二核化大環状配位子錯体によって創られる多様な分子構造

早稲田大学創造理工学部 宮里裕二

Yuji MIYAZATO: Polynuclear Structures Derived from Dinuclear Metal Complex with Phenol Based Macrocylic Ligand

Dinuclear metal complex with phenol based dinucleating macrocyclic ligand (L^{2-}) derived from the [2 + 2] condensation of 2,6-diformyl-4-methylphenol and 1,3-diaminopropane can act as 'complex as metal', since axial position of the dinuclear complex is available for accepting donation from 'another ligand'. A tetranuclear Fe(III) complex, $[\{ Fe_2(L)(CH_3COO) \}_2 (\mu-O)_2] (PF_6)_2$, was obtained by linking two $\{ Fe_2(L)(OAc) \}$ units with two oxo anions. In addition, a dinuclear copper (II) complex, $[Cu_2(L)] (ClO_4)_2$, was reacted with $[Cr(ox)_3]^{3-}$ and $[Co(CN)_6]^{3-}$ as 'complex as bridging ligand', to afford $[Cu_2(L)]_3 [Cr(ox)_3]_2 \cdot 6MeOH$ having a discrete octanuclear structure and $[Cu_2(L)]_3 [Co(CN)_6]_2 \cdot 6MeOH \cdot 2DMF$ having 2-D grid structure, respectively.

1. はじめに

金属錯体は、遷移金属イオンと有機(あるいは無機)配位子との組み合わせによって創られる化合物であり、遷移金属イオンの酸化数、配位数、スピン数と配位子特有の高い分子設計性や金属イオンへの配位力(ルイス塩基性度)によってさまざまな性質を示すことのできる化合物である。^{1),2)}したがって、金属錯体に関する研究は、いまや化学の枠を超えて物理や生物といった異分野にまで広く浸透してきている。また、金属錯体は、固体酸化物に比べるときわめて単結晶化が容易な化合物である。そのため、単結晶X線結晶構造解析によって、得られた分子の機能と構造との因果関係を明らかにしたり、あるいはその構造を基にして、その機能がより高度なものになるような分子設計指針を得ることができる。

1893年にWernerによって初めて「配位説」という概念が提唱されて以来、これまでに分子内に1個の金属イオンをもつ単核錯体から、十数個までの金属イオンをもつ多核錯体、そして一次元、二次元、三次元状に金属イオンが連なった配位高分子まで数多く報告されている。²⁾しかしながら、このような多核金属錯体や次元性をもった配位高分子を合成するには、目的とする構造をいかに合理的かつ安定に創り出すかが大きな課題であった。ゆえに、これまでにさまざまな合成手法が考案され、そして用いられてきた。多核金属錯体の合成方法としては、①「金属イオンと配位子との自己集合による方法」のほかにも、②オキソイオンなどの陰イオンを鋳型として、その周りに金属イオンを集合させる、「鋳型法」、③チアカリックスアレーンのように、配位子内に複数の金属イオンを収容することのできる部位を導入することで多核化させる、「多核化配位子法」、

そして④金属錯体そのものを金属イオンの代わりとして用いたり(金属イオンとしての錯体)、あるいは配位子(配位子としての錯体)として利用する方法がある。この方法では、性質の異なる金属錯体を分子内に望むように配列できる点が特徴である。²⁾

ところで、1970年にRobsonらによって初めてフェノール性二核化大環状配位子からなる二核金属錯体が報告された。³⁾このフェノール性二核化大環状配位子は、上述した多核錯体の合成方法における③の「多核化配位子」に分類され、2,6-diformyl-4-methylphenolのようなジアルデヒド類と1,3-propanediamineのようなジアミン類との[2 + 2]型の縮合反応によって得られる。この種の配位子は、対称型の構造だけでなく、非対称型の構造についても多数報告されている(図1)。⁴⁾特に、この非対称型大環状配位子

図1 対称型と非対称型フェノール性二核化大環状配位子。(Symmetric and Anti-symmetric Phenol Based Dinucleating Macrocylic Ligand.)

