

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25600005

研究課題名(和文) 錯体分子力による異常電荷分離ナノ構造体の創生

研究課題名(英文) Creation of Charge-Separated Nano Structures by Complex-Molecular Force

研究代表者

今野 巧 (KONNO, TAKUMI)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50201497

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属錯体のもつ非共有結合性相互作用の総和を「錯体分子力」と定義し、この錯体分子力を効果的に活用することにより、カチオンとアニオンが異常電荷分離状態にある新種のナノ構造体の開発について検討した。その結果、配位結合に加えて、水素結合やCH- 相互作用の形成が可能な官能基を錯体中に複数導入することにより、多数のカチオン種とアニオン種がクラスター状にそれぞれ異常集積化したナノ構造体の構築に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this work, we investigated the development of a new class of nanostructures, in which cations and anions are separately aggregated into an anomalous charge-separated state, by the effective use of 'coordination molecular force' that is defined as a sum of con-covalent interactions involved in a metal complex. As a result, we succeeded in the creation of unprecedented nanostructures, in which a number of cationic and anionic species are aggregated into remarkable cluster forms, by the introduction of functional groups that can form coordination bonding, hydrogen bonding, and CH-interactions into a metal complex.

研究分野：錯体化学

キーワード：イオン結晶 自己組織化

### 1. 研究開始当初の背景

これまで申請者は、配位結合をベースとした様々な金属錯体の合成およびそれらの集積化挙動について研究を進めてきた。最近では、アミノ酸類を配位子にもつ金属錯体が、他の金属イオンには配位する多座の錯体配位子として機能することを見出し、この種の錯体配位子を用いて、金属イオンとの反応により様々な異種金属多核錯体の構築に成功している。これらの中には、多核錯体自身が結晶中において水素結合により自己集積化して、金属超分子構造体を形成する例もある。これらの金属超分子の多くがカチオン性であり、結晶中には対アニオン種が多数存在して結晶全体の電荷を中和している。いずれの場合でも、カチオン性の金属超分子は対イオン種に取り囲まれており、一方、対アニオン種はカチオン性金属超分子に取り囲まれている。これにより、カチオン種とアニオン種が静電反発を避けるようなカチオン-アニオン交互構造をとっている。このような配列は、自然界の通常のイオン性固体中のカチオン種とアニオン種のイオン配列(交互配列)と同じである。現在、自然界のイオン性固体は、産業界の分野で幅広く活用されているが、更なる技術革新には、新たなイオン配列を有するイオン性固体の開発が求められている。

### 2. 研究の目的

本研究では、金属配位能、金属-金属間結合能、水素結合能など、対象とする金属錯体のもつ非共有結合性相互作用の総和を、新たに「錯体分子力」と定義し、この錯体分子力に基づく「巨大なイオン性金属超分子の形成」ならびに「異常電荷分離構造をもつナノ構造体の構築」を達成することを目的とする。目的を達成するために、錯イオン同士が静電反発に打ち勝って自己集合化し、さらに、形成される金属超分子イオンが錯体分子力により最密充填配列するような多核金属錯体の設計および合成経路を確立する。また、外的因子による「この種のナノ構造体の構造と物性の自在変換」を目指す。

### 3. 研究の方法

錯体が強力な「錯体分子力」をもつためには、分子内への複数の非共有結合性相互作用部位の導入が必要となる。今回、水素結合形成能をもつ親水性の配位子(含硫アミノ酸類)に加えて、 $\pi$ - $\pi$ あるいはCH- $\pi$ 相互作用をもたらし疎水性のキレート配位子を導入した錯体配位子を設計、合成する。その際、金属間相互作用をもたらし金属イオンを錯体配位子中に複数導入する。反応経路や反応条件を綿密に設計し、得られた錯体配位子をアミノ酸部位のキレート配位に有利な金属イオンと反応させる。これにより、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合成する。次に、生成した多核錯体の溶液に、サイズ、価数、幾何構造の異なる

無機アニオンを添加し、多核錯体が自己集積化したナノ構造体を単離する。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する。また、単結晶X線解析を行い、異常電荷分離構造をもつナノ構造体の構築に必要な構成要素に関する知見(配位子の鎖長、金属イオンの種類、対アニオンの種類など)を得る。同時に、ナノ構造体を構成している多核錯イオンの構造的長(電荷、幾何配置、キラル配置など)や多核錯イオン同士の自己集積化をもたらし錯体分子力(配位結合、金属間結合、水素結合、 $\pi$ - $\pi$ やCH- $\pi$ 相互作用、疎水性相互作用など)を解明する。

