

平成 21 年 2 月 24 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2006～2008

課題番号：18550063

研究課題名（和文）遷移金属カルコゲニド錯体の鎖状化

研究課題名（英文）Catenation of transition metal chalcogenide complexes

研究代表者 赤司 治夫 (AKASHI HARUO)

岡山理科大学・自然科学研究所・教授

研究者番号：30221708

研究成果の概要：複数の金属原子がカルコゲン原子で架橋されてできている金属錯体を基本単位として、これらを鎖状につなぎ合わせるにより、基本単位となる錯体の構造を維持しつつ、より複雑な構造をもった遷移金属カルコゲニドクラスター錯体を合成する方法を開発する研究を行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,600,000	0	1,600,000
2007年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	600,000	4,200,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：金属錯体化学

1. 研究開始当初の背景

混合金属スルフィド錯体に関しては、国内外で活発な研究が行われている。また Mo_3MS_4 骨格をもつ混合金属錯体の物性機能に関する研究も行われており、一部には水素化脱硫反応の触媒として機能することなども報告されている。しかし、これらの混合金属スルフィド錯体を戦略的に鎖状化し、新しい物質の創製を目指そうとする研究は例がない。

2. 研究の目的

本研究の概念は、多核金属錯体を「繋ぐ」こ

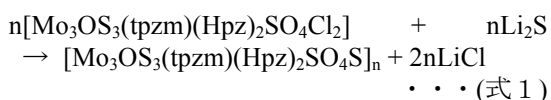
とにより多次元に鎖状化した構造をもつ新しい多核金属錯体高分子を合成することである。わが国の錯体化学研究者は、新規物質の創出という観点において、世界の研究者をリードして研究を行ってきた。しかし、現在、研究の時流が物質の機能性発現を重要視するようになり、新規物質の合成は、困難でリスクの高い研究として敬遠されるようになってきている。一方、物質の機能性に関する研究もごく限られた有望な物質の周辺に集中してきており、その研究者の中からも新しい物質の誕生を期待する声の日毎に高まっているのが現状である。われわれは、これまで新規物質の合成戦略の立案において、機能性の発現を期待しつつもこれに固執せず、む

しる「他人に合成できない物質を合成すること」を主眼において研究を進めてきた。その結果、金属—硫黄結合を骨格内に多く含んだ混合金属スルフィド錯体の合理的合成法を確立した。特に、サイコロ型の Mo_3MS_4 骨格 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Ga}, \text{Zn}, \text{Mo}, \text{Rh}, \text{Cd}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Ir}, \text{Hg}$ など) をもつ一連の混合金属スルフィド錯体については、金属スルフィド錯体の性質を系統的に研究することに成功した。本研究課題の目標は、これまでに合成してきた混合金属スルフィド錯体を中心として、これらの錯体を基本ユニットとし、それらをスルフィド架橋配位子や有機超分子配位子等を用いて鎖状に連結することによって、より高次に鎖状化した金属クラスター骨格を合成する方法を開発することにある。

3. 研究の方法

本研究では、遷移金属カルコゲニド錯体を、合理的合成戦略に基づいて鎖状に結合することにより、高次の鎖状構造をもった金属錯体化合物を合成する方法を開発することを狙って研究を行った。本研究のスタート時点においては、申請者がこれまで研究を行ってきた、立方体の一つのコーナーが欠けた不完全キューバン型 $\text{Mo}_3\text{O}_{4-x}\text{S}_x$ ($x=1-4$) 骨格や、キューバン型の Mo_3MS_4 骨格 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Ga}, \text{Zn}, \text{Mo}, \text{Rh}, \text{Cd}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Ir}, \text{Hg}$ など) をもつ金属スルフィド錯体を鎖状化する反応について検討した。これらの混合金属・混合原子価カルコゲニド錯体は系統的に新しい機能物質の探索を行う系として非常に有望である。

本研究では、大きく分けて次の二つの方法で金属カルコゲニド錯体の鎖状化を試みる。第一は、スルフィド架橋配位子を用いて金属錯体を鎖状化する方法である。具体的にはクラスター骨格の末端に配位した塩化物イオンをスルフィド配位子に置換する方法を用いる。すなわち、スルフィド配位子は金属間を架橋しやすい性質をもっており、この性質を利用して錯体骨格の鎖状化を試みた。その一例を式 1 に示した。



