

## 金属クラスター錯体

齋藤 太郎 (化学教室)

昭和57年に当理学部から大阪大学基礎工学部合成化学科に赴任した際、躊躇することなく金属クラスター錯体の化学を新しい研究分野として選んだ。クラスターという言葉はもともと葡萄の房のような集団を表すものであり、化学のみでなくいろいろな分野の人が全く異なる対象を指すものとして用いているので用法がいささか混乱している。なかでも「金属クラスター」は、クラスタービーム法、マトリックス単離法や超微粒子の研究者がしばしば用いるので、金属クラスター錯体と紛らわしい。金属原子の集団を取り扱う点では共通なのであるが、錯体は金属のマイクロクラスターを配位子で安定化した化合物群を意味するので、裸のマイクロクラスターとは研究目的や研究方法が相当

異なる。多くの点で従来の金属錯体化学の延長線上にあるものである。しかし非常に大きな違いは従来の金属錯体においては1分子に含まれる金属原子が1個ないし2個であるのに対し、金属クラスター錯体においては3個以上の金属原子が金属-金属結合による多面体骨格を形成していることである。原則的には金属の種類、数、骨格の形になんら制約はないわけであるし、更にこれらの金属骨格を安定化する配位子の多様性を考慮すると可能な金属クラスター錯体の数は無限である。もちろん数が多いだけが取り柄であるというのではなく、金属クラスター錯体特有の性質が研究対象として重要な意味を持つ。

単核や複核の金属錯体の化学がかれこれ100年

の歴史を持つのに比べ、金属クラスター錯体の化学は非常に新しい。おそらく1945年に  $\text{MoCl}_2$  が  $\text{Mo}_6\text{Cl}_8$  という方式で表わされる正八面体  $\text{Mo}_6$  骨格を有することが報告されたのが最初であろう。現在最も研究が盛んな金属カルボニルクラスター錯体の化学にしても本格的に始まったのは1965年頃からであり、コバルトカルボニル  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  とクロムカルボニルの混合物から生成する沈殿がコバルト6原子が集めたクラスター錯体  $\text{Cs}_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]$  であることが判明したことに端を発している。かつては数個から数十個の金属原子から成る金属骨格多面体を配位子で覆えば分子として単離できるという概念すらなかったように思える。あるいはそのようなことは考えていたにしても、単結晶X線構造解析が未発達であったので手がつけられなかったのかも知れない。現在構造解析されている最大の錯体は  $\text{Ni}_{38}\text{Pt}_6$  骨格を有する。

イタリアの故 P. Chini 教授の金属カルボニルクラスター錯体におけるめざましい研究やアメリカの故 E. L. Muetterties 教授が描き出した薔薇色の将来性のために、その後多数の無機化学者が金属クラスター錯体化学の研究に参入し、無機化学の一大研究分野になった。ただ残念なことこの両教授ともに若くして亡くなり、世界のクラスター化学は強力な指導者を失った。他の分野でも同様と思われるが、ある時期にターゲットとすべき研究分野の決定には強力な指導者の影響が大きく、研究費もおのずとターゲット分野に流れる。したがって指導者を失ったために金属クラスター錯体化学のその後の発展にかけりが生じたことは否めないが、分野自体の魅力のために再び重要な地位を占めよう。

金属クラスター化合物に特有な化学的性質として重要なものは、(1)金属多中心反応性と(2)レドックス性および電子伝達性であろう。3個以上の金属中心に配位した配位子の反応は、単一の金属に配位した配位子のものとは異なり、多中心的効果がある。このことは、従来の固体触媒や、均一系触

媒と異なる特徴的な触媒反応の開発の期待とも結びられている。また金属が多数個含まれば、クラスター分子としては多段階の酸化還元が容易におこなわれ、電子溜として他の系への電子伝達をスムーズに仲介できよう。

生物は概にこの原理を巧みに利用している。たとえば空中窒素固定系に含まれる鉄-硫黄蛋白や鉄-モリブデン-硫黄蛋白の活性中心はクラスター化合物であることが明らかにされているし、光合成系における酸素発生に中心的役割を果たすマンガンを含む活性中心もマンガンのオキソクラスターであろうと推定される。

一方金属ハライド、オキシド、カルコゲニドなどの無機固体化合物の中にも金属クラスター骨格を含む化合物がいくつもあることが知られている。中でも著名なのが  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  骨格を持つ超伝導性シェブレル相化合物である。(図-1) 金属クラス

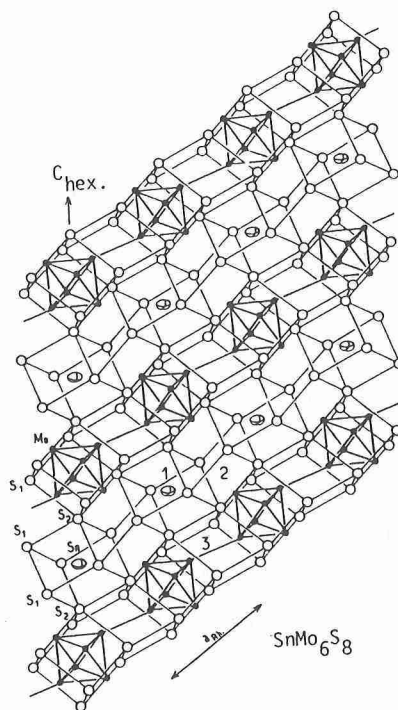


図-1

骨格を有する固体化合物の物性の解明にも、同じ金属骨格を含む分子性のクラスター錯体の研究が今後不可欠であろう。(図-2, 私共が合成したシェブレル相分子モデル)

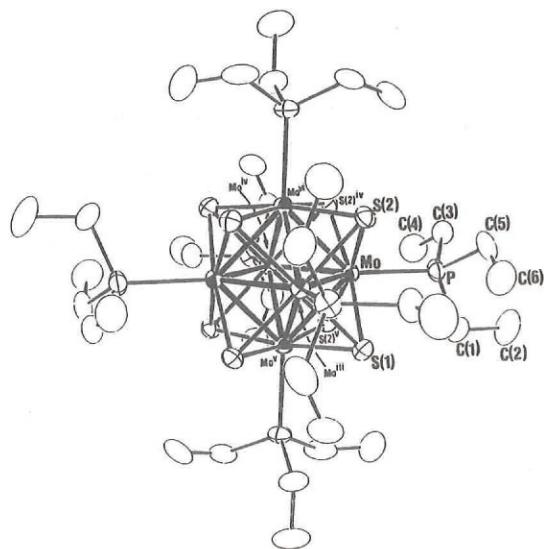


図-2

主要国では無機化学の一大中心研究分野になっているにもかかわらず、わが国における金属クラスター化学の研究は寥々たるものである。化学は

なんと云っても対象化合物の数と多様性に支配されるために、合成化学が根本的重要性を有する。本学には柴田先生の錯体化学、量子サイズ効果に関する久保先生の御業績や金属ミクロクラスターに関する菅野先生の御研究、超微粒子の磁性の研究など卓越した伝統がある。願わくばこの金属クラスターに配位子の殻をかぶせた化合物の化学も隆盛になって欲しい。

6年ぶりに本郷に戻り大木が繁るキャンパス、優れた先生方、優れた学生諸君に接することができて大変うれしく思う一方、阪大基礎工に比べ半分ぐらいの校費、不備で危険な実験室などに幻滅を感じているのも事実である。理学院構想の実現などを契機として、世界の研究中心の一つとして、世界中の若い研究者を引き付けるような大学になることを願っている。研究環境の改善をはかりながら、無機合成化学の発展に微力を尽くしたい。