

琉球大学学術リポジトリ

金属環状多核配置内に構築された巨大空孔の構造的ダイナミクスと機能性変換

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 安里英治 公開日: 2009-03-26 キーワード (Ja): 巨大環状錯体, シッフ塩基環化反応, ホスト-ゲスト化学, ESI-massスペクトル, 単結晶線構造解析 キーワード (En): 作成者: 安里, 英治, Asato, Eiji メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/9390

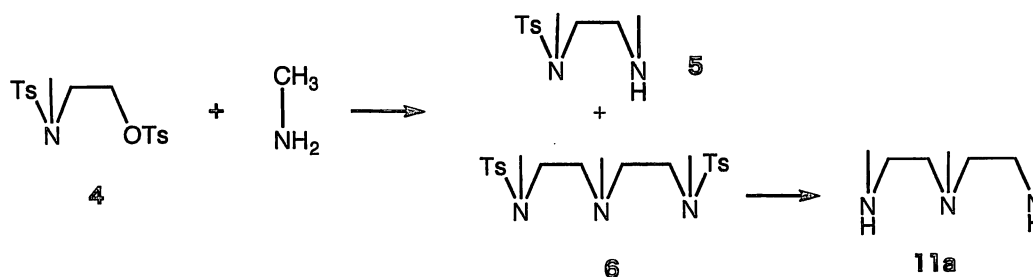
3. 結果と考察

3.1 配位子合成

1,12-Diamino-3,6,9-trimethyl-3,6,9-triazadodecane (**14a**, N5 ジアミン) は既に本研究室の平良により合成されているが、収率が低く微量しか単離されていないため錯体合成についてはまだ報告されていない。今回は平良の合成法に修正を加えることで収率を向上させる事に成功した。

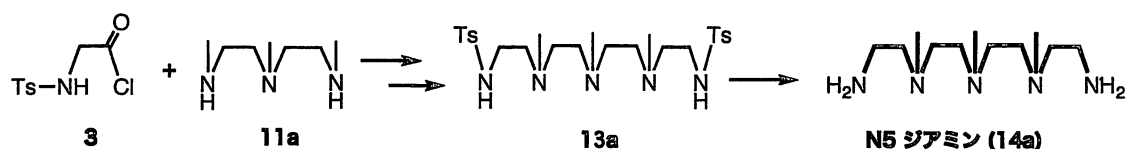
2-メチルアミノエタノールを出発原料に7段階の前駆体合成を経て合成し、その全収率は14.6%であった。平良の報告では単離収率10%以下で精製法が確立できなかったのに比べると、大きな進歩であったといえよう。

Scheme 3-1. N5ジアミン合成の行程 (前半)



2-メチルアミノエタノールのトシル化物 **4** とメチルアミンを室温で10日前後撹拌を続けると、前駆体 **6** と副生成物として **5** が得られることを平良は見いだしている (Scheme 3-1)。アミンの直接アルキル化は、反応の制御が難しく副反応として4級化を伴うことがよく知られているが、この反応は、脱離能の高い TsO 体と求核性の高いアミンとのカップリングを穏やかな条件下で行うことで、4級化反応を防ぎつつ目的とする前駆体 **6** を高収率で得ることに成功している。前駆体 **5** はカップリングが1段階で止まったものであり、後で詳しく説明する N6 タイプのジアミンスペーサーの合成に有効利用できる。前駆体 **6** の脱保護は混酸 (酢酸/臭化水素酸) を用いて行い、**11a** を得た。出発物質から **11a** までのトータルの収率は46%で、平良の報告した値32%を大きく上回った^[10]。

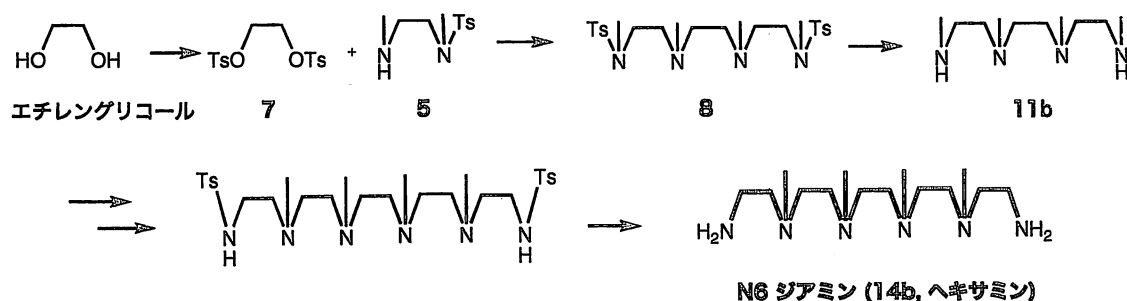
Scheme 3-2. N5ジアミン合成の行程 (後半)



11a から目的の N5 ジアミンへの合成を Scheme 3-2 にまとめた。トシル化グリシンの酸塩化物 **3** と **11a** を無水条件下でカップリングして対応するビスアミド前駆体を合成し、LAH で還元することで前駆体 **13a** を得た。一連の過程における収率は思わしくなかったものの、カラムクロマトグラフィーを用いた精製法の確立により純度の高い **13a** を再現性よく供給できるようになり、次いで行われた脱保護反応によって目的とする N5 ジアミンを得ることに成功した。全収率は約 15% で、**11a** から **13a** へといった反応の収率の悪さ (合計して 60% 弱) が全収率に大きく響いている。しかし、前任者にはなし得なかった目的配位子の安定供給への道筋をたてることに成功した。N5 ジアミンの ^1H および ^{13}C -NMR スペクトルを、ピークの帰属の結果とともにそれぞれ Figure 3-1 (a), (b) に示した。

daud のスペーサー長を伸ばし、ヘテロ原子をさらに一つ増やした新規ジアミン系配位子 1,14-Diamino-3,6,9,12-Tetramethyl-3,6,9,12-tetraazatetradecane (**14b**, N6 ジアミン) ならびに 1,14-Diamino-3,12-diaza-3,12-dimethyl-6,9-dioxatetradecane (**14c**, NOON ジアミン) の合成にも成功した。まず、N6 ジアミンについて説明する。

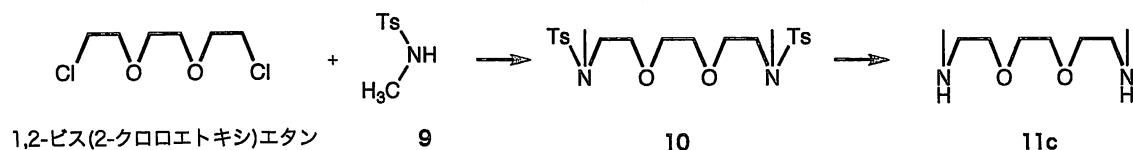
Scheme 3-3. N6ジアミン合成の行程



N5 ジアミンの前駆体 **6** の合成法を参考に、前駆体 **8** を合成した。前駆体 **6** 合成の副生成物である **5** とエチレングリコールのジトシレート体 **7** を穏やかな条件下でカップリングすることにより、前駆体 **8** を高収率で得ることに成功した。この反応においても前述の N5 ジアミン誘導体合成の場合と同様に、4 級アンモニウムの生成と **7** の加水分解は認められなかった。**11b** まで含めた行程のトータルの収率は、51.3%であった。**11b** から目的配位子までの行程は N5 ジアミンの合成と共通している。エチレングリコールから 7 工程の合成を経て得られた N6 ジアミンの全収率は、8.9%であった。N6 ジアミンの ^1H および ^{13}C -NMR スペクトルを、ピークの帰属の結果とともにそれぞれ Figure 3-2 (a), (b) に示した。

最後に NOON ジアミンについて説明する (Scheme 3-4)。

Scheme 3-4. NOONジアミン合成の行程 (前半)



トリエチレングリコールのジクロロ体にメチルアミンのトシル化物 **9** をカップリングすることで前駆体 **10** を合成した。前駆体 **10** の脱保護反応により 2 級アミン **11c** が得られるが、ポリエーテル化合物は強酸に対して不安定で、骨格の分解が起こるが一般的に知られている。N5、N6 ジアミン合成で行った混酸を用いる脱保護法をこの系で適応すれば、脱保護反応と競合して骨格の分解反応が進行することが予想される。実際、酢酸/臭化水素酸中で **10** を 100°C で加熱攪拌すると、**11c** の生成とともに骨格の分解が起きていることがわかった。骨格の分解過程を ^1H -NMR スペクトル測定を用いて詳しく見た結果、反応の初期段階 (〜15 時間ぐらい) においては **10** の直接の骨格分解物はほとんど見られず、**11c** が主生成物であることがわかった。さらに加熱攪拌を続けた場合、脱保護反応はほどなく完了するが、それと同時にすみやかに骨格の分解が進行することがわかった (Scheme 3-5)。

13c までの合成は、前出の **N5**、**N6** ジアミンと同じである (Scheme 3-6)。最後のステップの脱保護反応も、混酸による方法を適応し、目的とする **NOON** ジアミンを合成した。全収率は 6.0%であった。**NOON** ジアミンの ^1H および ^{13}C -NMR スペクトルを、ピークの帰属の結果とともにそれぞれ Figure 3-3 (a), (b)に示した。**NOON** ジアミンは全収率が低く収量も少なかったため、錯体を得ることはできなかった。

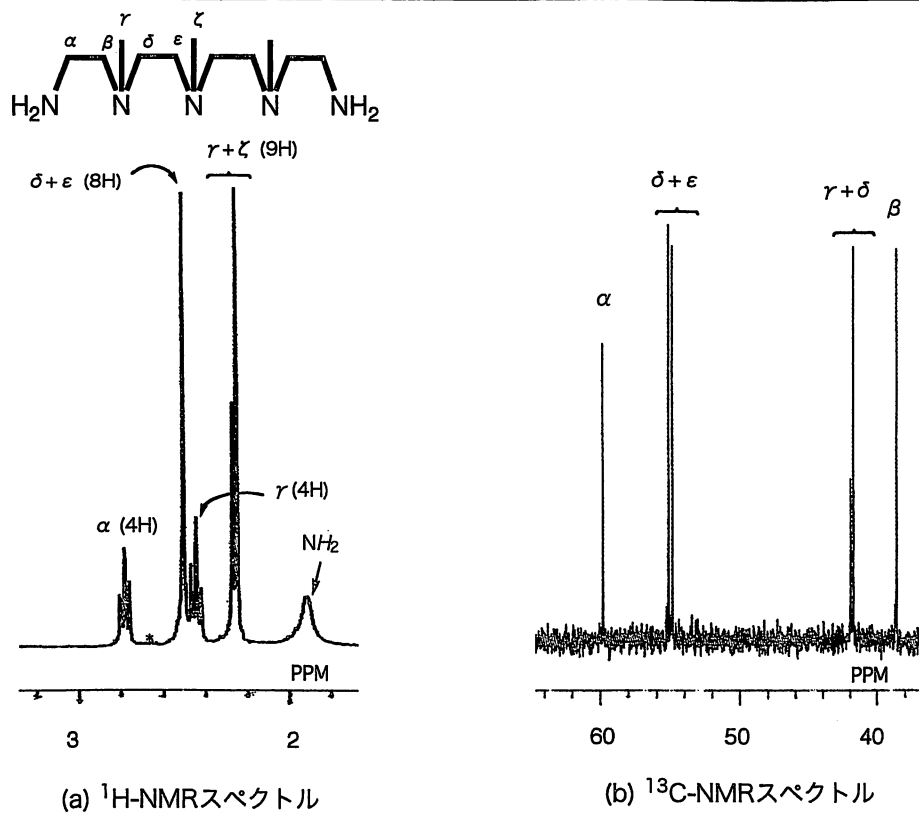
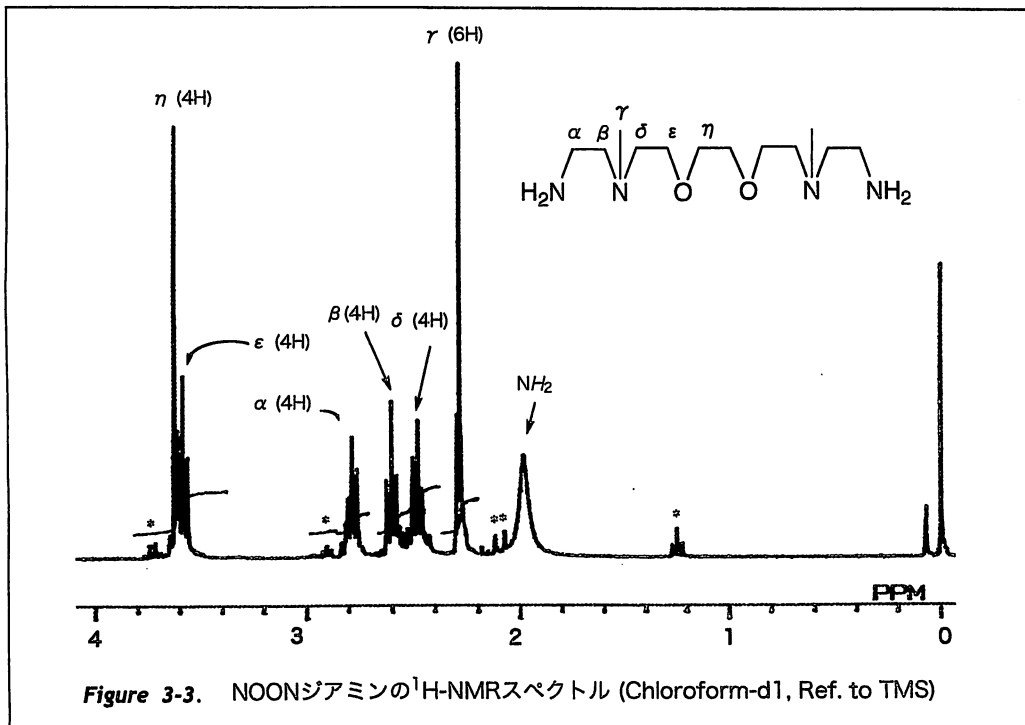
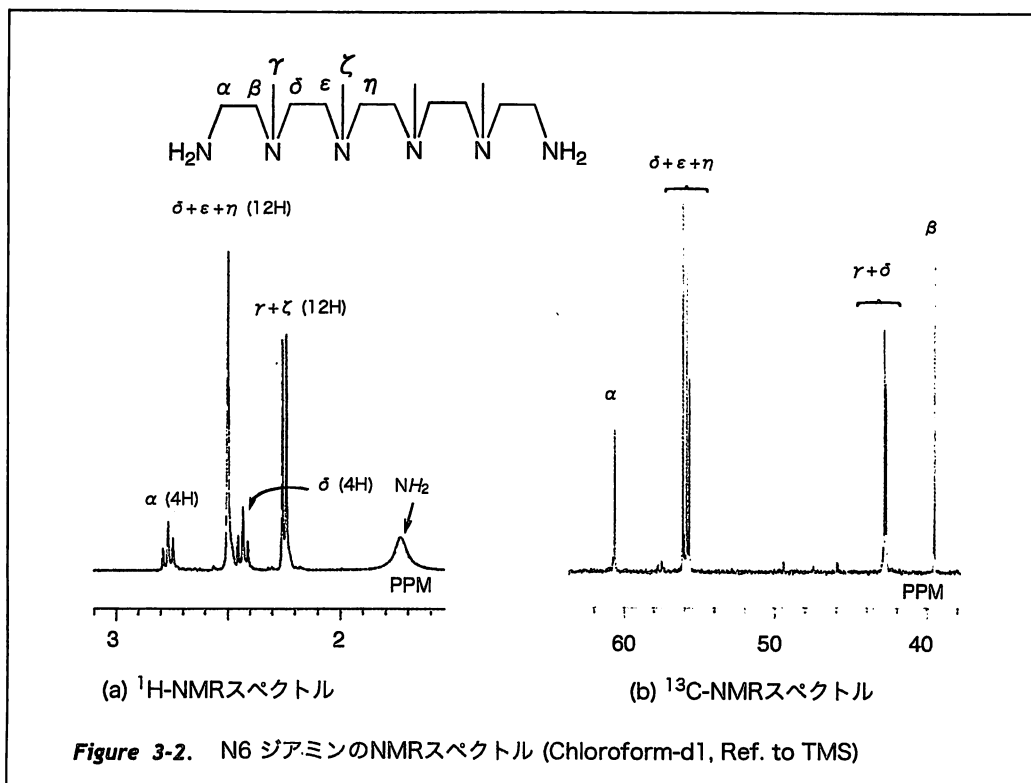


