

令和元年6月5日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13609

研究課題名(和文) ナノ超分子化学を駆使した伸縮自在型スポンジ結晶の創製

研究課題名(英文) Creation of Telescopic-type Sponge Crystal via Nano-supramolecular Chemistry

研究代表者

今野 巧 (KONNO, Takumi)

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号：50201497

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ナノ超分子化学を駆使して、カチオン種とアニオン種が巨大な間隙空間を形成するように配列したイオン性のナノ超分子構造体を開発するとともに、圧力や温度などの外的因子に応じて自在に伸縮可能なスポンジ様イオン結晶の創製について検討した。その結果、親水性基と疎水性基を併せ持つキラルなカチオン性多核金属錯体を各種アニオン種と組み合わせることにより、特異なイオン配列をもつナノ超分子構造体の構築に成功した。この構造体においては、単結晶性を保持したまま、外場刺激による小分子の吸脱着を伴って結晶の格子体積が自在に伸縮することを見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

単純な無機固体の中には、脱溶媒により結晶体積が大きく減少する物質も知られている。しかし、単純な無機固体においては、脱溶媒により結晶の対称性が変化し、単結晶性を失うのが一般的である。本研究において開発したイオン結晶は、単結晶を維持しつつ、脱水/再水和により可逆的な大きな体積変化を示す特性を有することが明らかとなった。この結晶中においては、水素結合や相互作用などの多数の分子間相互作用が存在しており、このような分子間相互作用を複合的に利用することが、柔軟な構造変化を示す結晶を得る鍵であることを示した。このような小分子の脱着に応じて体積が変化する単結晶は、今後、機能性材料としての応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：In this work, we investigated the development of unique ionic nano-supramolecular structures, in which cationic and anionic species are arranged so as to possess large crystal interstices that can accommodate a number of small molecules, by the effective apply of 'Nano-supramolecular Chemistry'. As a result, we succeeded in the creation of unprecedented nano-supramolecular structures, which show a reversible expansion-contraction of their lattice volumes with retention of a single-crystallinity, accompanied by the reversible adsorption-removal of small molecules.

研究分野：錯体化学

キーワード：イオン結晶 結晶工学 超分子化学

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

これまで申請者は、固体状態、特に結晶状態における金属化合物の集積化挙動について研究を進めてきた。最近では、アミノ酸類をもつ機能性錯体配位子を金属イオンに配位させることにより、多核金属錯体同士が結晶中において自己集積化した巨大なイオン性金属超分子の形成を見出している。このような巨大なイオン性金属超分子からなるイオン結晶においては、小イオンからなるイオン結晶では見られない巨大な間隙空間の形成が期待され、多数の小分子あるいは巨大分子の間隙空間への取り込みも期待される。同時に、これら分子の取り込みによる結晶格子の拡大、取り込んだ分子の除去に伴う結晶格子の縮小も期待され、これらの分子取り込み・除去が単結晶性を維持して達成されるのであれば、圧力や温度などの外的因子に応じて自在に伸縮可能なスポンジ様イオン結晶の創生に繋がる。このような伸縮自在型のイオン結晶の開発は、産業界で幅広く用いられているイオン性固体の応用分野を広げる意味でも極めて重要である。しかしながら、これまでのイオン性金属超分子は、対イオン種に密に取り囲まれており、多数の小分子、あるいは巨大分子を取り込むような大きな間隙空間をもつイオン性結晶は構築されておらず、従って、伸縮自在型のスポンジ様イオン結晶の形成も認められていない。

2. 研究の目的

本研究では、まず、配位化学に基づいて、親水性官能基と疎水官能基を併せ持つイオン性金属超分子を合成する。次に、合成したイオン性金属超分子の結晶内での配列をナノ構造化学に基づいて制御し、カチオン種とアニオン種が比較的大きな間隙空間を形成するように配列した「イオン性金属超分子ナノ構造体」を開発することを目的とする。同時に、ナノ構造体結晶に対する分子の吸脱着挙動を検討し、外的因子に応じて伸縮可能なイオン結晶の創製、ならびに分子の吸脱着に伴う物性の自在変換を目指す。

