

# プロトン移動をトリガーとする光・電場誘起物性変換分子システムの構築 Construction of light and electric field stimulated switching molecular systems triggered by proton transfers

志賀拓也, 二瓶雅之, 大塩寛紀\*

筑波大学 数理物質系, 〒305-8571 茨城県つくば市天王台 1-1-1

Takuya Shiga, Masayuki Nihei, and Hiroki Oshio\*

Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba,  
1-1-1 Tennodai, Tsukuba, 305-8571, Japan

## 1 はじめに

双安定性化合物であるスピנקロスオーバー(SCO)錯体や金属イオン間電子移動共役スピン転移(ETCST: Electron Transfer Coupled Spin Transition)錯体は、熱・圧力・光などの外部刺激に応答して顕著な色調・磁性・構造変化を示すため、基礎・応用の両面から研究が盛んにおこなわれている。

我々は、多様な構造を持つ双安定金属錯体を開発し、それらを集積することで分子構造や分子間相互作用にもとづく多彩な双安定性を実現している。例えば、シアン化物イオン架橋[Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>]環状4核錯体では二段階 ETCST 挙動[1]および放射光 X 線誘起 ETCST 挙動[2]、[Fe<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>]拡張型6核錯体では光誘起単一分子磁性[3]、[FeCo]一次元鎖錯体における光誘起単一鎖磁性[4]、[2×2]グリッド型[Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>]<sub>2</sub>混合原子価4核錯体における選択的光誘起スピン転移[5]、特異な誘電緩和挙動とスピン転移を示す鉄-コバルト9核かご状錯体[6]、溶媒依存性スピン転移を示す鉄-コバルト5核錯体[7]、水素結合相互作用に基づく3段階のスピン転移を示す[Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>]環状4核錯体[8]、ETCST 挙動と同期したゾルーゲル転移を示す鉄-コバルトクラスター[9]、超分子水素結合ネットワーク構造をもつ鉄-コバルト集積型錯体の ETCST 挙動[10]などを明らかにしてきた。これらの成果は、熱・光誘起電子状態変換を示す多核金属錯体を研究対象として、単結晶 X 線回折測定および X 線吸収分光測定を相補的に用いて構造・電子状態を解明することで得られたものである。

本研究では、双安定性化合物の多様性を探索する中で、プロトンと電子に着目した。本研究課題では、固体中でプロトン移動とスピנקロスオーバー(SCO)や電子移動(ET)が連動するプロトン共役スピン状態変換(PCSCO: proton coupled spin crossover)システムやプロトン共役電子移動(PCET: proton coupled electron transfer)システムを構築し、外場による高効率電子状態変換分子システムの実現を目的として研究を進めた。研究戦略として、水素結合可能な解離性プロトンをもつ双安定性錯体を設計・合成し、適切な水素結合アクセプター分子と組み合わせることで、結晶状態で顕著な電場応答性をもつ錯体分子システムを構築することを目指した。具体的には、ベンズイミダゾール、ピラゾー

ル部位をもつ鉄単核錯体を設計・合成し、プロトン化状態に応じた電子状態変化を磁化率測定や単結晶をもちいた精密 X 線構造解析によって詳細に調べ、熱誘起・光誘起スピン転移挙動などの外場応答性について検討した。さらに、プロトンドナー/アクセプター分子をもちいたネットワーク構造を構築し、電子状態を解明した。

## 2 実験

異なる pKa をもつ複数のブレンステッド酸/塩基部位をもつ4種の新規非対称三座配位子 H<sub>2</sub>L<sup>R</sup> (図1、H<sub>2</sub>L<sup>H</sup> = 2-[5-(phenyl)-1*H*-pyrazole-3-yl] 6-benzimidazole pyridine; H<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> = 2-[5-(4-methylphenyl-phenyl)-1*H*-pyrazole-3-yl] 6-benzimidazole pyridine; H<sub>2</sub>L<sup>Me3</sup> = 2-[5-(2,4,6-trimethylphenyl-phenyl)-1*H*-pyrazole-3-yl] 6-benzimidazole pyridine; H<sub>2</sub>L<sup>Me5</sup>: 2-[5-(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl-phenyl)-1*H*-pyrazole-3-yl] 6-benzimidazole pyridine) を合成し、それらの鉄単核錯体の電子状態について調べた。