本反応から単離される金属錯体の骨格間には、スルフィド架橋を介した相互作用が存在することが期待できることから、それらの物性を研究する対象としてもユニークな系になると期待できる。

第二は、有機超分子配位子を用いて金属錯体を鎖状化する方法である。本研究では、

tris(pyrazolyl)methane 基を 4 個分子内にもつ配位子、 $\text{C}_6\text{H}_2[\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{pz})_3]_4$ を用いて金属錯体を連結する反応から検討した。この配位子内に含まれている tris(pyrazolyl)methane 基は、8 面体型 6 配位構造をとる金属に対して、3 座で配位して安定な結合を形成するため、分子万力とも言われている。このような tris(pyrazolyl)methane 基の配位子としての性質は、例えば Mo_3S_4 骨格内のモリブデン原子の空いている三つの配位座を完全に埋めて、モリブデン原子をしっかりとつかむために好都合である。目的の高分子錯体を合成するには二通りの反応経路を考えている。第一は、まず $\text{C}_6\text{H}_2[\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{pz})_3]_4$ 配位子を合成した後、この配位子と Mo_3S_4 骨格をもつ錯体とを反応する方法であり、第二はまず、tris-2,2,2-(1-pyrazolyl)ethanol (= tp^{EtOH}) を配位子とする $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tp}^{\text{EtOH}})_3]^{4+}$ 錯体を合成した後、この錯体と $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_2\text{Br})_4$ との反応により錯体を連結する方法である。すでに粗製ではあるものの $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tp}^{\text{EtOH}})_3](\text{PF}_6)_4$ 錯体を合成しており、次の段階に進む準備を進めている。 Mo_3S_4 骨格内の μS 原子上の非共有電子対は非常に高い反応性を有していることが知られている。このような反応活性点が一定の空間を保ちながら次元的に配列した構造をもった高分子錯体を合理的に計画した戦略に沿って合成する方法を開発することは、新規物質を創生するという観点からも大変意義深いと考える。

4. 研究成果

本研究では、 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ と Tpm (= tris(pyrazolyl)methane) との反応より、酸素および硫黄架橋をもつモリブデン(IV)クラスター錯体、 $[\text{Mo}_3\text{OS}_3(\text{tpzm})(\text{Hpz})_2\text{SO}_4\text{Cl}_2](\mathbf{A})$ を高収率で合成することに成功した(図 1)。錯体 \mathbf{A}

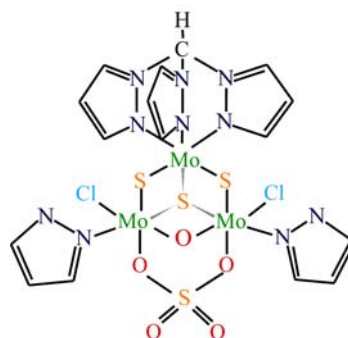


図 1

と硫化リチウムを 1 : 1 のモル比で混合した反応より、 Mo_3OS_3 骨格が架橋硫黄原子で連結した $[\{\text{Mo}_3\text{OS}_3(\text{Tpm})(\text{Hpz})_2\text{ClSO}_4\}_2\text{S}](\mathbf{B})$ を合

成した。錯体**B**は塩酸で処理すると、硫化水素を発生しながら硫黄架橋が切断される。またこの過程で Mo_3OS_3 骨格内の酸素原子が硫黄原子に置換されて、 Mo_3S_4 骨格をもつモリブデン(IV)アキア錯体、 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ を生成する。錯体**A**に硫化リチウムを1:2以上の比率で加えると、難溶性の黒色粉末が生成した。この粉末も錯体**B**と同様に塩酸で処理すると硫化水素を発生しながら溶解し、最終的に $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ を生じる。これらの結果から、錯体**C**の骨格内にはモリブデンの三核構造が存在することは明らかである。錯体**C**が極めて難溶性であることから、 Mo_3OS_3 骨格が架橋硫黄原子で鎖状に連結した高分子錯体、 $[\text{Mo}_3\text{OS}_3(\text{Tpm})(\text{Hpz})_2\text{SO}_4\text{S}]_n$ (**C**) であると考えられる(図2)。現時点では、錯体**B**および**C**の構造を明らかにすることには成功していない。

