Review

三脚型配位子を用いた新規金属錯体の結晶構造とさまざまな性質

岡山大学大学院自然科学研究科 砂月幸成, 小島正明

熊本大学大学院自然科学研究科 松本尚英

Yukinari SUNATSUKI, Masaaki KOJIMA and Naohide MATSUMOTO: Crystal Structures and Various Properties of Novel Metal Complexes with Tripodal Ligands

Metal complexes with tripodal hexadentate ligands containing three bidentate arms have a pair of optical isomers, that is Δ form and Λ form. We have prepared the metal complexes with two types of tripodal ligands. The complexes are not only mononuclear ones but also multinuclear and self-assembled supramolecular ones. Here, we describe the structures and properties with the emphasis on chirality-related features of them.

1. はじめに

炭素や窒素などの原子に、金属イオンに配位可能な置換基をもつ脚が3つ結合した有機配位子を三脚型配位子と呼んでいる。われわれは二座の配位サイトを有する脚を3つ含んだ三脚型六座配位子の金属錯体について研究を行ってきた。このタイプの錯体は二座の配位子3つが配位した八面体型錯体と同様に Δ 、 Λ の光学異性体を有する。二系統の三脚型配位子を用いた金属錯体について、単核錯体の性質だけでなくそれらを用いた自己組織化錯体や、多核錯体についてその性質を明らかにした。これらの研究を通して、キラリティーに関連したいくつかの興味深い性質が明らかになってきたので、以下に概説する。

2. イミダゾール基をもつ三脚型配位子の金属錯体

2.1 配位子の特徴

4-ホルミルイミダゾールを原料とする Schiff 塩基配位子の金属錯体は、pH 調節によりイミダゾール環上の NH 部位のプロトンを容易に脱プロトン化することができる。この脱プロトン化体をほかの配位不飽和なサイトをもつ金属錯体に配位させることにより得られる多核錯体が、主に磁気化学的観点から研究されてきた。¹⁾⁻⁵⁾ 著者の1人である松本はこの多核化反応を利用して超分子錯体の合成へと研究を展開させた。⁶⁾⁻⁹⁾

われわれは、4-ホルミルイミダゾールとトリス(2-アミノエチル)アミンの縮合反応から得られる三脚型 Schiff 塩基配位子 H_3L (図1) の金属錯体について研究してきた。¹⁰⁾⁻¹⁸⁾ この配位子は、イミン窒素とイミダゾール窒素からなる二座の配位サイトを有する脚を3本含み、種々の金属イオンと六配位八面体型の錯体を形成する。この金属錯体は、イ

図1 配位子 H_3L とその金属錯体の構造式。(Structural formulae of the ligand, H_3L and the metal complex.) (a) 配位子と (b) その金属錯体の構造式と (c) 錯体の二つの光学異性体。

ミダゾール基の NH 部位を用いて水素結合のプロトンドナーとして働くことができる。なおかつこのプロトンは容易に脱プロトン化することができ、その結果生じるイミダゾレート窒素はほかの金属に配位結合したり、水素結合のプロトンアクセプターとして働くことができるという特徴をもっている。⁹⁾ したがって、錯体1分子につき3つ含まれるイミダゾール基に対して半分の1.5当量の塩基を加えると、錯体が自己相補的に水素結合してネットワーク構造を形成する。このネットワーク構造をもつ錯体を半脱プロトン化錯体と呼ぶことにする。半脱プロトン化錯体を用いた自然分晶の制御について以下に述べる。

図2 $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L})][\text{CoL}]\text{Cl}_3$ の二次元ネットワーク構造。(Two dimensional network structure for $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L})][\text{CoL}]\text{Cl}_3$.) (a) Top view, (b) Side view.

2.2 半脱プロトン化錯体の自然分晶の制御

H_3L の $\text{Co}(\text{III})$ 錯体 $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L})]\text{X}_3$ (X = 一価の対陰イオン) に 1.5 当量の塩基を作用させると、イミダゾール基と脱プロトン化されたイミダゾレート基との間で $\text{NH}\cdots\text{N}$ 水素結合を形成し、二次元ネットワーク構造をもつ半脱プロトン化錯体 $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L})][\text{CoL}]\text{X}_3$ が得られる。^{11),13)} 塩化物塩の二次元構造の様子を図2に示す。元の $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L})]^{3+}$ には図1cに示すような Δ と Λ の光学異性体が存在するが、この二次元構造は同じキラリティーをもつ $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L})]^{3+}$ と $[\text{CoL}]$ が自己相補的に水素結合することにより構築されているので、ホモキラルな二次元構造となっている。4-ホルミルイミダゾールの代わりに2-ホルミルイミダゾールを原料に用いた類似の三脚型配位子の金属錯体も知られているが、¹⁹⁾⁻²¹⁾ このようなネットワーク構造の形成にはイミダゾール環上の NH 部位の向きが重要であり、このことはわれわれの配位子の大きな特徴である。

