

Systematic Synthesis and Properties of Coordination Cluster Using β -Diketone-Based Ligand

都地, 恭弘

<https://doi.org/10.15017/1931706>

出版情報 : Kyushu University, 2017, 博士 (理学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 都地 恭弘

論 文 名 : Systematic Synthesis and Properties of Coordination Cluster Using
 β -Diketone-Based Ligand
 (β -ジケトン型配位子を用いた多核クラスター錯体の系統的合成
 と物性)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

複数の金属イオンが、N, O, S などで架橋されて集積した化合物群は、Coordination Clusters (CCs, 多核クラスター錯体) と呼ばれる。多核クラスター錯体は、複数の金属イオンを電子源とした多電子移動能や触媒能、金属イオン間の相互作用に起因する磁気挙動など、その多様な集積構造に依存した性質を示す。複数の金属イオンが酸素によって架橋された構造は、光合成系 II の活性中心である、 Mn_4CaO_5 クラスターや、金属酸化物および水酸化物においても見られ、これらの化合物は、水からの酸素発生触媒として機能するため非常に有用である。酸素架橋多核クラスター錯体はこのような化合物のモデル錯体となる上に、高い触媒能の発現が期待できる。多核クラスター錯体の物性は、金属イオン同士の相互作用や集積構造に大きく依存するため、系統的な合成による構造と物性の相関の評価が高機能化に不可欠である。本研究では、多様な合成展開が可能でかつ多核構造の構築に有効な β -diketone をベースとした多座配位子を用いて多核クラスター錯体を系統的に合成し、その構造と物性の相関を研究した。Chapter 1, 2 では、異なる集積構造を有する二種類の OH^- 架橋クラスター錯体の合成とその電気化学特性評価を行った。また、置換基導入やヘテロメタル化によりその電気化学特性の制御を試みた。Chapter 3 では、異なる集積構造や架橋配位子を有する多核クラスター錯体を系統的に合成し、その構造と磁気特性の相関を調べた。

Chapter 1: Electrochemical Properties of Corner-Sharing Tetrahedra Cluster Based on Asymmetric Multidentate Ligand

本章では、非対称な直線型多座配位子 H_2Ln ($n = 1 - 4$; $\text{H}_2\text{Ln} = 6$ -acetoacetyl-2-pyridinecarboxylic acid、及びその誘導体) を用いて新規ヒドロキソ架橋九核錯体 $[\text{M}_9(\text{Ln})_6(\text{OH})_6(\text{sol.})_6]$ (M_9Ln , $\text{M} = \text{Ni, Co}$) を合成し、その電気化学特性を評価した。 M_9Ln は、七つの金属イオンが六つの OH^- 架橋により集積した七核コア $[\text{M}_7(\text{OH})_6]^{8+}$ が、二つの単核ユニット $[\text{M}(\text{Ln})_3]^{4+}$ によって挟み込まれた特異な構造を形成していた (Fig. 1)。 $\text{Ni}_9\text{L1}$ のサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定では、七核コアの中央の $\text{Ni}(\text{II})$ に由来する一電子酸化還元波が 0.54 V (vs. Fc^+/Fc) に観測された。更に、置換基 (*t*-butyl 基、methoxy 基) を導入した錯体 ($n = 2 - 4$) においては、酸化還元電位の負電位シフトが観測

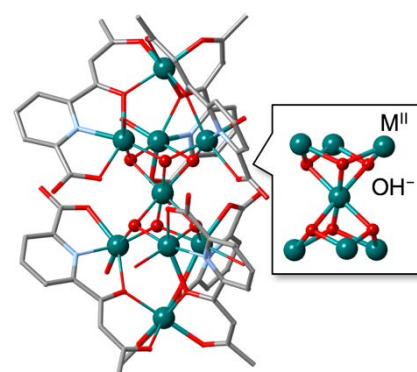


Fig. 1 $\text{M}_9\text{L1}$ の構造

された。また、これらの電位シフトは、置換基導入による電子供与よりも、レドックス活性な Ni(II) 周りの配位環境の僅かな変化に起因する事が示唆された。**Co₉L1** の CV 測定では、二つの酸化波が、0.39 V, 0.85 V に観測された。一電子および三電子酸化体の構造解析により、これらのピークがそれぞれ、中央の Co(II)、及び両端の二つの Co(II) 由来である事を明らかにした。

Chapter 2: Synthesis and Electrochemical Property Control of Edge-Sharing Hydroxyl-Bridged Multinuclear Metal Complexes

