

平成21年 4月22日現在

研究種目： 基盤研究 (C)
 研究期間： 2007 ~ 2008
 課題番号： 19550059
 研究課題名 (和文) 新規混合原子価多核環状クラスターの創製
 研究課題名 (英文) Synthesis of a new cyclic mixed valence polynuclear cluster
 研究代表者
 氏 名：湯川 靖彦 (Yasuhiko Yukawa)
 所 属：新潟大学・自然科学系・教授
 研究者番号： 50200861

研究成果の概要：本課題研究では、アミノ酸によって結合した酸化数の異なる多数の金属イオンを含む大きな環状化合物（多核環状クラスター）の合成、構造及び性質を調べることを目的とした。まず、以前に合成した鉄 12 核環状クラスターと同じ方法により、異なるアミノ酸を含む同様のクラスターを合成し、構造の比較を行った。次に、2 価のニッケル 2 個と 3 価の希土類金属 2 個とをアミノ酸で結合した新規環状 4 核クラスターの合成に成功し、磁気物性を測定した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2008 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

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： 多核環状クラスター、混合原子価、L-プロリン架橋、アミノ酸架橋、ランタノイド、ニッケル

1. 研究開始当初の背景

分子デバイスの研究分野のひとつとして集積型金属錯体の研究が近年活発に行われ、特に分子磁石に関する研究が理論と実験の双方から注目を集めている。中でも、カルボキシレート架橋鉄多核クラスターは、Lippard らによって 1994 年に環状鉄錯体が報告 (*J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 823) されて以来、興味深い磁氣的性質の発現が期待できる化合物として盛んに研究されている。

これらの多くは 8 員環または 10 員環であり (例えば、J. Overgaard, et al., *Chem. Eur. J.*, 2002, 8, 2775; I. M. Atkinson, et al., *Chem. Commun.*, 1999, 285; H. Burrow, et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1995, 1231)、低温領域では反強磁性的相互作用を示す。また、最近、更に大きな 12 員環の鉄錯体が報告 (M. Eschel, et al., *Inorg. Chem.*, 39, 1376; H. Kumagai and S. Kitagawa, *Chem. Lett.*, 1996, 471; C. Canada-

Vilalta, et al., *Chem. Commun.*, 2003, 1240) されているが、何れも反強磁性的相互作用を示すものであった。環状錯体の合成及び磁氣的性質の研究としては、Winpenny らにより、クロムの環状錯体にニッケルやバナジウムをドーピングすることによってスピンゆらぎを生じさせ、強磁性相互作用を出現させるという興味深い研究が精力的に行われている。これらの研究では、何れの場合にもその合成は偶然性に頼るところが大きく、化合物系の構築や一連の化合物の系統的な研究が難しいのが現状である。申請者は最近、性質や構造が既知の遷移金属アミノ酸錯体を架橋配位子と見立てて合成する方法の一環として図1に示すような平面性の高いアミノ酸架橋鉄12核環状クラスター(Hpro=L-プロリン)の自己集積的な合成に成功した。

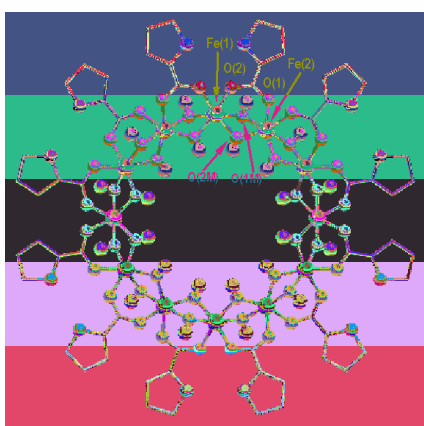


図1 $[\text{Fe}_{12}(\text{CH}_3\text{O})_{24}(\text{Hpro})_{12}]^{12+}$ の構造

また、この化合物の原料としてアミノ酸架橋鉄3核錯体が見出され、種々のアミノ酸架橋鉄3核錯体の合成を試みてきた。これらを合成する過程で、最近、これらのアミノ酸架橋鉄3核錯体は架橋アミノ酸を換えると3つの鉄の酸化状態が変化することを見出した。本申請課題研究では、申請者らが開発した合成法を更に改良し、アミノ酸架橋混合原子価鉄3核錯体を原料として混合原子価多核環状クラスターの合成を試み、これらの構造及び性質、特に磁氣的性質を調べることを目的とする。

