九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

機能性多核金属錯体の分子設計

大川, 尚士
九州大学理学部

https://doi.org/10.15017/6625

出版情報：九州大学機能物質科学研究所報告. 7 (1), pp.53-57, 1993-09-30. 九州大学機能物質科学研究所
バージョン：
権利関係：

KYUSHU UNIVERSITY

機能物質科学研究所
報告 第7巻 第1号
pp. 53 ～ 57(1993)

機能性多核金属錯体の分子設計

大 川 尚 士

Molecular Design of Functional Polynuclear Metal Complexes

Hisashi ŌKAWA

The general principle to design polynuclear metal complexes is described and illustrated by some functionally significant complexes such as (1) dinuclear and tetranuclear Mn complexes as models of Mn-catalase and photosystem Ⅱ, respectively, (2) 3 d - 4 f heterodinuclear complexes as new functional systems, and (3) highly-ordered three-dimensional assemblies as complex-based ferromagnets.

1．はじめに

二つ以上の金属イオンが隣接して存在する錯体（多核金属錯体）では，金属イオンの相互作用や共同効果のため，単核錯体にはない興味深い化学の世界が展開する。これをまとめると，

(1) 金属イオン間の相互作用に基づく特異物性
  (a) 磁　　性：スピン交換相互作用－強磁性，反強磁性
  (b) 電気化学：多電子移動，混合原子価錯体の生成
  (c) スペクトル：金属間および原子価間遷移
(2) 多金属含有金属酵素の活性中心のモデル
  ヘモシアニン(2 Cu)，ヘムエリトリン(2 Fe)，マンガンカタラーゼ(2 Mn) 光化学系Ⅱ(4 Mn)，チトクロムｃ酸化酵素(2 Fe 2 Cu) など
(3) 新しい材料の開発
  伝導体，磁性体など
(4) その他
  多サイト配位による分子認識と分子の活性化，触媒作用

筆者が多核金属錯体の研究に着手した1970年頃には，意識して合成された多核錯体はほとんど皆無にちかく，新しい多核錯体を合成してその構造を決定し，物性を調べることが研究課題であった。近年多核錯体の研究は急速な発展を遂げつつあり，多核錯体の種類も研究目的も多様化してきている。我々の多核錯体研究も機能面を重視したものへと変わりつつある。私はこれを第二世代の多核金属錯体の研究と考えている。ここでは，我々の最近の研究から幾つかを選んで紹介する。

2．多核錯体の合成法

まず，多核錯体を合成するのに用いられる基本的方法を述べておく。これには二つが挙げられる。一つは複数の金属イオンを取り込めるように設計された配位子－多核化配位子（多くは二核化配位子）－をあらかじめ合成しておいて錯体合成に供する方法で，今ではいろいろな二核化配位子が設計・合成されている。もう一つは，配位可能なグループを分子内に有する金属錯体を“錯体配位子”として用いる方法である。それ

受理日　平成5年5月20日
＊　九州大学理学部
本論文は，1992年機能物質科学研究所学術講演会（1992年11月30日）に於ける講演内容をまとめたものである。

ぞれの代表例を図1と2に挙げる。

二つの方法は目的に応じて使い分けるとよい。多核（二核）化配位子を用いることの利点は，(a) 生成する多核錯体を安定化させる（キレート効果，マクロ環効果）ので溶液内の研究が可能となること，および (b) 配位子を修飾することで多核構造を立体制御することが可能で，これによって物性や反応性の制御が期待できることにある。他方“錯体配位子”は錯体集合体を設計するのに適していると思われる。

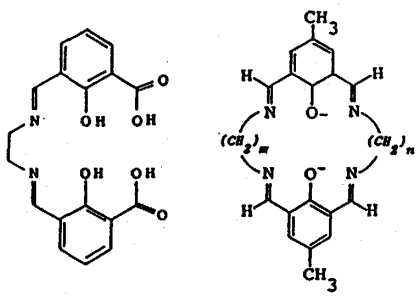

図1．二核化配位子の例[1, 2]