は金属イオンを取り込む2つのサイトが互いに異なった配位環境をもつため、異なった種類の金属イオンをそれぞれ取り込むことが可能である。一方、これら対称あるいは非対称型フェノール性大環状配位子によって得られる二核金属錯体は、2つの金属イオン間の磁氣的相互作用が顕著に観測され、多くの場合において互いのスピンのカップリングする反強磁性的相互作用を示す。ところが、二核化配位子内に異なった種類の金属イオンを導入したり、互いに異なった酸化数をもつ金属イオンがそこに導入されると、基底状態でもスピンが残った常磁性種となる。^{4),5)} また、互いの酸化数が異なった混合原子価二核鉄錯体 ($[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})(\text{CH}_3\text{COO})_2]^+$) では、残った1個の未対電子が2つの金属中心間上を非局在化することによって珍しい物性現象が発現することも知られている。⁶⁾

フェノール性二核化大環状配位子によって得られる二核金属錯体に取り込まれた2つの金属イオンは、それぞれ2つのフェノール酸素と2つのイミン窒素原子によって equatorial 位から配位を受ける。そのため、それぞれの金属イオンは axial 位に別の配位子による配位が可能な空いた配位空間を有する。すなわち、フェノール性二核化大環状配位子によって得られる二核金属錯体を「axial 位にアニオン性配位子を配位できるカチオン錯体」とし、そこに新たな配位子（あるいは「配位子として働くアニオン錯体」）を配位させることによって、二核構造をより多核構造へと拡張することが可能である。これにより、二核化大環状配位子錯体自身をもつ性質を高次元的に拡張することが可能になり、従来までにはなかった新たな物性をもつ化合物が得られると期待される。本稿では、フェノール性二核化大環状配位子によって得られる二核金属錯体 ($[\text{M}_2(\text{L})]^{n+}\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}$) と架橋配位子であるオキソイオン (O^{2-})、そして架橋性金属錯体配位子として三方向への架橋配位が可能なトリオキサトクロム(III)錯体 ($[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$)、あるいは六方向への架橋配位が可能なヘキサシアノコバルト(III)錯体 ($[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$) を組み合わせることによって得られた四核錯体、八核錯体、そして二次元ネットワーク型配位高分子の構造および性質について紹介する。

2. 結果

今回使用したフェノール性二核化大環状配位子 (L^{2-}) は、2,6-diformyl-4-methylphenol と水酸化ナトリウムを混合したエタノール溶液に 1,3-propanediamine のエタノール溶液を滴下することでナトリウム塩 (Na_2L) の状態で単離した (図2)。^{7),8)} また、トリオキサトクロム(III)錯体およびヘキサシアノコバルト(III)錯体の構造および可能な配位方向を図3に示す。配位子の略号として ox^{2-} = シュウ酸イオン、 CN^- = シアン化物イオンである。得られた錯体の結晶学的パラメータと結合距離や結合角などの詳細は原著論文を参照いただきたい。

図2 今回使用した二核化大環状配位子 L^{2-} . (Chemical Structure of L^{2-} .)

図3 $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ (左) と $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ (右) の構造と可能な架橋方向. (Structures and Possible Bridging Directions of $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ (left) and $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ (right).)

2.1 オキソイオンによって架橋された四核クラスター構造^{9),10)}

二核化配位子によってあらかじめ二核鉄錯体を優先的に生成させるために、まずメタノール中で Na_2L に対して 2 当量の FeCl_3 を反応させた。このとき、取り込まれた Fe (III) イオンの axial 方向の一方からのみオキソイオンの配位を行わせるために、酢酸イオン (CH_3COO^-) を end-cap 配位子として導入した。オキソイオンの導入は塩基である triethylamine を加えることで行った。得られたオキソ架橋型 Fe (III) 四核錯体 ($[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{L})(\text{CH}_3\text{COO})]_2(\mu\text{-O})_2(\text{PF}_6)_2$) の錯イオン部分の構造は、2組の Fe (III) 二核ユニット ($[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{L})(\text{CH}_3\text{COO})]^{3+}$) が2個のオキソイオンによって連結2量化された face-to-face 型の四核構造であった (図4)。オキソイオンは、2個の金属イオンを直線型あるいはくの字型に架橋するだけでなく、同一平面上に三方向への架橋や四面体型に四方向への架橋形式をとることができる。そのため、これまでにさまざまな構造をもったオキソ架橋型 Fe (III) 四核錯体が報告されている。¹¹⁾⁻¹⁴⁾ ここで明らかにされた構造は、これまでに報告されているオキソ架橋四核 Fe (III) 錯体の中で新規な構造であった。また、磁氣的性質について調べたところ、オキソイオンによって架橋された2つの Fe (III) イオン間と大環状二核化配位子内のフェノール酸素によって架橋された2つの Fe (III) イオン間で2種類の反強磁性的相互作用が働いており、その中でも、オキソイオンによって架橋された2つの Fe (III) イオン間の反強磁性的相互作用が分子全体の磁氣的性質に大きく影響を及ぼしていることが明らかとなった。また、興味深いことに、このジオキソ架橋型四核構造は非常に安定であ

図4 オキソ架橋型四核Fe(III)錯体 $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{L})(\text{CH}_3\text{COO})]_2(\mu\text{-O})_2$ の構造. (Crystal Structure of A Dioxo Bridged Tetranuclear Fe(III) Complex $[\{\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{L})(\text{CH}_3\text{COO})\}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$.)