2. 研究の目的

本申請課題研究では、申請者らが開発した合成法を更に改良し、アミノ酸架橋混合原子価鉄3核錯体を原料として混合原子価多核環状クラスターの合成を試み、更に、これらを発展させて、鉄イオンにこだわらず、異なる酸化数を持つ金属イオンを含む新規異核多核環状クラスターの合成、これらの構造及び性質、特に磁氣的性質を調べることを目的とする。

3. 研究の方法

種々のアミノ酸架橋鉄3核錯体の合成を行い、合成した鉄3核錯体の同定を赤外吸収・可視紫外吸収分光光度計などを用いて行った。

アミノ酸架橋混合原子価鉄3核錯体を種々組み合わせることにより混合原子価鉄多核環状クラスターの合成を試みた。

更に鉄以外の遷移金属イオンを用いて同様のクラスターの合成を試みた。

単結晶が得られた化合物について単結晶X線解析を行った。

構造の確定した試料を連合王国・マンチェスター大学に送り、SQUID磁化率測定装置を用いて磁気化学的な測定を行い、磁氣的性質の解析を行った。

4. 研究成果

鉄環状クラスターの合成に先立ち、これまでに合成した化合物を整理して総説にまとめた【発表論文(3)】。まず、アミノ酸錯体合成の際の合成条件を考察し、溶媒の影響、対イオンの影響及びアミノ酸のイオン状態すなわち陰イオン、双性イオンあるいは無電荷のアミノ酸を用いた場合の影響を述べ、それぞれの例を示した。次に、アミノ酸を架橋配位子として含む場合の配位様式の分類を行い、それぞれの例を示した。これらの考察を参考に本研究を進めた。

最初に、以前に合成したL-プロリン架橋鉄12核環状クラスターと同じ合成法により、サルコシン架橋鉄12核環状クラスター(Hsar=サルコシン)を合成し、構造解析を行い、構造の比較を行った。その結果、サルコシン架橋鉄12核環状クラスターは、平面性の高いL-プロリン架橋鉄12核環状クラスターとは異なり、クラウン形環状構造であった。

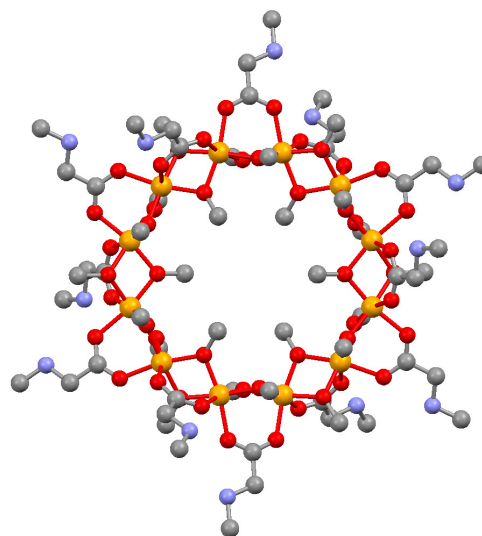


図2 $[\text{Fe}_{12}(\text{CH}_3\text{O})_{24}(\text{Hsar})_{12}]^{12+}$ の構造

更に、L-プロリンとサルコシンの混合架橋鉄12核環状クラスターの合成を試みた。現在得られているデータによる解析では、3個のL-プロリンと9個のサルコシンを有する鉄12核環状クラスターであることが確認できている。しかし、結晶をろ別すると直ちに風解し、物性を測定できる安定な結晶を得るに至っていない。その原因としては、結晶内に多数の溶媒分子が存在し、ろ別すると溶媒分子が結晶外へ抜けていくことにより、結晶が崩れてしまうことが考えられる。

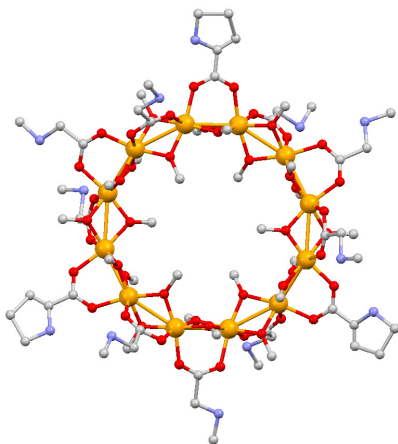


図3 $[\text{Fe}_{12}(\text{CH}_3\text{O})_{24}(\text{Hpro})_3(\text{Hsar})_9]^{12+}$ の構造