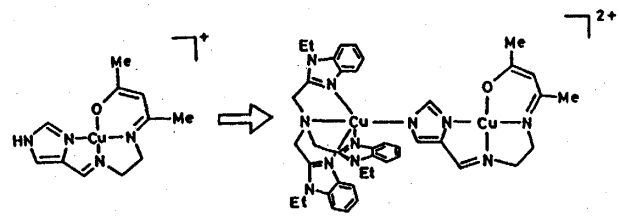

図2．錯体配位子を用いた多核錯体の合成例[3]

3．マンガン酵素活性中心モデルとしての二核および四核マンガン錯体

(a) Mnカタラーゼのモデル化　Mnカタラーゼの活性中心には二つのMnイオンが存在して，$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$の不均化反応を触媒する。この活性中心をモデル化するには，Mn－Mnの間にH_2O_2が取り込まれるように分子設計をする必要がある（Thermus ThermophilusのMnカタラーゼのMn－Mn距離は3.6Å）。このような観点から，図3の配位子H_3Lを用いて二核マンガン(Ⅱ)錯体$[Mn_2(L)(AcO)_2(NCS)]$，$[Mn_2(L)(BzO)_2(NCS)]$を合成した[4]。X線結晶構造解析の結果，2個のMnはフェノール酸素と二つのカルボキシル基で架橋されている（図4）。両者ともdmf溶液中では$[Mn_2(L)(RCOO)_2]^+$として存在して，H_2O_2の不均化を触媒する。このうち$[Mn_2(L)(BzO)_2(NCS)]$を用いた時の反応は遅く，分光法およびFABスペクトル法でこれを追跡することができる。H_2O_2を基質として添加するとやがて530 nmにCT吸収帯が現れ，これには730 cm^{-1}幅の振動構造が見える（図5）。衝突活性化スペクトルから，Mn(Ⅳ)＝O結合を有する二核Mn(Ⅳ)錯体$[Mn_2(O)_2(L)(BzO)_2]^+$の存在が確認された。“dioxodimanganese(Ⅳ)”の存在が確かめられたのはこれが最初の例で，Mnカタラーゼの触媒機構を探るうえで重要で思われる。

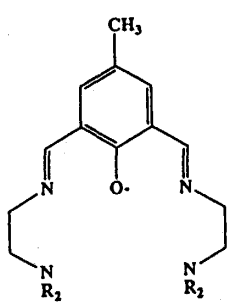

図3

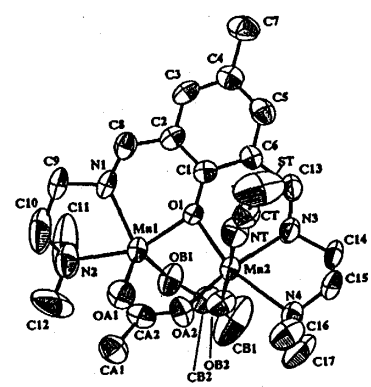

図4

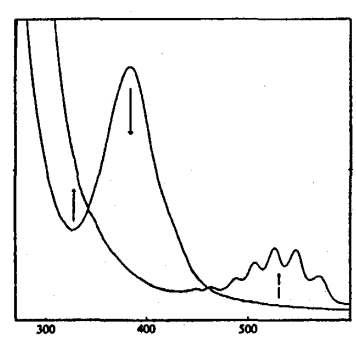

図5．Wavelength / nm

(b) 光化学系Ⅱの酵素発生部位のモデル化　光化学系Ⅱの酵素発生部位（PSⅡ）では4核マンガンクラスターが水を分子状酸素に酸化している（$2H_2O \rightarrow O_2 + 4e^- + 4H^+$）。PSⅡには5つの酸化状態（$S_0$から$S_4$）があり，段階的に酸化をうけた$S_4$は$O_2$を発生して$S_0$に戻る。このうち$S_2$状態が比較的研究されていて，特徴的なESRシグナルをg＝2と4付近に示す。これ以外にも断片的な情報があるが，四核構造の手がかりといえば，EXAFSからMn－Mn距離として～2.7と～3.3 Åの二つが知られている