以前に、図3に示すようなイミダゾール基を両末端にもつ一連の鎖状配位子の $\text{Cu}(\text{II})$ 錯体の、半脱プロトン化による水素結合自己組織化について検討した。²²⁾ その結果、イミダゾール環上の置換基 R_2 が大きく、立体障害が生じる場合にのみヘテロキラルな自己組織化を起こし、立体障害がなければホモキラルな一次元自己組織化構造を与えることを明らかにした。

この結果から、配位子 H_3L は R_2 に相当する置換基をもたないためホモキラルな二次元構造が構築されるということは、あらかじめ予測していた。そこで、さらにこの錯体の二次元構造間のキラリティーをコントロールして、同じキラリティーをもつ二次元構造のみを結晶中にパッキングすることができれば、自然分晶の発現を制御できるであろうと予想した。

図3 直鎖状五座配位子の $\text{Cu}(\text{II})$ 錯体とその半脱プロトン化錯体の水素結合様式。(The $\text{Cu}(\text{II})$ complexes with strand type pentadentate ligands and hydrogen-bonding manners of the hemi-deprotonated forms.) (a) $\text{Cu}(\text{II})$ 錯体の構造式, (b) ホモキラル水素結合 ($\text{R}_2 = \text{H, Me}$), (c) ヘテロキラル水素結合 ($\text{R}_2 = \text{Ph}$).

そこでわれわれは、対陰イオン X^- のサイズに着目し、種々の対陰イオンをもつ類縁体の構造を詳細に調査した。その結果、ハロゲン化物イオンや硝酸イオン等サイズの小さな対陰イオンをもつ場合には自然分晶し、過塩素酸イオン (ClO_4^-) やヘキサフルオロリン酸イオン (PF_6^-) のようにサイズの大きな対陰イオンをもつ場合は自然分晶しないことが明らかになった。^{11),13)} 対陰イオンのサイズが大きい場合、これらのイオンは二次元構造の層間に位置するため、二次元構造間の相互作用はなく、逆のキラリティーをもつ二次元構造が交互に並ぶ。一方、対陰イオンのサイズが小さい場合、これらのイオンは二次元構造内の三角形の空孔 (図2a) の内部に位置していた。よって、二次元構造は結晶格子中により密にパッキングすることができ、同じキラリティーをもつ二次元構造のみがパッキングして自然分晶を発現することが明らかになった。

意外なことに、自然分晶するしないのボーダーはテトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-) と過塩素酸イオン (ClO_4^-) の間にあった。¹³⁾ すなわち、テトラフルオロホウ酸塩は自然分晶するのに対し、過塩素酸塩は自然分晶しない。これらの対陰イオンはどちらも四面体型の比較的体積が大きい陰イオンで、なおかつイオン体積の差はごくわずかである ($\text{BF}_4^- = 53.4 \text{ \AA}^3$, $\text{ClO}_4^- = 54.4 \text{ \AA}^3$)。²³⁾ しかし、あらかじめ $\text{Co}(\text{III})$ 錯体を光学分割しておく、過塩素酸塩も自然分晶するテトラフルオロホウ酸塩と同形の格子に結晶化することができるということが明らかになった。¹³⁾

2.3 鉄錯体のスピנקロスオーバー挙動

スピנקロスオーバー現象は、中程度の配位子場強度をもつ錯体が、温度、圧力、光等の外部刺激により、高スピン状態と低スピン状態を可逆的に行き来する現象で、 d 電子を 4 ~ 7 個もつ 3d 金属錯体で特徴的に観測される。これまでの多くの研究例²⁴⁾ から、 H_3L の鉄錯体はスピנקロスオーバー挙動を示すことが期待されたため、次にわれわれはその合成に取り組んだ。 H_3L と無水塩化鉄 (III) を

図4 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{L})]\text{X}_2$ と $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_3\text{L})]\text{X}_3 \cdot \text{fim} \cdot \text{H}_2\text{O}$ のスピントロオーバー挙動 ($\text{X} = \text{ClO}_4^-$). (The spin-crossover behavior of $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{L})]\text{X}_2$ and $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_3\text{L})]\text{X}_3 \cdot \text{fim} \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{X} = \text{ClO}_4^-$.)

