

研 究 主 論 文 抄 録

論文題目 Study on Enantioselective Assembly of Metal Complexes with Chiral Ligands: Structure, Spin Crossover and Luminescence  
(キラリ配位子を用いた金属錯体のキラリ識別集積に関する研究 : 構造、スピントスオーバー、蛍光特性)

熊本大学大学院自然科学研究科 理学専攻 化学講座  
(主任指導 松本 尚英 教授)

論文提出者 橋部 朋孝  
(by Tomotaka Hashibe)

主論文要旨

無秩序に存在していた分子がより秩序だった集積構造を構築して優れた機能及び物性が現れる自己組織化現象は、現代科学の重要なテーマの一つとなっている。中でも、キラリ集積は化学、生物学、および材料科学における重要な研究課題であり、特にエナンチオ選択性については多くの研究が行われている。キラリティは立体構造の階層性において最上位にあり、キラリ集積過程を制御することは困難である。本研究では金属錯体の特性に注目して、キラリ識別集積を研究した。本研究では、金属錯体に供与性と受容性を付与して自己組織化錯体を設計、合成した。さらに、金属錯体の集積過程にキラリ識別の特徴を持たせ、キラリティと自己組織化の関係を明確にした。キラリ集積の制御ならびにキラリ集積によるスピントスオーバーや蛍光特性等の物性への影響を検討した。

本論文は第 1 章から第 4 章で構成されている。

第 1 章では、金属錯体の自己組織化にキラリ識別を導入して、Cu(II)錯体の自然分晶によるアミノ酸の光学分割とキラリティが Zn(II)錯体の集積構造に与える影響を検討した。DL-フェニルアラニン (DL-Phe) と 2-メチル-4-ホルミルイミダゾールからなる配位子を用いた Cu(II)錯体はヘテロキラリ二次元構造に集積したが、DL-Phe と 5-メチル-4-ホルミルイミダゾールからなる配位子を用いた Cu(II)錯体はホモキラリ二次元構造に集積し自然分晶した。また、Zn(II)錯体では DL-Phe を含む配位子の錯体と L-Phe を含む配位子の錯体を合成した。その結果、DL 体の Zn(II)錯体は二次元ネットワーク構造、L 体の Zn(II)錯体は三次元に集積し、キラリティの違いによって異なる自己組織化構造を形成した。これらの結果より、配位子のキラリティと金属錯体の自己組織化を組み合わせることで、バルクレベルでキラリ識別が可能であることが明らかになった。これらの研究により、イミダゾール基を含む金属錯体にはホモキラリ集積を誘起する傾向があることを明らかにした。この特徴を他の物性と関連させることができれば、新しいキラリ化学が誕生すると考えた。

そこで、第2章、第3章ではキラリティとスピントスオーバー (SCO) に関する研究を展開した。SCO 現象は高スピン状態と低スピン状態間を相互変換する単分子挙動と捉えられるが、SCO 分子間の相互作用すなわち、分子の集積が大きく影響している。これまで、キラリ集積と SCO の相関が詳しく研究されたことはない。本研究は、配位子にキラリティを導入して分子集積と SCO の関係を検討し、キラリ集積がスピン転移過程に及ぼす影響を調べた。

第2章では 2-メチル-4-ホルミルイミダゾールと光学活性を持つ *sec*-ブチルアミンの縮合物を二座配位子として用いた Fe(II)錯体を報告した。二座配位子はトリス型正八面体錯体を形成して、二種類の光学異性 ( $\Delta$ : 右巻き、 $\Lambda$ : 左巻き)を示す。この Fe(II)錯体では配位子のキラリティによって、錯体の光学異性体が決定される。*R* 体のキラリティを持つ配位子が配位する際は $\Lambda$ 型、*S* 体のキラリティを持つ配位子は $\Delta$ 型の光学異性体を優先的に生成した。さらに、*R*- $\Delta$ 型のみで集積した場合はホモキラリ二次元ハニカム構造、*R*- $\Delta$ 型と *S*- $\Delta$ 型の両方が集積した場合はヘテロキラリ一次元梯子型構造を構築した。

第3章では光学活性を持ち、立体障害の大きい 1-フェニルエチルアミンと 2-メチル-4-ホルミルイミダゾールからなる配位子を用いた Fe(II)錯体のキラリ識別集積構造と SCO 挙動について報告した。この錯体も *R* 体が $\Lambda$ 型、*S* 体が $\Delta$ 型の光学異性体を優先的に生成するが、自然分晶するため *R*- $\Delta$ 型と *S*- $\Delta$ 型の両方が同一結晶に集積することはなかった。キラリ制御された *R*- $\Delta$ 型の Fe(II)錯体はホモキラリ一次元鎖構造に集積し、急激な SCO 挙動を示した。この Fe(II)錯体は、キラリ結晶で急激な SCO 転移を示した最初の報告例である。

第4章では希土類発光錯体の蛍光特性がキラリ集積によりどのような影響を受けるかを検討した。4-ホルミルイミダゾールと *DL*-または *L*-アラニンからなる三座配位子の Tb(III)錯体を合成し、その集積構造と蛍光特性を研究した。300 nm 励起の固体の量子収率は、ラセミ体で 0.44、光学活性体で 0.21 であり、発光寿命もラセミ体で 1.72 ms、光学活性体 0.83 ms とかなり異なっていた。この結果より、キラリ集積の違いが蛍光特性に影響を与えていることが明らかになった。

本研究ではキラリティが自己組織化によるキラリ識別集積を制御するだけでなく、バルクレベルで物性に影響を与えることを明らかにした。本研究で報告した錯体はキラリ識別集積構造と機能物性の連動を研究していく上でモデル化合物になる可能性を秘めている。