Figure 3-1. N5ジアミンのNMRスペクトル (chloroform- d_1 , Ref. to TMS)



3.2 錯体合成の結果と考察

ジアルデヒドとジアミンの等モルシッフ塩基反応は、金属イオンを含まない条件ではポリマーを形成する場合が一般的である。一方、金属イオン共存下で反応を行う場合は、金属イオンがテンプレートコアとして機能し、ジアルデヒドとジアミンの配向制御によりディスクリットな大環状多核錯体を与えることが知られている。この手法は大環状配位子（及びその金属多核錯体）を合成する簡便かつ有効な手法として広く利用されてきたが、一般的には金属核数が1〜2個と少数核数の金属錯体合成に有効とされてきた。本研究室では多様な長鎖ジアミン系配位子とジアルデヒドとの組み合わせに加え、さらに金属イオンと架橋性補助配位子の組み合わせを導入する事により、4核、12核等の多核錯体を与えることを見出している。架橋性補助配位子としてよく用いられるカルボン酸イオンやチオシアン酸イオンの架橋様式を下の Figure 3-4 に示した^[18]。

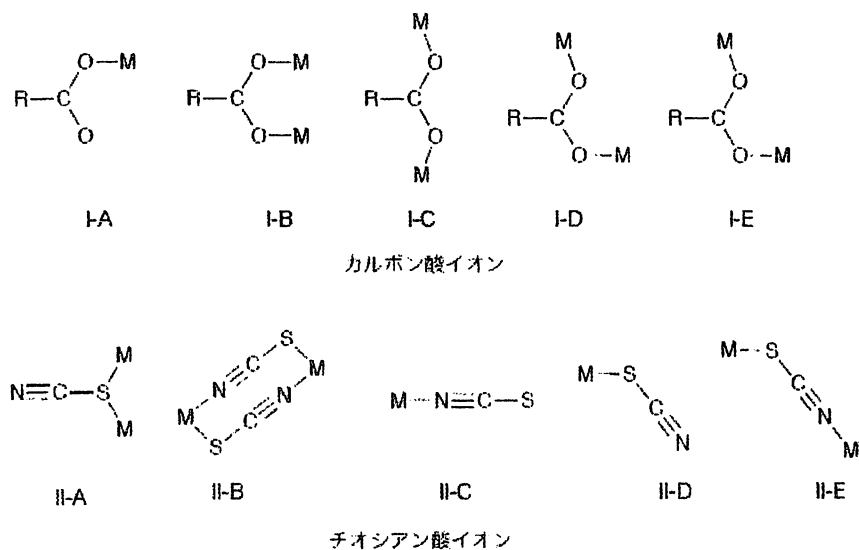


Figure 3-4. カルボン酸イオンとチオシアン酸イオンの配位様式

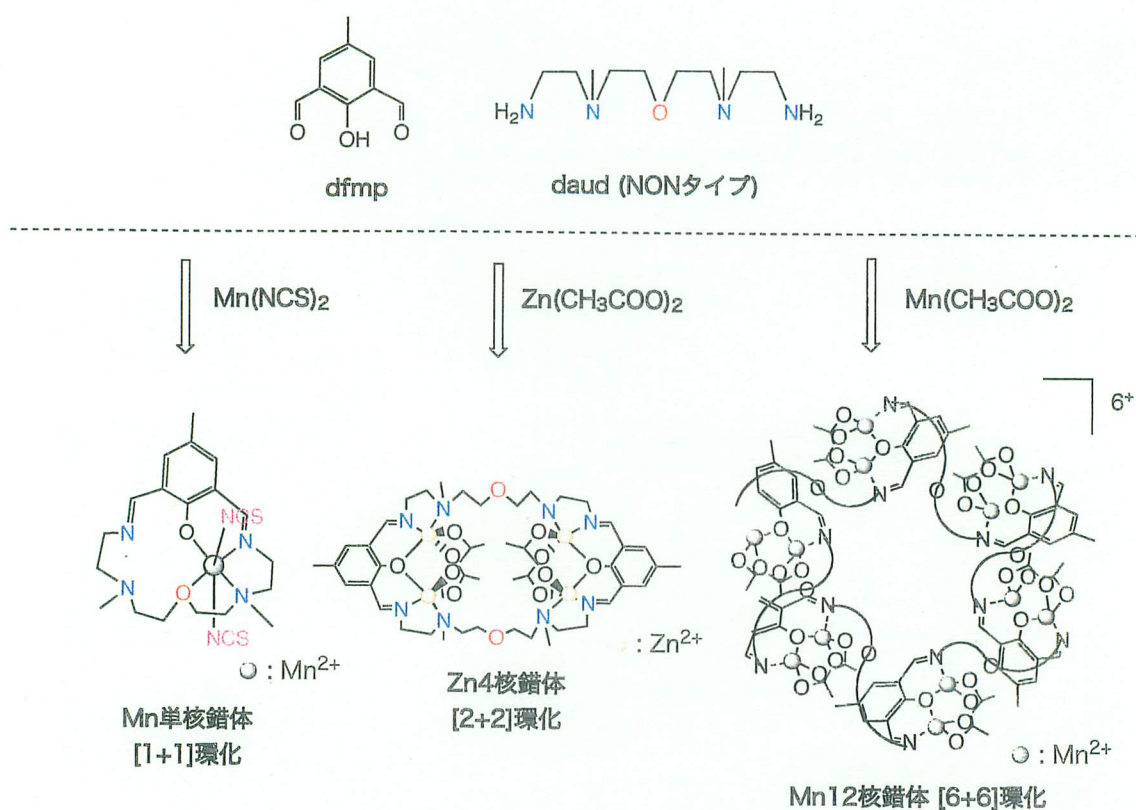


Figure 3-5. 金属イオンと補助配位子の組み合わせによるマクロサイクルの作り分け

例えば上の Figure 3-5 に示す NON タイプのジアミン配位子 (daud) とジアルデヒドとの縮合反応において、酢酸イオンを架橋性補助配位子として用いた場合、金属イオンの違いにより [2+2]縮合反応（その結果として4核錯体）または[6+6]縮合反応（その結果として12核錯体）を与えることを明らかにしてきた。その一方、同じく架橋配位能をもつチオシアン酸イオンを用いた場合は[1+1]縮合反応が進行し、チオシアン酸イオンが単座配位した単核錯体を与える^[19]。

本研究で用いる NOON、N5、N6 ジアミンにおいても、補助配位子の選択により環サイズの制御は可能であると考えた。補助配位子としてまず始めに酢酸イオン、チオシアン酸イオンを用いて錯体合成を試みた。

N6 ジアミンを用いた錯体合成を先に述べる。

酢酸イオンとチオシアン酸イオンの架橋能に期待し、メタルソースとして $\text{Mn}(\text{AcO})_2$ 、

$\text{Zn}(\text{AcO})_2$ 、 $\text{Co}(\text{AcO})_2$ 、 $\text{Co}(\text{SCN})_2$ 、を用いて錯体合成を試みたが、結晶性錯体として単離されたものは $\text{Co}(\text{AcO})_2$ と $\text{Co}(\text{SCN})_2$ を用いたケースだけであった。後述する通り、 $\text{Co}(\text{AcO})_2$ から得られた黒褐色錯体は期待したビス (μ -アセタト) 架橋二核コアを持つ 4 核 (もしくはそれ以上の核数を持つ巨大環状錯体) ではなく、1 個の酢酸イオンと OH^- イオンが架橋に関与した二核錯体であった。

4 核以上の核数を持つ巨大環状錯体合成には、ビス (μ -アセタト) 架橋二核コアが形成される必要があるため、その類似骨格の構築に有利なニリン酸イオンを架橋性補助配位子として錯体合成を試みた。 $[\text{M}_2(\mu\text{-phenoxo})(\mu\text{-P}_2\text{O}_4)]$ タイプの架橋 2 核コアは数多く知られている (Figure 3-6 に $[\text{Zn}_2(\mu\text{-phenoxo})(\mu\text{-P}_2\text{O}_4)]$ コアを持つ錯体の例を示した^[20]。ニリン酸亜鉛 (II) をテンプレートコアとして dfmp と N6 ジアミンによる環状錯体合成を試みたが、残念ながら結晶性錯体を単離する事は出来なかった。

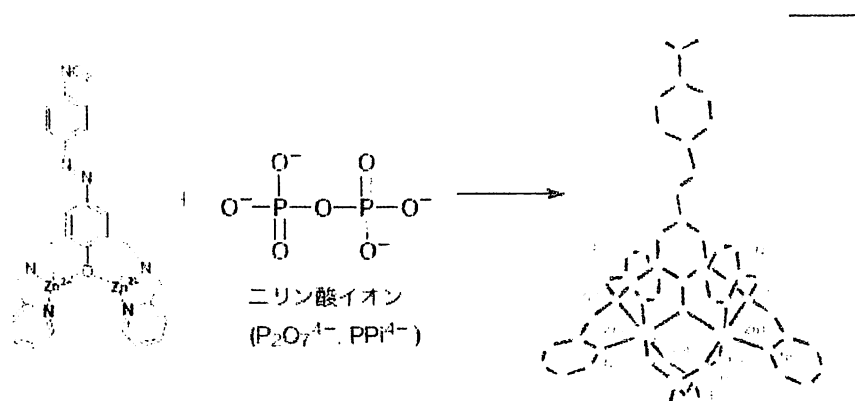


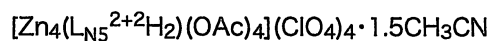
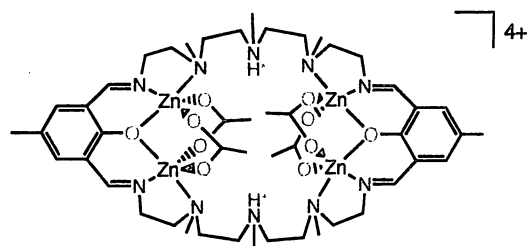
Figure. 3-6 ニリン酸イオンを架橋配位子として用いた錯体の例

$\text{Cu}(\text{II})$ イオンはテトラゴナル構造を好むため、このシッフ塩基配位子系で期待される有効な架橋性補助配位子はヒドロキソイオン (OH^-) である。実際、(μ -フェノキソ) (μ -ヒドロキソ) 二核コアは $\text{Cu}(\text{II})$ 二核系において数多く報告されており、この場合、酢酸イオン共存下でさえも水溶媒 (もしくは有機溶媒中に存在する水) 由来の OH^- が架橋に関与する事が一般的である。従って銅錯体合成のメタルソースには過塩素酸銅 (II) を用い、溶媒中の OH^- 配位を予想して錯体合成したところ、(μ -フェノキソ) (μ -ヒドロキ