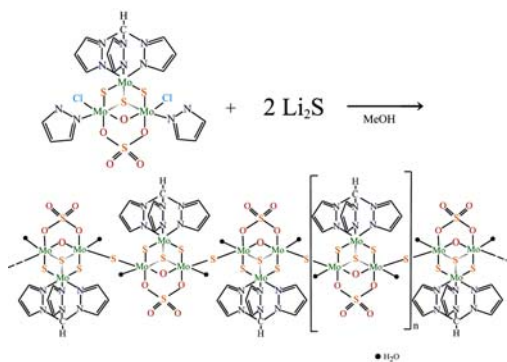


図2

架橋硫黄原子により連結した、モリブデン(V)複核錯体、 $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2-}$ (**D**)と $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{pz})_3)_2$ との反応より、淡黄色粉末を単離した。この粉末は、 $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{pz})_3]_2$ のトリスピラゾリルメタン部位がモリブデン原子に配位して、 $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2$ ユニットが鎖状に連結した錯体であると考えられるが、錯体**D**は一般的な溶媒にまったく溶けない。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8件)

1) H. Akashi, M. Ichikawa
“Bis[hexaaquacobalt(II)] 25, 26, 27, 28 - tetrahydroxy - 2, 8, 14, 19 - tetrathiacalix [4] arene - 5, 11, 17, 23 - tetrasulfonate monohydrate.”
Acta Crystallographica, Section E, E64(6),

m797-m798, **2008** 査読有.

2) T. Yamaguchi, Y. Sunatsuki, H. Ishida, M. Kojima, H. Akashi, N. Re, N. Matsumoto, A. Pochaba, J. Mrozinski
“Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of Face-Sharing Heterodinuclear Ni(II)-Ln(III) (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy) Complexes.”
Inorganic Chemistry, 47(13), 5736-5745, **2008** 査読有.

3) T. Yamaguchi, Y. Sunatsuki, H. Ishida, M. Kojima, H. Akashi, N. Re, N. Matsumoto, A. Pochaba, J. Mrozinski
“Synthesis, structures, and magnetic properties of doubly face-sharing heterotrimeric NiIII-LnIII-NiIII (Ln = Eu, Gd, Tb, and Dy) complexes.”
Bulletin of the Chemical Society of Japan, 81(5), 598-605, **2008** 査読有.

4) T. Ishikawa, T. Shimasaki, H. Akashi, S. Toyota
“Enantiopure Anthrylene-Ethynylene Cyclic Tetramer and Racemization via Rotation of Anthracene Unit about Acetylenic Axes.”
Organic Letters, 10(3), 417 - 420, **2008** 査読有.

5) M. Goichi, S. Yamasaki, H. Miyahara, K. Wakamatsu, H. Akashi, and S. Toyota
“Enantiomeric Resolution of Chiral 1,8 - Anthrylene Cyclic Tetramers with Acetylene and Diacetylene Linkers.”
Chemistry Letters, 36(3), 404 - 405, **2007** 査読有.

6) T. Yamauchi, H. Takagi, T. Shibahara, H. Akashi
“Syntheses and characterization of oxygen/sulfur-bridged incomplete cubane-type clusters, $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Tp}_3]^+$ and $[\text{Mo}_3\text{OS}_3\text{Tp}_3]^+$, and a mixed-metal cubane-type cluster, $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4\text{ClTp}_3]$. X-ray structures of $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Tp}_3]\text{Cl}$, $[\text{Mo}_3\text{OS}_3\text{Tp}_3]\text{PF}_6$, and $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4\text{ClTp}_3]$.”
Inorg. Chem., 45 (14), 5429 - 5437, **2006** 査読有.

7) S. Toyota, F. Ito, T. Yamamoto, H. Akashi, T. Iwanaga
“Absolute configuration and chiroptical properties of an enantiopure [5-chloro-2-(dimethylaminomethyl)phenyl] phenylborane complex.”
Bull. Chem. Soc. Jpn., 79(5), 796 - 798, **2006** 査読有.

8) K. Gotoh, Y. Tabuchi, H. Akashi, H. Ishida
“4-Carboxypyridinium hydrogen chloranilate
monohydrate”
Acta Cryst. Sect. E, E62(10), o4420-o4421, **2006** 査
読有.