### 4. 研究成果

強力な「錯体分子力」を有すると期待される錯体配位子として、水素結合部位として含硫アミノ酸を、そして、 $\pi$ - $\pi$ /CH- $\pi$ 相互作用部位としてフェニル基を併せもつ、無電荷の金(I)二核錯体を合成した。この二核錯体と当量の酢酸クロムをメタノール中で反応させることにより、褐色の溶液を得た。反応溶液の吸収およびCDスペクトルから、含硫アミノ酸部位がクロム(III)イオンに配位した多核錯体の形成が示唆された。次に、反応溶液に無機塩の水溶液を加えて室温に放置することにより、紫色結晶([1]<sub>X2</sub>)を単離した。単離した結晶については、各種分析手法により同定するとともに、単結晶X線解析によりその構造を決定した。その結果、[1]<sup>2+</sup>は、二分子の金(I)二核錯体と二つのクロム(III)イオンからなるカチオン性の六核錯体であることが判明した。[1]<sup>2+</sup>において、金(I)二核ユニットは、二つの八面体型クロム(III)イオンを連結しており、親水性基と疎水性基で修飾された特徴的な金属リング構造を形成している。結晶中において、[1]<sup>2+</sup>は、親水性のアミノ酸残基同士の水素結合と疎水性のフェニル基同士のCH- $\pi$ 相互作用により自己集合化し、中心に1つの無機アニオンを取り込んだ巨大八面体状の超分子カチオン({[1]<sup>2+</sup>})<sub>6</sub>を形成している。さらに、この金属超分子カチオンは、CH- $\pi$ 相互作用を介して互いに連結しあい、立方最密状にパッキングされている。この最密充填構造には、1種類の小さな八面体孔と2種類の大きな四面体孔(疎水性四面体孔、親水性四面体孔)が存在する。八面体孔には1つの無機アニオンが取り込まれている。残り10個の無機アニオンは、密に集積した状態で親水性四面体孔に取り込まれている。クロム(III)イオンの代わりにコバルト(III)イオンを導入した類似のナノ構造体も得ているが、それらは反磁性体であり、常磁性ナノ構造体の構築は初めてである。

上記のナノ構造体は、ホモキラルなアミノ酸を用いて得られており、光学活性である。ホモキラリティーが、この種のナノ構造体の構築に必要なかどうかを調べるために、L型のアミノ酸をもつ錯体配位子から合成し

た六核錯体(L-[2]<sup>2+</sup>)とD型のアミノ酸をもつ錯体配位子から合成した六核錯体(D-[2]<sup>2+</sup>)を1:1で混合した。混合溶液に硝酸ナトリウムを加えて結晶化を行ったところ、L-[2]<sup>2+</sup>のみからなる単結晶(L-[2](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)とD-[2]<sup>2+</sup>のみからなる単結晶(D-[2](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)に加えて、D型とL型の両方の配位子を1:1で含む単結晶(DL-[2](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)が同時に析出した。X線構造解析の結果、ホモキラリ異性体であるL-[2](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>とD-[2](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>は、これまでと同様の異常電荷分離構造をもつナノ構造体であることが確認された。一方、ヘテロキラリ異性体であるDL-[2](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>は、通常のイオン結晶に見られる交互配列型のイオン配列構造をとっていた。これにより、異常電荷分離構造をもつナノ構造体を構築するためには、ホモキラリティが必須であることが示された。

以上、本研究により、錯イオン同士が静電反発に打ち勝って自己集合化するためには、「錯体分子力」の強化が必要であり、「錯体分子力」の強化により、巨大な金属超分子カチオンの形成、ならびにカチオン種とアニオン種が異常電荷分離状態にあるナノ構造体の構築が達成できることが示された。また、反磁性ナノ構造体から常磁性ナノ構造体への展開、さらにはこの種のナノ構造体構築にはホモキラリティーが必須であることも示された。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計9件)

A. Igashira-Kamiyama, N. Kuwamura, and T. Konno, “Construction and Conversion of a Self-assembled Hydrogen-bonding Network Structure Composed of S-Bridged Trinuclear Nickel(II) Units with Chiral Multidentate Ligands”, *Chem. Lett.*, 査読有, 45, (2016), 140-142. DOI: 10.1246/cl.150993.