また、配位子 H<sub>2</sub>L<sup>H</sup> をもつ鉄単核錯体を構築素子としてもちい、プロトンドナー/アクセプターとして働く架橋性有機分子 H<sub>2</sub>tmbpz (3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-bipyrazolyl) をもちいた水素結合ネットワーク錯体を合成し、その構造・電子状態について調べた。

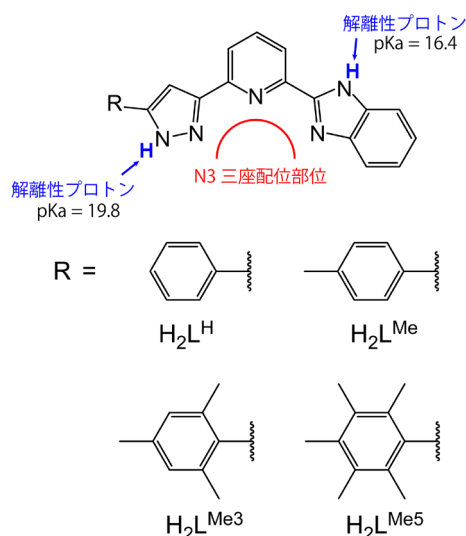


図1 : 4種類の配位子 H<sub>2</sub>L<sup>R</sup>

### 3 結果および考察

配位子は元素分析、および NMR より同定した。 $\text{H}_2\text{L}^{\text{R}}$  と  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を 1 : 2 の割合で反応させ、貧溶媒を拡散させることで、四種類の錯体  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L}^{\text{R}})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot x(\text{solv.})$  (**1<sup>A</sup>** ( $\text{R} = \text{H}$ ), **2** ( $\text{R} = \text{Me}$ ), **3** ( $\text{R} = \text{Me}_3$ ), **4** ( $\text{R} = \text{Me}_5$ )) を赤色結晶として単離した。単結晶構造解析の結果、いずれも一つの鉄イオンに配位子が二つ配位した単核錯体であることがわかった。四箇所のブレンステッド酸塩基部位は全てプロトン付加していた。これらの錯体の温度依存磁化率測定を行ったところ、錯体 **1<sup>A</sup>** において 250 K 付近で急峻な磁化率の変化が観測された。温度可変単結晶 X 線構造解析およびメスバウアースペクトル測定から、この磁化率変化は鉄二価低スピン ( $\text{LS}$ ,  $S = 0$ ) から高スピン ( $\text{HS}$ ,  $S = 2$ ) への SCO によるものであることが明らかとなった。一方、錯体 **2** および **3** においてはなだらかなスピנקロスオーバー挙動が観測され、錯体 **4** は全温度領域で高スピン状態をとることが明らかとなった。

プロトン化状態の異なる錯体の単離を目指し、塩基や金属塩を変えた合成を試みた。まず  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})_2](\text{BF}_4)_2$  錯体 (錯体 **1<sup>A</sup>**) をエタノールと 1,2-ジクロロメタン混合溶媒中に溶解させ、アンモニア蒸気をゆっくりと拡散させることで、二脱プロトン化配位子からなる中性鉄二価錯体  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL}^{\text{H}})_2]$  (**1<sup>B</sup>**) を暗紫色針状結晶として単離した。また、 $\text{H}_2\text{L}^{\text{H}}$  と  $\text{FeCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  をメタノール中で反応させることで、一脱プロトン化錯体  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL}^{\text{H}})(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})](\text{BF}_4)\text{Cl}$  (**1<sup>C</sup>**) を、トリエチルアミン存在下の反応から三脱プロトン化中性錯体  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL}^{\text{H}})(\text{L}^{\text{H}})]$  (**1<sup>D</sup>**) を、 $\text{NaOH}$  存在下の反応から四脱プロトン化アニオン性錯体  $\{(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}\}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{H}})_2]$  (**1<sup>E</sup>**) を、それぞれオレンジ色ブロック状結晶、緑色板状結晶、青色板状結晶として単離した。単結晶構造解析および元素分析の結果、全て鉄イオン一つと配位子二つからなる単核錯体であり、ブレンステッド酸/塩基部位に付加しているプロトン数が異なっていることが明らかとなった (図 2)。