メタノール中で加熱攪拌して反応させ、対陰イオン X^- のナトリウム塩を加えると、 $\text{Fe}(\text{II})$ 錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{L})]\text{X}_2$ が水またはメタノールを結晶溶媒として含むオレンジ色の風解性の高い結晶として得られた。¹⁵⁾⁻¹⁸⁾ また、同じ反応を氷冷した水溶液で行うと、未反応の4-ホルミルイミダゾール (fim) を含んだ $\text{Fe}(\text{III})$ 錯体 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_3\text{L})]\text{X}_3 \cdot \text{fim} \cdot \text{H}_2\text{O}$ が濃赤色の結晶として得られた。^{15),16),18)} これらの錯体の磁化率の温度変化 ($\chi_M T$ vs T) を測定したところ、図4に示すように $\text{Fe}(\text{II})$ 錯体、 $\text{Fe}(\text{III})$ 錯体ともに高温で高スピン状態、低温で低スピン状態となるスピントロオーバー挙動を示した。

同じ配位子を用い、同様の構造を有する $\text{Fe}(\text{II})$ 錯体も、 $\text{Fe}(\text{III})$ 錯体も、ともに合成できるという例は決して珍しくはないが、それらがともにスピントロオーバー挙動を示すことはきわめて珍しい。われわれが知る限りでは、鉄に1,1',4,4',5,5',6,6'-オクタヒドロ-2,2'-ビピリジンが3分子配位した錯体でのみ、そのような挙動が報告されているが、これらの錯体の結晶構造は未知である。²⁵⁾ われわれの分子系は $\text{Fe}(\text{II})$ 錯体、 $\text{Fe}(\text{III})$ 錯体ともにスピントロオーバー挙動を示す2番目の例であり、それらがともに構造決定された最初の例である。^{15),16),18)}

原料錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{L})]\text{X}_2$ に空気中で3当量の塩基を作用させるとイミダゾール環の NH 部位がすべて脱プロトン化され、さらに空気酸化された $\text{Fe}(\text{III})$ 錯体 $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}]$ が得られた。一方、 $\text{Fe}(\text{II})$ 錯体に1.5当量の塩基を加えると、 $\text{Co}(\text{III})$ 錯体と同様に半脱プロトン化錯体を得られた。^{17),18)} 半脱プロトン化錯体は、 $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}]$ と脱プロトン化していない $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{L})]^{2+}$ とが自己相補的に水素結合した $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{L})]-[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}]\text{X}_2$ であるということがX線結晶解析から明らかになった。^{17),18)} 硝酸塩の室温での結晶構造と磁化率の温度変化 ($\chi_M T$ vs T) をそれぞれ図5と6に示す。図5からも明らかのように、鉄の半脱プロトン化錯体も $\text{Co}(\text{III})$ 錯体と同様の二次元ネットワーク構造をもっている。なお、鉄の半脱プロトン化錯体は、金属イオンに対する対陰イオン

図5 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{L})][\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}](\text{NO}_3)_2$ の295 Kでの結晶構造。(The crystal structure of $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{L})][\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}](\text{NO}_3)_2$ at 295 K.)

図6 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{L})][\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}](\text{NO}_3)_2$ のスピントロオーバー挙動。(The spin-crossover behavior of $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{L})][\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}](\text{NO}_3)_2$.)

の比が $\text{Co}(\text{III})$ の半脱プロトン化錯体よりも小さいため、やはり自然分晶している。

この鉄の半脱プロトン化錯体は、室温付近では $\text{Fe}(\text{II})$ サイトは高スピン状態、 $\text{Fe}(\text{III})$ サイトは低スピン状態であるため、両者の $\text{Fe}-\text{N}$ 結合距離は約0.2 Åの差があり、結晶構造解析の結果から明確に区別することができた。¹⁷⁾ 半脱プロトン化錯体中では、 $\text{Fe}(\text{II})$ サイトは $\text{Fe}(\text{II})$ 原料錯体と比べてスピン転移温度は下がるものの急激なスピン転移を示すようになった。また、 $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}]$ は350 K以下の温度範囲では低スピン型の電子配置をもつが、半脱プロトン型錯体のネットワーク構造に取り込まれることにより、200 K以上の温度領域で緩やかなスピン転移を示すようになった。これらの挙動はMössbauerスペクトルからも確認された。さらにテトラフルオロホウ酸塩では室温での結晶構造から2/3の $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}]$ サイトは低スピンのままであるが、残り1/3は高スピン状態であることが示された。¹⁸⁾

