

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		スピン状態の電場制御を目指した水素結合型ビミダゾール錯体の開発			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of Hydrogen-Bonded Biimidazole Complex toward Electric Field-Induced Spin-Crossover Transition			
研究氏 代表 者	カタカナ CC	姓)カメブチ	名)ハジメ	研究期間 B	2017 ~ 2018 年
	漢字 CB	亀淵	萌	報告年度 YR	2018 年
	ローマ字 CZ	KAMEBUCHI	HAJIME	研究機関名	東京理科大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		東京理科大学理学部第一部化学科・助教			
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)					
<p>本研究では、分子間の水素結合を介したプロトンのダイナミクスを利用して電場誘起スピン転移を実現するにあたり、2,2'-biimidazole (H₂bim)を有する鉄(II)スピノクロスオーバー錯体[Fe^{II}(tpa)(H₂bim)](ClO₄)₂ (tpa = tris(2-pyridylmethyl)amine) に対して、3,5-dinitrobenzoate (dnb⁻)を水素結合させた複合体 [Fe^{II}(tpa)(H₂bim)](dnb)(ClO₄)の合成を試みた。この複合体において、dnb 部位を選択還元することで、水素結合上のプロトンが dnb⁻の方へ偏る。すると、[Fe(tpa)(H₂bim)]のビミダゾールは形式的に負電荷を帯びることになるため、配位子場の強度が強まり、スピン転移が誘起されることが期待される。</p> <p>DMF 中におけるサイクリックボルタメトリー測定の結果、[Fe(tpa)(H₂bim)](ClO₄)₂ の還元電位 $E_{\text{red}}(\text{Fe}) = -2.32 \text{ V}$ に対して、Hdnb の還元電位は $E_{\text{red}}^1(\text{Hdnb}) = -1.42 \text{ V}$, $E_{\text{red}}^2(\text{Hdnb}) = -1.88 \text{ V}$ (vs. Ag/Ag⁺)であった。これらはいずれも $E_{\text{red}}(\text{Fe})$より大幅に正側であることから、[Fe(tpa)(H₂bim)](dnb)において dnb 部位を選択還元可能な錯体の実現が期待できると分かった。</p> <p>単結晶試料を合成するために、H 字管を用いた拡散を行ったが、なかなか結晶が得られず、ここに多くの時間を費やした。最終的に茶色針状結晶が得られたが、X 線構造解析の結果から H₂bim が全く配位していない酸素架橋錯体[(tpa)Fe^{III}(μ-O)(μ-dnb)Fe^{III}(tpa)](ClO₄)₃であると判明した。原因として、dnb⁻が塩基として作用し、H₂bim からプロトンが引き抜かれてしまったために H₂bim が脱離してしまったことが考えられる。今後、dnb⁻および [Fe(tpa)(H₂bim)]の H₂bim からプロトンが引き抜かれない条件を探ることが必要である。</p>					
キーワード FA	スピン転移	水素結合	電気化学	プロトン移動	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要 EZ

This research aims to achieve electric field-induced spin-crossover transition in a hydrogen-bonded composite, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpa})(\text{H}_2\text{bim})](\text{dnb})(\text{ClO}_4)$ (tpa = tris(2-pyridylmethyl)amine, H_2bim = 2,2'-biimidazole, Hdnb = 3,5-dinitrobenzoic acid), utilizing proton transfer on the hydrogen bonding between H_2bim and Hdnb by electrochemical reduction.

Cyclic voltammogram showed the redox potentials as $E_{\text{red}}(\text{Fe}) = -2.32$ V (vs. Ag/Ag^+) for $[\text{Fe}(\text{tpa})(\text{H}_2\text{bim})](\text{ClO}_4)_2$ and $E_{\text{red}}^1(\text{Hdnb}) = -1.42$ V, $E_{\text{red}}^2(\text{Hdnb}) = -1.88$ V for Hdnb . Accordingly, proton transfer from H_2bim to dnb^- can be expected via selective electrochemical reduction of Hdnb moiety.

X-ray crystallography for a brown needle crystal obtained by slow diffusion in H-shaped glass tube showed an unexpected oxo-bridged dinuclear Fe^{III} complex without H_2bim as $[(\text{tpa})\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-dnb})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpa})](\text{ClO}_4)_3$, where dnb^- seems to behave as strong base for H_2bim . Optimization of crystallizing method for $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpa})(\text{H}_2\text{bim})](\text{dnb})(\text{ClO}_4)$ is indispensable and in progress.