

論文内容の要旨

論文題目

Stepwise synthesis of dithiolato-bridged cluster complexes for the integration of metal-metal interaction

(ジチオラト架橋クラスター錯体の段階的合成による金属間相互作用のインテグレーション)

氏名 柴田祐介

【序】

後周期金属のメタラジチオレン錯体は、金属原子と硫黄 2 原子、炭素 2 原子からなる 5 員環の擬芳香族性と金属原子上の電子不足性から特異な物性や反応性を示すことが知られており、近年材料・触媒・生化学等の分野で盛んに研究が行われている。当研究室では以前、コバルトジチオレン三核錯体 **1**、**2** を三量化反応により合成し、対カチオンのサイズにより還元体の π 電子の局在度や磁氣的相互作用が変化することを見出している。また、ジチオレン環の反応性に着目し、さまざまな金属カルボニルとの反応による金属-金属結合形成反応を見出してきた。この反応を三核錯体に用いることによって二次元のみならず三次元に望みの金属を配列でき、さらにそれぞれの金属間にネットワーク化された電子的・磁氣的相互作用を構築することで新規な電子・磁気応答性が期待できる。本研究ではメタラジチオレン三核錯体の系統的合成と金属間相互作用の検討、およびメタラジチオレン三核錯体を用いたクラスター錯体の合成をおこなった。

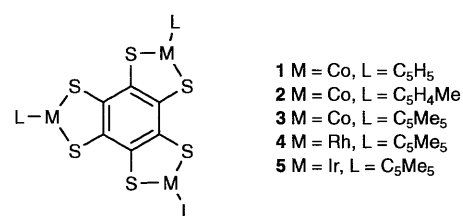


図 1 錯体 **1-5** の構造

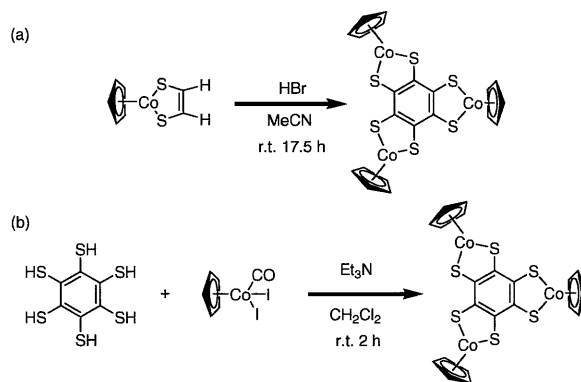


図 2 従来の合成法(a)および本研究での合成法(b)

【メタラジチオレン環をベンゼン環で連結した新規三核錯体の合成と結晶構造および電気的・光学的物性】

合成 従来法ではコバルトジチオレン単量体の三量化によってコバルタジチオレン環状三核錯体を合成していた(図 2(a))。しかしこの合成法では収率が低い(4-6.5%)、反応時間が長い、錯体 **1**、**2** 以外では三核錯体は得られないという問題点があった。そこで環状三核錯体合成の高収率化・簡便化・汎用化をめざし、ベンゼンヘキサチオールとコバルト錯体を塩基存在下、室温で錯形成させることとした(図 2(b))。溶媒と塩基の最適化の結果、塩基としてトリエチルアミン、溶媒としてアセトンまたはジクロロメタンを用いることにより、収率 58%で環状三核錯体 **1** を得ることができた。また、従来法では得ることができなかった新規錯体 **3**、**4**、および **5** についてもそれぞれ収率 59%、71%、90%で得ることができた。

結果と考察 錯体 **3**、**4**、および **5** についてはジクロロメタンヘキササンから再結晶することにより単結晶が得られたため、単結晶X線結晶構造解析を行った(図 3)。すべての錯体について、3つのメタラジチオレン環と中心部のベンゼン環が同一平面上に広がっていることから、その平面上に π 電子が非局在化し、各金属間に電子的相互作用があると考えられる。中心ベンゼン環の C-C 結合距離に注目すると、長い C-C 結合(C2-C3、C4-C5、C6-C1)と短い C-C 結合(C1-C2、C3-C4、C5-C6)が交互に存在することがわかった。この中心ベンゼン環における結合距離の長短の差は **5**(0.12(3)Å) > **4**(0.08(2)Å) > **3**(0.053(8)Å) の順に大きい。C-C 結合距離の長短の差が小さいほど中心ベンゼン環の芳香族性が強いと考えられるので π 結合を介した金属間の電子的相互作用は **3** > **4** > **5** の順に強いものと考えられる。