配位子のイミダゾール環にメチル置換基を導入した系では、さらに多様な水素結合ネットワーク構造とスピントロスオーバー挙動が観測された。²⁶⁾⁻²⁹⁾

3. サリチルアルデヒド誘導体を用いた三脚 N_3O_3 型配位子の金属錯体

3.1 配位子の特徴

われわれは、図7に示す1,1,1-トリス(アミノメチル)エタンとサリチルアルデヒド誘導体の1:3縮合反応から得られる一連のSchiff塩基配位子を用いた種々の金属錯体の性質についても研究を行ってきた。³⁰⁾⁻³⁸⁾ この配位子の誘導体は、画像診断法の造影剤の開発を目的とした、Ga(III)錯体の合成に用いられ、それと関連したAl(III)、In(III)、Fe(III)錯体などが研究されている。³⁹⁾⁻⁴⁵⁾ また、アザクリプレート配位子の配位立体化学の研究において、比較錯体として用いられ、Mn(IV)錯体、Fe(III)錯体が報告されている。^{46),47)}

われわれはこの配位子を当初Si(IV)錯体の合成、単離を目的として用いたが、³⁰⁾ この配位子の金属錯体が3つのフェノレート酸素を配位原子とする「錯体配位子」として機能し得るということに着目した。「錯体配位子」を用いる多核錯体の合成法は、望んだ構造をもつ多核錯体を容易に得られる設計性の高い方法である。これらの錯体を種々の遷移金属イオンや希土類金属イオンに配位させることで多核錯体を合成し、それらの構造や性質について検討を行った。

3.2 配位子 H_3L^a の単核および多核錯体

まず置換基をもたない H_3L^a の金属錯体の合成を検討した。配位子と二価の3d金属イオンの反応溶液にフェノールを脱プロトン化させるための塩基を加えると、直線型構造をもつホモメタル三核錯体 $[(M^{II}L^a)_2M^{II}]$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$; 図8) が容易に得られることがわかった。³¹⁾

同様の反応を塩基を加えずに行うと、単核錯体を得られる。この錯体では、フェノールプロトンは錯体1分子につき1.5個分が解離せずに残っており、このプロトンを使って2分子の錯体が水素結合した $[M^{II}(H_3L^a)]_2X$ ($M = Mn, Ni, Zn$) という組成をもっていることがわかった。³⁴⁾ 173 K で決定したNi(II)錯体の水素結合二量体を図9に示す。

図7 三脚 N_3O_3 型配位子の構造式。(The structural formula for tripodal N_3O_3 type ligands.)

水素結合に関与しているプロトンのうち図9にH3と示されているものはディスオーダーしており、このことは、その位置が2つのO3サイトの間で平衡状態にあることを示している。しかし103 Kで測定したZn(II)錯体 $[Zn^{II}(H_{1.5}L^a)]_2ClO_4$ の場合は、相当するプロトンは片方の酸素原子上に局在化しており、 $[Zn^{II}(H_2L^a)][Zn^{II}(HL^a)]ClO_4$ という組成であることがわかった。³⁴⁾ どちらの錯体も複数の測定温度で詳細に構造決定を行えば、上記のプロトンの平衡一局在化の挙動の詳細が検討できるであろうと予想される。

Ni(II)単核錯体を塩基の存在下、2:1のモル比で別の金属イオンに反応させると、Ni(II)単核錯体が「錯体配位子」として別の3d金属イオンに配位することで、容易に図8に示したものと類似の構造をもつヘテロメタル三核錯体 $[(Ni^{II}L^a)_2M^{II}]$ ($M = Mn, Fe, Co, Zn$) ならびに $[(Ni^{II}L^a)_2Fe^{III}]NO_3$ を得ることができた。³³⁾ 磁性の測定から、一連のホモならびにヘテロメタル三核錯体は、金属イオンの種類や組み合わせにより、強磁性的な相互作用を示すものと、反強磁性相互作用を示すものがあることがわかった。現在、これら錯体の金属イオン間の磁気的相互作用の詳細について検討を行っているところである。

次に、塩基存在下でのNi(II)単核錯体と希土類金属イオンの反応を検討した。希土類イオンは八配位や九配位を好むので、加える希土類イオンの対陰イオンが、電荷中和の観点からだけでなく、希土類イオンへの共存配位子とし

図8 $[(Ni^{II}L^a)_2Ni^{II}]$ のORTEP図。(The ORTEP drawing for $[(Ni^{II}L^a)_2Ni^{II}]$.)