ソ) 架橋骨格を持つ Cu(II)錯体を単結晶として単離する事に成功した。

N5 ジアミンを用いた錯体について述べる。

酢酸亜鉛(II)、酢酸マンガン(II)をテンプレート
コアに用いて **Mn12** 核錯体類似構造をもつ巨大環
状錯体の合成を試み、いずれも黄色粉末として粗
生成物が得られたものの、精製法を確立すること
はできなかった。亜鉛錯体 **3** はその CHN 組成か



ら $[\text{Zn}_4(\text{L}_{\text{N5}}^{2+2\text{H}_2})(\text{OAc})_4]^{4+}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 1.5 \text{CH}_3\text{CN}$ の四核

Figure 3-7. 錯体3の予想構造

錯体である事が確認できたが、残念ながらその単結晶が得られていないため、構造の確
認には至っていない。

先の **N6 ジアミン**と同様に、亜鉛 (II)と二リン酸イオンの組み合わせで **N6 ジアミン**
系の錯体合成を試みたが、黄色粉末が得られたものの、精製を繰り返すうちに分解して
しまい、目的とする錯体を得ることはできなかった。

3.3 錯体のキャラクタリゼーション

3.3.1 $[\text{Cu}_2\text{L}_{\text{N}6}^{1+1}(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (錯体 1) の合成と固体構造

錯体 1 は、銅イオンをテンプレートコアとして N6 ジアミンと dfmp の等モルシッフ塩基縮合反応によって合成し、緑色の結晶性粉末として得られた。アセトニトリル-エーテル拡散による再結晶で精製した濃緑色柱状結晶の元素分析値から、組成は $[\text{Cu}_2\text{L}_{\text{N}6}^{1+1}(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ であることがわかった。IR 吸収スペクトル測定を行い、その結果を Figure 3-8 に示した。

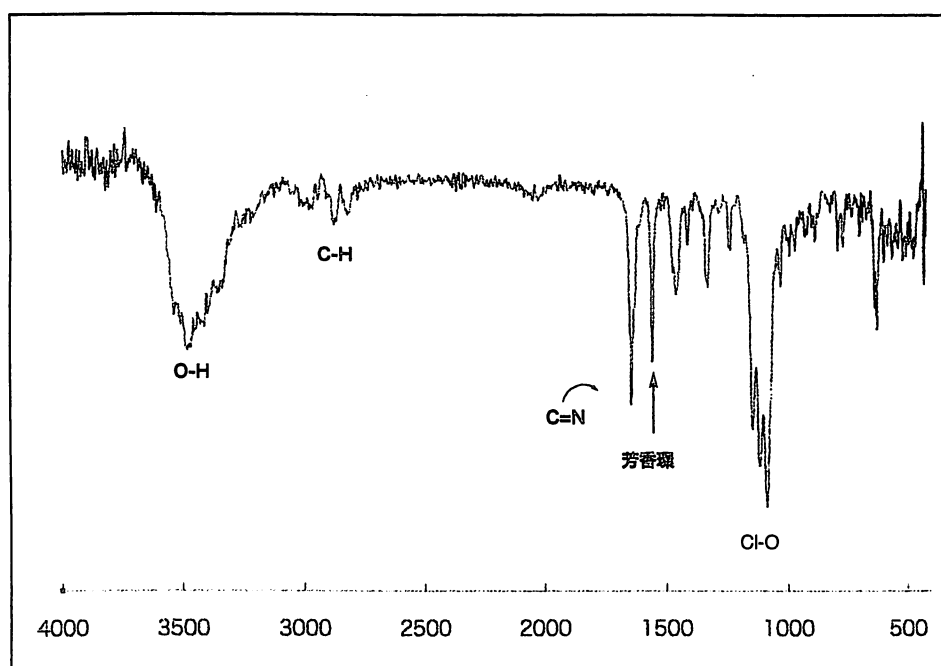


Figure 3-8. 錯体1のIRスペクトル (KBr法)

配位子骨格の C-H 由来の伸縮振動の吸収帯が ν , 2914 cm^{-1} 付近に、はさみ変角振動が δ , 1459 cm^{-1} に現れている^[21]。また、 $3480, 1640, 1556\text{ cm}^{-1}$ に現れた特徴的なシャープな吸収はそれぞれ、架橋 O-H の伸縮振動、シッフ塩基 C=N の伸縮振動^[22]、芳香族 C-C の伸縮による骨格振動によるものと帰属した。特に 1556 cm^{-1} の吸収は、配位子のフェノール酸素が金属イオンに対して架橋配位した時に現れる特徴的なピークである^[23]。これらの結果は元素分析により決定した錯体の組成式と一致し、環化反応により銅イオンがとり込まれ、OH 架橋の 2 核コアユニットが形成されていることが明らかになった。これらの結果から予想される錯体構造を下の Figure 3-9 に示した。

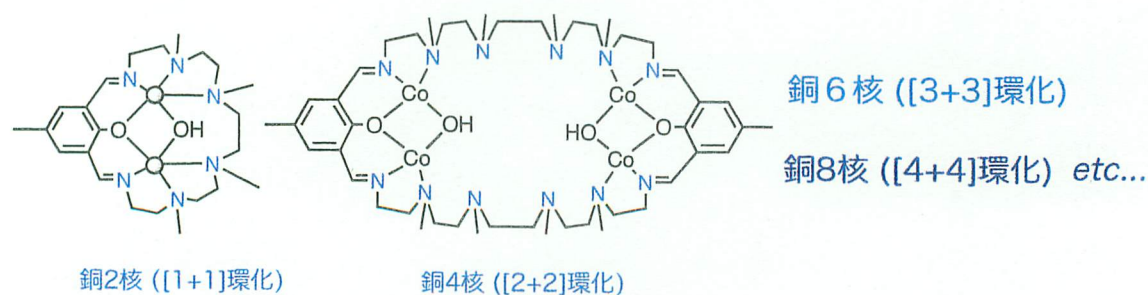


Figure 3-9. 錯体1の予想構造

X線結晶構造解析により、濃緑色結晶には結晶学的に独立な2つの2核銅錯イオン1A、1B ($[\text{Cu}_2\text{L}_{\text{N}6}^{1+1}](\mu\text{-OH})^{2+}$)と4つの過塩素酸イオンを含んでいることが明らかになった。なお、元素分析から予想される結晶水は、構造解析の精度がよくなかった為、その位置を特定することができなかった。錯イオン1Aと1Bは本質的に同じ構造をしており、ヘキサミンとdfmpの[1+1]環化反応により形成された2核形成能配位子 ($\text{L}_{\text{N}6}^{1+1}$)¹⁻と2つの銅イオン、ヒドロキソイオン架橋からなる錯イオン $[\text{Cu}_2\text{L}_{\text{N}6}^{1+1}](\mu\text{-OH})^{2+}$ から構成されている (Figure 3-10)。錯イオンの構造は元素分析と赤外スペクトルから予想される部分構造と一致したものの、当初期待した4核以上の大環状多核錯体ではないことが確認された。

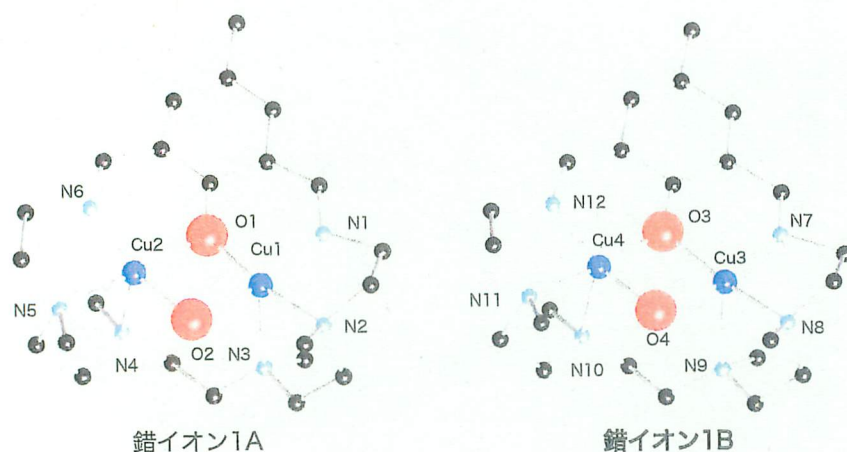


Figure 3-10. 錯体1の結晶構造

錯イオン1A、1Bは結晶学的に独立なユニットである。
なお、カウンターイオンと水素原子は省略した。

錯イオン1A、1Bの銅イオンはいずれも典型的なヤーン・テラー歪みにより軸位方

向に伸びた 5 配位構造を有している。金属イオン周りの結合角の比較から discrimination parameter τ を求めることで、金属イオンまわりの幾何構造を議論できる^[24]。完全な三方両錐型では $\tau=1$ で、完全な四角錐構造では $\tau=0$ である。Cu(1)、(2)、(3)、(4)の τ 値はそれぞれ 0.07、0.01、0.10、0.08 であったことから、銅イオンはいずれも四角錐型構造であると判定した。

この錯体のアミン Spacer 部分は、ヒドロキシ架橋の立体障害を避けるように Cu₂O₂ コアの真下を回り込んで銅イオンへ配位し、[1+1]環化反応を達成している。マクロサイクルの 3 つの窒素原子が facial 型で配位し、フェノキシ酸素原子とヒドロキシ酸素原子が面内配位し、空いている軸位からは過塩素酸イオンの酸素原子が弱く配位している。錯イオン 1A、1B の金属中心の詳しい配位環境を Figure 3-11 および Table 3-1 に示した。

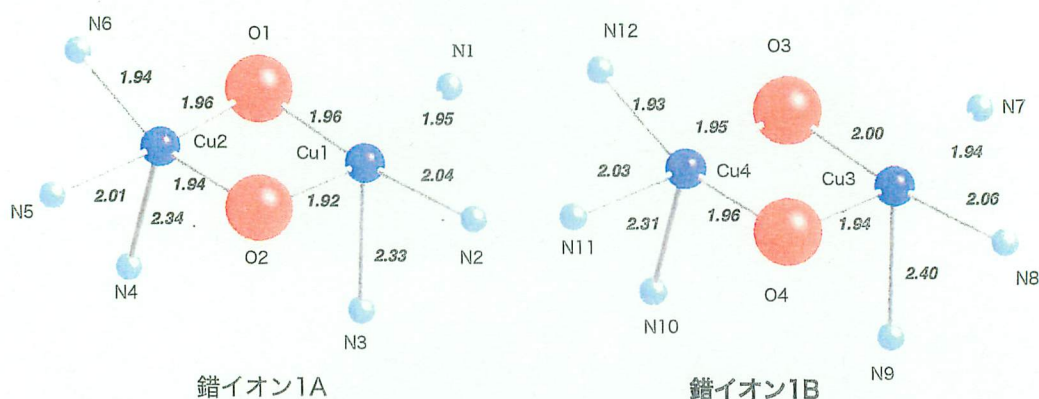


Figure 3-11. 錯イオン 1A、1B の金属中心まわりの構造
斜体で書かれた数字は結合長 (単位: Å) を意味している。

錯イオン 1A の Cu(1)、(2) の、イミン窒素、ベイスル 3 級アミン窒素、アピカル 3 級アミン窒素までの結合距離はそれぞれ 1.95-1.94、2.01-2.04、2.33-2.34 Å で、ベイスル位の結合の平均距離は 1.97 Å であった。フェノキシ酸素、ヒドロキシ酸素、過塩素酸イオンの酸素までの距離が 1.92-1.99 Å、1.92-1.95 Å、3.26-3.37 Å で、ベイスル位の結合の平均距離は 1.96 Å であった。これまでに報告されている Cu(II)-O 結合、Cu(II)-N 結合の値と比較した場合、ベイスル位の結合距離に関しては、標準的な値であるものの、アピカル位のアミン窒素との結合距離は標準的な値である 2.13-2.17 Å に比べてかなり長い^[25]。また、Cu1-Cu2 間の距離は二面角 Cu1-O1-O2-Cu2 は 175.95° で、Cu₂O₂ コアは

O1-O2 間でわずかに折れ曲がっていた。

錯イオン 1B は 1A と本質的に同じ構造であるものの、結合距離や角度には若干の違いが認められた。錯イオン 1B の Cu(3)、(4)配位環境は 1A と同じく歪んだ 5 配位四角錐構造で、イミン窒素、ベイサル位 3 級アミン窒素、アピカル位 3 級アミン窒素までの結合距離はそれぞれ 1.93-1.94、2.03-2.06、2.31-2.40 Å で、面内結合の平均距離は 1.98 Å であった。フェノキソ酸素、ヒドロキソ酸素、パークロレイトイオン酸素までの距離が 1.96 Å、1.92-1.94 Å、2.76-3.31 Å で、面内結合の平均距離は 1.94 Å であった。また、二面角 Cu3-O3-O4-Cu4 は 175.4° で、錯イオン 1A のものと同様に Cu₂O₂ コアは O3-O4 間でわずかに折れ曲がっていた。