だけである。また，Mnの酸化状態も正確には分かっていない。我々はPSⅡの活性部位のモデルとして，２個のMnイオンがOH^-基で架橋され，架橋OH^-基は向かい合った位置にあって光酸化の過程で$2OH^- \rightarrow O_2^{2-} \rightarrow O_2$のように交換される機構を想定した（図６）。ごく最近，類似の機構をHoffmanらが理論計算に基づいて提唱している[5]。

このような構造特性を有する四核マンガン錯体を合成する目的で，図７の四核化マクロサイクルを設計した。R＝Hのマクロサイクル（$L1^{2-}$）は四核銅（Ⅱ）錯体$[Cu_4(L1)(OH)_2]X_2$（X＝ClO_4，PF_6）を与え[6]，これは予想したように二つの架橋OH^-が向かい合っていることを構造解析により確かめた（図８）。しかし，この配位子は四核マンガン錯体を生成しない。この理由は側鎖の二級アミン窒素が異常環化を起こすためであることが分かった。そこでR＝CH_3（$L2^{2-}$）とR＝C_2H_5（$L3^{2-}$）用いたところ，四核マンガン（Ⅱ）錯体$[Mn_4(L)(BzO)_6]$を合成することに成功した[7]。

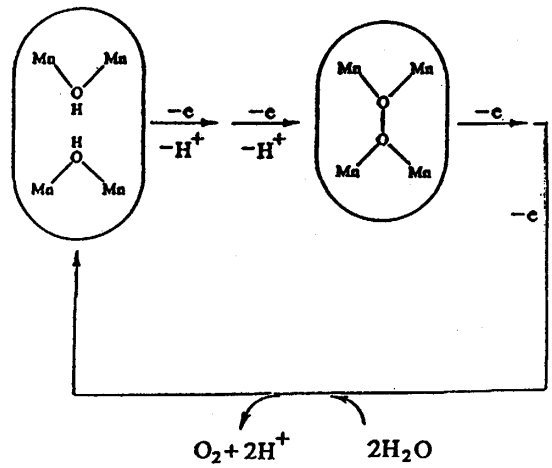

図６

ただし，これには架橋OH^-基が含まれていない。図７の−NR−を−S−で置換した配位子$L4^{2-}$を含めて，OH^-架橋四核マンガン錯体の合成に挑戦している。

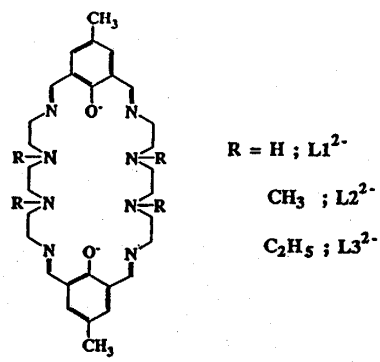

図７

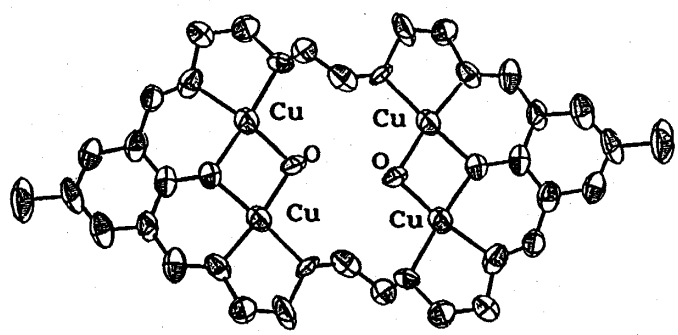

図８

４．ｄ－ｆヘテロ二核錯体による選択的溶媒和と分子認識

図１に示した二核化配位子の一つはN_2O^-とO_4^-ドナーセットからなる配位サイトを有し，二つのサイトは「硬さ・柔らかさ（HSAB）」および「配位子場の強さ」で異なる。そこで，金属イオンの“硬さ・柔らかさ”と“Irving-Williams安定度の順序”を考慮して錯体合成を行うと，‘discrete’なヘテロ二核錯体を得ることができる。たとえば，まずCu(Ⅱ)をN_2O_2サイトに結合させ，ついでIrving-Williamsの安定度の順序で下位にある金属イオンをO_4サイトに結合させると，Cu(Ⅱ)－M(Ⅱ)(M＝Mn，Fe，Co，Ni，Zn）錯体が得られる[1]。同様にして“硬い”Ln(Ⅲ)(Ln＝ランタノイド）をO_4サイトに結合させると，CuLn錯体を合成することができる[8]。これはｄ遷移金属イオンとｆ遷移金属イオンからなるｄ－ｆヘテロ二核錯体である。