図9 $[Ni^{II}(H_{1.5}L^a)]_2Cl$ のORTEP図。(The ORTEP drawing for $[Ni^{II}(H_{1.5}L^a)]_2Cl$.) Cl⁻イオンは見やすさのために省略した。

て働くことが予想された。種々の対陰イオンをもつ希土類塩を用いて合成を行った結果、対陰イオンのサイズや、架橋能の有無などの違いにより、二核、三核、四核錯体を作り分けることに成功した。³²⁾ また、これらの錯体中ではNi(II)イオンと希土類イオンとの間に強磁性的な相互作用が働いていることが明らかになったため、われわれは、これらが新しい3d-4f系の単分子磁石となるのではないかと期待して、その磁氣的性質をさらに検討した。しかし、いずれの錯体もきわめて風解性が高く、また分子間の相互作用も無視できないために、単分子磁石としての性質を検討するのに有利ではないということが明らかになった。^{35),36)}

3.3 配位子 H_3L^b の単核および多核錯体

そこで、配位子にメトキシ基を導入した H_3L^b を新たに用いることにした。この配位子は H_3L^a と同様に N_3O_3 サイトで3d金属に配位することができるだけでなく、フェノレート酸素とメトキシ酸素からなる O_6 サイトで希土類イオンを捕まえることができるであろうと予想した。また、メトキシ酸素の存在により、 H_3L^a の系のように希土類イオンの対陰イオンが配位に関与することも防ぐことができると予想された。二価の3d金属イオン、 H_3L^b 、希土類金属イオンを過剰の塩基存在下で2:2:1のモル比で反応させることにより、一連の直線型構造をもつ3d-4f-3d三核錯体 $[(M^{III}L^b)_2Ln^{III}]X \cdot MeOH$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$; $Ln = Gd, Tb, Dy$; $X = NO_3^-, ClO_4^-$) が得られた (図10)。³⁷⁾

これらの錯体の構造上の大きな特徴は、希土類イオンを挟んだ両端の3d金属を含む $[M^{III}L^b]$ -ユニットのキラリティーが揃っていることである。したがって三核錯体自身もキラルな分子となっている。われわれの1,1,1'-トリス(アミノメチル)エタンの代わりに1,1',1''-トリメチルホスホロチオリック トリヒドラジドを用いた、 H_3L^a や H_3L^b と類似の構造をもつ配位子で、われわれのものと同様の構造をもつ三核錯体が報告されている。⁴⁷⁾⁻⁵²⁾ これらの錯体はわれわれのものとは対照的に、中央の金属イオン上に反転中心をもつヘテロキラル構造である。これは、この配位子が、3つの不斉中心(メチル基が結合したヒドラジン窒

素)をもつことと関連していると思われる。われわれの配位子 H_3L^a および H_3L^b は、配位子そのものはキラリティーをもたない。

合成した一連の $[(M^{III}L^b)_2Ln^{III}]X \cdot MeOH$ は、末端の3d金属と中央の4f金属との間に強磁性的な相互作用が観測されただけでなく、交流磁化率の周波数依存性や、磁気ヒステリシスを示したことから、単分子磁石であるということが示された。³⁷⁾

3.4 3d-4f-3d 三核錯体の絶対自然分晶

これらの一連の3d-4f-3d三核錯体の一部は、空間群 $P2_12_12_1$ に結晶化したため自然分晶していることが予想された。そこで、それらの錯体の固体のCDスペクトルを測定したところ、興味深い事実が判明した。³⁷⁾ $[(Mn^{III}L^b)_2Tb^{III}]NO_3 \cdot MeOH$ の適度なサイズをもつ単結晶1粒を用いてKBrディスクを作製し、CDスペクトルを測定したのだが、同様の測定を何度行っても同一のCDパターンしか観測されなかった。自然分晶が起きているならば、逆のCDパターンも必ず観測されるはずである。そこで、得られた結晶すべてを均一にすりつぶし、その粉末を用いて同様にCDスペクトルを測定してみたところ、驚いたことに、単結晶を用いたときと同じCDパターンが観測された。別々のロットのサンプルを用いて同様の測定を何度行っても結果は同じであった。結晶解析により得られた構造は両末端の $[Mn^{III}L^b]$ -ユニットがどちらも Λ 体である Λ - Λ 異性体であったが、CDスペクトルの結果は、この錯体では Λ - Λ 異性体しか結晶化してこない、すなわち、絶対自然分晶が起きていることが明らかになった。このような現象はきわめて例が少ないので、絶対自然分晶という用語もまだ十分定まっていないが、なぜこのような現象が起きるのかを解明するべくさらに研究を進めているところである。

