

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25870387

研究課題名(和文) クラスタ間隙ナノ空間の自在制御と機能開発

研究課題名(英文) Controlled formation and functionality of inter-cluster nano-space

研究代表者

吉成 信人 (Yoshinari, Nobuto)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：10583338

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究計画では、正電荷あるいは負電荷をもつナノサイズ多核金属クラスターを様々な対イオンの添加により集積化し、大きな間隙空間をもつ固体材料の構築を目指した。その結果、球状八核クラスターアニオン([Rh₄Zn₄(cys)₁₂₀]⁶⁻)と棒状5核クラスターアニオン([Co₂Au₃(pen)₆]³⁻)から、それぞれ高い水分子包接能を示すクラスター集積材料を得た。

研究成果の概要(英文)：In this research project, the aggregation behavior of cationic or anionic metal clusters by combining with various counter-ions was investigated in order to construct metal cluster assemblages that possess large pores in the crystal lattice. As a result, it was found that metal cluster assemblages made up from a spherical-shaped Rh₄Zn₄ octanuclear cluster anion ([Rh₄Zn₄(cys)₁₂₀]⁶⁻) or a rod-shaped Co₂Au₃ pentanuclear cluster anion ([Co₂Au₃(pen)₆]³⁻) show high water adsorption capability.

研究分野：錯体化学、超分子化学

キーワード：金属クラスター集積体 多孔性材料 水吸着 含硫アミノ酸 結晶構造

1. 研究開始当初の背景

球状の剛体粒子 (=原子, 分子, イオン等) が固体として集合する場合, 空間を隙間なく充填することはできず, 多少の間隙を残すことが知られている. 最も密に充填した「最密充填構造」の場合でも, その空隙率 (空間が占める体積率) は約 26% であり, 比較的疎な「ダイヤモンド構造」の場合では, 空隙率は 66% に達する (図 1).

これまで, 軽金属合金やグラファイトの間隙空間を利用して, 水素吸蔵合金 (Ti/Mg-H₂) や固体還元剤 (KC₈) が実用化されている. しかしながら, これらの材料は原子サイズの粒子を骨格として利用しているため, 空隙サイズは比較的小さい.

ナノサイズの直径を持つ巨大球状粒子を効果的に集合化させることができれば, その間隙空間も巨大になると期待できる. さらに, 粒子に機能性を付与することにより, 間隙空間自身の機能化も可能になると考えられる. しかしながら, この構想を実現するためには, サイズ均一性/安定性/機能性に優れた巨大粒子が必要であり, 合成面に課題が残っていた.

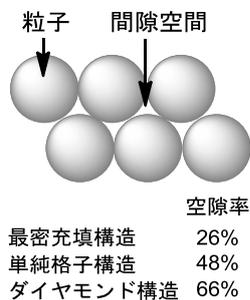


図 1. 間隙空間の概念と代表的な集積構造

2. 研究の目的

本研究計画では, 正電荷あるいは負電荷をもつナノサイズ多核金属クラスターを様々な対イオンの添加により集積化し, 大きな間隙空間をもつ固体材料の構築を目指した. 当初達成目標として, 60% を超える空隙率をもつナノサイズ金属クラスター集合体の構築, およびクラスター間隙空間に特異的な性質の開発を挙げた.

3. 研究の方法

研究代表者らの過去の研究から, 『含硫アミノ酸類に親硫黄金属イオンとクラスター性金属イオンを順次反応させることにより, 表面に非配位カルボキシ基をもつ多核金属クラスターが合成可能である』という合成指針が得られている. この合成指針に基づいて, 多数の表面置換基を持つ多核金属錯体を合成した. 配位子としては, 天然含硫アミノ酸 (L-システイン (L-H₂cys), D-ペニシラミン (D-H₂pen)) を用い, 上記配位子と親硫黄性金属イオンを順次反応させることにより, 表面に「カルボキシ基」を持つ多核金属クラスターを合成した.

これらの金属クラスターに対して様々な対イオン (金属錯体, 無機イオン, 有機イオンなど) を添加し, 固体構造を得た.

得られた化合物は, 単結晶 X 線構造解析によりその固体構造を確定するとともに, 間隙空間の大きな材料については気体や溶媒蒸気の吸着実験を行い, 間隙空間の特性を評価した.

4. 研究成果

(1) 6 価のカチオンと 6 価のアニオンからなるクラスター塩の構築:

正電荷をもつクラスターと負電荷をもつクラスターを塩形成させた「クラスター塩」は, 2 種類の金属クラスターを複合化させる手法として興味もたれている. 今回, プラス 6 価の電荷をもつ八核クラスター錯体 ($[\text{Rh}_4\text{Zn}_4(\text{aet})_{12}\text{O}]^{6+}$ ($[\mathbf{1}]^{6+}$; aet = 2-aminoethanethiolate)) とマイナス 6 価の電荷をもつ八核クラスター錯体 ($[\text{Rh}_4\text{Zn}_4(\text{L-cys})_{12}\text{O}]^{5-}$ ($[\mathbf{2}]^{6-}$)) を組み合わせ, 6 価イオン同士からなるクラスター塩の合成を試みた (図 2).

