

遊離イオンに基づくコバルトキューバン型錯体の 架橋ハロゲンの配列制御と物性研究

京都大学複合原子力科学研究所

外山 真理

1. はじめに

錯体化学は、Alfred Werner から始まりその創生の時期から無機化学・有機化学・物理化学・分析化学・生化学・物性科学などの境界領域、近年ではいわゆる複合領域と呼ばれる分野に位置付けられ、医薬品や工業的な応用への展開も含め重要視されている。^[1,2] 金属イオンと配位子(有機物や陰イオン)間の配位結合によりできる錯体は、多彩な色を呈する点も特徴であり、それはしばしば化学反応に伴う構造や金属イオンの酸化数の変化に応じて変化する。その特徴を利用し、特定化合物の検出薬としても利用される。身近な例として、乾燥剤のシリカゲルに含まれる青色の検出薬である塩化コバルト (CoCl_2) が挙げられる。シリカゲルが水を吸収すると含有されている塩化コバルトが吸収された水と反応し、ピンク色の化合物 ($[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$) に変化する。この呈色反応により、シリカゲルの乾燥状態を色で判定できる。このように特別な分析装置を使わなくても人の目で判定できる検出剤(センサー)として働く機能性錯体を創ることが申請者の研究テーマの1つである。

2. 錯体を用いたフッ化物イオン(F^-)検出薬

申請者らはハロゲンの中でも最も小さい“フッ化物イオン(F^-)”をターゲットとした検出・定量ができる錯体の創製研究を行っている。「フッ化物」は歯科医療でむし歯の予防薬として使われるため社会的な認知度は高いが、急性過剰摂取による急性中毒や、慢性的な過剰摂取による歯のフッ素症や骨フッ素症を引き起こすデメリットはあまり知られていない。^[3] また、工業的には半導体等の製造過程でフッ酸 (HF) が基盤の洗浄に用いられている。そして、フッ素樹脂はその耐熱性・耐薬品性・電気絶縁性などから様々な場面で材料として使われている。つまり、これらの生産や製造に関わる工場排水には F^- が含まれている。現在の環境基準では F^- による環境負荷はそれほど高くないと考えられているため、健康被害の恐れがある高濃度での規制が定められているだけである。しかし、長期的な視点で見れば、たとえ規制以下のレベルであっても不自然な F^- の分布と循環には注意することが SDGs の視点からも重要であると考えられる。

現行の JIS 規格の F^- の検出方法 (JIS K 0102 34.1 ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光度法) は、実験室でサンプルを前処理(蒸留)する過程が必要であり、かつ、高価な希土類を試薬として用いる。^[4] そこで申請者らは、検出作業の前に実験室での前処理が必要ない、つまりフィールドワークでも使えるようなもの、かつ、現在使われているものよりも安価な試薬の開発を目指している。具体的には、まず低コスト化を狙い希土類よりも安価なルテニウム

(Ru) での研究を始めた。ルテニウム(II)錯体は申請者が学生の頃より扱っており、合成技術等にも精通しているためである。[5]

3. 我々のこれまでの「目視でフッ化物イオン(F⁻)の検出が可能な錯体」の研究

ポリピリジル-ルテニウム(II)錯体の色は、多くの場合、中心金属イオンから配位子への電子移動 (Metal to Ligand Charge Transfer ; MLCT) 遷移に起因しており、これが可視光領域に観測されるため、我々には Ru(II)錯体がカラフルな物質として認識される。これまでに申請者らが報告した目視で F⁻の検出が可能な錯体の構造的な特徴は、**Fig. 1** に示したようにキレート環部位にアミノ(NH)基やアミド(NH₂CO)基を持つ配位子を含む点である。[7-9] これらの配位子をもつ Ru(II)錯体はアミノ基やアミド基の H で F⁻を補足し、NH⁺⋯F⁻水素結合を形成する。このとき F⁻の高い電気陰性度のため、アミノ基やアミド基の水素が F⁻に強く引き付けられ、F⁻付加体における水素結合は N⁺⋯HF と表す方が妥当な構造をとる。その結果、錯体中の配位子の立体構造や電子的環境に変化が生じる。すると、可視光領域に現れる吸収帯 (MLCT 遷移) がシフトするため、分析装置を使わなくても人の目で見て判定できるレベルで色の違いが認識できる。一例を **Scheme 1** に示した。オリジナルの Ru(II)-Hdpa のキレートは非平面 (**Scheme 2, left**) で錯体は黄色を呈するのに対し、F⁻付加体のキレートは平面的に変形し (**Scheme 2, right**) 錯体は橙色となる。[7]