3. 研究の方法

水素結合、金属間相互作用、相互作用などの非共有結合性相互作用は、共有結合や配位結合に比べて結合エネルギーが弱く、幅広い原子間距離をとりうるということが知られている。本研究では、アミノ基やカルボキシ基などの水素結合サイト、金(I)イオンなどの金属間相互作用を形成しやすい金属イオン、そしてフェニル基などの相互作用を形成しやすい部位を1つの錯体分子に組み込むことにより、非共有結合性相互作用により組み上がった、柔軟性に富むイオン結晶の構築を目指した。具体的には、含硫アミノ酸類、11族金属イオン、ジフェニルホスフィン類の3種の配位子を含む錯体配位子を設計し、その合成を行った。次に、これらの錯体配位子を適切な遷移金属に配位させて、カチオン性多核金属錯体を合成した。引き続き、生成した多核金属錯体の溶液に、様々な無機アニオンを添加し、ゆっくりと濃縮することにより、多核錯体カチオンと無機アニオンを含む単結晶を得た。各種分析機器を用いて、上記の構造体の同定と基本物性を明らかにしたほか、単結晶X線構造解析により、錯体カチオンの分子構造とパッキング構造を決定した。得られた結晶に対して、加熱/減圧/湿度調整の下、単結晶X線構造解析および粉末X線回折実験を行い、結晶格子サイズや分子間相互作用の変遷を追跡した。同時に、熱重量分析/CHN元素分析/水蒸気吸着実験等により、結晶含水量の変化を観察した。

4. 研究成果

金(I)イオンに含硫アミノ酸とジフェニルホスフィンを反応させることにより、1分子中に、アミノ基、カルボキシ基、およびフェニル基をもつ二核の金(I)錯体 ($[\text{Au}_2(\text{dppe})(\text{D-pen})_2]^{2+}$)

を合成し、プロトン付加体として単離した。次に、この二核錯体にコバルトイオンを反応させることにより、カチオン性の $\text{Au}^{\text{I}}_4\text{Co}^{\text{III}}_2$ 六核錯体、 $[\text{Co}_2\{\text{Au}_2(\text{dppe})(\text{D-pen})_2\}_2]^{2+}$ ($[\text{1}]^{2+}$) を合成した。この錯体を含む反応溶液に、硝酸ナトリウムを添加して静置すると、紫色ブロック状結晶 ($[\text{1}](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) が得られた。CHN 元素分析と熱重量分析により、この結晶の水和数は 12 程度と見積もられた。単結晶 X 線構造解析により、この結晶は、カチオン性六核錯体が六分子集積化し、その 6 量体が結晶中において面心立方格子状に配列していた。一方、対アニオンである硝酸イオンは、6 量体中心/八面体孔/四面体孔に分布していることが確認された。また、パッキング構造を支える分子間相互作用として、多数の $\text{NH} \cdots \text{O}$ 水素結合、 $\text{OH} \cdots \text{O}$ 水素結合、 $\text{CH} \cdots$ 相互作用の存在が確認された。

次に、大型放射光施設 KEK (日本) の PF-AR/NW2A ビームラインを利用して、結晶構造の温度変化を精密に調査した。極低温 (100 K) での構造解析を実施したところ、結晶格子の四面体孔の半分は、50 分子を超える水分子が集合した水クラスターを含んでおり、残りの半分は、10 個の硝酸イオンと 4 個の水分子を包接していることが判明した。100 K から 300 K へ温度を増加させたところ、ほぼ直線状に結晶格子体積が増加し、結晶の熱膨張が見られた。体積膨張係数は、 $5 \times 10^{-3}/\text{K}$ 程度と見積もられた。この数値は、塩化ナトリウム ($1.2 \times 10^{-3}/\text{K}$) や氷 ($2.1 \times 10^{-3}/\text{K}$) よりも大きく、熱膨張係数が大きいとされるパラフィン ($3 \times 10^{-3}/\text{K}$) やゴム ($3 \times 10^{-3}/\text{K}$) をも上回る値である。しかしながら、300 K を境に、格子体積は減少に転じ、400 K までに、4.5% 程度の体積減少が観測された。この減少挙動は、熱重量分析挙動に対応しており、結晶溶媒である水分子の脱離に伴う体積減少であると結論づけた。興味深いことに、この温度依存測定の間、結晶の空間群は、立方晶系の $F23$ を保っており、等方的な格子の収縮であることが分かった。最終的に、423K (150) まで温度上昇させた場合においても、その結晶構造が保持されていることが確認された。水分子が失われていく過程の結晶構造を精密に比較したところ、錯体カチオンを構成する配位結合/共有結合長には顕著な変化は観測されなかったのに対し、 $\text{NH} \cdots \text{O}$ 水素結合距離と $\text{CH} \cdots$ 相互作用がわずかに収縮していることが確認された。このため、結晶収縮過程は、多数の分子間相互作用のわずかな構造変化が積み重なることにより生じていることが明らかになった。硝酸イオンの代わりに他の無機イオンを用いた場合にも、類似の結晶格子収縮/膨潤現象が観測された。特に塩化物イオンを用いた場合には、最大 6% もの体積減少率を示した。