Table 3-1 錯イオン 1A, 1B の金属中心周りの結合長，結合角，ならびに二面角

<i>Distance/Å</i>							
Cu(1)	Cu(2)	2.942(3)	Cu(3)	Cu(4)	2.942(3)		
Cu(1)	O(1)	1.96(1)	Cu(3)	O(3)	2.00(1)		
Cu(1)	O(2)	1.92(1)	Cu(3)	O(4)	1.94(1)		
Cu(1)	N(1)	1.95(2)	Cu(3)	N(7)	1.94(2)		
Cu(1)	N(2)	2.04(2)	Cu(3)	N(8)	2.06(2)		
Cu(1)	N(3)	2.33(1)	Cu(3)	N(9)	2.40(2)		
Cu(2)	O(1)	1.96(1)	Cu(4)	O(3)	1.94(1)		
Cu(2)	O(2)	1.94(1)	Cu(4)	O(4)	1.96(1)		
Cu(2)	N(4)	2.34(1)	Cu(4)	N(10)	2.31(1)		
Cu(2)	N(5)	2.01(2)	Cu(4)	N(11)	2.03(3)		
Cu(2)	N(6)	1.94(2)	Cu(4)	N(12)	1.93(2)		
<i>Angle/Degree</i>							
Cu(1)	O(1)	Cu(2)	97.0(5)	Cu(3)	O(3)	Cu(4)	96.3(6)

Cu(1)	O(2)	Cu(2)	99.4(6)	Cu(3)	O(4)	Cu(4)	98.3(4)
O(1)	Cu(1)	O(2)	82.0(5)	O(3)	Cu(3)	O(4)	82.3(5)
O(1)	Cu(1)	N(1)	88.8(6)	O(3)	Cu(3)	N(7)	89.8(6)
O(2)	Cu(1)	N(1)	166.3(6)	O(4)	Cu(3)	N(7)	167.3(6)
O(1)	Cu(1)	N(2)	170.5(6)	O(3)	Cu(3)	N(8)	171.6(6)
O(2)	Cu(1)	N(2)	102.6(6)	O(4)	Cu(3)	N(8)	101.2(6)
N(1)	Cu(1)	N(2)	85.2(6)	N(7)	Cu(3)	N(8)	85.3(7)
O(1)	Cu(1)	N(3)	104.3(5)	O(3)	Cu(3)	N(9)	104.5(5)
O(2)	Cu(1)	N(3)	94.2(4)	O(4)	Cu(3)	N(9)	83.5(5)
N(1)	Cu(1)	N(3)	106.7(6)	N(7)	Cu(3)	N(9)	106.3(6)
N(2)	Cu(1)	N(3)	84.5(6)	N(8)	Cu(3)	N(9)	83.5(6)
O(1)	Cu(2)	O(2)	81.4(5)	O(3)	Cu(4)	O(4)	83.0(5)
O(1)	Cu(2)	N(4)	96.5(6)	O(3)	Cu(4)	N(10)	97.7(5)
O(2)	Cu(2)	N(4)	98.3(5)	O(4)	Cu(4)	N(10)	97.6(5)
O(1)	Cu(2)	N(5)	177.4(7)	O(3)	Cu(4)	N(11)	176.2(6)
O(2)	Cu(2)	N(5)	101.0(6)	O(4)	Cu(4)	N(11)	99.7(6)
N(4)	Cu(2)	N(5)	84.4(7)	N(10)	Cu(4)	N(11)	84.7(6)
O(1)	Cu(2)	N(6)	91.5(7)	O(3)	Cu(4)	N(12)	90.5(6)
O(2)	Cu(2)	N(6)	160.7(6)	O(4)	Cu(4)	N(12)	160.5(6)
N(4)	Cu(2)	N(6)	100.4(6)	N(12)	Cu(4)	N(10)	101.5(6)
N(5)	Cu(2)	N(6)	85.9(7)	N(11)	Cu(4)	N(12)	86.1(7)

Torsion Angles / Degree

Cu(1)-O(1)-O(2)-Cu(2)	175.95	Cu(3)-O(3)-O(4)-Cu(4)	175.40
-----------------------	--------	-----------------------	--------

錯体 1 の χ_m vs. T プロットと μ_{eff} vs. T プロットを Figure 3-12 に示した。磁化率は 4-300 K の温度範囲で測定した。

錯体1の有効磁気モーメントの値 μ_{eff} は 300 K で 2.194 B.M.を示し、スピンオンリーの式から導出した値 (2.464 B.M.)よりも若干低い値を示した。また、温度の低下に伴い μ_{eff} は緩やかな減少を示したことから、銅2核間において強い反強磁性的相互作用が働いていることが明らかになった。なお、低温付近における磁化率 χ_m の急激な上昇は、サンプルに含まれる少量の常磁性の不純物によるものと解釈した。 χ_m の温度依存性は Bleaney-Bowers の式 (1)を用いて計算した^[26,27]。

$$\chi_m = (1-\rho) \frac{N\beta^2 g^2}{3kT} \left[1 + \frac{1}{3} \exp(-2J/kT) \right]^{-1} + \rho \frac{N\beta^2 g^2}{4kT} + N\alpha \quad (1)$$

スピン交換演算子 H は、 $H = -2JS_1S_2$ ($S = 1/2$) に従った。ここで、 χ_m は磁化率、 N はアボガドロ数、 β はボーア磁子、 k はボルツマン定数、 J は交換相互作用定数、 T は温度、 $N\alpha$ は常磁性温度因子、 g はランデの g 因子である。その結果、 $g = 2.09$, $J = -115 \text{ cm}^{-1}$, $\rho = 0.0532$, $N\alpha = 60 \times 10^{-6}$ としたとき、実測値とよい一致を示した。

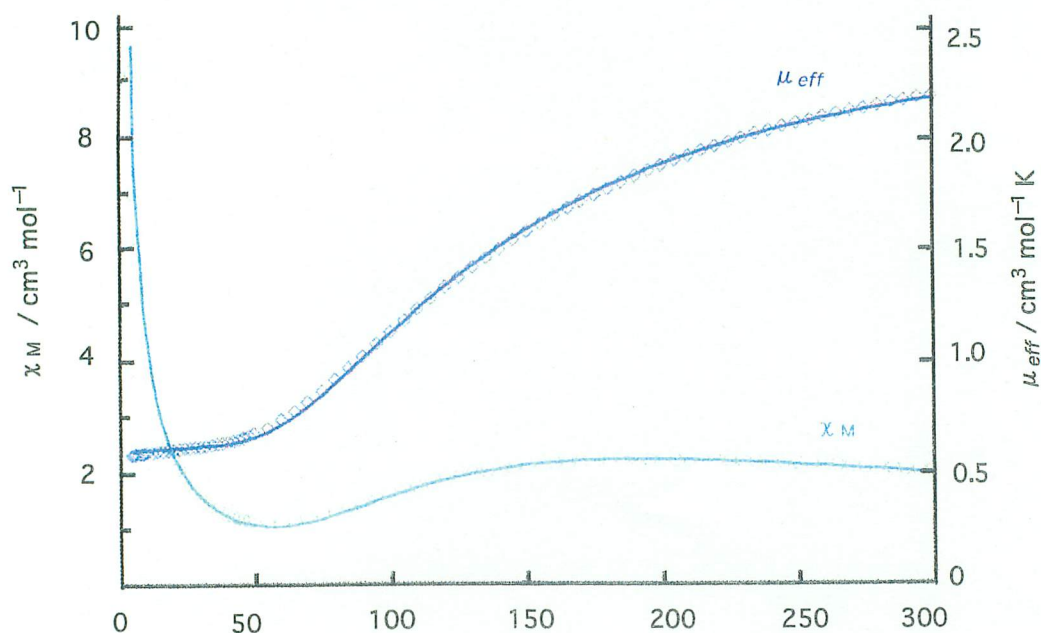


Figure 3-12. 錯体1の χ_M vs. T と μ_{eff} vs. T プロット

Cu₂O₂ コアを持つ 2 核銅 (II) 錯体については、分子構造とスピン交換相互作用との関連が広く研究されている。一般的な傾向として、Cu-O-Cu 角の大きさに比例して反強磁性的相互作用は大きくなり、 J 値は大きな負の値を示す。Cu₂(μ -OH)₂ コア、Cu₂(μ -OPh)₂ コア、Cu₂(μ -OR)₂ コアに関しては Cu-O-Cu 角度と $2J$ 値とで直線性の相関があることが報告されている^[28]。一方、Cu₂(μ -OPh)(μ -OH) コアの銅 (II) まわりの配位環境は、平面四配位構造のほかに五配位構造を持つものも多く存在するため、磁性-構造相関は単純ではない。銅まわりの構造のゆがみの程度に応じて磁気軌道の成分には $d_{x^2-y^2}$ 軌道 (四角錐構造) だけでなく d_{z^2} 軌道 (三方両錐構造) の寄与が加わるため、結果として超交換相互作用のメカニズムは複雑になる^[29]。錯体 1 の銅(II)まわりはほぼ完全な四角錐構造であるため、磁気軌道の主な成分は $d_{x^2-y^2}$ 軌道であり、この場合フェノキソ酸素とヒドロキソ酸素の p 軌道を仲介することで超交換相互作用が働いていると考えられる。Table 3-2 に錯体 1 の金属間距離と Cu-O-Cu 角、二面角を Table 3-2 に示した。

Table 3-2. 錯体 1 の金属中心の構造の主なデータ

	錯イオン 1A	錯イオン 2A
金属間距離	2.942(3)	2.942(3)
Cu-O-Cu 角 フェノキソ酸素	97.0(5)	96.3(6)
	ヒドロキソ酸素	99.4(6)
二面角	175.95	175.40

3.3.2 $[\text{Cu}_2\text{L}^1(\mu\text{-OH})](\text{ClO}_4)_2$ (錯体 1) の溶液中での挙動

錯体 1 の電子スペクトルを固体拡散反射およびアセトニトリル溶液中で測定した。その結果を下の Figure 3-13 に示す。

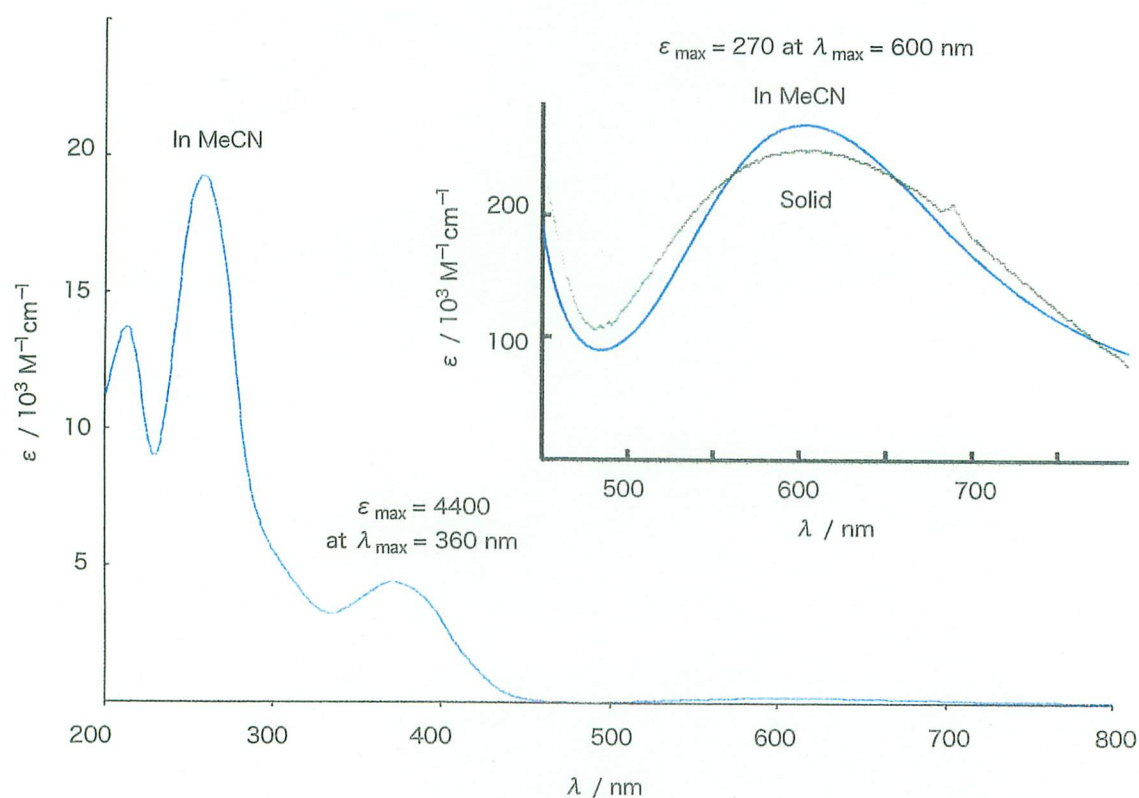


Figure 3-13. 錯体1の電子スペクトル
挿入図にはアセトニトリル溶液中の吸収スペクトルと
固体の反射スペクトルをそれぞれ示した。

固体の反射スペクトルにおいて極大吸収が 600 nm に付近に認められ、アセトニトリル溶液中においては 260 nm 付近 ($\epsilon = 19300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) にショルダーとして、360 nm ($\epsilon = 4400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 600 nm ($\epsilon = 370 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) にそれぞれ極大吸収が観測された。近紫外領域の 370 nm 付近の極大吸収はシッフ塩基の $\text{C}=\text{N}$ の $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移と帰属した^[30]。溶液・固体拡散反射スペクトルの可視光領域において、極大吸収が 600 nm に認められた。吸収帯の形状も両スペクトルで一致していた。この 600 nm の極大吸収は Cu (II) 5 配位