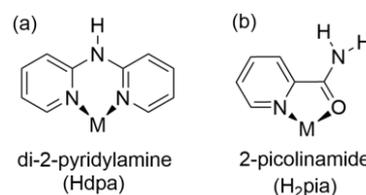
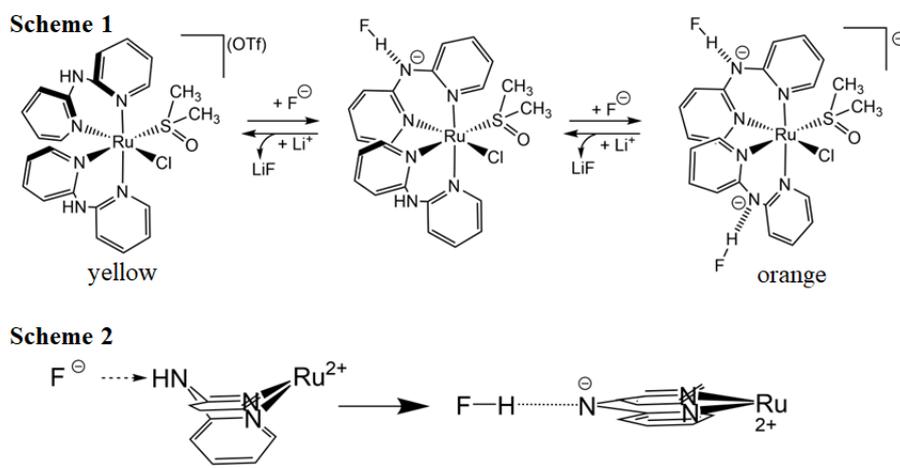


Fig. 1. Chelate ligands including amino or amide group.



4. より安価なフッ化物イオン(F⁻)検出剤の検討

第3項に記した Ru(II)-Hdpa 錯体と F⁻の呈色反応の原理より、金属イオンの吸収波長が可視光領域にある事とキレート配位子の構造が F⁻センサーの鍵であると考えられる。そこで、より安価な F⁻センサーを目指し、キレート配位子を固定して中心金属イオンを貴金属のルテニウムからコバルトに変更した錯体へ研究を展開した。第1項に記載したように乾燥剤のシリカゲルの指示薬にも使われるコバルト化合物は可視光領域に吸収帯を持ち、ルテニウム塩より1グラム当たりの概算で 10~20 倍安価に購入できる。まず、対称構造のキレート配位子である Hdpa を持つコバルト(II)錯体 (Co(II)-Hdpa 錯体) の研究を行った。[10]

酢酸コバルト(II)四水和物と 2 等量の Hdpa と Li(OTf) (OTf⁻ = CF₃SO₃⁻) との反応により [Co(Ac)(Hdpa)₂](OTf) (Ac = CH₃COO⁻, Fig. 2) を収率 92%で得た。この錯体の淡ピンク色溶液に F-ソースとしてテトラブチルアンモニウムフッ化物 (N(Bu)₄F; TBAF) 加えると溶液から濃赤色沈殿が生じた。濃赤色沈殿の構造は、予想していた配位 Hdpa の NH 基に F が水素結合で相互作用した付加体 [Co(Ac)(Hdpa)(FHdpa)]ではなく、単結晶 X 線構造解析により Co₄F₄ の組成からなる擬立方体のキュバン骨格 (Fig. 3) を持つ [{Co(Hdpa)(μ₃-F)}₄(μ₂-Ac)₂]F₂ で表される錯体 (Fig. 4, 以下“Co₄-F₄ キュバン錯体”と称する) であることがわかった。この構造を持つ錯体の生成は想定外であったが、Co(II)-Hdpa 錯体と F-の反応がこれまでの Ru(II)-Hdpa 錯体の場合の反応とは明らかに異なることを示す学術的に非常に興味深い結果であった。また、溶液から F-を取り込んだ錯体が析出してくる挙動は、単核錯体が F-センサーと同時に除去 (回収) 剤としても利用可能であることを意味する。