4. おわりに

二座の配位サイトを有する脚を3つ含んだ2系統の三脚型六座配位子を用いた金属錯体について、それらの単核錯体だけでなく、自己組織化錯体や多核錯体の性質と、このタイプの三脚型錯体に特有の、キラリティーに関連した性質について述べてきた。イミダゾールを含んだ最初の系では、最近、半脱プロトン化錯体のネットワーク構造中の、三角形の空孔を利用したキラル認識にも成功した。⁵³⁾ また、ここでは詳しく述べなかったが、2番目の系では単一の配位子 H_3L^b を用いて単核Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)錯体をそれぞれ単離することに成功し、さらにMn(III)錯体がいくつかの興味深い性質を示すことを明らかにした。³⁸⁾ 三核錯体の絶対自然分晶に関しても、この現象が生じる理由の解明までは程遠いものの、この現象を制御する要因の一端が少しずつ明らかになっている。

どちらの系の配位子も、原料となるアミンとアルデヒドの脱水縮合反応から容易に得られる、比較的シンプルな配

図10 $[(Mn^{III}L^b)_2Gd^{III}]NO_3 \cdot MeOH$ のORTEP図。(The ORTEP drawing for $[(Mn^{III}L^b)_2Gd^{III}]NO_3 \cdot MeOH$.) MeOHは見やすさのために省略した。

位子である。しかしその金属錯体の化学には、当初は予想だになかった興味深い性質が多数含まれていた。われわれは、それらの配位子の奥深さに驚きながらも日々これらの金属錯体の研究を楽しんでいるところである。

