

原子レベルで精密に組み上げるナノスケール 分子磁性材料の開発

所属：大阪大学大学院 基礎工学研究科 物質創成専攻

助成対象者： 剣 隼人

共同研究者： なし

概要

十数個から数十個の金属と架橋酸素から形成される 1 ナノメートル前後の金属酸化物クラスター錯体は、数個の金属からなる酸素架橋金属クラスター錯体やバルクの金属酸化物とは質的に異なる性質や機能を発現することから、無機材料化学・錯体化学の境界領域に位置する分子性の金属材料の一つである。本研究では、カルボキシラート配位子を有する単核錯体や数個の金属から形成される金属クラスター錯体を原料として、酸素や過酸化物を用いる酸化反応、もしくは金属塩を副生しない還元反応を行うことにより、金属の核数が増加した様々な金属クラスター錯体が選択的に得られることを見出した。

Abstract

Metal oxide clusters composed of more than ten metal atoms as well as bridging oxygen atoms belong to one category of molecular-based nano materials found in the boundary area between functional single metal complexes and solid inorganic materials. Because of the uniqueness of the metal clusters, their properties and functions have attracted recent interest as next-generation molecular-based functional inorganic materials. In this study, it was found that various metal clusters having different numbers of metal nuclei can be obtained by oxidation using oxygen and peroxides as oxidants or reduction using salt-free reducing agents, in which mononuclear metal carboxylates or small-sized metal clusters were used as the starting materials.

研究内容

1. 研究背景と目的

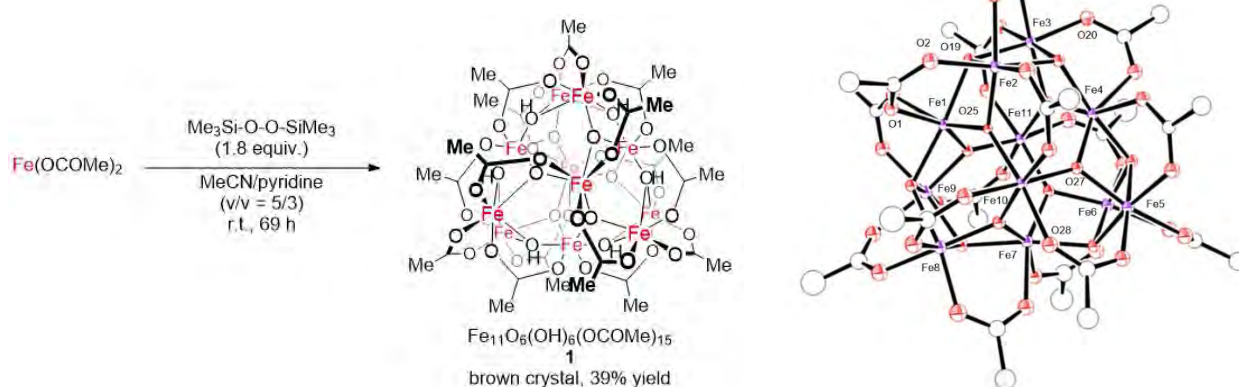
金属クラスター錯体は、内包する複数の金属原子間の相互作用により、単核の金属錯体やバルク金属などには見られない特異的な物性を示すことが知られている。内包する複数の金属原子間にはたらくスピン相互作用等により、単核の金属錯体やバルク金属などには見られない特異的な電気化学的・磁氣的挙動を示すクラスター錯体が多く報告されており、錯体自体の物性についての研究例も多い。例えばこのような多核金属クラスター構造を有した錯体では中心金属コアが大きくなることで基底状態におけるスピン総和ベクトルを大きくすることができるため、大きな磁性を持った錯体となり得る。このような大きな磁性を有した錯体の一部は低温において磁氣的ヒステリシスを示すものがあり、それらの錯体は単分子磁石（SMMs）として近年ナノサイズの磁気記憶材料として注目を集めている。また、金属クラスター錯体のコア部分の巨大化は、錯体が金属酸化物の粒子の大きさに近づくことでもあり、金属粒子をさらに小さくするというトップダウン的手法ではなく、ボトムアップ的手法を用いて分子と粒子の境界や量子力学と古典力学の境界を探るという意味においても、合成・物性研究の観点から興味深い内容である。これらの金属クラスター錯体は、その核数や構造により触媒特性や物性が大きく変化するため、目的とする構造を選択的に合成する手法の開発は、今なお盛んに行われている。本研究では、選択的な金属クラスター錯体の合成に向けた金属核数の成長反応を発展させ、従来にないナノスケールの分子磁性材料を開発すべく、十数個から数十個の厳密な金属核数から成る金属クラスター錯体の精密合成を目的として研究を実施している。