本章では、配位子に 2-acetoacetylpyridine (HL5) を用いることで、ヒドロキソ架橋七核錯体 [Fe^{III}Fe^{II}₆(L5)₆(OH)₆](PF₆)₃ (**Fe₇L5**) の合成に成功し、その電気化学特性を評価した。更に、電気化学特性の制御を目的として、錯体中の複数の Fe(II) が他の 3d 金属へ置換されたヘテロメタル錯体 [Fe^{III}M₆(L5)₆(OH)₆](PF₆)₃ (**FeM₆L5**; M = Mn, Co, Ni, Zn)、及び [Fe^{III}Fe^{II}₃Zn₃(L5)₆(OH)₆](PF₆)₃ (**Fe₄Zn₃L5**) への展開を試みた。**Fe₇L5** は、七つの八面体型 Fe イオンが六つの OH⁻ 架橋により平面状に集積した構造を形成していた (**Fig. 2**)。Fe₇L5 の CV 測定では、中央の Fe(III) 由来の一電子酸化還元波と、Fe(II) 由来の二電子酸化還元波に加えて複数の酸化波が観測された。レドックス不活性な Zn イオンを導入した **Fe₄Zn₃L5** 及び **FeZn₆L5** では、これらの酸化還元波の数が減少し、配位環境の変化に起因する正電位シフトが観測された。更に、**FeM₆L5** では、すべての錯体において中央の Fe(III) 由来の酸化還元波が観測された。これらの酸化還元電位は、Fe(III) の配位環境の歪みが大きくなるほど正電位側にシフトしており、この七核クラスターにおいては構造的な要因が酸化還元挙動に大きく影響する事が明らかとなった。

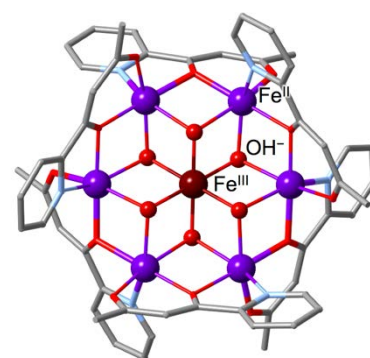


Fig. 2 Fe₇L5 の構造

Chapter 3: Magnetic Properties of [3M-M-3M] and [M-6M] Type Coordination Cluster

多核クラスター錯体を系統的に合成し、その構造と磁気特性の相関を明らかにする事は、単分子磁石 (Single Molecule Magnet; SMMs) の開発に繋がる。本研究では、二種類の集積構造を有する一連の多核クラスター錯体、[M₉(Ln)₆(OH)₆(sol.)₆] (**M₉Ln**, M = Ni, Co)、及び [Ni₇(L5)₆(X)₆](ClO₄)₂ (**Ni₇L5_X**; X = OH, OMe, N₃) を系統的に合成し、その磁気特性を評価した。**M₉Ln** は、二つの三核コアが、一つの金属イオンで繋がった corner-sharing tetrahedral 型の七核クラスターを有し、**Ni₇L5_X** は、一つの Ni(II) が六つの Ni(II) に囲まれた、edge-sharing octahedra 型の七核クラスターを形成している。**M₉Ln** は、反強磁性的に相互作用している三核クラスターが、中央および両端の金属イオンとそれぞれ強磁性的、反強磁性的に相互作用し、全体として反強磁性的な挙動を示した。また、**Ni₉Ln** の OH⁻ を介した相互作用の大きさ *J* 値とその架橋角度は、既報の Ni₄O₄ キュバン型錯体における相関と一致した。**Ni₇L5_OH**, **Ni₇L5_OMe** は、全体として反強磁性的な挙動を示し、*J* 値は上記の磁気-構造相関と一致した。これに対して、**Ni₇L5_N₃** は、end-on 型 N₃⁻ 架橋を介した強磁性的相互作用により、全体として強磁性的な挙動を示した。また、3000 Oe の外部磁場を印加した条件下では、8 K 以下の温度において交流磁化率の周波数依存性が確認され、**Ni₇L5_N₃** が遅い磁気緩和現象を示す事が明らかとなった (**Fig. 3**)。

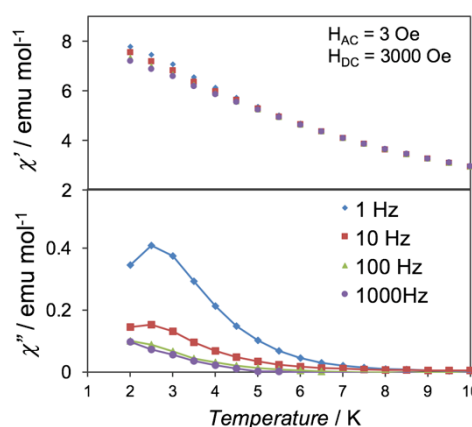


Fig. 3 Ni₇L5_N₃ の交流磁化率の周波数依存性