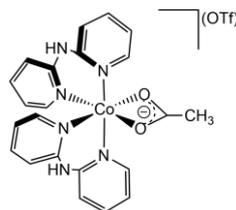


Fig. 2. Structure of [Co(Ac)(Hdpa)₂](OTf).

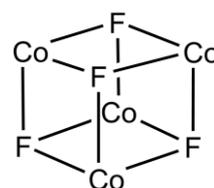


Fig. 3. Co₄-F₄ cubane.

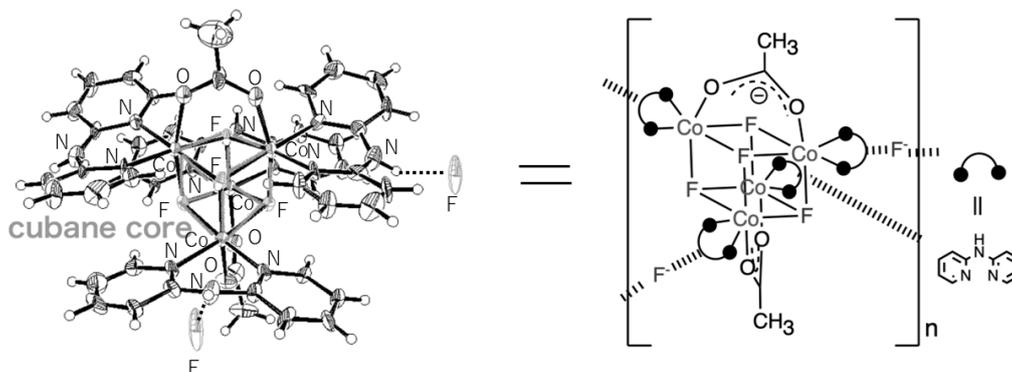


Fig. 4. ORTEP drawing (left) and chemical drawing (right) of Co₄-F₄ cubane complex with Hdpa.

5. 本研究の目的

架橋ハロゲンのキュバン骨格を持つ錯体の最初の報告例は、1977年に Nature で報告された Co₄-F₄ キュバン型錯体である。^[11a] その後、現在まで、この Co₄-F₄ 型キュバン骨格を持つ錯体は 2 つ、ハロゲンを塩化物イオン (Cl⁻) にした Co₄-Cl₄ 型キュバン骨格を持つ錯体は 1 つしか合成例がない。^[11,12] そこで申請者らは様々なハロゲンで架橋したコバルトキュバン型錯体の構築法の検討と、それらの物性研究を企画した。

これまで報告されている Co₄-F₄ キュバン型錯体では、遊離 F⁻のソースとして Co(BF₄)₂ の陰イオン BF₄⁻の分解生成物由来の F⁻が利用されており、化学量論的にも合成法として最適ではない。申請者らは遊離 F⁻のソースとして TBAF を用い、単核錯体 [Co(Ac)(Hdpa)₂]⁺との反応より Co₄-F₄ キュバン錯体を収率 80%で得る事に成功した。このことから、この方法により異なるハロゲンのテトラブチルアンモニウム塩を用いることで対応する Co₄-X₄ キュバン錯体の合成の可能性があると考えた。様々な Co₄-X₄ キュバン型錯体の合成し、その構造と物性評価のデータを集めることは、このキュバン型錯