2. 結果

2-1. $(\text{Me}_3\text{SiO})_2$ を用いた酸化反応による 11 核鉄クラスター錯体の合成

酸素や過酸化物による鉄錯体の酸化反応は、生体内で鉄イオンを貯蔵するタンパク質であるフェリチンの作用機構の理解につながることから、古くから活発な研究が行われている。例えば、酸性溶液中に溶解する鉄イオンを酸化した場合には、金属核数の制御が困難であり、酸化鉄の沈殿が生じる一方、配位子を有する鉄錯体を酸化することで、例えば酢酸鉄(II)から酸素架橋 3 核鉄クラスター錯体を得られることが知られている。今回、酸素よりも酸化力に優れた酸化剤として、 $(\text{Me}_3\text{SiO})_2$ を用いた酸化反応による鉄クラスター錯体の合成検討を行った。

アセトニトリルとピリジンの混合溶媒中、酢酸鉄(II)に対して 1.8 当量の $(\text{Me}_3\text{SiO})_2$ を加え、69 時間攪拌を続けた。トルエンを加えた後に、減圧留去により反応溶液を半分程度に濃縮したところ、褐色固体が析出した。この後、ろ過により得られた母液に対してさらにトルエンを加えて再結晶を行うことで、褐色結晶が得られた。得られた結晶を用いて単結晶 X 線結晶構造解析結果を行ったところ、11 核鉄クラスター錯体 $\text{Fe}_{11}\text{O}_6(\text{OH})_6(\text{OCOCH}_3)_{15}$ (**1**) であることを見出した。錯体 **1** に含まれている鉄原子は六つの酸素架橋と六つの水酸基架橋によって中心骨格を形成しており、そのすべてが八面体構造をとっている。また全ての鉄原子は 3 価であることが分かった。なお、類似の鉄 11 核構造は Lippard らにより、鉄 3 価錯体を原料として多段階を経る合成法が報告されている¹。



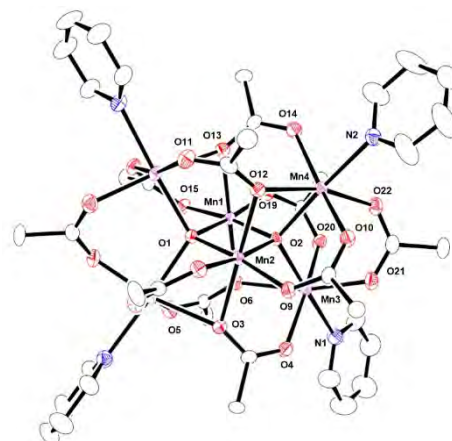
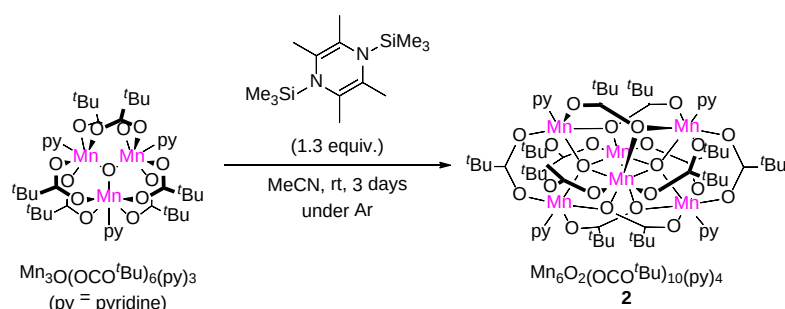
2-2. 有機ケイ素化合物を用いた還元反応による 6 核マンガンクラスター錯体の合成