り、溶液中でもその四核構造が安定に保持されることがわかった。たとえば、 $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{L})(\text{CH}_3\text{COO})]_2(\mu\text{-O})_2(\text{PF}_6)_2$ に対して大過剰の安息香酸ナトリウム ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$) を反応させると、ジオキソ架橋型四核構造は保持したまま、end-cap 配位子部分だけが安息香酸イオン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$) に置換された錯体 ($[\{\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{L})(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})\}_2(\mu\text{-O})_2](\text{PF}_6)_2$) が得られた。この性質を利用して、さまざまな end-cap 配位子をもつジオキソ架橋型四核鉄(III)錯体を新たに得ることができた。これら錯体において、end-cap 配位子の違いによる磁気的性質の変化は観測されなかったが、酸化数を $\text{Fe}_4(\text{III}, \text{III}, \text{III}, \text{III})$ 状態から $\text{Fe}_4(\text{II}, \text{II}, \text{III}, \text{III})$ 状態へ2電子還元する際の還元電位は end-cap 配位子の酸解離定数 (pK_a) に応じて直線的に変化することが明らかとなった。

2.2 トリオキサトクロム(III)架橋性錯体によってもたらされる八核クラスター構造¹⁵⁾

DMF/MeOH 混合溶液中、 $[\text{Cu}_2(\text{L})](\text{ClO}_4)_2$ と $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]$ をモル比 3 : 2 で反応させることによって組成式 $[\text{Cu}_2(\text{L})]_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]_2 \cdot 6\text{MeOH}$ の緑色柱状結晶を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、中心にある1個の $[\text{Cu}_2(\text{L})(\text{MeOH})_2]^{2+}$ ユニットと末端にある2個の $[\text{Cu}_2(\text{L})(\text{MeOH})]^{2+}$ ユニットが、2個の $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ によって橋かけ連結された八核クラスター構造であることが明らかとなった(図5)。ハニカム型の二次元ネットワーク構造をもつ $\{\text{M}^{\text{II}}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]_2\}_\infty$ のように、^{16,17)} 3個の $[\text{Cu}_2(\text{L})]^{2+}$ 錯体間を1個の $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ が架橋するものと当初予想していたが、本錯体では3個のオキサト部位のうち2個しか $[\text{Cu}_2(\text{L})]^{2+}$ へ配位しておらず、残りは溶媒分子であるメタノールの水酸基の水素原子を2つの酸素原子でキレート配位するようにメタノール分子を捕捉していた。これにより二次元型のネットワーク構造を形成せず、八核クラスター構造となってしまったと考えられる。両末端の $[\text{Cu}_2(\text{L})(\text{MeOH})]^{2+}$ に取り込まれている2つの Cu(II) 中心は、ともに五配位四

図5 八核クラスター $[\text{Cu}_2(\text{L})]_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]_2$ の構造. (Crystal Structure of $[\text{Cu}_2(\text{L})]_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]_2$.) 結晶溶媒として含まれている MeOH 分子は削除している。

角錐型構造であり、一方の Cu(II) 中心はメタノール分子が、もう一方は $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ のオキサト酸素が配位していた。そして、中心にある $[\text{Cu}_2(\text{L})(\text{MeOH})_2]^{2+}$ ユニットに関しては、2つの Cu(II) 中心ともメタノール分子とオキサト酸素が1つずつ axial 位から配位した六配位八面体型構造であった。磁気化学測定を行ったところ、全体として反強磁性的相互作用が分子内に働いていることが明らかとなった。Cu(II) 中心は五配位四角錐型構造および軸方向に伸びた歪んだ六配位八面体型構造であったことから、不対電子の存在する軌道 ($\text{dx}^2\text{-y}^2$ 軌道) は $[\text{Cu}_2(\text{L})]^{2+}$ 二核錯体内のフェノール酸素方向に向いており、 $[\text{Cu}_2(\text{L})]^{2+}$ ユニット内の Cu(II) – Cu(II) 間のみでしか反強磁性的相互作用をしておらず、Cu(II) – Cr(III) 間では磁気的な相互作用は働いていないと結論付けられた。

2.3 ヘキサシアノコバルト(III)架橋性錯体によって得られた二次元ネットワーク構造¹⁵⁾

DMF/MeOH 混合溶液中、 $[\text{Cu}_2(\text{L})](\text{ClO}_4)_2$ と $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ をモル比 3 : 2 で反応させると、組成式 $[\text{Cu}_2(\text{L})]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{MeOH} \cdot 2\text{DMF}$ の褐色柱状結晶が得られた。この化合物の構造は、 $[\text{Cu}_2(\text{L})]^{2+}$ ユニットと $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ユニットが交互に連なった一次元鎖の間を別の $[\text{Cu}_2(\text{L})]^{2+}$ ユニットが連結することで、シート状の二次元ネットワーク構造を形成していた(図6)。 $[\text{Cu}_2(\text{L})]^{2+}$ 内の2つの

図6 $[\text{Cu}_2(\text{L})]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ の二次元ネットワーク構造. (2-D grid Structure of $[\text{Cu}_2(\text{L})]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$.) 結晶溶媒として含まれている MeOH と DMF 分子は削除している.