四角錐型構造の典型的な d-d 遷移に基づくもので、 $^2B_1 \rightarrow ^2E_1$ と帰属した^[31]。また、固体および溶液スペクトルでは基本的に同じ位置の極大吸収が観測されたことから、固体状態と溶液中での錯イオンの構造は同様の構造であると考えられる。

錯体 1 の電気化学的性質を調べる為、サイクリックボルタモグラム (CV) を酸化側、還元側のそれぞれで測定した。その結果を Figure 3-13 に示した。

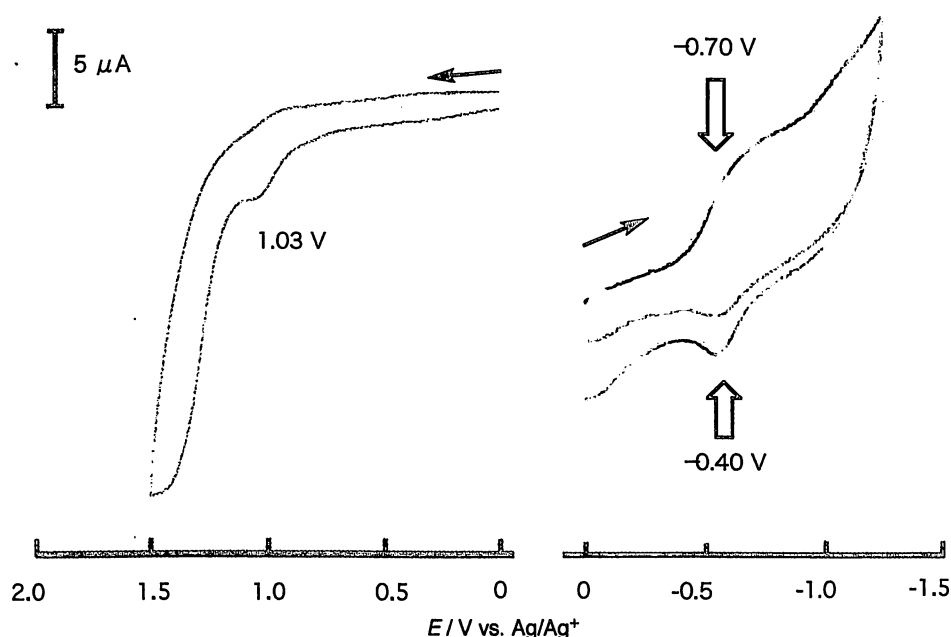


Figure 3-14. 錯体1のサイクリックボルタモグラム

左: 酸化過程、右: 還元過程。還元過程は計6回測定した。

測定条件: 100 mV / sec, Glassy carbon electrode, 0.1 M TBA ClO₄ in MeCN

錯体 1 は +1.03 V 付近に $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(III)}$ に帰属される非可逆な酸化波が観測されるが、対応する返しの還元波は認められなかった。これまで知られている安定な Cu(III) の錯体は、平面 4 配位型構造のものがほとんどで^[32]、アキシアル位からの配位を受ける場合、錯体の酸化電位が正側へシフトすることが知られている^[33]。大環状配位子効果により強固に 5 配位四角錐型構造が安定化されているためこの銅錯体は非常に酸化されにくくなっていると解釈できる。また、対応する返しの還元波は認められなかったことから、酸化種の分解が起きたと考えられる。

還元過程において、-0.70 V に還元波とその返しの酸化波が -0.40 V に認められた。こ

の過程は非可逆的で、還元方向への掃引をくりかえすうちにこの還元波の強度が減少していくのが確認された。 -0.70 V の還元波は $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ によるものと帰属した。 Cu(I) イオンは四面体構造を好み、また、イオン半径も大きくなるのだが、この錯体の金属配位サイトの構造変化は大きく制限されている。したがって、 $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ への還元に伴うイオン半径の増大により配位子骨格が金属イオンを保持できなくなり、錯体の分解が起きたと考えられる。

3.3.3 $[\text{Co}_2\text{L}^1(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})](\text{ClO}_4)_2$ (錯体 2) の合成と固体構造

錯体 2 は、酢酸コバルト (II) をテンプレートコアとして N6 ジアミンと dfmp の等モルシッフ塩基縮合反応を用いて合成し、茶色粉末として得られた。この粉末をアセトニトリル-エーテル拡散で再結晶することで黒褐色柱状結晶として精製・単離した。元素分析よりその組成を $[\text{Co}_2\text{L}_{\text{N6}}^{1+1}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})](\text{ClO}_4)_2$ とした。

先の銅錯体と同様、このコバルト錯体においても以下のような構造が予想される。

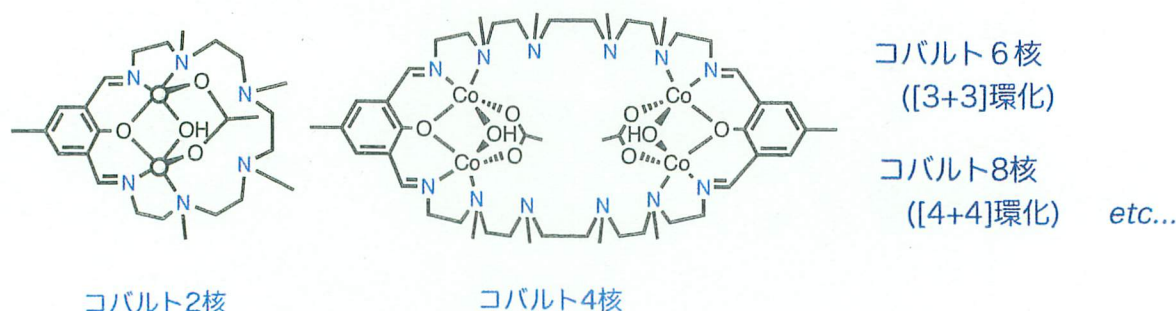


Figure 3-15. 錯体2の予想構造

錯体 2 は Co(II)-Co(III) の混合原子価状態にあることが元素分析結果から示唆されるが、この反応において酸化剤を用いてないことから $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)}$ の酸化は空気中の酸素により引き起こされたものであると考えられる。

錯体 2 の IR 吸収スペクトルを Figure 3-16 に先に示す。

2920 付近と 1464 cm^{-1} の吸収はそれぞれエチレン鎖由来の伸縮振動 ν_s とはさみ変角振動で、 1565 cm^{-1} の吸収は架橋性フェノール C-C の骨格振動であった。 3557 cm^{-1} には架橋 O-H の伸縮振動、 1645 cm^{-1} にシッフ塩基の伸縮振動 ν 、 1100 cm^{-1} と 622 cm^{-1} に過塩素酸イオンの伸縮振動 ν とはさみ変角振動 δ が観測された。これらの吸収はスペクトルの形状とともに錯体 1 の対応ピークとよく似ているため、構造の類似性が示唆される。2 核コアユニットには酢酸イオンが配位していることが予想されるが、IR スペクトル上ではその非対称伸縮振動 ν_{as} と対称伸縮振動 ν_s がそれぞれフェノール C-C 伸縮振動 ν と C-H はさみ変角振動 δ_s の吸収の上に重なって現れている。カルボキシレートイオン

の配位様式については、対称伸縮振動 $\nu_s(\text{COO})$ と非対称伸縮振動 $\nu_{as}(\text{COO})$ の差 $\Delta\nu$ を考慮することにより、単座配位か架橋タイプかの区別が可能であり、既に多くカルボキシレート錯体について、その経験則が成り立つ事が証明されている ($\Delta\nu$ が 200cm^{-1} 以下の場合には架橋タイプ、それよりも大きい場合は単座配位) [21, 34]。錯体 2 の $\Delta\nu$ の値は 181cm^{-1} であり、カルボキシレートは O, O' syn-syn 型で架橋していると予想した。

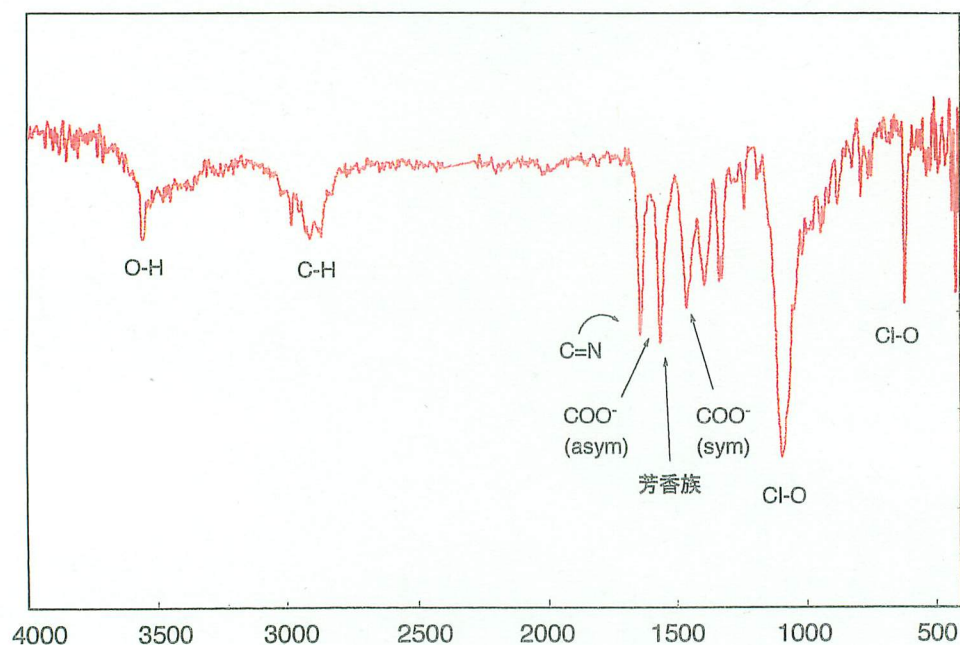


Figure 3-16. 錯体2のIRスペクトル (KBr法)

X線結晶構造解析の結果を Figure 3-17 に示した。

錯体 2 はジアミンとジアルデヒドの[1+1]環化反応により形成された 2 核形成能配位子 L^{1-} と 2 つのコバルトイオンの他、架橋型酢酸イオン、架橋型ヒドロキソイオンからなる錯イオン $[\text{Co}_2L^1(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})]^{2+}$ と 2 つの過塩素酸イオンから構成されている。

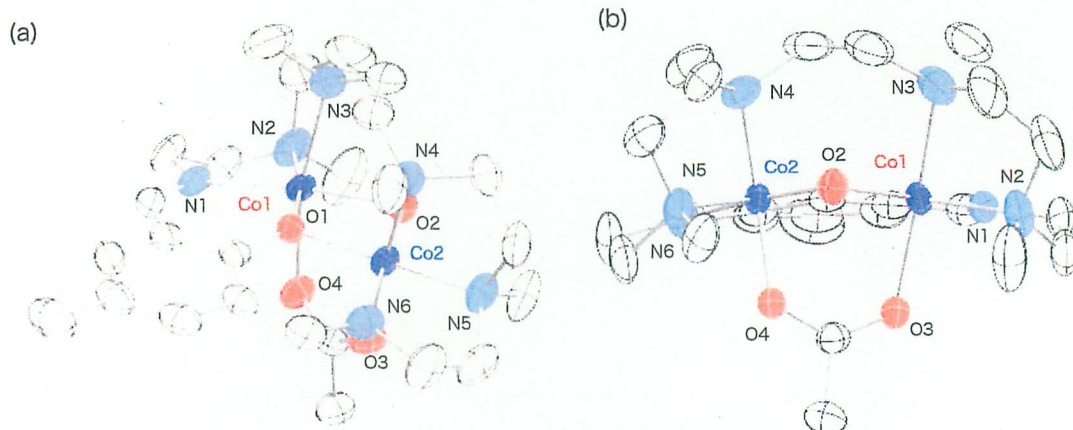


Figure 3-17. 錯体2のORTEP図
カウンターイオンと水素原子は省略した。
(a)横から見た図, (b) 金属中心を手前にして見た図。

錯体2のアミン Spacer 部分は、ヒドロキソ架橋の立体障害を避けるように Co_2O_2 コアの真下を回り込んでコバルトイオンへ配位し、[1+1]シッフ塩基環化反応により形成された大環状配位子 ($\text{L}_{\text{N}_6}^{1+1}$)¹⁻は先の銅錯体1と同様にそれぞれのCo周りに N_3O_5 配位環境を提供している。一方銅錯体1と異なり、6配位構造を好む Co(II) 、 Co(III) の性質を反映して酢酸イオンが配位に関与している事が特徴的である。その配位はアキシアル位から O , O' syn-syn 架橋様式である。錯体2の金属中心周りの構造を Figure 3-16 ならびに Table 3-3 に示した。

それぞれのコバルトイオンは歪んだ六配位八面体構造を有しており、 Co(1) の結合距離に関しては、フェノキソ酸素 O(1) 、ヒドロキソ酸素 O(1) 、アセテート酸素 O(3) までの距離がそれぞれ 2.073 Å、2.044