体の分野の基礎研究に大きく貢献するものであり、将来的には触媒や磁気デバイス開発へつながると考えられる。

本研究では、まず初めに得られた $\text{Co}_4\text{-F}_4$ キュバン錯体の生成機構を分子モデリングソフト Spartan'20 (wavefunction 社製) を用い、生成物からの逆推定で検討した。

6. コンピューター計算による $\text{Co}_4\text{-F}_4$ キュバン錯体の生成機構の検討

Fig. 5 に示すように出発物質の単核錯体から最終生成物の $\text{Co}_4\text{-F}_4$ キュバン錯体ができる過程を計算した。その過程で、 $\text{Co}_4\text{-F}_4$ キュバン錯体の1段階前の中間体として $\text{Co}_4\text{-F}_4$ キュバン錯体の半分の構造に相当する $\text{Co}_2\text{-F}_2$ 平面四角形パーツ $[\{\text{Co}(\text{Hdpa})(\mu_2\text{-F})\}_2(\mu_2\text{-Ac})]\text{F}$ のエネルギーが単核錯体と4核錯体生成物の中間の値となり、反応の中間体として適当であることがわかった。単核錯体からこの

$\text{Co}_2\text{-F}_2$ 平面四角形中間体が生成する過程では、コバルト1つ当たり1つの Hdpa が解離し、コバルト2つ当たり1つの酢酸イオンの解離が必要となる。この2つの解離に注目して単核錯体から $\text{Co}_2\text{-F}_2$ 平面四角形中間体を経て $\text{Co}_4\text{-F}_4$ キュバン錯体の生成過程を検討・計算し、想定される生成ルートを Fig. 6 にまとめた。

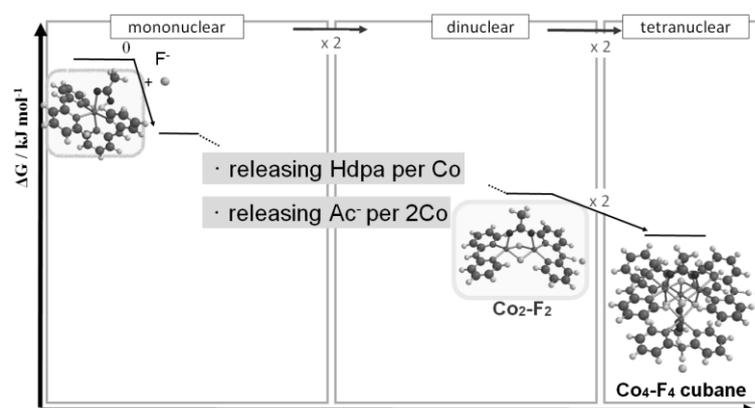


Fig. 5. DFT Calculations using by Spartan'20 (wavefunction): Initial Assumptions. B3LYP/LANL2DZ-6031G* and C-PCM model (Conductor like Polarizable continuum model) in CH_3CN (Polar solvent, $\epsilon = 37.22$).