図7 $[\text{Cu}_2(\text{L})]^{2+}$ と $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ の架橋様式. (Bridging Structure of $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ for $[\text{Cu}_2(\text{L})]^{2+}$.)

Cu(II) 中心は、それぞれ五配位四角錐型構造であり、axial 方向に $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ のシアノ窒素が配位していた。そして、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ は、 $[\text{Cu}_2(\text{L})]^{2+}$ ユニットの空間的な嵩高さにより 6 個のシアノ基のうち meridional 位の 3 個のシアノ基が Cu(II) へ配位した架橋形式であった (図7)。磁気化学的性質としては、 $[\text{Cu}_2(\text{L})]_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]_2 \cdot 6\text{MeOH}$ と同様に、Cu(II) – Co(III) 間の磁氣的相互作用はなく、 $[\text{Cu}_2(\text{L})]^{2+}$ ユニット内の Cu(II) – Cu(II) 間に基づく反強磁性的相互作用だけであった。

3. まとめ

フェノール性二核化大環状配位子によって形成される

二核金属錯体は、 O_2 、 $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ のような架橋性配位子あるいは架橋性金属錯体配位子によって多核化が可能であることを見出した。今後、適切な二核化大環状配位子錯体と架橋性錯体配位子との組み合わせによって、磁気化学的にも電子構造的にも興味深い性質を示す新たな化合物の創出が期待される。

謝 辞

本研究は、九州大学の大川尚士名誉教授との共同研究によって行われたものです。同名誉教授に深く感謝いたします。

文 献

- 1) F. A. Cotton, G. Wilkinson and P. L. Gaus: *Basic Inorganic Chemistry 2nd Ed.* John Wiley & Sons, Inc. (1987).
- 2) 大川尚士, 伊藤 翼 編: 集積型金属錯体の科学, 化学同人 (2003).
- 3) N. H. Pilkington and R. Robson: *Aust. J. Chem.* **23**, 2225 (1970).
- 4) H. Okawa, H. Furutachi and D. E. Fenton: *Coord. Chem. Rev.* **174**, 51 (1998).
- 5) T. Aono, H. Wada, M. Yonemura, M. Ohba and H. Okawa: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1527 (1997).
- 6) S. K. Dutta, J. Ensling, R. Werner, U. Flörke, W. Haase, P. Gülich and K. Nag: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 152 (1997).
- 7) S. Gou and D. E. Fenton: *Inorg. Chim. Acta* **223**, 169 (1994).
- 8) H. Adams, N. A. Bailey, P. Bertland, O. R. Cecilia, D. E. Fenton and S. Gou: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 275 (1995).
- 9) Y. Miyazato, Y. Nogami, M. Ohba, H. Sakiyama and H. Okawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **76**, 1009 (2003).
- 10) Y. Miyazato, M. Ohba, H. Sakiyama and H. Okawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80**, 1534 (2007).
- 11) J. A. Bertrand and J. A. Kelly: *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4746 (1966).
- 12) B. P. Murch, P. D. Boyle and L. Que, Jr.: *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 6728 (1985).
- 13) W. H. Armstrong, M. E. Roth and S. T. Lippard: *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 6318 (1987).
- 14) D. L. Jameson, C. L. Xie, D. N. Hendrickson, J. A. Potenza and H. L. Schugar: *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 740 (1987).
- 15) Y. Miyazato, M. Ohba and H. Okawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **78**, 1646 (2005).
- 16) H. Tamaki, Z. J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto and H. Okawa: *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6974 (1992).
- 17) S. Decurtins, H. W. Schmalte, H. R. Oswald, A. Linden, P. Gülich, J. Ensling and A. Hauser: *Inorg. Chim. Acta* **216**, 65 (1994).

プロフィール

宮里裕二 Yuji MIYAZATO
早稲田大学理工学術院創造理工学部
Waseda University, Faculty of Science and Engineering
〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1
3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555, Japan
e-mail: yujiscc@aoni.waseda.jp
最終学歴: 九州大学大学院理学府 博士 (理学)
専門分野: 錯体化学
現在の研究テーマ: アミンラジカル錯体を用いた分子性反応触媒の開発
趣味: アクアスロン, 映画鑑賞, 宴