それぞれの錯体について 0.1M 過塩素酸テトラブチルアンモニウムベンズニトリル溶液中で CV および DPV を測定したところ、各金属の 1 電子還元由来する 3 段階の還元波が見られた(図 4)。このことからこれらの錯体が 2 段階の混合原子価状態を生成することがわかる。そこで、混合原子価状態の安定性の指標のひとつである均化反応定数 K_C を求めると 1 電子還元体、2 電子還元体ともに **3** > **4** > **5** の順に大きい値となっており(表 1)、この順に金属間での電子的相互作用が大きいことを示している。この結果は単結晶X線構造解析の結果にも一致している。

【環状三核錯体を用いた Fe-Co 結合集積型クラスター錯体の合成】

合成 当研究室ではメタラジチオレン環の反応性に注

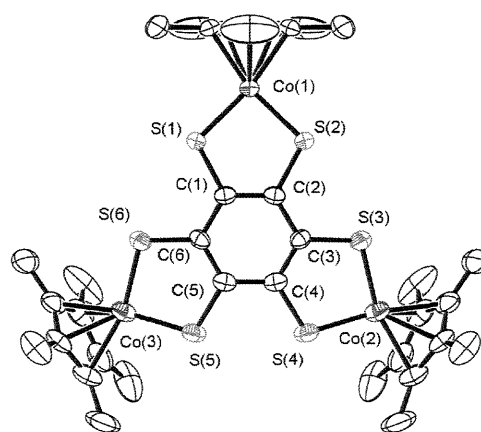


図 3 錯体 **3** の ORTEP 図(水素原子は省略)

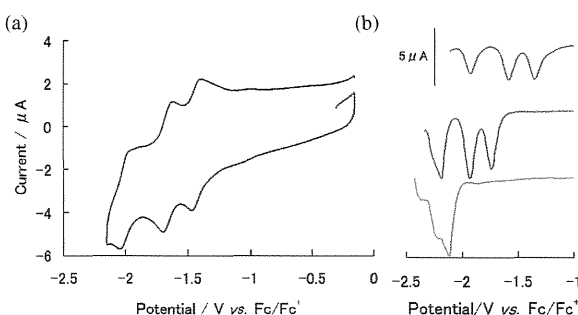


図 4 錯体 **3** のサイクリックボルタモグラム(a) および錯体 **3** (青線)、**4** (赤線)、**5** (緑線)の DPV(b)

表 1 錯体 **3**、**4**、**5** の均化反応定数 K_C

	3	4	5
Log K_{C1}	3.9	3.2	1.5
Log K_{C2}	5.8	4.2	2.4

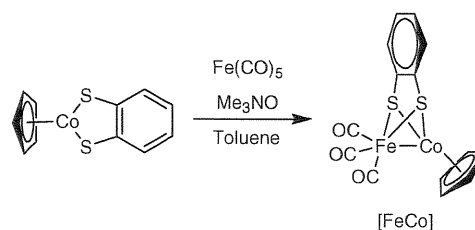


図 5 錯体[FeCo]の合成スキーム

目し、金属カルボニルを用いたさまざまな金属-金属結合を有する錯体の合成法をみいだしてきた。その中のひとつが Fe-Co 結合を有する錯体[FeCo]で、トルエン中、鉄カルボニルとトリメチルアミン *N*-オキシドとの反応で生成した活性種である鉄テトラカルボニルがコバルトジチオレンに付加することによって生成する(図 5)。本研究では単核コバルトジチオレンの代わりに三核錯体 **1** に本反応を適用し、複数の Fe-Co 結合が集積した多核錯体の合成を目的とした。

窒素雰囲気下、錯体 **1**(84.8 mg, 0.13 mmol)とトリメチルアミン *N*-オキシド(59.5 mg, 0.72 mmol)をトルエン(5 mL)に溶解させ、[Fe(CO)₅](50 μL, 0.40 mmol)を加えて 2 時間室温で攪拌した。溶媒を留去した後、アルゴン雰囲気下 PTLC(トルエン/ヘキサン(1:2 v/v))で分離精製し、緑色のフラクション **6**(43.7 mg)および **7**(13.0 mg)を得た。