今後、合成の際の溶媒や対イオンの条件を検討し、安定な結晶を単離し、固体状態での諸物性を測定する予定である。

今回得られたアミノ酸架橋鉄12核環状クラスターは何れも混合原子価状態の鉄イオンを含んではいなかったが、環の形状や架橋アミノ酸の種類や存在比率を変えることに成功した。これらの磁気的性質が明らかになれば、多核環状クラスターの磁気化学研究において貴重な試料を提供できる。

グリシン (Hgly) を架橋配位子とし、1価のナトリウムイオンと2価の銅イオンを含む多核クラスターの合成を試みた。得られた錯体は、環状クラスターではなく、 gly^- を架橋配位子とする銅(II)6核クラスターポリマーであり、既報のナトリウムを中心を持つアミノ酸架橋銅(II)6核クラスターを繰り返し単位とするクラスターポリマーであった。このクラスターポリマーの構造及び磁気的性質についてDFT計算に基づく検討を行った【発表論文(2)】。このクラスターポリマーの $\chi_M T - T$ 曲線 (500 T) を図4に示す。室温付近から50 K付近までは $\chi_M T$ の値はほぼ一定であるがその後急激に上昇し、2 Kで $8.21 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ に達する。これは、 $S = 3$ の孤立したユニットに期待される値よりも大きく、クラスターユニット間の一次元強磁性的相互作用を示唆している。室温で測定し

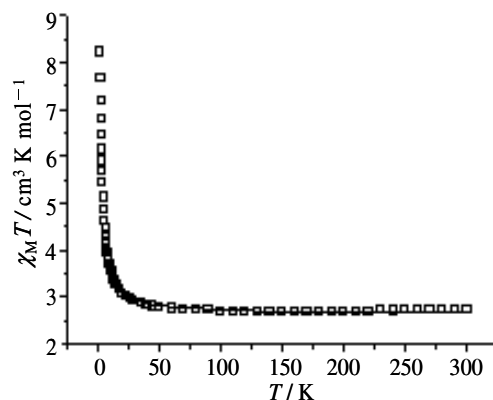
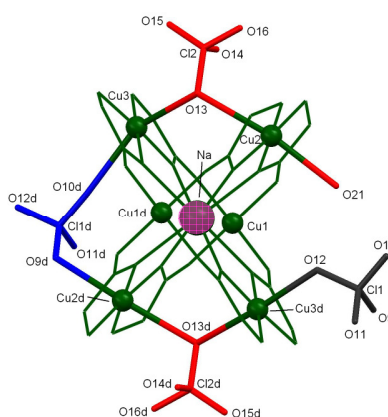
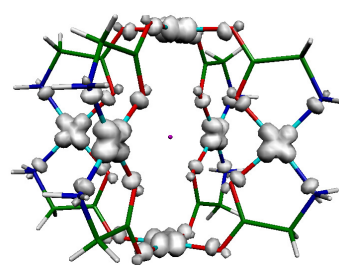


図4 $[\text{NaCu}_6(\text{gly})_8]^{5+}$ の $\chi_M T - T$ 曲線



a) 100 K で測定した X 線回折データによる構造。C11 及び O10~O12 からなる過塩素酸イオンは 50% の占有率でディスオーダーしている。



b) $\text{NaCu}_6(\text{gly})_8$ ユニットの基底状態におけるスピン密度分布

図5 DFT 計算に用いた(a) $\text{NaCu}_6(\text{gly})_8$ ユニットの構造、及び得られた(b) 基底状態におけるスピン密度分布

た X 線回折データ結果に基づく構造解析結果を元に DFT 計算を行ったところ、 $J_{\text{Cu1-Cu2}} = +2.66 \text{ cm}^{-1}$ 、 $J_{\text{Cu1-Cu3}} = -0.25 \text{ cm}^{-1}$ 、 $S = 1$ と

なり、実験と矛盾する結果であった。100 Kの回折データを基に計算し直したところ、 $J_{\text{Cu1-Cu2}} = +2.52 \text{ cm}^{-1}$ 、 $J_{\text{Cu1-Cu3}} = +1.02 \text{ cm}^{-1}$ ($J_{\text{Ave}} = +1.77 \text{ cm}^{-1}$)、 $S = 3$ となり、実験結果をよく再現していた。図5に DFT 計算に用いた $\text{NaCu}_6(\text{gly})_8$ ユニットの構造、及び得られた基底状態におけるスピン密度分布を示す。この結果は、温度変化による小さな構造変化が磁氣的性質の温度変化に大きな影響を与えることを示している。

