. Oshio, "Stepwise replacement of nickel

- with cobalt ions in a [Ni<sub>6</sub>] cluster”, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 6701-6704. DOI: 10.1039/C3DT50429H. 査読有
- ⑧ J.M. Cameron, G.N. Newton, C. Busche, De-Liang Long, Hiroki Oshio, Leroy Cronin, Synthesis and characterisation of a lanthanide-capped dodecavanadate cage, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 3395-3397. DOI: 10.1039/C3CC40912K. 査読有
- ⑨ 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**, *2013*, 577-580. DOI: 10.1002/ejic.201201365. 査読有
- ⑩ 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
- ⑪ T. Shiga, F. Iijima, T. Tetsuka, G.N. Newton, H. Oshio, “[M<sub>6</sub>M'<sub>4</sub>] Cage Compounds with Chiral Bidentate Ligands”, *Macromol. Symp.* **2012**, *317-318*, 286-292. DOI:10.1002/masy.201200018. 査読有
- ⑫ 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
- ⑬ K. Mitsumoto, H. Nishikawa, G.N. Newton, H. Oshio, “Encapsulation controlled single molecule magnetism in tetrathiafulvalene-capped cyanide-bridged cubes”, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 13601-13608. Inside front cover DOI: 10.1039/C2DT30908D. 査読有
- ⑭ 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
- ⑮ G.N. Newton, T. Shiga, H. Oshio, “An Antiferromagnetic {Mn<sub>3</sub>} Ring Supported by Planar Multidentate Ligands”, *Sci. Chi. Chem.*, **2012**, *55*, 973-977. DOI: 10.1007/s11426-012-4548-3. 査読有
- ① 佐藤 悠貴・志賀 拓也、ニュートン グラハム、大塩 寛紀、“[3 x 3]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 Newton N. Graham, Tomoya Fukui, Hiroki Oshio, “Multifunctional Systems based on Transition Metal Complexes of Organically-hybridized Polyoxometalates”、RSC Macrocyclic and Supramolecular Chemistry meeting (MASC2013)、2013年12月16日(月)～17日(火)、University of Glasgow (UK)
- ③ Newton N. Graham, Tomoya Fukui, Hiroki Oshio, “Multifunctional Systems based on Transition Metal Complexes of Organically-hybridized Polyoxometalates”、COST Action: CM1202 & CM1203 Joint meeting、2013年12月1日(日)～3日(火)、University of Ulm, Germany
- ④ 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
- ⑤ 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 [2 x 2] Grids”、4th Asian Conference on Coordination Chemistry、2013年11月4日(月)～7日(木)、International Convention Center, Jeju, Korea
- ⑥ Graham N. Newton, Tomoya Fukui, Hiroki Oshio, “Multifunctional Systems based on Transition Metal Complexes of Organically-hybridized Polyoxometalates”、4th Asian Conference on Coordination Chemistry、2013年11月4日(月)～7日(木)、International Convention Center, Jeju, Korea
- ⑦ 宮寄英由子、Graham N. Newton、大塩 寛紀、“プロトン共役配位子を導入したハイブリッド POM 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)
- ⑧ 倉持達司、Graham N. Newton、大塩寛

- 紀、“多電子酸化還元触媒能の発現を目的とした Ru 複核錯体の合成”、錯体化学会第 6 3 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 福井智也、Graham N. Newton、大塩寛紀、“触媒機能を示す Ru-POM ハイブリッド錯体の合成”、錯体化学会第 6 3 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 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 [3 x 3] グリッド型錯体系の構造と物性”、錯体化学会第 6 3 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 Graham N. Newton、Tomoya Fukui、Hiroki Oshio、“Hybrid Polyoxometalate Ligands in Functional Transition Metal 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
- ⑫ 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
- ⑬ Graham N. Newton, Hiroki Oshio, “Studies on the self-assembly of functional heterometallic clusters” 【Invited Lecture】、アジア国際シンポジウム (日本化学会第 93 春季年会) Asian International Symposium (The 93rd Annual Meeting, The Chemical Society of Japan), 2013 年 3 月 22 日 (金) ~ 25 日 (月)、立命館大学 びわこ・くさつキャンパス (草津市)
- ⑭ Graham N. Newton, Hiroki Oshio, “Thermally and optically induced phase transition in heterometalliccyanide-bridged clusters” 【依頼講演】、International workshop on Development of Functionalized Molecule-based Magnetic Materials、2013 年 2 月 18 日 (月) ~ 21 日 (木)、Tohoku Univ., Katahira Campus
- ⑮ Tomoya Fukui, Graham N. Newton, Hiroki Oshio, “Synthesis of Polyoxometalate-hybrid ligands and their iron(II) complexes”、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 Takuya Shiga, Tamaki Tetsuka, Graham N. Newton, Masayuki Nihei, Hiroki Oshio, “Cyanide-Bridged Chiral Cage Molecules: High-Spin Clusters and Spin-Transition Phenomena”、The 13th Internatinoal Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2012)、2012 年 10 月 7 日 (日) ~ 11 日 (木)、The Rosen Centre Hotel (Orlando, USA)
- ⑰ 福井 智也、Graham N. Newton、大塩 寛紀、“ポリ酸部位と三座配位サイトをあわせもつ新規ハイブリッド配位子および鉄錯体の合成”、錯体化学会第 6 2 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)
- ⑱ 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 6 2 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 Fumichika Iijima, Norihisa Hoshino, Norifumi Yoshida, Takuya Shiga, Graham N. 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” 【優秀ポスター賞受賞】、40th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC40)、2012 年 9 月 9 日 (日) ~ 13 日 (木)、Valencia Conference Centre (Valencia, Spain)
- [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

ニュートン グラハム (NEWTON, Graham)

筑波大学・数理物質系・研究員

研究者番号：70615244