6 価カチオンのラセミ体 (Δ_4/Λ_4 - $[\mathbf{1}]^{6+}$) を含む水溶液と 6 価アニオン $[\mathbf{2}]^{6-}$ を含む水/メタノール混合溶液を, 水層を挟む形で静かに三層重層し, 常温で放置することにより, 黄色ブロック状結晶 (*rac*-**3**) を得た. 各種分析の結果, 結晶 *rac*-**3** は, $[\mathbf{1}]^{6+}$ と $[\mathbf{2}]^{6-}$ を 1:1 で含むクラスター塩であり, 正塩であることが確認された. カラム分離を行い, カチオン種の円偏光二色性スペクトルを測定したところ, *rac*-**3** 中に含まれる $[\mathbf{1}]^{6+}$ は, Δ_4 体と Λ_4 体の混合物であることがわかった. カチオン種が混合物であったため, *rac*-**3** 中の錯体カチオンは固体中で激しくディスオーダーしており, 単結晶 X 線解析による構造決定は困難であった.

そこで次に, 6 価カチオンをあらかじめ光学分割し, Δ_4 - $[\mathbf{1}]^{6+}$ を単離して類似の反応を行った. $[\mathbf{2}]^{6-}$ との複合化により得られた黄色結晶 (Δ_4 -**3**) は, *rac*-**3** と同様, Δ_4 - $[\mathbf{1}]^{6+}$ と $[\mathbf{2}]^{6-}$ を 1:1 で含むクラスター塩であることが確認された. 単結晶 X 線解析の結果, 結晶 Δ_4 -**3** 中, $[\mathbf{2}]^{6-}$ は水素結合により 4 つの隣接するクラスターアニオンと結合しており, ダイヤモンド類似型の水素結合フレームワークを形成していた. さらに, この水素結合フレームワークには, Δ_4 - $[\mathbf{1}]^{6+}$ が包摂されており, 多重の水素結合により連結されていた. この結晶は, 6 価イオン同士の正塩の初めての構造解析例である.

結晶中, 球状のクラスター錯体は単純格子構造程度の空隙率をもって結晶パッキングを形成していたが, 結晶を構成する粒子が非常に大きいため, この結晶中には, 錯体あたり 76 分子もの水分子が包接されている様子が確認された.

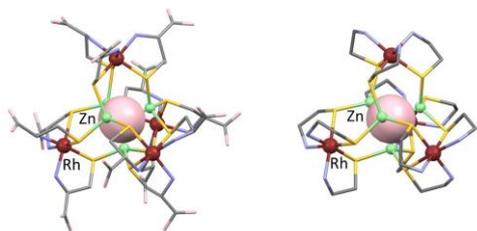


図2. $[2]^{6+}$ (左)および $[1]^{6+}$ (右)の構造

(2) 高い空隙率を示す多孔性イオン性固体の構築:

前述のクラスター塩は、大きなサイズの間隙空間をもつものの、結晶全体の空隙率の観点では、50%よりも低く、空隙率の達成目標には到達しなかった。これは、球状の金属錯体を単純に集積するだけでは集積様式を制御することが難しいことが原因であると考えた。そこで、金属クラスターユニットの形状を異方的な棒状分子へと変更し、集合体の構築を試みた。

棒状の形状を示すアニオン性の $\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Au}^{\text{I}}_3$ 五核クラスター ($[\text{Co}_2\text{Au}_3(\text{D-pen})_6]^{3-}$; $[4]^{3-}$) に対して、カチオン性のアクアコバルト(III)錯体 ($[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) を組み合わせることにより、組成式 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[4]_2$ をもつ単結晶を得た(図3)。単結晶 X 線構造解析の結果、この結晶は空隙率が 80%に達し、ダイヤモンド構造を超える空隙率を持つイオン性フレームワークであることが判明した。この空隙率は、これまでに合成された多孔性イオン結晶の中で最も高い値である。

蒸気吸着測定の結果、前述の多孔性結晶は、単位組成あたり水分子を最大 45 分子吸着することが分かった。一方、エタノールやアセトンに対しては全く吸着を示さなかった。イオン性物質から構成されるクラスター間隙空間は大きな表面電荷をもつため、これが、水に対する極めて高い選択性の原因であると考えている。

粉末 X 線追跡実験の結果、上記の多孔性結晶は、母液中に保持すると、より空隙率の低い 2 つの結晶相 ($[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5]_3[4]_2$; 空隙率 60%)、 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_3[4]_2$; 空隙率 30%) へと段階的に変化することが分かった。このことから、 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[4]_2$ は速度論的に生成した結晶構造であり、濃い濃度の反応母液から速やかに成長することにより生成したものであることが示唆された。このように、多孔性イオン結晶を速度論的手法で制御した例はこれまでになく、多様な化合物への適用が可能であると考えている。