N. Yoshinari, C. Li, R. Lee, N. Kuwamura, A. Igashira-Kamiyama, and T. Konno, “Chiral Scrambling and Independent Crystallization of D<sub>4</sub>, L<sub>4</sub>, and D<sub>2</sub>L<sub>2</sub> Isomers of an Au<sub>4</sub>Co<sup>III</sup><sub>2</sub> Hexanuclear Complex with Mixed Penicillamate and Bis(diphenylphosphino)ethane”, *Inorg. Chem.*, 査読有, 54, (2015), 8881-8883. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01549.

Y. Kurioka, N. Kuwamura, N. Yoshinari, A. Igashira-Kamiyama, and T. Konno, “A New Platinum(II) Metalloligand System with D-Penicillamate: An Excellent Stereoselectivity in the Formation of S-bridged Pt<sup>II</sup><sub>2</sub>Co<sup>III</sup><sub>2</sub> and Pt<sup>II</sup><sub>2</sub>Ni<sup>II</sup><sub>2</sub> Complexes with Opposite

Hydrogen-bonding Helix Structures”, *Chem. Lett.*, 査読有, 44, (2015), 1330-1332. DOI: 10.1246/cl.150556.

Y. Hashimoto, N. Yoshinari, N. Kuwamura, and T. Konno, “Synthesis and Characterization of a Thiolato-Bridged Au<sub>2</sub>Co<sup>III</sup> Complex with Mixed Triphenylphosphine and D-Penicillamine”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, 88, (2015), 1144-1146. DOI: 10.1246/bcsj.20150104.

A. Hashimoto, N. Yoshinari, and T. Konno, “Structural Conversion of a Triphenylphosphine Gold Cluster by Octahedral Metal Complexes with 2-Aminoethanethiolate”, *Chem. Lett.*, 査読有, 44, (2015), 749-751. DOI: 10.1246/cl.150147.

N. Yoshinari, A. Kakuya, R. Lee, and T. Konno, “Parity-controlled Self-assembly of Supramolecular Helices in a Gold(I)-Copper(II) Coordination System with Penicillamine and Bis(diphenylphosphino)alkane”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, 88, (2015), 59-68. DOI: 10.1246/bcsj.20140253.

K. Igawa, N. Yoshinari, and T. Konno, “Proton-controlled formation and interconversion of Au<sub>2</sub>Ni<sup>II</sup> trinuclear and Au<sub>4</sub>Ni<sup>II</sup><sub>3</sub> heptanuclear complexes with mixed thiomalate and bis(diphenylphosphino)ethane”, *Chem. Commun.*, 査読有, 50, (2014), 15573-15576. DOI: 10.1039/C4CC07578A.

Y. Hashimoto, N. Yoshinari, N. Matsushita, and T. Konno, “Close Correlation between Metal Oxidation States and Molecular Structures in a Cobalt-Gold Multinuclear Coordination System with Mixed D-Penicillamate and Tripodal Triphosphine”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 査読有, (2014), 3974-3978. DOI: 10.1002/ejic.201402531.

K. Oji, A. Igashira-Kamiyama, N. Yoshinari, and T. Konno, “Formation, Expansion, and Interconversion of Metallarings in a Sulfur-Bridged Au<sup>I</sup>Co<sup>III</sup> Coordination System”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 53, (2014), 1992-1996. DOI: 10.1002/anie.201309986.

[学会発表](計3件)

T. Konno, “A Digold(I) Metalloligand System with Penicillamine and Bis(diphenylphosphino)alkane”, The 5<sup>th</sup> Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC5), 2015.7.14, Hong-Kong, China.

T. Konno, “New Conceptual Ionic Crystals with Non-Alternate Arrangement of Complex Cations and Inorganic Anions”, Golden Jubilee

Chemistry Conference (GJCC), 2015.8.7,  
Singapore, Singapore.

T. Konno, “Separate Aggregation of Chiral  
Complex Cations and Inorganic Anions in  
Metallo-supramolecular Ionic Crystals”, The  
41<sup>st</sup> International Conference on Coordination  
Chemistry (ICCC-41), 2014.7.22, Singapore,  
Singapore.

〔その他〕

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

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

今野 巧 (KONNO TAKUMI)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：5 0 2 0 1 4 9 7

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

中澤 康浩 (NAKAZAWA YASUHIRO)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：6 0 2 2 2 1 6 3