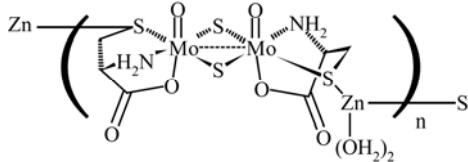


ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

大項目	1. 錯体化学
中項目	1-4. 錯体の構造と電子状態
小項目	1-4-5. 機能集積を目指した多核金属錯体の鎖状化

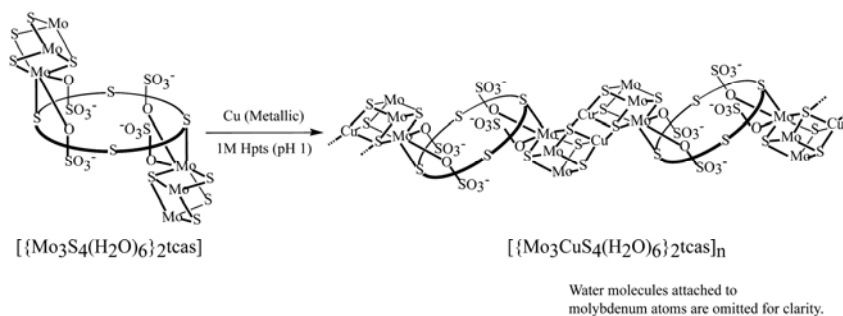
概要（200字以内）	
<p>これまでに、膨大な多核金属錯体の合成法に関するノウハウが蓄積されており、一部では、合理的方法に従って多核金属錯体を合成する方法も確立されている。一方、金属有機系構造体と呼ばれる機能性配位高分子の研究が爆発的活況を見せている。現在、これらの研究を背景に、多核金属錯体のもつ機能の集積を目指して、金属有機系構造体の中に多核金属錯体を組み込んだ、新しい配位高分子の合成法を開発する研究が進行している。その現状をレポートする。</p>	<p>Table of contents  <b>概要：</b>機能性多核金属錯体を高次に鎖状化することにより、機能の集積、あるいは新しい機能発現を目指す。  <b>現状：</b>多核錯体を鎖状に連結した配位高分子化合物に関する研究は活発であるが、機能発現という点では満足できるものではない。  <b>課題：</b>どのような多核金属錯体を鎖状化し、いかに機能発現をさせるか。</p>

現状と最前線	
<p>無機合成化学の分野において、研究者らは、金属原子を様々な架橋原子（配位子）で繋ぎ合わせるにより、多様な多核金属クラスター錯体を合成する手法を開発し、得られた多核金属錯体の性質を明らかにすることにより、膨大な研究成果を蓄積してきた。最近、金属有機構造体と呼ばれる機能性配位高分子、いわゆる集積型金属錯体と呼ばれる一群の化合物に関する研究が爆発的広がりを見せており、その中には、新しい光、電子、磁気材料として期待される化合物も多く報告されている。しかし、このような集積型錯体の合成においては、用いられる基本構造ユニットの多くが単核の金属錯体であり、これまでに無機合成化学者によって蓄積されてきた膨大な量の多核金属錯体合成のノウハウが十分に利用されていないのが現状である。</p> <p>近年、多核金属クラスター錯体を鎖状に連結することにより、高次に鎖状化した新しい多核金属錯体の創出を目指した研究が盛んに行われるようになってきている。例えば、我々の研究グループで、モリブデンのスルフィド錯体を基本ユニットとした、配位高分子の構築を行っている。L-システインを配位子とするスルフィド架橋モリブデン(V)複核錯体、<math>[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{cys})_2]^{2-}</math>と、亜鉛(II)アクア錯体との反応を行ったところ、システインの硫黄原子と <math>\text{Zn}^{2+}</math> イオンとが結合するこ</p>	
 <p><math>[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{cys})_2]_n</math> の構造式</p>	

とにより、新しい混合金属配位高分子、 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{cys})_2]_n$ を単離できることを発見した。また、他の金属に配位可能なスルフィド架橋原子をもつ  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  骨格を含むチアカリックスアレーン (tcas=thiacalix[4]arene tetrasulfonate) 錯体、 $[\{\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_6\}_2\text{tcas}]$ と、金属銅との反応より、8個の金属中心をもったモリブデン-銅スルフィド錯体を tcas 分子が連結した混合金属配位高分子、 $[\{\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{H}_2\text{O})_6\}_2\text{tcas}]_n$ を単離している (Reaction scheme)。関連する分野では、

キューバン型構造の  $\text{M}_4\text{Q}_4$ 型骨格をもつ遷移金属クラスター錯体を鎖状化することにより、配位高分子を合成する方法に関する総説がある。<sup>1)</sup>  $\text{M}_4\text{Q}_4$ 型 ( $\text{Q}=\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$  and

Reaction scheme



$\text{Te}^{2-}$ ) 骨格をもつ遷移金属クラスター錯体は、架橋原子としてカルコゲニドイオンをもっており、生命科学分野から、触媒などの工業化学関連の分野まで、幅広い分野で研究の対象になっている化合物群である。Mironov らは、キューバン型レニウムシアノ錯体、 $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]$ と、巧みに配位環境を調整した  $\text{M}^{2+}$ 錯イオンとを反応することにより、高次に鎖状化した混合金属配位高分子の単離に成功している。

近年、このような、多核金属錯体を鎖状に連結することによって作りだされる配位高分子化合物の研究は非常に活発に行われるようになってきている。しかし、機能性の発現という点においては満足のいく化合物が創られるにはいっていない。この点が今後の課題である。

参考文献：O. A. Efremova, Y. V. Mironov, V. E. Fedorov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2533 - 2549.

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

どのような多核金属錯体を鎖状化し、いかに機能を発現させるか。

- 1) 多核金属中心を集積した配位高分子の合成例の蓄積と機能探索
- 2) 合目的に多核金属錯体を鎖状化することによる機能集積化
- 3) 多核金属中心を集積した配位高分子を用いた配位空間の設計  
クリスタルエンジニアリング

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

- 1) 多核金属中心を集積した配位高分子のアプリケーション開発

キーワード

多核錯体・配位高分子・集積型金属錯体・金属有機構造体・錯体触媒