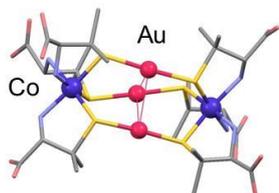


図3. $[4]^{3-}$ の構造

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 17 件)

- ① S. Surinwong, N. Yoshinari, B. Yotnoi, T. Konno, “An Extremely Porous Hydrogen-Bonded Framework Composed of D-Penicillaminato $\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Au}^{\text{I}}_3$ Complex Anions and Aqua Cobalt(II) Cations: Formation and Stepwise Structural Transformation”, *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 486-490. (査読あり)
DOI: 10.1002/asia.201501352
- ② Y. Hashimoto, N. Yoshinari, N. Kuwamura, T. Konno, “Synthesis and Characterization of a Thiolato-bridged $\text{Au}_2\text{Co}^{\text{III}}$ Complex with Mixed Triphenylphosphine and D-Penicillamine”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1144-1146. (査読あり)
DOI: 10.1246/bcsj.20150104
- ③ A. Yokoi, N. Yoshinari, T. Konno, Structural Conversion of a Cyclic D-Penicillaminato Tripalladium(II) Complex by Pyridine or 2-pyridinethiol, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2015**, *82*, 123-133. (査読あり)
DOI: 10.1007/s10847-015-0496-9
- ④ A. Hashimoto, N. Yoshinari, T. Konno, “Structural Conversion of a Triphenylphosphine Gold Cluster by Octahedral Metal Complexes with 2-Aminoethanethiolate”, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 749-751. (査読あり)
DOI: 10.1246/cl.150147
- ⑤ N. Yoshinari, A. Kakuya, R. Lee, 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.* **2015**, *88*, 59-68. (査読あり)
DOI: 10.1246/bcsj.20140253
- ⑥ K. Igawa, N. Yoshinari, T. Konno, “Proton-controlled formation and interconversion of $\text{Au}_2\text{Ni}^{\text{II}}$ trinuclear and $\text{Au}_4\text{Ni}^{\text{II}}_3$ heptanuclear complexes with mixed thiomalate and bis(diphenylphosphino)ethane”, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15573-15576. (査読あり)
DOI: 10.1039/C4CC07578A
- ⑦ Y. Hashimoto, N. Yoshinari, N. Matsushita, T. Konno, “Close Correlation between Metal Oxidation States and Molecular Structures in a Cobalt-Gold Multinuclear Coordination System with Mixed D-Penicillaminato and Tripodal Triphosphine”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3474-3478. (査読あり)
DOI: 10.1002/ejic.201402531

- ⑧ Y. Hashimoto, N. Yoshinari, D. Naruse, K. Nozaki, T. Konno, “Synthesis, Structures, and Luminescence Properties of Interconvertible $\text{Au}^{\text{I}}_2\text{Zn}^{\text{II}}$ and $\text{Au}^{\text{I}}_3\text{Zn}^{\text{II}}$ Complexes with Mixed Bis(diphenylphosphino)methane and D-Penicillamine”, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 14368-14375. (査読あり)
DOI: 10.1021/ic4024629
- ⑨ N. Yoshinari, U. Yamashita, T. Konno, “A 1:1 intercluster compound consisting of +6 and -6 charged $\text{Rh}^{\text{III}}_4\text{Zn}^{\text{II}}_4$ octanuclear cations and anions with aminothiolate ligands”, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 10016-10019. (査読あり)
DOI: 10.1039/C3CE41800F

[学会発表] (計 9件)

- ① N. Yoshinari, “DIASTEREOSELECTIVE FORMATION OF SQUARE-PLANAR PALLADIUM(II) COMPLEXES WITH TWO CHIRAL LIGANDS”, 25th International Symposium on Chirality (ISCD-25), 2013.7.7-10, Shanghai (China).
- ② N. Yoshinari, “Creation of a 1:1 Inter-cluster Compound Based on Thiolate-bridged Rhodium(III)-Zinc(II) Hexavalent Cluster Cations and Anions”, 41st International Conference on Coordination Chemistry, 2014.7.21-25, Singapore (Singapore).
- ③ N. Yoshinari, “Coordination Behavior of A triphosphine-Bridged Trigold(I) Metalloligand Toward Cobalt Ion”, The 5th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC5), 2015.7.12-16, Hong-Kong (China).
- ④ N. Yoshinari, “Parity-controlled formation of gold(I) copper(II) supramolecular helices with penicillamine and bis(biphenylphosphino)alkane” 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), Hawaii (USA).

[その他]

ホームページ

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉成 信人 (YOSHINARI, Nobuto)
大阪大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：10583338

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

今野 巧 (KONNO, Takumi)
大阪大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：50201497