このCuLn錯体の可視吸収スペクトルは著しい溶媒依存性を示し[8]，たとえばCuLaのCu(Ⅱ)のｄ－ｄ吸収極大はDMSO，DMF，py中でそれぞれ559，565，607 nmにある。スペクトルの結果から，単核銅(Ⅱ)錯体はDMSO，DMF，pyのいずれにおいても溶媒を軸位に弱く結合させた“伸びた八面体”構造を取ることを示している。一方CuLn錯体では，py中では同様の伸びた八面体構造を取るが，DMSOやDMF中では溶媒分子の軸位への配位が起きていない。これは，py中では窒素原子による溶媒和はより軟らかいCu(Ⅱ)で起こる（図９，ａ）のに対して，DMSOやDMF中では酸素原子による溶媒和はLn

(Ⅲ) 上で起こり，Ln(Ⅲ) に結合した溶媒分子の疎水部分が Cu(Ⅱ) の軸位をブロックする（図9，b）と考えると理解できる。もし，配位可能な窒素と酸素を有する分子を基質に選べば，基質は CuLn 上に特異的に取り込まれるであろう（図9，c）。事実，アミノアルコール類が CuLn 上にブリッジされて結合することが，光学活性な基質を用いた円二色性分光法で示された[9]。同様のことは CoLn 錯体についても認められる[10]。

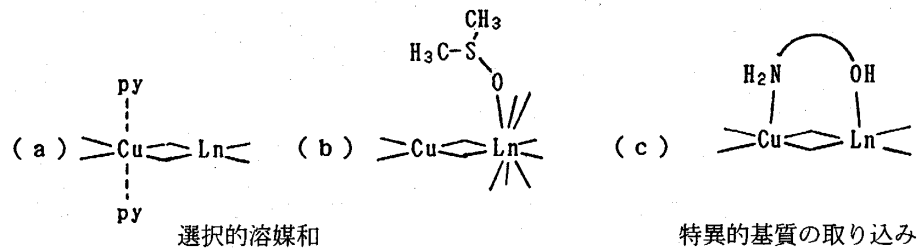

図9．　選択的溶媒和　　特異的基質の取り込み

5．錯体強磁性体の設計

錯体分子を規則正しく三次元にわたって並べたときに，どの様な新奇物性が現れるかに最近興味がもたれている。我々は，常磁性錯体のスピンを三次元空間にわたって規則正しく配列することによって，分子強磁性体を設計することに関心がある。

一般的方法は，強磁性的またフェリ磁性的一次元鎖状錯体を合成しておいて，これを束ねて三次元集合体を得ようとするものである（図10にその例を示す）が，この方法では，必ず強磁性体が得られる補償はないし，鎖間の磁気的相互作用が弱いので，磁気転移温度（常磁性から強磁性へ変わる温度）は極めて低い。このような理由から，確実に分子強磁性体が合成できて，且つ，磁気転移温度の改善も期待できる設計方法を開発することが望まれる。

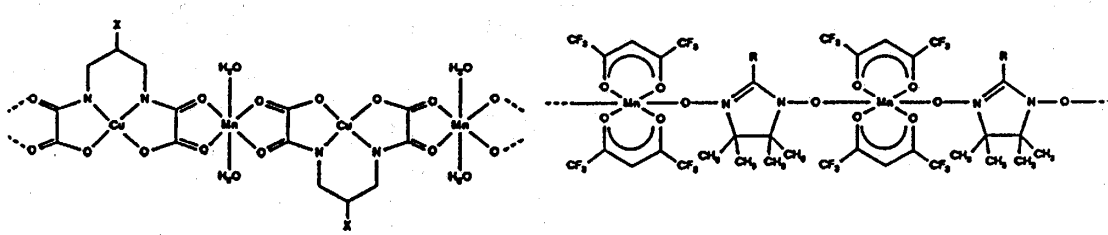

図10．強磁性体を意識して作られた一次元鎖状錯体の例[11, 12]