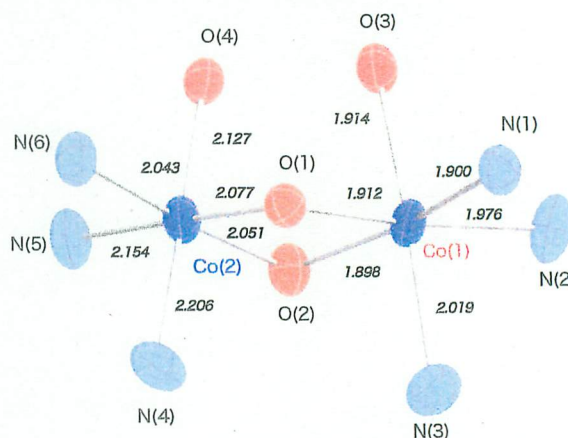


Figure 3-18. 錯イオン2の金属中心まわりの構造
斜体の数字は結合長 (単位: Å) を意味している。

Å、2.124 Åで、面内配位の Co(1)-O 間の平均結合長は 2.058 Åであった。また、イミン窒素 N(1) 、3級アミン窒素 N(2) 、 N(3) までに関してはそれぞれ 2.049、2.146、2.205 Åで、面内配位の平均結合距離は 2.093 Åであった。面内配位の結合に関して比較した場合、これらの値は High-Spin Co(II)-N,O 結合長の一般的な値を示しているが^[35]、軸

位の結合長は異常に長い。一方 Co(2)に関しては、フェノキソ酸素 O(1)、ヒドロキソ酸素 O(1)、アセテート酸素 O(4) までの距離が 1.909 Å、1.888 Å、1.915 Åで、Co(2)-O間の平均結合長は 1.904 Å、イミン窒素 N(6)、3級アミン窒素 N(5)、N(4)までに関してはそれぞれ 1.902、1.970、2.023 Åで、平均結合長は 1.934 Åであったことから、Co(2)を Low-Spin Co(III)と帰属した^[36, 37]。Co(II)周り と Co(III)周りでは構造の歪みの程度が大きく異なる。軸位方向への結合長の伸びは、Co(II)周りの方が顕著であった。アミンSpacerは Co₂O₂の立体障害を避けるようにねじれていて、内側の2つ窒素原子はコバルトイオンの軸位から配位している。Co(III)-N(4)の結合長が短い分、Co(II)に配位している N(3)周りは、Spacer長の制約から強制的に金属中心から遠ざけられてしまうため、Co(II)イオン周りは Z-Out 型に大きくひずんだ構造をとっていると解釈できる。

Table 3-3. 錯体 2 の主な結合長と結合角

<i>Length/Å</i>								
Co(1)	Co(2)	2.941(1)						
Co(1)	O(1)	2.073(4)	Co(1)	O(2)	2.044(4)	Co(1)	O(3)	2.124(5)
Co(1)	N(1)	2.049(5)	Co(1)	N(2)	2.146(6)	Co(1)	N(3)	2.205(6)
Co(2)	O(1)	1.909(4)	Co(2)	O(2)	1.888(4)	Co(2)	O(4)	1.915(4)
Co(2)	N(4)	2.023(6)	Co(2)	N(5)	1.970(5)	Co(2)	N(6)	1.902(6)
<i><u>Angle/Degree</u></i>								
O(1)	Co(1)	O(2)	78.4(2)	O(1)	Co(2)	O(2)	86.5(2)	
O(1)	Co(1)	O(3)	86.5(2)	O(1)	Co(2)	O(4)	92.8(2)	
O(2)	Co(1)	O(3)	87.6(2)	O(2)	Co(2)	O(4)	90.3(2)	
O(1)	Co(1)	N(1)	87.3(2)	O(1)	Co(2)	N(4)	89.8(2)	
O(2)	Co(1)	N(1)	165.8(2)	O(2)	Co(2)	N(4)	87.8(2)	

O(3)	Co(1)	N(1)	91.5(2)	O(4)	Co(2)	N(4)	176.6(2)
O(1)	Co(1)	N(2)	170.1(2)	O(1)	Co(2)	N(5)	177.0(2)
O(2)	Co(1)	N(2)	111.4(2)	O(2)	Co(2)	N(5)	95.2(2)
O(3)	Co(1)	N(2)	92.8(2)	O(4)	Co(2)	N(5)	89.7(2)
N(1)	Co(1)	N(2)	82.8(2)	N(4)	Co(2)	N(5)	87.7(3)
O(1)	Co(1)	N(3)	99.5(2)	O(1)	Co(2)	N(6)	93.0(2)
O(2)	Co(1)	N(3)	82.5(2)	O(2)	Co(2)	N(6)	176.0(2)
O(3)	Co(1)	N(3)	167.1(2)	O(4)	Co(2)	N(6)	85.8(2)
N(1)	Co(1)	N(3)	100.1(2)	N(4)	Co(2)	N(6)	96.3(3)
N(2)	Co(1)	N(3)	83.2(3)	N(5)	Co(2)	N(6)	85.5(3)
Co(1)	O(1)	Co(2)	95.2(2)	Co(1)	O(2)	Co(2)	96.8(2)

3.3.4 $[\text{Co}_2\text{L}^1(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2](\text{ClO}_4)_2$ (錯体 2) の溶液中での挙動

錯体 2 の電子スペクトルを固体反射拡散とアセトニトリル溶液中にて測定した (Figure 3-19)。

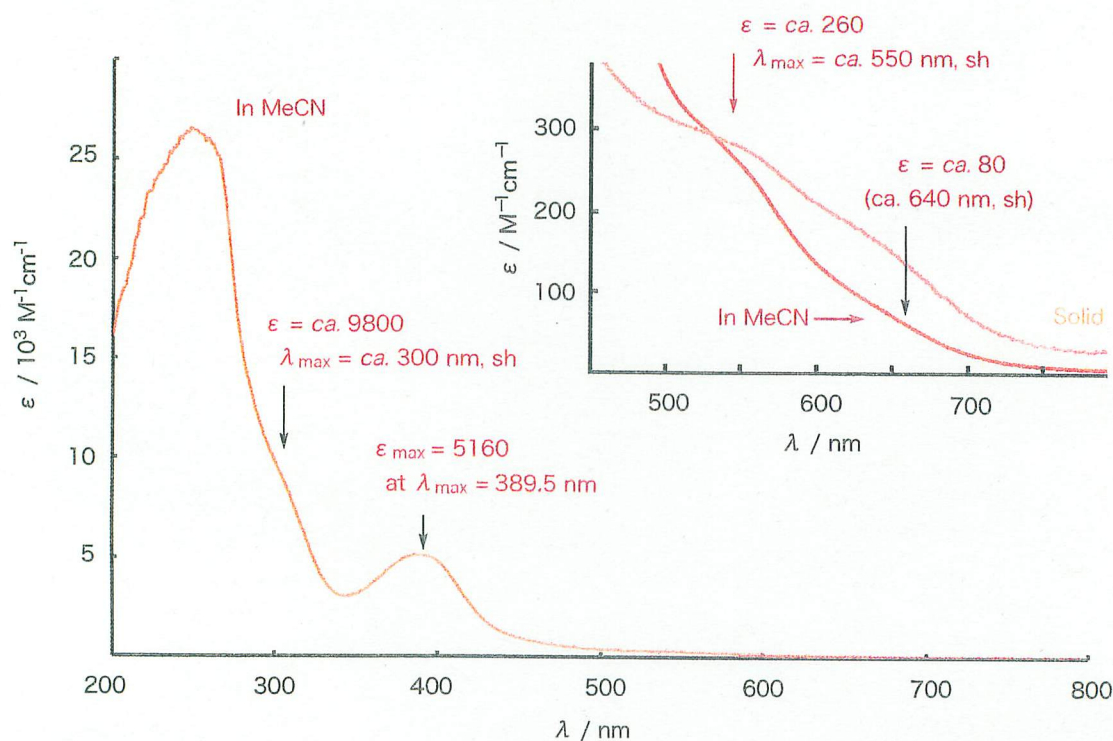


Figure 3-19. $[\text{Co}_2\text{L}^{1+1}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\mu\text{-OH})](\text{ClO}_4)_2$ の電子スペクトル

アセトニトリル溶液の吸収スペクトルと固体の反射スペクトル（挿入図）をそれぞれ示した。

固体の反射スペクトルにおいて 640 nm と 550 nm に付近にショルダーとして吸収が認められ、アセトニトリル溶液中においてもほぼ同じ位置にショルダーとして 640 nm ($\epsilon = 80 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) と 550 nm 付近 ($\epsilon = 260 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) に、また近紫外領域の 390 nm ($\epsilon = 5160 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) とショルダーとして 300 nm 付近 ($\epsilon = 9800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) にも吸収が認められた。可視領域の 550 nm と 640 nm の 2 つの吸収帯は d-d 遷移によるもので、それぞれ Co(III) イオンの $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ 、Co(II) イオンの $^4\text{T}_{1g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ と帰属した^[38]。近紫外領域の近紫外領域の 390 nm の極大吸収はシッフ塩基の C=N の $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移と帰属した^[30, 36, 38, 39]。

コバルト (II) と (III) の間で強い相互作用が働いているならば、原子価間電荷移動 (Intervalence Charge Transfer, IVCT) に基づく吸収が近赤外領域に観測されるはずで

ある^[41]。しかし、Figure 3-17 においてそれに対応する吸収遷移は認められなかった。したがって、この錯体のコバルト (II)と(III)の間での相互作用はないと解釈できる。

また、固体および溶液スペクトルでは基本的に同じ極大吸収が観測されたことから、固体状態と溶液中での錯イオンの構造は同様の構造であると考えられる。

錯体2のサイクリックボルタモグラムを Figure 3-19 (a), (b)にそれぞれに示した。

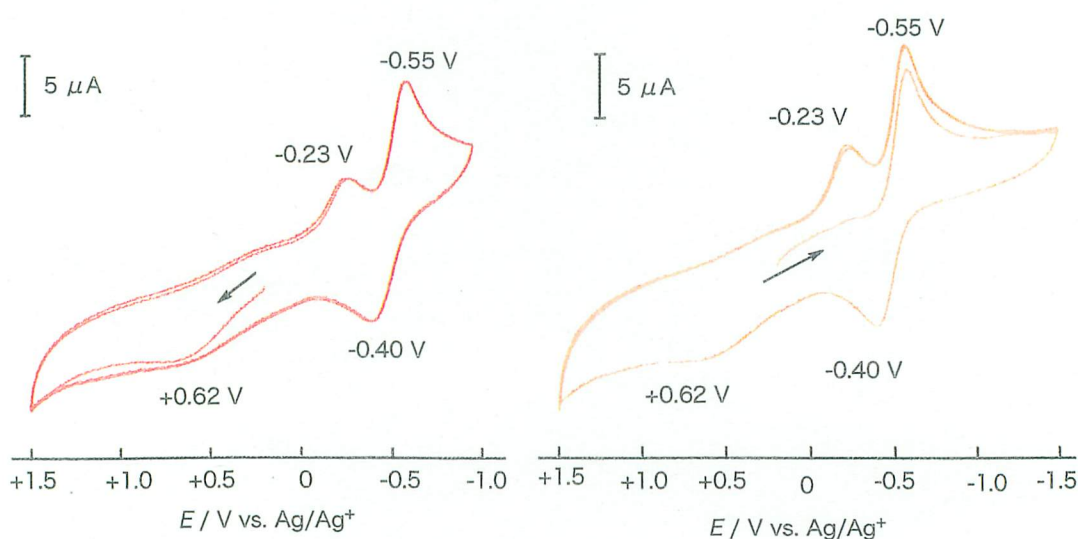


Figure 3-19. 錯体2のサイクリックボルタモグラム

(a) 酸化方向先から掃引した場合、(b) 還元方向から先に掃引した場合。

測定条件: 50 mV / sec, Grassy Carbon Electrode, 0.1 M TBA PF₆ in MeCN

0 V から出発して酸化方向へ先にスイープした場合を述べる(Figure 3-18(a))。

酸化過程において錯体2は+0.62Vに $\text{Co(II)Co(III)} \rightarrow \text{Co(III)Co(III)}$ に帰属される酸化波が認められたものの、その返しの波は+0 V 以下の領域の-0.23 V に現れた。Figure 3-18 (b)に示すようにこの還元波は 0 V から直接還元した場合には観測されないことから $\text{Co(III)Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)Co(III)}$ の還元過程に対応すると解釈できる。さらに還元を進めると-0.55Vに別の還元波が現れ、対応する酸化波-0.40 V に現れた。直接0 V から出発して還元方向へ掃引した場合でも同じく-0.55 V に還元波が、その返しの酸化波が-0.40 V に現れた事から、この酸化還元対は $\text{Co(II)Co(III)} \rightleftharpoons \text{Co(II)Co(II)}$ のカップルに帰属で

きる。

$\text{Co(III)Co(III)} \rightleftharpoons \text{Co(II)Co(III)} \rightleftharpoons \text{Co(II)Co(II)}$ の過程が観測された事を受け、酸化剤として Ce(IV) を用いた Co(III)Co(III) 二核錯体の単離を試みたが残念ながら酸化体を得る事は出来なかった。また還元剤として $\text{Co(cp)}_2 \cdot \text{PF}_6$ (コバルトセニウムイオン)を用いた Co(II)Co(II) 二核錯体の単離を試みたが、同様に還元体を得る事は出来なかった。この結果は、 Co(II)Co(III) 混合原子価状態が著しく安定化されている事を示唆しており、これを混合原子価状態における均化定数 K の立場から見積もる事にした。均化定数 K は Co(II)Co(III) 状態の化学種が Co(II)Co(III) がそれぞれ等量の Co(II)Co(II) と Co(III)Co(III) へ分解する反応に関する平衡定数で、式(2)により定義される。式(2)とネルンスト式から導出された式(3)と CV 測定から得られた $E_{1/2}$ を用いることで K が得られる^[41]。

$$\text{均化定数 } K = \frac{[\text{Co(III)-Co(II)}]^2}{[\text{Co(III)-Co(III)}][\text{Co(II)-Co(II)}]} \quad (2) \quad \ln K = \frac{nF\Delta E}{RT} \quad (3)$$