最近、この種のカゴ型クラスターの構造及び磁氣的性質の研究が盛んに行われ始めた (S. J. W. Du, J. Dai, L. Wu, C. Cui, Z. Fu, X. Wu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 2963; (b) Z. Zheng, *Chem. Commun.*, 2001, 2521; (c) J.-J. Zhang, S.-M. Hu, S.-C. Xiang, L.-S. Wang, Y.-M. Li, U.-S. Zhang, X.-T. Wu, *J. Mol. Struct.*, 2005, **748**, 129; (d) S.-C. Xiang, S.-M. Hu, J.-J. Zhang, X.-T. Wu, J.-Q. Li, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 2706; (e) S.-M. Hu, S.-C. Xiang, J.-J. Zhang, T.-L. Sheng, R.-B. Fu, X.-T. Wu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 1141.) が、詳細な実験結果の解釈が行われぬまま発表された論文が見受けられる。本課題の研究結果はそれらの不十分な解釈への警鐘となる。

L-プロリン (Hpro) を架橋配位子とし、2価のニッケルイオンと3価のランタノイドイオンを含む多核クラスターの合成を試みた。得られた錯体は、 pro^- を架橋配位子とする2価のニッケル2個と3価の希土類金属2個とからなる新規4核環状クラスターであった。得られた4核環状クラスターのX線結晶構造解析及び磁氣的性質の測定を行った【発表論文(1)】。2価のニッケルイオンと3価のガドリニウムイオンを含む4核環状クラスターの構造を図6に示す。

Gdイオンは硝酸の酸素と pro^- のカルボキシル基の酸素により10配位となり、Niイオン

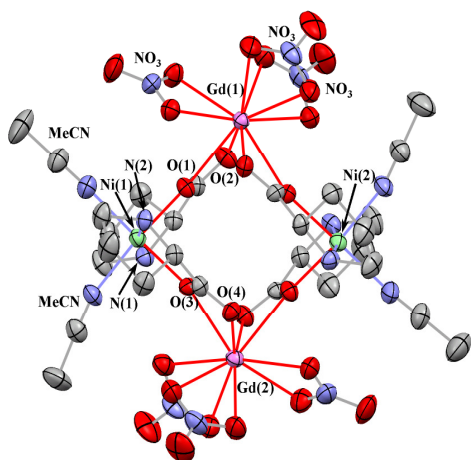
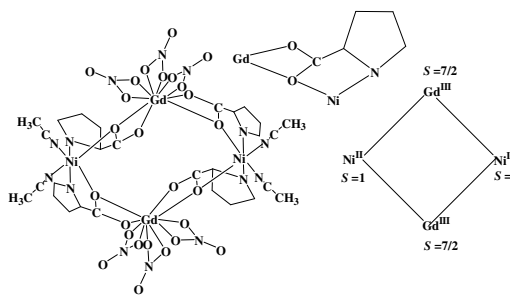


図6 $[\text{Gd}_2\text{Ni}_2(\text{pro})_4(\text{NO}_3)_6(\text{CH}_3\text{CN})_4]$ の構造



スキーム1 GdイオンとNiイオンの結合様式

はアセトニトリルの窒素と pro^- の2つの酸素及び窒素が結合し、歪んだ8配位となっている (スキーム1)。カルボキシラト基は、その一方の酸素が Gd イオンと Ni イオンの両方に配位し、もう一方の酸素が Gd イオンに配位しており、5員キレート環及び4員キレート環を形成している。この環状4核クラスターの $\chi_{\text{M}}T-T$ 曲線 (0.1 T) 及び $M/N_{\text{MB}}-H$ 曲線を図7に示す。 $\chi_{\text{M}}T$ は 100 K 以上で $18.56 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であり、Ni イオンと Gd