我々は三架橋性 D_3 対称錯体を構築素子とする錯体強磁性体の設計原理を提唱している。この原理の特徴は：(a)　三架橋性の構築素子と別の金属イオンとの反応で，異なる金属イオンの交互配列からなる三次元集合体を一気に合成する，(b)　D_3 対称性の錯体を素子に選ぶことによって，三次元構造を高秩序にする，(c) 磁気的相互作用を媒介できる架橋基を構築素子に備えさせる。

そのような錯体素子として $[Cr(ox)_3]^{3-}$ を用いて，これと M^{2+} を水溶液で混合しておいて，これに $N(C_4H_9)_4Br$ の水溶液を加えて瞬時にして $\{NBu_4[M(Ⅱ)Cr(Ⅲ)(ox)_3]\}_x$ を生成する。各種の測定から，これは図10の三次元ネットワーク構造の集合体で，低温で強磁性体になることを確認している。Tc は M

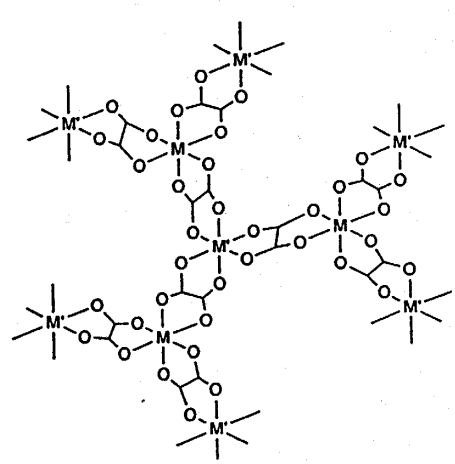

図11．$\{MBU_4[MM'(ox)_3]\}_x$ の三次元ネットワーク構造

（Ⅱ）=Mn, Fe, Co, Ni, Cuに対してそれぞれ6, 12, 10, 14, 7Kである。[13]

素子を$[Fe(ox)_3]^{3-}$に替えて同様な操作で$\{NBu_4[MFe(ox)_3]\}_x$（M=Mi, Fe, Mn, Zn）が得られて，M= NiとFeの集合体の磁気転移温度はそれぞれ28, 43Kとなる。M= Mnの場合は反強磁性体となる。この理由はFe(Ⅲ)（S=5/2）とMn(Ⅱ)（S=5/2）のスピンが反強磁性的にカップルして消えるからである。[14]

以上のことから，$\{MBu_4[MM'(ox)_3]\}_x$の金属イオン（M, M'）の組み合せを選ぶことで，磁気転移温度を向上できると期待できる。三架橋性D_3対称錯体の構築素子はこれ以外にも選べるので，この錯体強磁性体の設計原理は従来のものよりはるかに優れていると自負している。

我々の多核錯体の研究は，松本尚英助教授と小寺政人博士，および9名の大学院学生と6名の学部学生の協力を得て進行中である。これらの人々，および基礎を築いて卒業して行った諸君に感謝する。

文　献

1）H. Okawa ら, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 127 (1977).
2）H. Okawa ら, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 1759 (1972)；M. Tadokoro ら, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1657 (1991).
3）N. Matsumoto ら, *J. Chem Soc. Dalton*, 1021 (1988).
4）崎山他，未発表データ
5）D. M. Proserpio ら, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4374 (1992).
6）H. Sakiyama ら, *Chem. Lett.*, 1133 (1991).
7）崎山他，日本化学会第63春季年会発表
8）M. Sakamoto ら, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1613 (1988).
9）M. Sakamoto ら, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3319 (1988).
10）Y. Aratake ら, *J. Chem. Soc. Dalton*, 294 (1990).
11）O. Kahn ら, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 782 (1988).
12）A. Caneschi ら, *Inorg. Chem.*, **28**, 1976, 3314 (1989).
13）Z. J. Zhong ら, *Chem. Lett.*, 87 (1990)；H. Tamaki ら, *J. Am. Chem. Soc.*, 印刷中．
14）H. Tamaki ら, *Chem. Lett.*, 印刷中．