加熱脱水により収縮した結晶に対して、水を再吸収する実験も実施した。120 で真空脱水処理を施した $[\text{1}](\text{NO}_3)_2$ について、25 における水蒸気吸着特性を調査したところ、約 12 分子の水分子を吸収して飽和する挙動が確認された。この水分子の数は、加熱前の結晶水の数に対応している。さらに、SPring-8 BL02B2 ビームラインにおける *in situ* 粉末 X 線回折実験を行ったところ、加熱脱水により収縮した結晶格子体積が、再吸水によって回復することが示された。以上の結果から、 $[\text{1}](\text{NO}_3)_2$ は、高い熱耐久性を有しており、また、水分子の吸脱着により、等方的かつ可逆に結晶格子の収縮と膨潤を繰り返す、自在伸縮 (結晶スポンジ現象、結晶膨潤現象) 特性を有することが判明した (論文)。

コバルトイオンの代わりに、ニッケルイオンを用いた類似錯体の合成も行った。この化合物については、結晶格子内に無機酸を包接することが確認され、水分子のほかに、アンモニア分子を取り込む挙動も認められた。精密構造解析の結果、アンモニア分子の包接により結晶内の水素結合距離が短くなり、結晶格子が収縮する様子が確認された (論文)。

自在伸縮結晶におけるフェニル基の存在の重要性を調査するために、ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンの代わりに、ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)エタンを用いた化合物の合

成も行った。これらの配位子を用いた場合、生成する錯体の分子構造が六核構造から三核構造へと変化し、水分子の含有量の少ない高密度な結晶を与えることが分かった(論文)。この結晶は、自在伸縮現象を示さなかったものの、「メソ型錯体における光学活性結晶の形成」という、金属錯体の立体化学の観点から極めて興味深い現象を見出した(論文)。

以上、本研究により、外的要因に対して結晶サイズが可逆に収縮/拡張する特性を付与するためには、多重の分子間相互作用の導入が必要不可欠であることが示された。本研究成果を含めて、含硫アミノ酸とジフェニルホスフィン類をもつ金属錯体結晶に関する研究を取りまとめ、総説論文として発表している(論文)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

N. Yoshinari and T. Konno, “Chiral Phenomena in Multinuclear and Metallosupramolecular Coordination Systems Derived from Metalloligands with Thiol-containing Amino Acids”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 査読有, 91, (2018), 790-812. DOI: 10.1246/bcsj.20180032.

S. Yamashita, Y. Nakazawa, S. Yamanaka, M. Okumura, T. Kojima, N. Yoshinari and T. Konno, “Dielectric Jump and Negative Electrostriction in Metallosupramolecular Ionic Crystals”, *Sci. Rep.* 査読有, 8, (2018), 2606. DOI: 10.1038/s41598-018-20750-1.

T. Itai, T. Kojima, N. Kuwamura and T. Konno, “Creation of Optically Pure Crystals from a Meso-type Gold(I) Metalloligand with D- and L-Amino Acids: A Coordination Trick”, *Chem. Eur. J.* 査読有, 23, (2017), 16438-16441. DOI: 10.1002/chem.201703350.

T. Itai, T. Kojima and T. Konno, “Stepwise Synthesis and Crystal Structure of an Au^I₄Co^{III}₂ Hexanuclear Complex with D-Penicillamine and Bis(dicyclohexylphosphino)ethane”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 査読有, 90, (2017), 1273-1275. DOI: 10.1246/bcsj.20170180.

T. Itai, N. Yoshinari, T. Kojima and T. Konno, “Strong-Acid-Templated Construction of a Metallosupramolecular Architecture: Reversible Ammonia Adsorption in Aqueous Media in a Single-Crystal-to-Single-Crystal Conversion Manner”, *Cryst. Growth Des.* 査読有, 17, (2017), 949-953. DOI: 10.1021/acs.cgd.6b01715.

〔学会発表〕(計3件)

T. Konno, “Coordination Behavior of Gold(I) Metalloligands with Thiol-containing Amino Acids”, 122 nd General Meeting of the Korean Chemical Society, 2018.10.17, Daegu, Korea.

T. Konno, “Metalloligand Approach That Leads to the Creation of Non-Coulombic Ionic Solids”, The 9th International Symposium on Nano and Supramolecular Chemistry, 2017.9.5, Naples, Italy.

T. Konno, “A Variety of Metallosupramolecular Architectures Derived from Gold(I) Metalloligands with D-Penicillamine”, The 11th Pure and Applied Chemistry International Conference, 2017.2.2, Bangkok, Thailand.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況（計0件）

取得状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/konno/index.html>

6．研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。