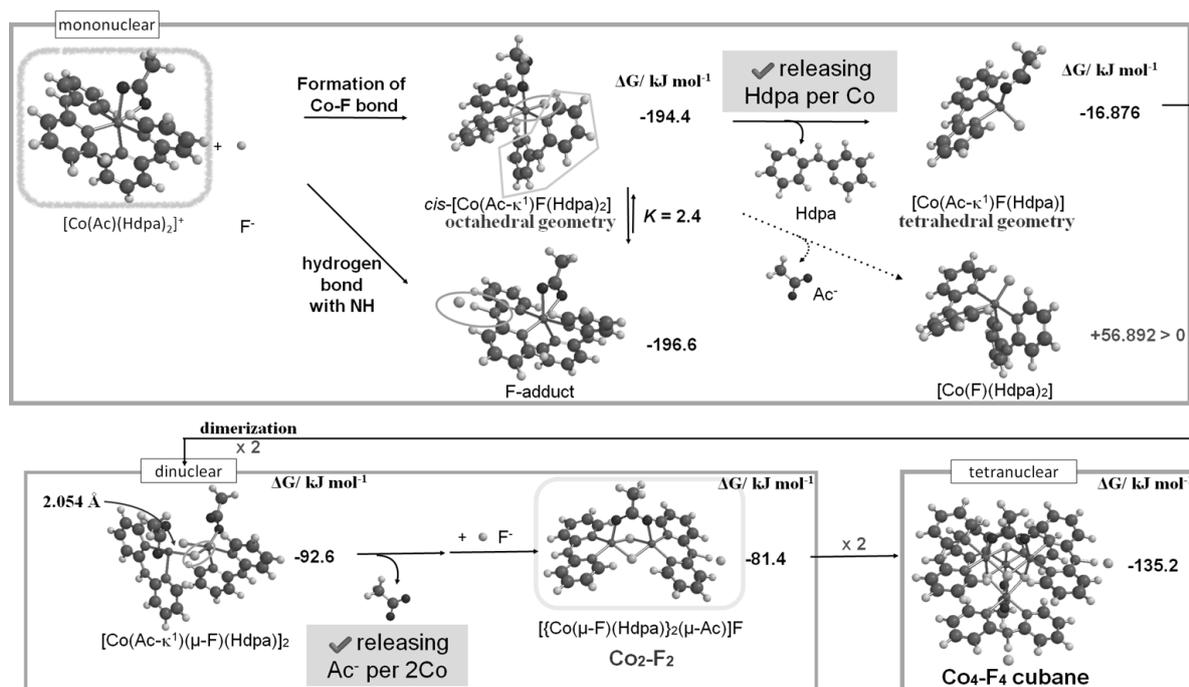


Fig. 6. DFT Calculations using by Spartan'20 (wavefunction): Full Scheme.

まず、原料の単核錯体と F⁻との反応により初めに生じる化合物は2種類想定される。1つは Co-F 結合を持つ *cis*-[Co(Ac- κ^1)F(Hdpa)]₂が生じる場合であり、他方は Ru(II)錯体と同様に錯体中の Hdpa の NH 基に F⁻が水素結合で相互作用する付加体（これまでの Ru(II)錯体の系で生成する化学種）が生じる場合である。エネルギー計算の結果からこれら2つはあまり差がなく、F-Hdpa 付加体が幾らか安定で、平衡状態（平衡定数 $K = 2.4$ ）にあると考えられる。

次の過程は、最終生成物が Co-F 結合をもつ錯体なので前者の *cis*-[Co(Ac- κ^1)F(Hdpa)]₂から1つの Hdpa が解離し、六配位八面体型錯体から四配位の四面体型錯体[Co(Ac- κ^1)F(Hdpa)]になると考えた。このような八面体—四面体の幾何配置の変化はコバルト(II)錯体ではしばしば観測されるが、ルテニウム(II)錯体ではその様な変化は知られていない。中心金属がコバルト(II)であるために可能なプロセスである。計算の結果は、この Hdpa 脱離の過程は生成エネルギーが負となり ($\Delta G < 0$) 進行する。一方、この段階での単座配位子の酢酸イオンが解離する系は生成エネルギーが正である ($\Delta G > 0$) ため除外される。

生じた四面体型錯体[Co(Ac- κ^1)F(Hdpa)]が2つ組み合わさることで二核錯体[Co(Ac- κ^1)(μ_2 -F)(Hdpa)]₂が生成し ($\Delta G < 0$)、ここから酢酸イオンが1つ解離して1つの F⁻が Hdpa の NH 基に付加すると最終生成物の前駆体として仮定した Co₂-F₂ 平面四角形中間体 [{Co(Hdpa)(μ_2 -F)}₂(μ_2 -Ac)]F が組みあがる ($\Delta G < 0$)。最後にこの中間体が2つ組み合わさると最終生成物の Co₄-F₄ キュバン錯体が生成する ($\Delta G < 0$)。