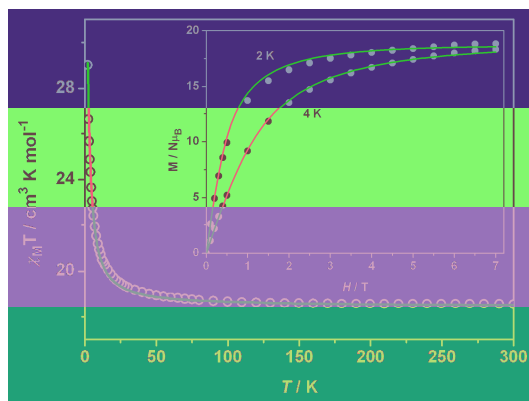


図7 $[\text{Gd}_2\text{Ni}_2(\text{pro})_4(\text{NO}_3)_6(\text{CH}_3\text{CN})_4]$ の $\chi_{\text{M}}T-T$ 曲線 (0.1 T) 及び $M/N_{\text{MB}}-H$ 曲線 (挿入図)。実線はパラメーターを $J_{\text{Gd-Ni}} = +0.15 \text{ cm}^{-1}$ 、 $D_{\text{Ni}} = 3.0 \text{ cm}^{-1}$, with $g_{\text{Ni}} = 2.33$ 及び $g_{\text{Gd}} = 2.0$ としたときの理論曲線。

イオンの相互作用が無い場合 ($S_{\text{Gd}} = 7/2$, $S_{\text{Ni}} = 1$, $g_{\text{Gd}} = 2$, $g_{\text{Ni}} = 2.2$) に予測される値 $18.17 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ より高かった。この値は 80 K まではほぼ一定だが、それ以下の温度では増大し、2 K では $29.02 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であった。この結果は、スピン基底状態が $S = 9$ で、Ni イオンと Gd イオンの間に弱い強磁性超交換相互作用が働いていることを示している。このことは挿入図に示した $M/N_{\text{MB}}-H$ 曲線によっても確認できる。スピンハミルトニアン $H = -2J_{\text{Gd-Ni}}(S_1S_2 + S_2S_3 + S_3S_4 + S_1S_4) + 2D_{\text{Ni}}[S_{2\text{Ni},z}^2 - (1/3)S_{\text{Ni}}(S_{\text{Ni}} + 1)]$ を用いたシミュレーションの最適値は、 $g_{\text{Ni}} = 2.33$ 及び $g_{\text{Gd}} = 2.0$ のとき、 $J_{\text{Gd-Ni}} = +0.15 \text{ cm}^{-1}$ 、 $D_{\text{Ni}} =$

3.0 cm^{-1} であった。図7の実線はこの結果に基づいて計算した理論曲線を表している。

本研究では、性質や構造が既知の遷移金属アミノ酸錯体を架橋配位子と見立てて合成することにより、ランタノイドイオンを含む環状異核多核クラスターの自己集積的な合成に成功し、磁氣的に興味深い性質を見出した。アミノ酸の多くは天然に存在し、容易に入手可能で、且つ無害であるので、低環境負荷型の配位子、すなわちグリーンケミカルな配位子であると言える。また、自己集積的合成に環境負荷の小さいなるべく低炭素溶媒を用いることにより、 CO_2 排出量の軽減及び有害物質の排出量を抑制することができる。

本研究内容は、*Dalton Transactions*のHot Articlesに選ばれ、更にInside Coverに採用された。

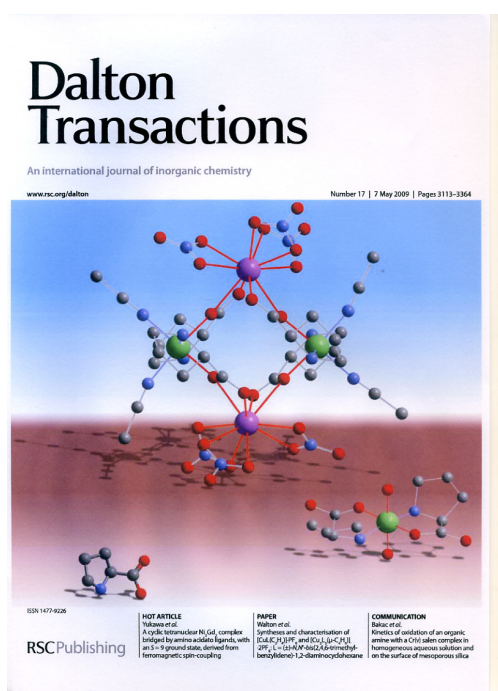


図8 Dalton Transactions インサイドカバーのデザイン

本研究により、種々のアミノ酸や金属イオンを組み合わせたビルディングブロックを用い、これを配位子とみなし、更に、ランタノイドイオンなど他の金属イオンを組み合わせることにより、分子デバイスへの応用が期待される新規機能性異核多核クラスターをグリーンケミカルに合成できる可能性を示すことができた。