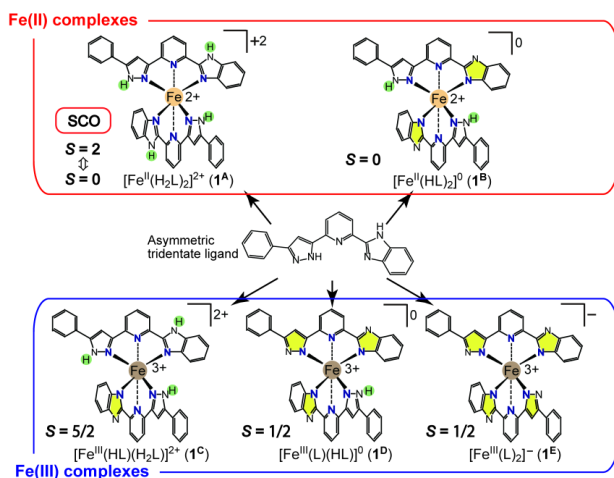


図 2 : 5 種類の鉄錯体

錯体 **1<sup>B</sup>**, **1<sup>C</sup>**, **1<sup>D</sup>** および **1<sup>E</sup>** に関して、SQUID による温度依存磁化率測定を行った。**1<sup>A</sup>** と異なり、**1<sup>B</sup>** は 350 K 以下ではほぼ反磁性であり、350 K 以上で緩やかな  $\chi_m T$  値の上昇を伴う SCO が観測された。これは脱プロトン化に伴って  $\text{Fe}(\text{II})$  イオンの配位子場エネルギーが変化し、LS 状態が安定化されたことが示唆される。また **1<sup>C</sup>** に関しては、すべての温度範囲で  $\chi_m T$  値は  $4.4 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$  を示した。この値は、 $\text{Fe}(\text{III})\text{HS}$  のスピノンリー値  $4.2 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$  と良い一致を示す。一方、**1<sup>D</sup>** および **1<sup>E</sup>** の  $\chi_m T$  値は、すべての測定温度領域でほぼ  $0.375 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$  で一定値をとり、 $\text{Fe}(\text{III})\text{LS}$  のスピノンリー値と一致する。これらの電子状態は単結晶 X 線構造解析、および  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルでも確認した。ブレンステッド酸/塩基部位の脱プロトン化に伴い、低スピン状態が安定化されることが示唆された。以上の結果から、錯体のブレンステッド酸/塩基部位を利用して、プロトン化状態が異なる錯体が単離でき、様々な電子状態をもつ鉄錯体を構築可能であることが明らかとなった。

また、錯体 **1<sup>A</sup>** とプロトンドナー/アクセプター分子の複合化についても検討を行った。具体的には、プロトンドナー/アクセプターとして働く架橋性有機分子  $\text{H}_2\text{tmbpz}$  (3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-bipyrazolyl) で連結した水素結合ネットワーク錯体  $[\text{Fe}(\text{HL}^{\text{H}})_2][\text{Fe}(\text{HL}^{\text{H}})(\text{H}_2\text{L}^{\text{H}})](\text{PF}_6) \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{tmbpz}$  を合成し、構造解析によって分子構造を決定した。その結果、1 つの鉄錯体に対して 2 つの  $\text{H}_2\text{tmbpz}$  が水素結合しており、 $\text{H}_2\text{tmbpz}$  は隣接錯体間のベンズイミダゾール部位とピラゾール部位を連結していた。鉄イオンの電子状態は、100 K で 2 価 LS と帰属された。

