

令和元年6月15日現在

機関番号：32683

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05452

研究課題名(和文)イオン性金属錯体の構造制御と機能性開発

研究課題名(英文)Construction of Ionic Metal Complexes: Control of Structures and Functionalities

研究代表者

井頭 麻子 (IGASHIRA, Asako)

明治学院大学・法学部・准教授

研究者番号：20379275

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、カチオン性およびアニオン性金属錯体から構成されるイオン性金属錯体の創製および機能性を探索することを目的とした。分子構造に水素結合ドナー(ビッグアニド部位)およびアクセプター(カルボキシ基)を導入して強固な水素結合ネットワーク構造を有する低密度な金属錯体を合成し、構造変換やキラル認識について調査するとともに、疎水基の導入によって構造を制御し、柔軟な配位結合を利用した構造変換や、疎水性ポケットを利用した分子認識挙動について明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで、水素結合等の弱い分子間相互作用を利用して超分子構造を構築する方法として、単純な構造をもつ無機アニオンを鋳型とする方法が用いられてきた。本研究では、対イオンとして無機アニオンにとどまらず、金属錯体を用いてイオン性金属多核錯体を合成し、機能性開発を目指した。金属錯体の構造や物性の多様性と、柔軟な分子間相互作用に基づく、新奇な機能性発現の可能性を秘めており、その合成戦略の確立は、超分子化学の発展に大きく寄与するものである。

研究成果の概要(英文)：This research is aimed at the construction and functionalities of ionic metal complexes consisting of both cationic and anionic complexes. Hydrogen-bonding interactions are often utilized for the aggregation of preorganized discrete molecules. In this work, the new ligand bearing a biguanide moiety as a hydrogen-bonding donor and a carboxylate group as a hydrogen-bonding acceptor was designed, and the porous hydrogen-bonding network structure was constructed. Structural conversion and chiral selectivity were demonstrated. In addition, the phenyl groups were introduced to the ligand system, which resulted in the flexible structural conversion and the molecular recognition.

研究分野：錯体化学

キーワード：超分子化学 金属錯体化学 イオン性固体 分子認識 合成化学

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属超分子化学は、配位結合の適度な強さを利用した構造制御や動的挙動の制御、分子認識といった構造化学や、金属イオンの多彩な性質に由来する物性化学等、さまざまな分野において興味をもたれている。その構造制御の方法としては配位子の設計がよく用いられるが、得られる超分子錯体の電荷に着目すると、カチオン性であることが多く、アニオンは対イオンとして存在しているのみである。一方、テンプレートとして対イオンを用いることもあるが、その際、重要な結合モチーフとなるものは、弱い相互作用である水素結合や π 系の相互作用であることが多い。これまでも、対イオンを利用してさまざまな構造をもつイオン性固体が合成されているが、塩化物イオンなどの無機アニオンに代表されるような比較的単純な構造を有する対イオンが用いられることが多く、より複雑な構造を有する対イオンの利用に関してはあまり研究が進展していない。

2. 研究の目的

本研究では、カチオン性金属錯体とアニオン性金属錯体から構成されるイオン性固体の構造制御、構造および物性変換、分子認識挙動を探索することを目的とする。金属錯体に、水素結合や疎水性相互作用といった弱い相互作用サイトをより積極的に導入することによってカチオンアニオン相互作用を制御し、単なる無機イオンにとどまらず、複雑な構造を有する対イオンを利用したイオン性固体化学を展開する。カチオン性錯体とアニオン性錯体を組み合わせることにより、その相乗効果を利用した機能性開発を目指す。このような研究はほとんどなく、これまでの単純な対イオンによるテンプレート合成を上回る合成戦略となり得るため、その確立は超分子化学の発展に大きく寄与すると考える。

3. 研究の方法

まずは、水素結合部位または π 系部位を導入したイオン性金属錯体モチーフを構築する。具体的には、水素結合ドナーまたはアクセプター部位をもつ新たな配位子系を構築し、水素結合ネットワーク構造形成に対する可能性を模索する。フェニル環をもつ配位子系の利用も同時に行う。また、キラル選択性や物性発現の可能性を見据え、系にキラリティーをもたせる。これらの配位子系を用いてカチオン性およびアニオン性金属錯体を合成する。