われわれはこれまでに、金属錯体を還元する還元剤として有機ケイ素化合物が有効であり、還元剤由来の金属塩を副生することなくゼロ価の金属ナノ粒子が純度良く得られることを報告している²。一般に、金属還元剤を用いることで生じる金属塩は目的とする金属クラスター錯体に取り込まれ、狙いとするクラスター錯体のみを純度良く得ることが困難とされていることから、今回、有機ケイ素化合物を用いる新たなクラスター錯体の合成法を検討した。

アルゴン下で、ピバレート配位子を有する 3 核マンガン錯体 $\text{Mn}_3\text{O}(\text{OCOtBu})_6(\text{py})_3$ 、有機ケイ素還元剤、アセトニトリルをシュレンクに入れ、3 日間攪拌したところ、赤褐色懸濁液が得られた。反応後の上澄み液、および濃赤色固体を洗浄したアセトニトリル洗液をガラス容器内で保存したところ、赤褐色の針状結晶が得られた。得られた結晶の X 線結晶構造解析の結果から、6 核マンガンクラスター錯体 $\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{OCOtBu})_{10}(\text{py})_4$ (**2**) であることが分かった。また、解析の結果から、このクラスターは二つの四面体が一辺を共有して

いる形状を持つコアに各配位子が配位している構造を持っていることが分かった。また、クラスター外部に位置するマンガン原子 Mn3, Mn4, Mn5, Mn6, は配位している六つの原子とのそれぞれの結合長には偏りが小さかったのに対し、クラスター内部の Mn1, Mn2 では配位している原子との結合長に偏りがあり、Mn1-O13 (2.240(3) Å) および Mn3-O6 (2.238(3) Å) の二つの結合長が他の四つの結合長よりも長く、Mn1 を中心とする歪んだ八面体構造が形成されていた。以上より、Mn1 および Mn2 は三価でありヤーン・テラー効果の影響で構造が歪んでいるということ、Mn3, Mn4, Mn5, Mn6 の四つのマンガン原子は二価でありヤーン・テラー効果の影響をほとんど受けていないということが示唆された。

この 6 核錯体の生成機構として、原料である 3 核錯体が一電子還元を受けることで、配位子の一つが解離した配位不飽和かつ三価のマンガン原子を含む 3 核錯体である $\text{Mn}_3\text{O}(\text{OCOC}^t\text{Bu})_6(\text{py})_3$ が生成し、その 3 核錯体が二量化することにより、今回の 6 核マンガン錯体が生成していると考えられる。



3. 今後の展望

本研究において、単核金属錯体の酸化反応、また、金属クラスター錯体の還元反応による金属核数の成長反応に関する知見が得られた。すなわち、錯体の酸化反応による核数成長、続く還元反応によるさらに大きな金属クラスター錯体の形成が原理的に可能であり、酸化と還元を繰り返すことで狙いとする数の金属原子を含むクラスター錯体をボトムアップ的手法により合成することが可能であることを示している。金属核数の大きなクラスター錯体の合成は、結晶化の過程により偶然得られる、もしくは、複雑な配位子を用いて配位座を厳密に制御することで得られる、など、未だ、単純な構造から順次、狙いとするクラスターを合成する手法については未踏破の領域である。精密に組み上げるための基礎的知見を見出した本成果の発展により、さらに広範囲の金属クラスター錯体の合成が可能となり、新たな分子性金属材料を切り拓く知見となると期待している。

引用文献

1. Gorun, S. M.; Papaefthymiou, G. C.; Frankel, R. B.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3337.
2. (a) Tsurugi, H.; Mashima, K. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*(3), 769. (b) Yurino, T.; Ueda, Y.; Shimizu, Y.; Tanaka, S.; Nishiyama, H.; Tsurugi, H.; Sato, K.; Mashima, K., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *127*(48), 14437.

本助成に関わる成果物

[口頭発表]

日本化学会 第 100 春季年会（コロナウィルスの影響で開催中止）

*N, N'*ービス（トリメチルシリル）ジヒドロピラジン誘導体を用いた酸素架橋を有するマンガンおよび鉄多核錯体の還元反応

（大阪大学大学院基礎工学研究科）鳥井 隆也、劔 隼人、真島 和志