$\text{Co(III)Co(III)} \rightleftharpoons \text{Co(II)Co(III)}$ に対する $E_{1/2}$ をその酸化還元対の平均値から仮に $E_{1/2} = +0.18 \text{ V}$ とし、同様に $\text{Co(II)Co(III)} \rightleftharpoons \text{Co(II)Co(II)}$ に対する $E_{1/2} = -0.55 \text{ V}$ とした場合の均化定数は 2.5×10^{12} と見積もられ、混合原子価状態が著しく安定化している事が証明される。

以上の結果からをまとめると次のようになる;

- 1) Co(II) , Co(III) の状態は区別可能 (X線構造解析)、
- 2) Co(II)Co(III) の状態はきわめて安定 (サイクリックボルタモグラム)、
- 3) Co(II)-Co(III) 間では相互作用なし (可視吸収スペクトル)。

従って、錯体 2 の混合原子価状態は原子価が局在化した Co(II)-Co(III) 混合原子価状態であることが確認された。この状態は、Robin-Day の分類による Class I 混合原子価状態

に相当する^[42]。

4. 総括

新規大環状多核錯体の合成を目指して、まず、新規ジアミンスペーサーN5、N6、NOON ジアミンをそれぞれ用意した。N5 ジアミン合成の全収率は約 15%で、当研究室卒業の平良による合成法に比べて収率、純度の点において大きく改善された。N6 ジアミンならびに NOON ジアミンに関してはいずれも 10%程度であった。

これら新規ジアミンから誘導されるシッフ塩基化合物は本質的に結晶性が悪く、N6 ジアミンを用いたいくつかの錯体のみ精製法を確立し、単結晶化することで結晶構造を決めることができた。

酢酸亜鉛(II)、酢酸マンガン(II)をテンプレートコアに用いた N5 ジアミンと dfmp の等モルシッフ塩基反応では、いずれも黄色粉末として錯体が得られた。亜鉛錯体については元素分析により、亜鉛 4 核錯体 $[\text{Zn}_4\text{H}_2\text{L}_{\text{N5}}^{2+2}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2](\text{ClO}_4)_4$ であることが明らかになった。この錯体のスペーサー部分の中央の 3 級アミンはプロトン化によりアンモニウム化したため亜鉛へ配位能力を失い、従って 4 核構造が誘導されたと考えられる。必要量の塩基を用いて 3 級アミンのプロトン化を防ぎ、金属配位能を付与することで巨大環状構造が与えられると考えられる (Figure 4-1)。

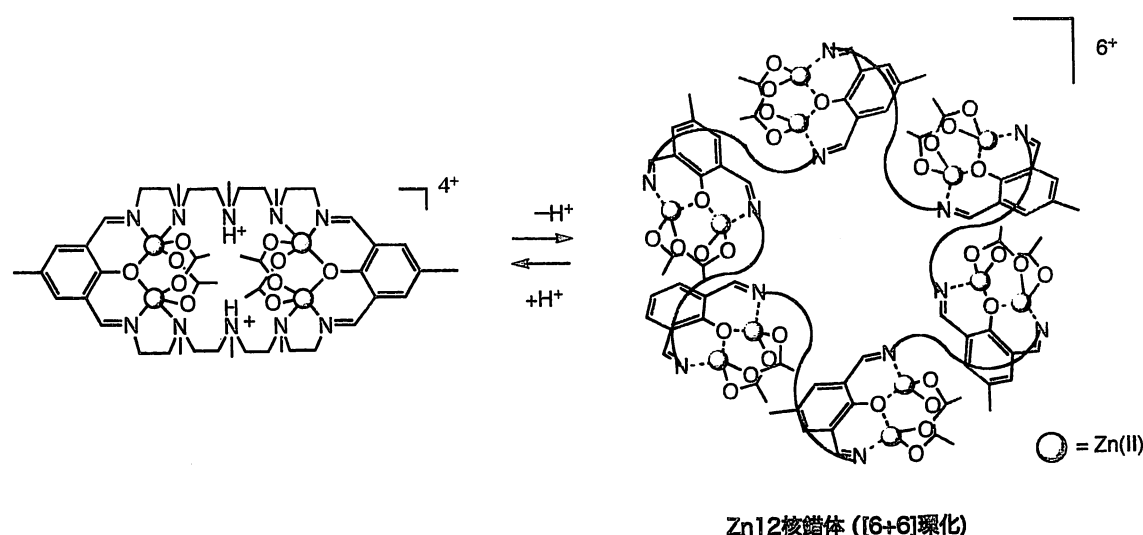


Figure 4-1 亜鉛錯体の構造変換

過塩素酸銅(II)ならびに酢酸コバルト(II)をテンプレートコアに用いた N6 ジアミンと

dfmp の錯体合成はいずれも [1+1] 型の 2 核錯体をマクロサイクル与えることがわかった。daud よりもスペーサー長を伸ばしたことにより、アミンスペーサーは金属中心まわりの下側を回り込むことで金属まわりの立体障害を回避することが可能となり、結果 [1+1] 型で環化が完結した。スペーサー長が十分に長いため、(μ -フェノキソ) 2 核コア同士の連結による巨大環状構造を導くに至らなかったと考えられる (Figure 4-2)。

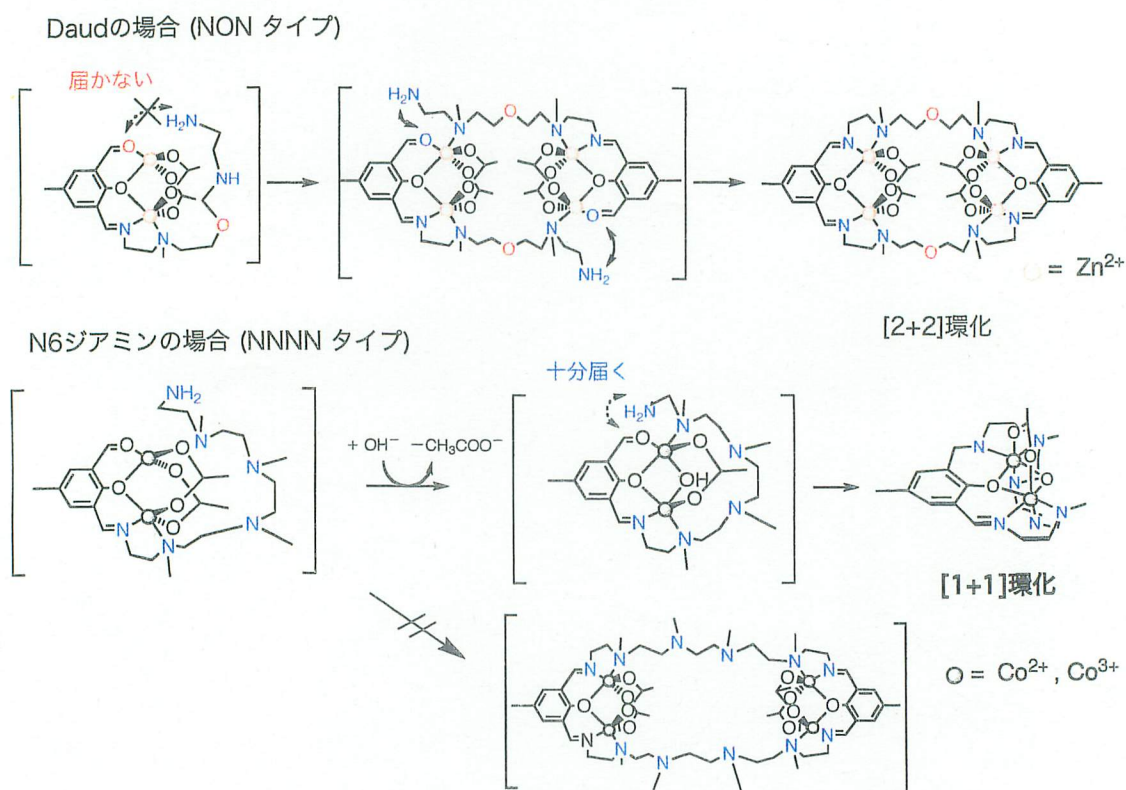
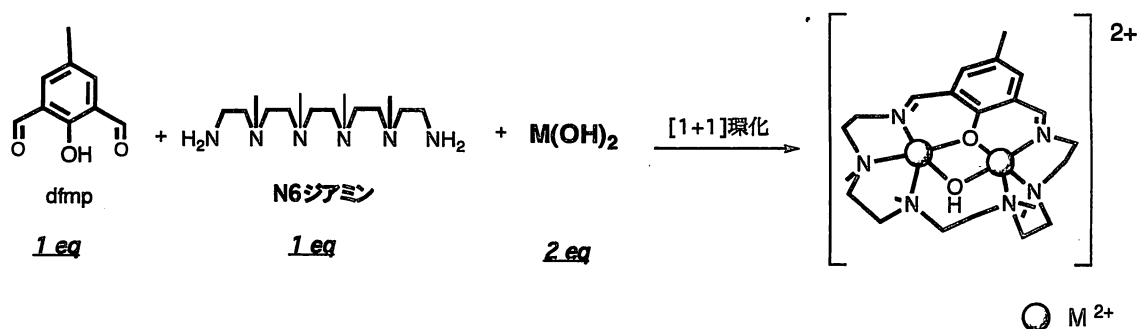


Figure 4-2 酢酸塩をテンプレートコアに用いた場合の環化反応

しかしながら、N6 ジアミンと dfmp の [1+1] 環化縮合反応により得られる 2 核化配位子 $\text{HL}_{\text{N6}}^{1+1}$ は、隣接するアキシアル位に外因性配位子の配位可能サイトを備えた 2 核錯体を与えることが本研究から明らかになった (Scheme 4-1)。おそらく他の金属イオンをテンプレートコアと用いたとしても、同様の構造を持つ 2 核錯体得られると考えられる。この構造は、二核金属酵素のモデル錯体へと研究を発展させる上で魅力的であり、かつ重要な条件を満たしている。

Scheme 4-1 N6ジアミンを用いた2核錯体合成



二核金属酵素の機能モデルを開発するにあたって、次の3点を考慮して分子設計する必要がある。

- 1) 二個の金属を近接して配置できること (金属間距離の制御)
- 2) 配位子によるクラスターコアの安定化
- 3) 基質を取り込むキャビティを有すること (反応活性部位の構築)

N6 ジアミンから得られた 2 核化配位子 HL_{N6}^{1+1} は、錯体を形成した場合に上の3つの条件を満たしており、今後は二核金属酵素モデルへの研究の展開が重要な課題となるであろう。しかしながら HL_{N6}^{1+1} はメタルフリーな状態では単離に成功しておらず、他の金属イオンを用いて二核金属酵素モデルの研究へと発展させるには工夫が必要である。通常、この種のシッフ塩基型大環状配位子は脱金属により配位子骨格 (C=N 二重結合) の解裂と再結合が生じ、結果としてオリゴマー化が進行する。配位子を安定に取り出すにはシッフ塩基部分を還元し、C=N 二重結合の解裂を防ぐ必要がある。シッフ塩基は水素化ホウ素ナトリウムなどで簡単に還元されるので、比較的容易に還元型二核化配位子が単離できるかもしれない。

プロローグの中でも触れたが、そもそもこの研究課題は「巨大環状配位子錯体の合成と動的イオン認識能」を目的として設定されたものである。狙いとした構造は得られなかったものの、二核金属酵素の機能モデルを研究する上で優れた配位子の設計指針が得られた事は、この研究の大きな成果である。

最後に

最後になるが、成果報告書の提出が遅れた事を関係者各位にお詫びしなければならない。本来ならば平成19年3月に提出しなければならないところを、1年間の提出猶予期間をいただき丸々1年遅れの提出となった。実質、5人の学生がこの研究課題に関わってきたが、途中で雨貝あかね、平良知之の両君が研究継続中にも関わらず、病より自ら退学の道を選択し、研究室を去って行った。研究効率は著しく低下し、報告書を作成するほど成果が得られなかったことから1年間のモラトリアム期間を願い出たわけである。合成技術を習得するまでに相当な時間が必要とされ、ようやく一人前になった頃に研究室を去らねばならなかった両君の無念もさることながら、私自身も研究を中断せざるをえなくつらい思いをした。1年の猶予期間中に研究をまとめなければならなかったが、この1年は私自身が大学評価関係の重要職をまかされるようになり研究効率は更に低下してしまった。法人評価に絡む大学業務で忙殺され、学生の指導に集中できなかった事は、何よりも学生諸君に申し訳なかったと思っている。その中で、今年度修士課程を修了する古謝弦太君が、超人的な粘りを発揮してくれ、なんとか一連の研究をまとめられるだけの成果を残してくれた。彼には本当に感謝していると同時に、十分な指導ができずに大変申し訳ない気持ちでいっぱいである。今回のこの報告書の大部分は、彼が修士課程の間に残してくれた研究成果である事を申し上げて、報告書の締めとさせていただきます。