文 献

- 1) R. N. Katz, G. Kolks and S. J. Lippard: *Inorg. Chem.* **19**, 3845 (1980).
- 2) C. T. Brewer and G. Brewer: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1669 (1992).
- 3) C. T. Brewer, G. Brewer, L. Mat, J. Sitar and R. Wang: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 151 (1993).
- 4) C. A. Koch, C. A. Reed, G. A. Brewer, N. P. Rath, W. R. Scheidt, G. Gupta and G. Lang: *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 7645 (1989).
- 5) N. Matsumoto, H. Murakami, T. Akui, J. Honbo, H. Ōkawa and A. Ohyoshi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59**, 1609 (1986).
- 6) N. Matsumoto, K. Inoue, H. Ōkawa and S. Kida: *Chem. Lett.* 1251 (1989).
- 7) N. Matsumoto, Y. Motoda, T. Matsuo, T. Nakashima, N. Re, F. Dahan and J. P. Tuchagues: *Inorg. Chem.* **38**, 1165 (1999).
- 8) N. Matsumoto, Y. Mizuguchi, G. Mago, S. Eguchi, H. Miyasaka, T. Nakashima and J. -P. Tuchagues: *Angew. Chem., Int. Ed.* **36**, 1860 (1997).
- 9) Y. Sunatsuki, Y. Motoda and N. Matsumoto: *Coord. Chem. Rev.* **226**, 199 (2002).
- 10) M. Mimura, T. Matsuo, Y. Motoda, N. Matsumoto, T. Nakashima and M. Kojima: *Chem. Lett.* 691 (1998).
- 11) I. Katsuki, Y. Motoda, Y. Sunatsuki, N. Matsumoto, T. Nakashima and M. Kojima: *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 629 (2002).
- 12) T. Yamaguchi, K. Harada, Y. Sunatsuki, M. Kojima, K. Nakajima and N. Matsumoto: *Eur. J. Inorg. Chem.* 3236 (2006).
- 13) H. Nakamura, Y. Sunatsuki, M. Kojima and N. Matsumoto: *Inorg. Chem.* **46**, 8170 (2007).
- 14) H. Nakamura, M. Fujii, Y. Sunatsuki, M. Kojima and N. Matsumoto: *Eur. J. Inorg. Chem.* 1258 (2008).
- 15) Y. Sunatsuki, M. Sakata, S. Matsuzaki, N. Matsumoto and M. Kojima: *Chem. Lett.* 1254 (2001).
- 16) H. Ohta, Y. Sunatsuki, M. Kojima, S. Iijima, H. Akashi and N. Matsumoto: *Chem. Lett.* **33**, 350 (2004).
- 17) Y. Sunatsuki, Y. Ikuta, N. Matsumoto, H. Ohta, M. Kojima, S. Iijima, S. Hayami, Y. Maeda, S. Kaizaki, F. Dahan and J. -P. Tuchagues: *Angew. Chem., Int. Ed.* **42**, 1614 (2003).
- 18) Y. Sunatsuki, H. Ohta, M. Kojima, Y. Ikuta, Y. Goto, N. Matsumoto, S. Iijima, H. Akashi, S. Kaizaki, F. Dahan and J. -P. Tuchagues: *Inorg. Chem.* **43**, 4154 (2004).
- 19) C. T. Brewer, G. Brewer, M. Shang, W. R. Scheidt and I. Muller: *Inorg. Chim. Acta* **278**, 197 (1998).
- 20) F. Lambert, J. P. Renault, C. Policar, I. Morgenstern-Badarau and M. Cesario: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 35 (2000).
- 21) C. Brewer, G. Brewer, R. J. Butcher, E. E. Carpenter, L. Cuenca, B. C. Noll, W. R. Scheidt, C. Viragh, P. Y. Zavalij and D. Zielaski: *Dalton Trans.* 1009 (2006).
- 22) Y. Shii, Y. Motoda, T. Matsuo, F. Kai, T. Nakashima, J. -P. Tuchagues and N. Matsumoto: *Inorg. Chem.* **38**, 3513 (1999).
- 23) M. Yamada, H. Hagiwara, H. Torigoe, N. Matsumoto, M. Kojima, F. Dahan, J. -P. Tuchagues, N. Re and S. Iijima: *Chem. -Eur. J.* **12**, 4536 (2006).
- 24) *Topics in Current Chemistry 233-235: Spin Crossover in Transition Metal Compounds I-III* (Eds. by P. Gütllich and H. A. Goodwin), Springer 2004.
- 25) M. G. Burnett, V. McKee and S. M. Nelson: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1492 (1981).
- 26) Y. Ikuta, M. Ooidemizu, Y. Yamahata, M. Yamada, S. Osa, N. Matsumoto, S. Iijima, Y. Sunatsuki, M. Kojima, F. Dahan and J. -P. Tuchagues: *Inorg. Chem.* **42**, 7001 (2003).
- 27) M. Yamada, M. Ooidemizu, Y. Ikuta, S. Osa, N. Matsumoto, S. Iijima, M. Kojima, F. Dahan and J. -P. Tuchagues: *Inorg. Chem.* **42**, 8406 (2003).
- 28) M. Yamada, E. Fukumoto, M. Ooidemizu, N. Brefuel, N. Matsumoto, S. Iijima, M. Kojima, N. Re, F. Dahan and J. -P. Tuchagues: *Inorg. Chem.* **44**, 6967 (2005).
- 29) H. Hagiwara, N. Matsumoto, S. Iijima and M. Kojima: *Inorg. Chim. Acta* **366**, 283 (2011).
- 30) M. Kojima, S. Azuma, M. Hirotsu, K. Nakajima, M. Nonoyama and Y. Yoshikawa: *Chem. Lett.* 482 (2000).
- 31) H. Ohta, K. Harada, K. Irie, S. Kashino, T. Kambe, G. Sakane, T. Shibahara, S. Takamizawa, W. Mori, M. Nonoyama, M. Hirotsu and M. Kojima: *Chem. Lett.* 842 (2001).
- 32) T. Yamaguchi, Y. Sunatsuki, M. Kojima, H. Akashi, M. Tsuchimoto, N. Re, S. Osa and N. Matsumoto: *Chem. Commun.* 1048 (2004).
- 33) T. Kobayashi, T. Yamaguchi, H. Ohta, Y. Sunatsuki, M. Kojima, N. Re, M. Nonoyama and N. Matsumoto: *Chem. Commun.* 1950 (2006).
- 34) T. Yamaguchi, Y. Sunatsuki and H. Ishida: *Acta Cryst.* **C64**, m156 (2008).
- 35) T. Yamaguchi, Y. Sunatsuki, H. Ishida, M. Kojima, H. Akashi, N. Re, N. Matsumoto, A. Pochaba and J. Mroziński: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **81**, 598 (2008).
- 36) T. Yamaguchi, Y. Sunatsuki, H. Ishida, M. Kojima, H. Akashi, N. Re, N. Matsumoto, A. Pochaba and J. Mroziński: *Inorg. Chem.* **47**, 5736 (2008).
- 37) T. Yamaguchi, J. -P. Costes, Y. Kishima, M. Kojima, Y. Sunatsuki, N. Brefuel, J. -P. Tuchagues, L. Vendier and W. Wernsdorfer: *Inorg. Chem.* **49**, 9125 (2010).
- 38) Y. Sunatsuki, Y. Kishima, T. Kobayashi, T. Yamaguchi, T. Suzuki, M. Kojima, J. Krzystek and M. R. Sundberg: *Chem. Commun.* accepted for publication.
- 39) Y. Urushigawa, M. Yuki, H. Ishihara, T. Inazu and T. Yoshino: *Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ. Ser. C* **10**, 125 (1978).
- 40) M. A. Green, M. J. Welch and J. C. Hoffman: *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 3689 (1984).
- 41) M. A. Green, M. J. Welch, C. J. Mathias, K. A. A. Fox, R. M. Knabb and J. C. Hoffman: *J. Nucl. Med.* **26**, 170 (1985).
- 42) D. F. Evans and D. A. Jakubovic: *Polyhedron* **7**, 1881 (1988).
- 43) D. F. Evans and D. A. Jakubovic: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2927 (1988).
- 44) S. Liu, E. Wong, V. Karunaratne, S. J. Rettig and C. Orvig: *Inorg. Chem.* **9**, 1756 (1993).
- 45) M. G. B. Drew, C. J. Harding, V. McKee, G. G. Morgan and J. Nelson: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1035 (1995).
- 46) F. A. Deeney, C. J. Harding, G. G. Morgan, V. McKee, J. Nelson, S. J. Teat and W. Clegg: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1837 (1998).
- 47) V. Chandrasekhar, R. Azhakar, G. T. S. Andavan, V. Krishnan, S. Zacchini, J. F. Bickley, A. Steiner, R. J. Butcher and P. Kögerler: *Inorg. Chem.* **42**, 5989 (2003).
- 48) V. Chandrasekhar, B. M. Pandian, R. Azhakar, J. J. Vittal and R. Clerac: *Inorg. Chem.* **46**, 5140 (2007).
- 49) V. Chandrasekhar, R. Azhakar, B. M. Pandian, J. F. Bickley and A. Steiner: *Eur. J. Inorg. Chem.* 1116 (2008).
- 50) V. Chandrasekhar, B. M. Pandian, R. Boomishankar, A. Steiner, J. J. Vittal, A. Houry and R. Clerac: *Inorg. Chem.* **47**, 4918 (2008).
- 51) V. Chandrasekhar, B. M. Pandian, R. Boomishankar, A. Steiner and R. Clerac: *Dalton Trans.* 5143 (2008).
- 52) V. Chandrasekhar, B. Murugesapandian, T. Senapati, P. Bag, M. D. Pandey, S. K. Maurya and D. Goswami: *Inorg. Chem.* **49**, 4008 (2010).
- 53) Y. Sunatsuki, S. Miyahara, Y. Sasaki, T. Suzuki, M. Kojima and N. Matsumoto: manuscript in preparation.