今後、この方法を更に発展させ、グリーンケミカルな新規機能性分子創製法の確立を目指す。

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3件)

- (1) S. Igarashi, S. Kawaguchi, Y. Yukawa, F. Tuna, R. E. P. Winpenny, A cyclic tetranuclear Ni₂Gd₂ complex bridged by amino acidato ligands, with an $S=9$ ground state, derived from ferromagnetic spin-coupling between nickel(II) and gadolinium(III) ions, *Dalton Transactions*, 2009, 3140-3142.
- (2) G. Aromí, J. J. Novoa, J. R-Ariño, S. Igarashi, Y. Yukawa, Study of the magnetic exchange within the cluster polymer $[\text{NaCu}_6(\text{gly})_8(\text{ClO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{ClO}_4)_{2n}$, *Inorganica Chimica Acta*, 2008, **361**, 3919-3925.
- (3) T. Komiyama, S. Igarashi, Y. Yukawa, Synthesis of polynuclear complexes with an amino acid or a peptide as a bridging ligand, *Current Chemical Biology*, 2008, **2**, 122-139.

[学会発表] (計10件)

- (1) 細井綾子、五十嵐智志、湯川靖彦、ビスアミノアシダトニッケル(II)配位子によってカプセル化された二核ガドリニウムクラスターの合成、日本化学会第89春季年会(千葉県船橋市)、2009年3月28日、2PA-099.
- (2) 川口真一、五十嵐智志、湯川靖彦、アミノ酸架橋を有する環状ニッケル-ガドリニウム4核錯体の合成と性質、日本化学会第89春季年会(千葉県船橋市)、2009年3月28日、2PA-101.
- (3) S. Kawaguchi, S. Igarashi, Y. Yukawa, Products of reaction with amino acidato transition metal complexes and lanthanide metals in nonaqueous solvents. Part I. Synthesis of cyclic tetranuclear Ni₂Ln₂ complexes bridged by amino acidato ligands, 38th Inorganic Reaction Mechanisms Group Meeting, (January, 2009, Oxfprd, UK), Poster 23.
- (4) A. Hosoi, S. Igarashi, Y. Yukawa, Products of reaction with amino acidato transition metal complexes and lanthanide metals in nonaqueous solvents. Part II. Synthesis of dinuclear lanthanide ion cluster encapsulated by Bis(L-amino acidato)nickel(II) Ligands, 38th Inorganic Reaction Mechanisms Group Meeting, (January, 2009, Oxfprd, UK),

Poster 22.

- (5) G. Aromí, J. J. Novoa, J. R-Ariño, 五十嵐智志, 湯川靖彦, ナトリウムを中心を持つグリシナト架橋銅(II) 6核クラスターポリマーの構造と時期的性質、第58回錯体化学討論会(石川県金沢市)、1Bb-07.
- (6) 細井綾子、五十嵐智志、湯川靖彦、ビス(L-アラニナト)ニッケル(II)錯体でカプセル化された二核プラセオジウムクラスターの合成、日本化学会第88春季年会(東京都練馬区)、2008年3月30日、4PA-052.
- (7) Y. Yukawa, S. Igarashi, Greener synthesis of hetero- and poly-nuclear clusters with amino acidato metal complex ligands, 37th Inorganic Reaction Mechanisms Group Meeting, (January, 2008, Barcelona, Spain), Poster 14.
- (8) 細井綾子、五十嵐智志、湯川靖彦、ビスバリナトニッケル錯体を用いたランタノイドを含む異核多核錯体合成における溶媒の影響、第57回錯体化学討論会(愛知県名古屋市)、2007年9月25日、1PA-083.
- (9) 五十嵐智志、熊倉理恵子、湯川靖彦、アミノ酸を架橋配位子とする銅(II)多核錯体の合成、第57回錯体化学討論会(愛知県名古屋市)、2007年9月25日、1PA-084.
- (10) Y. Yukawa, S. Igarashi, T. Komiyama, Y. Hoshino, Multistep redox behavior of clusters containing a central lanthanide or alkaline earth metal ion surrounded by bis-amino acidato transition metal complexes, 1st Asian Conference on Coordination Chemistry, (July, 2007, Okazaki, Japan), PB9.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

湯川 靖彦 (Yasuhiko Yukawa)
所属 新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号： 50200861

(2) 研究協力者

リチャード ウィンペニー (Richard E. P. Winpenny)
所属 マンチェスター大学(連合王国)
研究者番号： なし