資料 1

○雨貝あかね、平良孝史、安里英治

巨大環状配位子多核金属錯体の合成化学

- 講演要旨 -

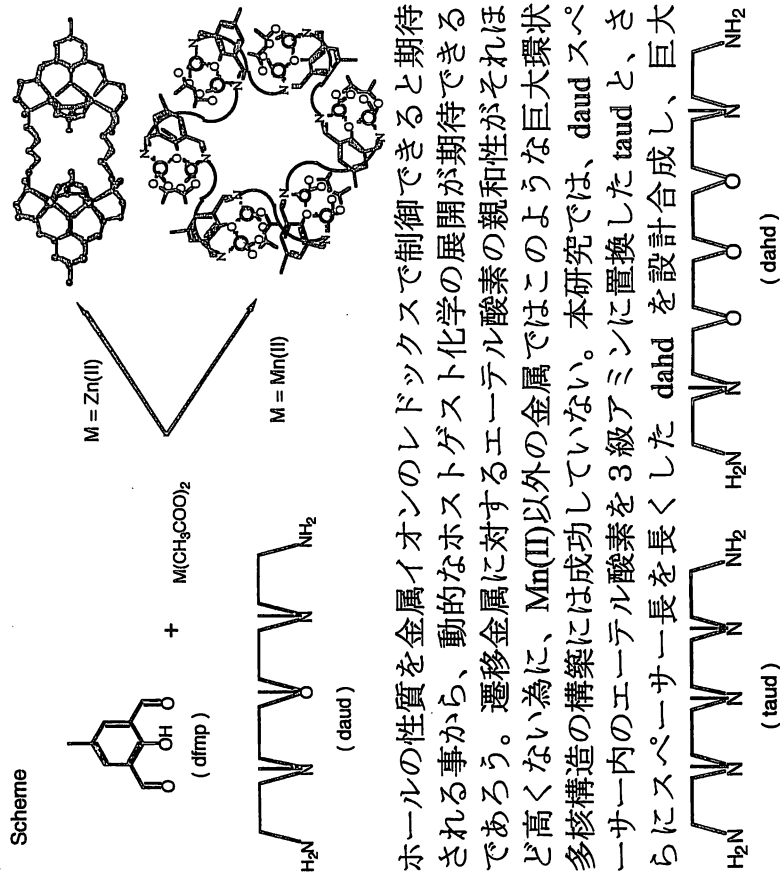
第55回錯体化学討論会 ・平成17年9月（於：新潟大学）

巨大環状配位子多核金属錯体の合成化学

(琉球大・理) ○雨貝あかね、平良孝史、安里英治

本研究室では、dfmp と daud との等モルシッフ塩基環化反応が、4核または12核多核環状錯体を与える事を見出している。その構造の作り分けには、長鎖ジアミン daud 内に組み込まれたエーテル酸素の配位が鍵を握っており、金属配位に関連した場合、daud スペーサー部分が振られて巨大環状構造を導く結果となる (Scheme 参照)。このような巨大環状多核金属錯体では、環状内部に構築されるホスト性巨大

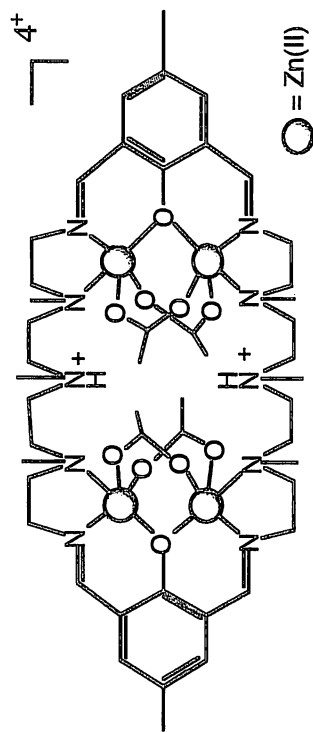
Scheme



ホールの性質を金属イオンのレドックスで制御できると期待される事から、動的なホストゲスト化学の展開が期待できるであろう。遷移金属に対するエーテル酸素の親和性がそれほど高くない為に、Mn(II)以外の金属ではこのような巨大環状多核構造の構築には成功していない。本研究では、daud スペーサー内のエーテル酸素を3級アミンに置換した taud と、さらにスペーサー長を長くした dahd を設計合成し、巨大

環状配位子多核金属錯体の合成化学と、その機能化学を展開することを目的とした。

taud に対し2当量の $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を加えたメタノール溶液に当量の dfmp を加え、加熱後過塩素酸ナトリウムを加える。この溶液を自然濃縮させ析出してきた固体をアセトニトリルに溶かしエーテル拡散法によりオレレンジ結晶(1)を得た。元素分析、IR スペクトル、NMR スペクトルより、1は taud : dfmp :



錯体 1 の予想構造

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ が n : n の比で反応し、完全に環化反応が行っている事が確認された。一方、カウンタートイオンである過塩素酸が 4n 当量比で存在することから、taud 内の中央の3級酸素はプロトン化して4級化しており、従って金属配位に寄与できない事から四核構造をとっているものと予想される。現在、この脱プロトン化に伴う環状多核構造の変化に加えて、遷移金属を用いた環状錯体合成、dahd を用いた場合の環状構造の変化等の詳細について研究中である。

○あまがいがあかね、たいらたかふみ、あさとえいじ

資料 2

○中田和伸、安里英治、又吉直子

ビスマクロサイクル型配位子の銅(II)四核錯体

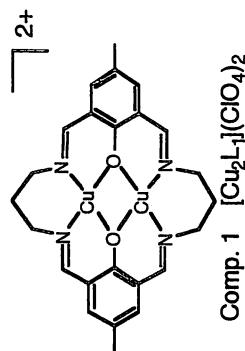
- 講演要旨 -

第55回錯体化学討論会・平成17年9月(於:新潟大学)

ビスマクロサイクル型配位子の銅(II)四核錯体

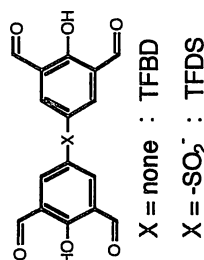
(琉球大学) ○中田和伸、安里英治、又吉直子

Robson らによって報告されたマクロサイクル型銅(II)二核錯体 (Comp. 1) は、金属間の磁気的相互作用や多核金属酵素モデルの研究を飛躍的に発展させる契機となった歴史的化合物である。

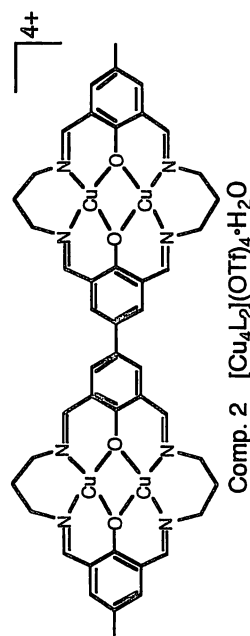


その 1 電子還元種はクラス III の混合原子価状態 $\text{Cu}^{1.5+}\text{-Cu}^{1.5+}$ を示す事も知られている事から、この種の二核ユニットを連結し、ポリマクロサイクル型多核構造へと伸長していく合成研究は、磁性や生体類似触媒能の研究だけでなく、電気化学的にも興味をもたれる。我々は、Comp. 1 の連結化の最初のステップとして、共役型および非共役型で連結したビスマクロサイクル型銅(II)四核錯体 Comp. 2、Comp. 3 の合成に着手した。

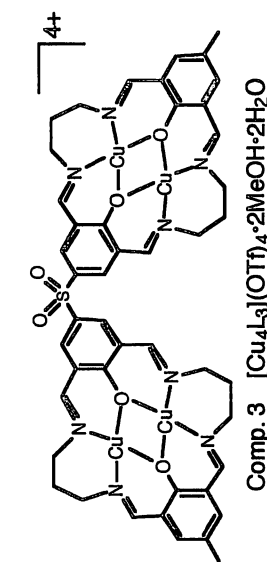
ビスマクロサイクルおよびポリマクロサイクル構造を構築する上で重要なテトラアルデヒド体 TFBD と TFDS の合成は、Duff 反応を利用した先の我々の合成を改良して行なった¹⁾。Cu(II) による鑄型効果を利用し、TFBD (または TFDS) と 1,3-propanediamine を反応させ、2,6-diformyl-4-methylphenol で環を閉じる事により、それぞれトリフレート塩として Comp. 2 および Comp. 3 を得た。錯体のビスマクロサイクル四核構造については、元素分析



(C, H, N)、ESI-mass により確認した。また可視吸収スペクトル (DMF 中)、ESR スペクトルより、それぞれの銅周りの構造が Comp. 1 のそれと本質的に等しい事を確認した。二核ユニット間の相互作用が弱いと予想される Comp. 3 の電気化学的挙動は、各ダイマー単位で -0.86V と -1.20V にそれぞれ 2 電子還元波が観測された。Comp. 2 ではダイマー同士の相互作用が期待されたものの、同様に -0.89V と -1.27V の 2 段階 2 電子過程の還元ピークが観測され、



Cu(I)-Cu(II)₃ で示す混合原子価状態を観測する事はできなかった。それぞれの四核錯体における磁気的挙動はいずれも反強磁性的であるが、詳細な解析は現在進行中である。



1) Eiji Asato et al., *Chem.Lett.*, 2000, 678.

○なにかかすのぶ、あさとえいじ、またよしなおこ

資料 3

安里英治

大環状多核金属錯体の配位空間化学

- 講演要旨 -

文部科学省オープン・リサーチ・センター整備事業、錯体分子素子
研究センター「無機有機複合材料創出の為の錯体分子素子の研究」
2005年シンポジウム： 平成17年5月（於：関西学院大学）

大環状多核金属錯体の配位空間化学

Coordination space created at the center of large macrocyclic metal assembly

琉球大学理学部・海洋自然科学科 安里英治

Eiji Asato, Faculty of Science, University of the Ryukyus

E-mail address: asato@sci.u-ryukyu.ac.jp

キーワード: 1. 大環状多核金属錯体、2. 配位空間、3. ホスト-ゲスト化学

Keywords: 1. Metal-based large macrocycle, 2. Coordination space, 3. Host-guest chemistry

巨大環状分子はその構造的特徴を反映し、必然的に分子中央に巨大空孔を与える。遷移金属を用いて安定な環状構造を構築し、金属のレドックスを利用して空孔の電荷制御を行えば、「カチオン」「中性分子」「アニオン」認識能を動的に制御できる配位空間が構築可能となる。このような“孔の機能化学”を展開するにあたっては、金属のレドックスに耐えうる安定な環状構造を設計合成する必要があり、共有結合で連結された巨大環状配位子の利用が最も適すると考えられる。本研究室では、これまで金属鋳型反応をベースとしたシッフ塩基環化反応を利用して、巨大環状金属錯体の合成化学を展開してきた。本講演では、これまで得られた巨大環状多核金属錯体の例を紹介するとともに、現在取り組んでいる多環型巨大環状錯体へのアプローチについて紹介する。

Development of host-guest chemistry has been closely related to the growing number of macrocyclic compounds. Although examples of transition metal-based large macrocycle are still rare, the large cavity created at the center of this sort of metal assembly would show switching ability toward substrate recognition, because the cavity charge in principle can be controlled by redox property of the metal ions. Our synthetic strategy approaching metal-based macrocyclic supramolecular system is based on the use of giant macrocyclic ligands obtained by metal-templated Schiff-base reaction. In this presentation, several examples of metal-based macrocyclic chemistry from our group will be discussed.

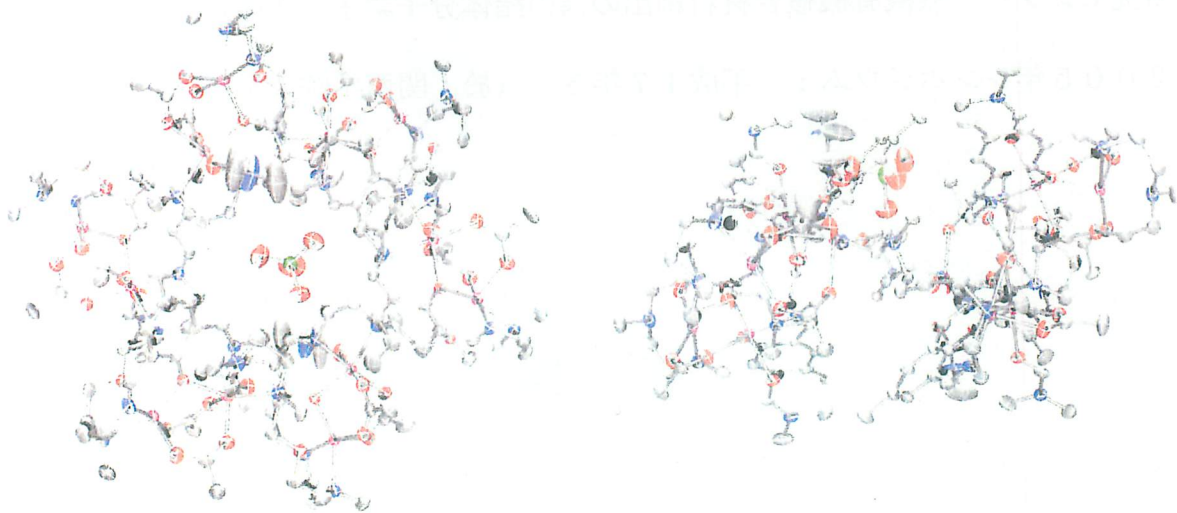


Figure 1. Dodecanuclear Mn(II) macrocycle showing anion trapping ability.