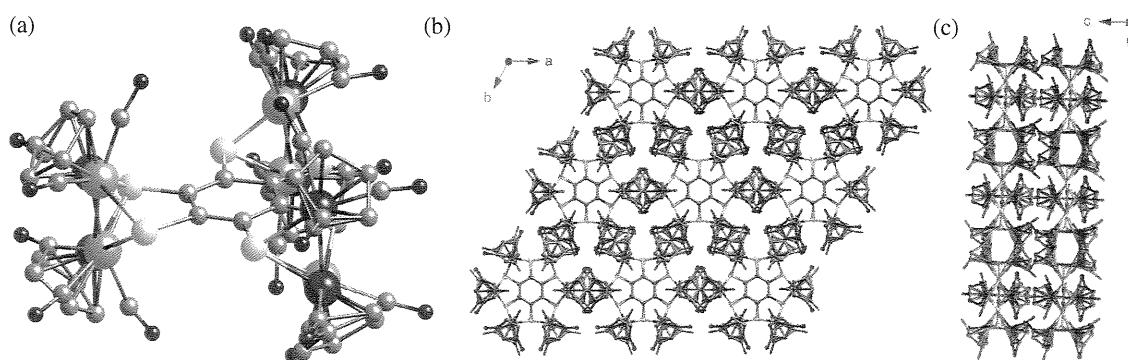


図 6 **6** の X 線結晶構造(a) および c 軸方向(b)および a 軸方向(c)から見たパッキング

結果と考察 フラクション **6**からは単結晶が得られたためX線結晶構造解析を行った。Crystal System: Hexagonal, Space Group: P-6c2 (No.188) として解くと、すべてのコバルトジチオレン部位に鉄カルボニルが付加した構造をしていることがわかった。しかし導かれた構造は Fe(CO)₃ 部位と CoCp 部位が 50:50 でディスオーダーしていた(図 6)。また、錯体分子が c 軸に沿ってカラム状にスタッキングし、そのカラムが ab 平面上で三角格子状に配列することでパッキングしていた。

原料錯体 **1**と 3 当量の鉄カルボニルが反応するとき、3 分子の鉄カルボニルがすべてベンゼン平面に対して同方向から付加する場合(図 7 の錯体 **A**)と 1 分子の鉄カルボニルが他の 2 分子の鉄カルボニルと反対側から付加する場合(図 7

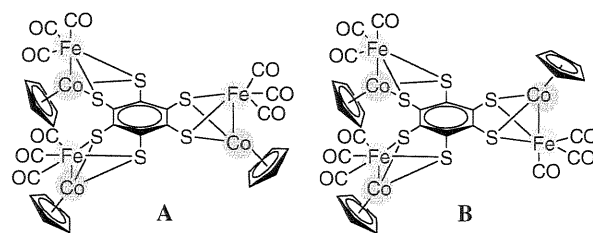


図 7 考える **6** の構造

の錯体 **B**)の 2 通りが考えられる。錯体 **6** および錯体 **7** はこのいずれかであると考えられる。ここで c 軸方向のスタッキングを考える(図 8)。上下に隣接

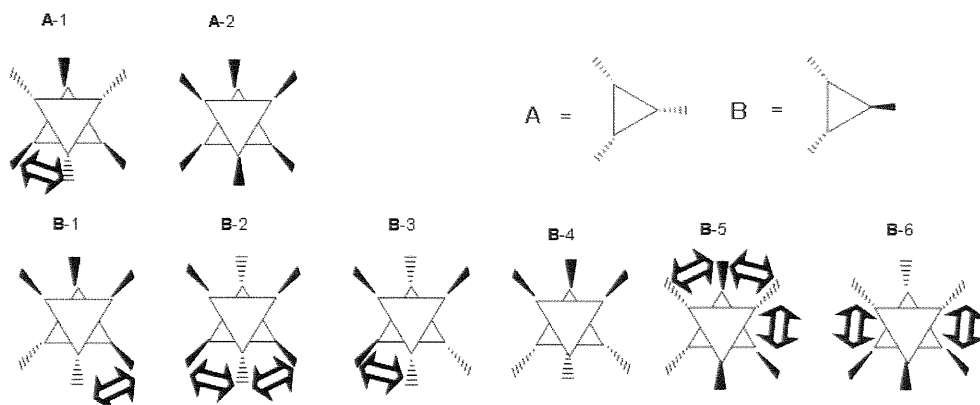


図 8 錯体 **A** および **B** の 2 分子でのスタッキング方法

する 2 分子の Cp 環同士が向き合っているとすると、Cp 環の水素が互いに接触してしまうため実際はこのようなパッキング様式を取っていないと考えられる。そこで Cp 環同士が向き合わない 2 分子のスタッキングを考えると **A-2** および **B-4** が可能である。しかし、**B-4** のスタッキングではもう 1 分子のスタッキングが不可能なので、錯体 **6** は **A-2** のように錯体 **A** が CpCo 部位、Fe(CO)₃ 部位を同方向にそろえてスタッキングしていることがわかった。つまりフラクション **6** は錯体 **A** であり、もう一方のフラクション **7** は錯体 **B** である。