今回提案した過程は各過程の活性化エネルギーを考慮せずに行ったが、すべての過程が $\Delta G < 0$ であることと、コバルト(II)イオンが labile である（一般に反応の活性化エネルギーが低い）ことから十分に可能な反応経路であると考えている。また、同様の過程を塩化物イオン (Cl⁻) で実施したが、最初の過程の Co-Cl 結合を持つ化合物の生成が支持されなかった。以上のことから、今回想定外の Co₄-F₄ キュバン錯体が得られたのは、①中心金属イオンを八面体型と四面体型の両方の幾何配置をとりうるコバルト(II)イオンにしたこと、②ハロゲンとして最も小さく電気陰性度の高い F⁻を用いたことの2点がキー・ポイントであると考えている。

7. まとめ

本研究では、コバルトキュバン型錯体における架橋ハロゲンの配列制御についての計算化学的検討を行った。その計算結果は、コバルト(II)錯体と F⁻を用いたことが Co₄-F₄ キュバン錯体の生成の重要な鍵であり、ルテニウム(II)錯体の系ではキュバン型錯体は生じないことを支持するものであった。また、今回の計算結果は、この方法で F⁻以外のキュバン型錯体の生成の可能性がないことを示しており、F⁻以外のハロゲン化物イオンなどと区別して分析可能なことを示唆する結果である。つまり、他のハロゲン化物イオンを含む環境試料に対して、分離などの前処理を必要とせず、共存ハロゲン化物イオンの妨害を受けずに F⁻を直接に選択的分析（分離）が可能であることを意味していると考えている。

今後、Co₄-F₄ キュバン錯体の物性調査を進めると同時に、実験的に他のハロゲンでの Co₄-X₄ キュバン錯体の合成の検討を行う。

本研究の一部は、錯体化学会第73回討論会にて口頭発表しました。^[13]

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人 天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- [1] R. A. Marusak, K. Doan, and S. D. Cummings, “Integrated Approach to Coordination Chemistry. An Inorganic Laboratory Guide”, John Wiley & Sons, Inc. (2007).
- [2] 「新版 錯体化学 基礎と最新の展開」基礎錯体工学研究会編、講談社サイエンティフィック、2002年.
- [3] 「日本におけるフッ化物製剤(第10版)-フッ化物の応用の過去・現在・未来-」NPO 法人 日本むし歯予防フッ化物協会編、一般財団口腔保険協会、2013年.
- [4] 秋枝薫、若松勝男、延原亮司、「ふっ素分析における精度向上への取り組み」、環境と測定技術、No. 7、Vol. 41、2014年.
- [5] <https://www.wavefun.jp/>
- [6] M. Toyama, N. Nagao, H. Ishida, *et. al.*, *Chem. Eur. J.* 25 (2019) 16582.
- [7] M. Toyama, D. Mishima, R. Suganoya, N. Nagao, *Inorg. Chim. Acta*, 478 (2018) 104.
- [8] M. Toyama, Y. Fujii, M. Endo, *Inorg. Chim. Acta*, 486 (2019) 304.
- [9] M. Toyama, T. Hasegawa, N. Nagao, *RSC Adv.* 12 (2022) 25227.
- [10] 山本優、長谷川僚己、吉本卓矢、藤井雄大、外山真理「2,2'-ビピリジンを持つコバルト(III)錯体とNH基を持つキレート配位子の反応に関する研究」第8回CSJ化学フェスタ(2018)東京.
- [11](a) J. C. Jansen, H. van Koningsveld, J. Reeduk, *Nature*, 269, (1977)318., (b) J. J. Smit, G. M. Nap, and L. J. De Jongh, *Physica*, 97B, (1979)365. (c) R. W. M. Thehoedt and J. Reedihk, *Inorg. Chim. Acta*, 51 (1981) 23.
- [12] A. Ghisolf, K. Y. Monakhov, R. Pattacini, P. Braunstein, X. López, C. de Graaf, M. Speldrich, J. van Leusen, H. Schilder, P. Küogerler, *Dalton Trans.*, 43 (2014) 7847.
- [13] 外山真理・内田壮一郎・長尾憲治・山村 朝雄「遊離イオンに基づくコバルトキューバン型錯体の架橋ハロゲンの配列制御」錯体化学会第73回討論会(2023)水戸.