〔学会発表〕(計 14 件)

- 1) H. Akashi, R. Yoshida, T. Shibahara
“Syntheses and characterization of the
compounds with sulfur-bridged cubane-type
m₃pds₄ core and scorpionate ligands.”
XVIth International Winter School on
Coordination Chemistry, Karpacz (Poland),
December 2008.
- 2) R. Yoshida, H. Akashi, T. Shibahara
“Syntheses and characterization of
oxygen/sulfur-bridged incomplete cubane-type
molybdenum and tungsten complexes with
tris(pyrazolyl)ethanol ligands.”
XVIth International Winter School on
Coordination Chemistry, Karpacz (Poland),
December 2008.
- 3) H. Akashi, R. Yoshida, K. Moriwaki, T.
Shibahara,
“Syntheses and characterization of cubane-type
molybdenum-palladium complexes with
scorpionate ligands.”
15th International SPACC-CSJ, Osaka (Japan),
November 2008.
- 4) H. Akashi and T. Shibahara
“Syntheses and characterization of sulfur-bridged
incomplete cubane-type molybdenum complexes
with scorpionate ligands.”
14th International SPACC-CSJ Symposium, 1042,
Taipei (Taiwan), December 2007.
- 5) H. Akashi and T. Shibahara
“Isostructural compounds with sulfur-bridged
incomplete cubane-type M₃S₄ cores (M = Mo,
W) and tris(pyrazolyl)ethanol ligands.”
The first Asian Conference on Coordination
Chemistry, Okazaki (Japan), August 2007.
- 6) H. Akashi
“Synthesis and characterization of sulfur-bridged
cubane-type molybdenum-nickel complex with
hydrotris(pyrazolyl)borate ligands.”
XXI. International Conference on Coordination
and Bioinorganic Chemistry, 19, Smolenice
(Slovakia), June 2007.
- 7) H. Akashi, T. Yamauchi and T. Shibahara
“Syntheses and Characterization of

Oxygen/Sulfur-Bridged Incomplete Cubane-Type
Molybdenum Complexes with
Hydrotris(Pyrazolyl)Borate Ligands.”
XV Winter School on Coordination Chemistry, ,
Karpacz (Poland), December 2007.

- 8) S. Shimose and H. Akashi
“X-ray Structures and Characterizations of Iron
Complexes of Thiacalixarenetetrasulfonate.”
The joint conference of the Asian
Crystallographic Association (AsCA) and the
Crystallographic Society of Japan (CrSJ)
P23-133, Tukuba (Japan), November 2006.
- 9) 吉田 諒一・柴原 隆志・赤司 治夫 :
「硫黄/酸素架橋不完全キュバン型 M₃OS₃(M
= Mo, W)骨格をもつトリスピラゾリルエタ
ノール錯体の合成と性質」
錯体化学討論会、2008 年 9 月 金沢
- 10) 吉田 諒一・柴原 隆志・赤司 治夫 :
「トリスピラゾリルエタノールを配位子と
するモリブデン-パラジウムクラスター錯
体の合成と性質」
日本化学会西日本大会、2008 年 11 月 長崎
- 11) 下瀬さちえ・坂根弦太・柴原隆志・
赤司治夫
「DV-X α 法を用いたヒドロトリスピラゾリ
ルボレート配位子とするモリブデン(V)ク
ラスタール錯体の電子状態の計算」
第 57 回錯体化学討論会 1PB-034、
2007 年 9 月 名古屋
- 12) 下瀬さちえ・柴原隆志・赤司治夫
「ヒドロトリスピラゾリルボレートを配位
子とするモリブデン (V) クラスタール錯体の
合成と性質」
第 56 回錯体化学討論会 1Ab19、
2006 年 9 月 広島
- 13) 山口友佳・砂月幸成・小島正明・赤司治夫・
Nazzareno Re・松本尚英・J. -P. Costes、J. -P.
Tuchagues
「三脚型配位子を含む第一遷移金属-希土
類金属系多核錯体の合成、構造および磁氣的
性質」
第 56 回錯体化学討論会 2Ac04、
2006 年 9 月 広島
- 14) 小林玉実・山口友佳・砂月幸成・小島正明・
赤司治夫・Nazzareno Re・松本尚英
「三脚型六座配位子を用いた同種・異種金属
三核錯体の構造と磁氣的性質」
第 56 回錯体化学討論会 2Ac05、
2006 年 9 月 広島

6. 研究組織

(1) 研究代表者

赤司 治夫 (AKASHI HARUO)

岡山理科大学・自然科学研究所・教授

研究者番号：30221708