次に ab 平面上のパッキングを考える。ab 平面上への c 軸方向にのびたカラムの配列をかながえる場合、CpCo 部位が c 軸方向に向いたカラム(c 方向のカラム)と CpCo 部位が -c 軸方向に向いたカラム(-c 方向のカラム)の 2 種類を考える必要がある。この 2 種類のカラムが隣接しているとすると Cp 環同士の π -スタッキングが可能となる(Cp 環間距離 3.04Å、図 9(a))。ここでカラムの三角格子状への配列を考える。図 9(b)において **X** が c 方向のカラム、**Y** が -c 方向のカラムだとすると、**Z** には c 方向-c 方向どちらのカラムも入れることができる。このことから ab 平面上では c 方向-c 方向ランダムに三角格子状に配列していると考えられる。X 線照射時に直線状の散漫散乱が見られることから、この結晶は一次元の規則性を有していることがわかる。まとめると錯体 **6** の結晶構造は図 10 のようになる。

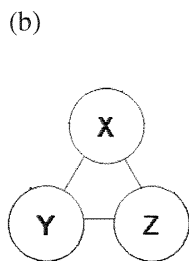
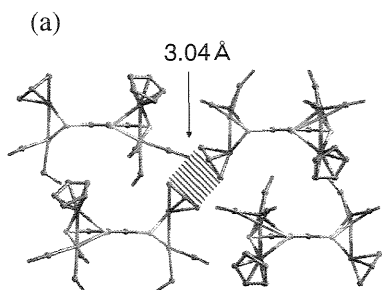


図 9 隣接するカラム同士の π -スタッキング(a)および c 軸方向から見たカラムの並び(b)

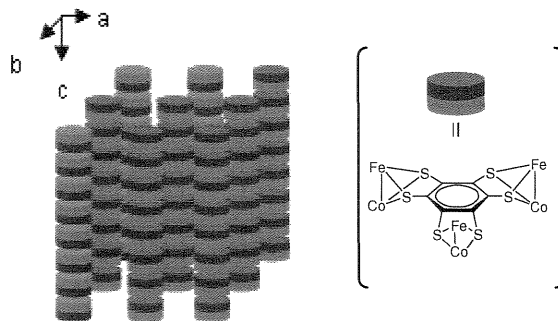


図 10 錯体 **6** の結晶構造

錯体 **6** および **7** の電気化学測定の結果を図 11 に示す。ともに -1.1 V、-1.6V 付近に大きなレドックス波がみえ、それぞれのピークが複数に分裂している。錯体 [FeCo] の電気化学測定の結果より、-1.1V のピークが Fe(0)/Fe(-I) の還元波、-1.6V のピークが Co(III)/Co(II) の還元波であることがわかる。それぞれのピークは原料錯体である CpCo ($\Delta E_1 = 0.24$ V, $\Delta E_2 = 0.44$ V) に比べると小さな値ではあるが、およそ 0.1V の分裂幅で分裂している。このことから、コバルタジチオレン部位の芳香族性は鉄カルボニルとの反応によって失われたにもかかわらず、金属核間には電子的相互作用が存在することが明らかとなった。

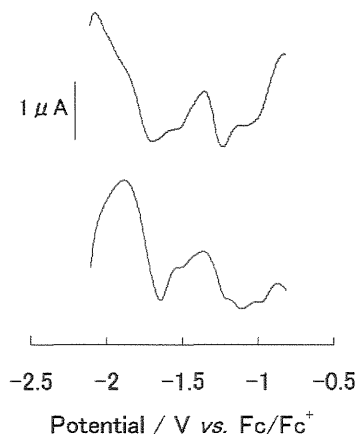


図 11 錯体 **6**(青線)および **7**(赤線)の DPV

【結論】

従来法では合成できなかった新規環状三核錯体、および六核の金属間に電子的相互作用を有し、金属原子の位置を制御したクラスター錯体を合成することができた。同様の合成法、適当な金属を用いることで、さまざまな金属の位置および数を制御したクラスター錯体を合成できると考えられる。