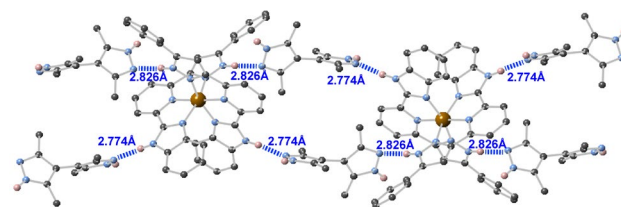


図 3 : ネットワーク錯体

### 4 まとめ

本研究では、プロトン応答性を双安定性金属錯体に導入し、電場による磁性変換や磁場による誘電性の制御を分子レベルでの精密設計によって達成することを目的として研究を進めた。異なる  $\text{pK}_a$  をもつ 2 つの解離性プロトンを含む非対称な平面性 3 座配位子を 4 種類新規に合成し、その鉄単核錯体の合成を行った。配位子  $\text{H}_2\text{L}^{\text{H}}$  をもちいて得られる鉄(II)単核錯体は、室温付近で急峻なスピנקロスオーバー現象をしめすことが明らかとなった。この錯体の合成条件を変えることで、プロトン化状態や電子状態の異なる 5 種類の鉄錯体の単離に成功し、それらの構造・磁性・電子状態を明らかにした。また、プロ

トンドナー/アクセプターとして働く架橋性有機分子 H<sub>2</sub>tmbpz (3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-bipyrazolyl)で連結した水素結合ネットワーク錯体の構築に成功した。本研究の成果をもとに適切な分子選択・分子修飾を行うことで、プロトンの変位と連動した新しい外場応答性を持つ機能性分子材料を開発できると考えられる。

#### 参考文献

- [1] M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, K. Nakazawa, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, H. Oshio, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 3592 (2011).
- [2] Y. Sekine, M. Nihei, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, H. Oshio, *Chem. Commun.* **50**, 4050 (2014).
- [3] M. Nihei, Y. Okamoto, Y. Sekine, N. Hoshino, T. Shiga, I.P.-C. Liu, H. Oshio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 6361 (2012)
- [4] N. Hoshino, F. Iijima, G.N. Newton, N. Yoshida, T. Shiga, H. Nojiri, A. Nakao, R. Kumai, Y. Murakami, H. Oshio, *Nat. Chem.* **4**, 921 (2012).
- [5] T. Matsumoto, G.N. Newton, T. Shiga, S. Hayami, Y. Matsui, H. Okamoto, R. Kumai, Y. Murakami, H. Oshio, *Nat. Commun.* **5**, 3865 (2014).
- [6] R.J. Wei, T. Shiga, G.N. Newton, D. Robinson, S. Takeda, H. Oshio, *Inorg. Chem.* **55**, 12114 (2016)
- [7] R.J. Wei, R. Nakahara, J.M. Cameron, G.N. Newton, T. Shiga, H. Sagayama, R. Kumai, Y. Murakami, H. Oshio, *Dalton Trans.* **45**, 17104 (2016)
- [8] M. Nihei, Y. Yanai, I.-J. Hsu, Y. Sekine, H. Oshio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 591 (2017)
- [9] K. Mitsumoto, J.M. Cameron, R.J. Wei, H. Nishikawa, T. Shiga, M. Nihei, G.N. Newton, H. Oshio, *Chem. Eur. J.* **23**, 1502 (2017)
- [10] Y. Sekine, M. Nihei, H. Oshio, *Chem. Eur. J.* **23**, 5193 (2017)

#### 成果

1. "A Brønsted-Ligand-Based Iron Complex as a Molecular Switch with Five Accessible States", Takuya Shiga,\* Ryo Saiki, Lisa Akiyama, Reiji Kumai, Dominik Natke, Franz Renz, Jamie Cameron, Graham Newton,\* Hiroki Oshio\*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2019**, *58*, 5658-5662. (Hot paper)
2. "Substituent Dependence on the Spin Crossover Behaviour of Mononuclear Fe(II) Complexes with Asymmetric Tridentate Ligands", Ryo Saiki, Haruka Miyamoto, Hajime Sagayama, Reiji Kumai, Graham N. Newton, Takuya Shiga,\* Hiroki Oshio\* *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, 3231-3236.

\* oshio@chem.tsukuba.ac.jp