プロフィール

砂月幸成 Yukinari SUNATSUKI
岡山大学自然科学研究科機能分子科学専攻
Department of Fundamental Material Science, Graduate
School of Natural Science and Technology, Okayama
University
〒 700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1
3-1-1 Tushima-naka, Kita-ku, Okayama 700-8530, Japan
e-mail: sunatuki@cc.okayama-u.ac.jp
最終学歴：熊本大学大学院自然科学研究科
専門分野：錯体化学
現在の研究テーマ：金属錯体の構造, 磁性, 超分子化学

小島正明 Masaaki KOJIMA
岡山大学 (名誉教授)
Okayama University
〒 700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1
3-1-1 Tushima-naka, Kita-ku, Okayama 700-8530,
Japan
e-mail: kojima@cc.okayama-u.ac.jp
最終学歴：名古屋大学大学院理学研究科
専門分野：錯体化学
現在の研究テーマ：金属錯体のキラリティー

松本尚英 Naohide MATSUMOTO
熊本大学自然科学研究科理学専攻
Department of Chemistry, Graduate School of Natural
Science and Technology, Kumamoto University
〒 860-8555 熊本市黒髪 2-39-1
2-39-1 Kurokami, Kumamoto 860-8555, Japan
e-mail: naohide@aster.sci.kumamoto-u.ac.jp
最終学歴：九州大学大学院理学研究科
専門分野：錯体化学
現在の研究テーマ：新規機能錯体の合成