次に、イオン性固体の創成および変換挙動、認識挙動、物性の解明に関する研究に展開する。上記のカチオン性およびアニオン性金属錯体を組み合わせることによりネットワーク構造を構築する。水素結合や π 系相互作用を用いたネットワーク構造は配位結合による構造に比べてより柔軟であるため、これを用いて、小分子の選択的取り込みや外部刺激に対するネットワーク構造の応答性に関する研究を進める。また、相互作用可能なサイトを有する既知のイオン性錯体も利用し、単分子磁石やスピントロニクスオーバー、発光性といった様々な物性を示す化合物を組み込むことによって、物性変換挙動を示す化合物への展開をはかる。

4. 研究成果

(1) キラルな水素結合ネットワーク構造の構築と構造変換

キラルな含硫アミノ酸である D-ペニシラミンと、ジシアンジアミドの求核反応により、水素結合サイトとして、ビグアニド部位、イミノ基、カルボキシ基を有する配位子 (H_2bgpen) を合成することができる (図 1a)。ビグアニド部位は水素結合ドナーとして、非配位のカルボキシ基は水素結合アクセプターとして機能するため、この二つの組み合わせは、強力な水素結合ペアであると言える (図 1b)。

ニッケル(II)イオン存在下、D-ペニシラミン ($D-H_2pen$) とジシアンジアミドを反応させると、目的の配位子 $bgpen^{2-}$ と $D-pen^{2-}$ を含む硫黄架橋環状ニッケル(II)三核錯体 ($[Ni_3(bgpen)_2(D-pen)]$) (1a) が得られた (図 2a)。残念ながら無

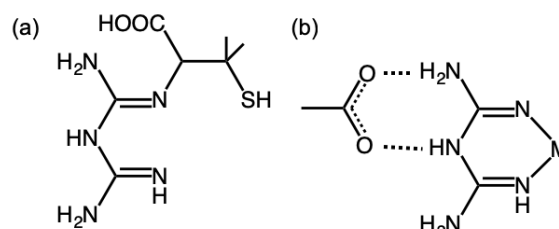


図 1 (a) H_2bgpen の構造および (b) ビグアニド部位とカルボキシ基の水素結合ペア

電荷の錯体ではあったものの、当初のねらいどおり、ビグアニド部位とカルボキシ基の間に分子間水素結合が形成され、三次元の水素結合ネットワーク構造が形成されていた (図2)。直径 12 Å もの大きな一次元チャンネル構造を有しており、空隙率は 34%であった。空孔の内部には多数の水分子が含まれているが、興味深いことに、高温で乾燥させて水分子を取り除いても、その結晶性は保たれていた。

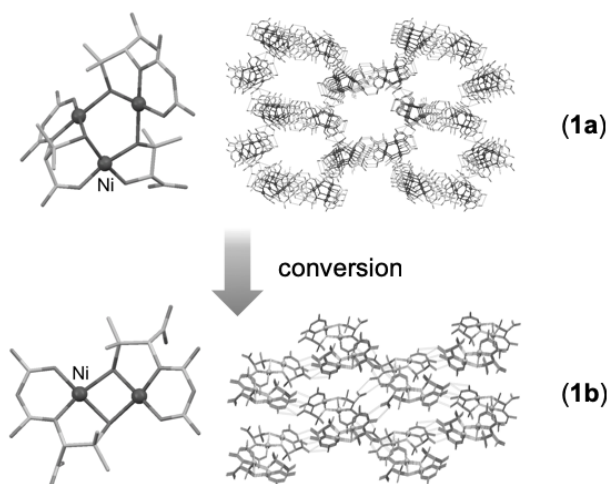


図2 1aおよび1bの分子構造と水素結合ネットワーク構造

錯体 **1a** は水に難溶であるが、**1a** の結晶を温水に浸しておくと、錯体 **1b** へと変換することがわかった。X線構造解析の結果、錯体 **1b** は、配位子として bgpen^{2-} のみ

を含む硫黄架橋ニッケル(II)二核錯体 ($[\text{Ni}_2(\text{bgpen})_2]$ (**1b**)) であり、ビグアニド部位とカルボキシ基の間に分子間水素結合による三次元ネットワーク構造が形成されていることがわかった (図2)。空隙率は 24%と減少しているものの比較的大きな空孔を有しており、中には水分子を取り込んでいた。また、錯体 **1b** も、錯体 **1a** と同様に乾燥に強い、剛直な構造であることがわかった。この構造変換が起こった要因は、錯体 **1a** に比べて、錯体 **1b** は (1) エントロピー的に有利なより小さな構造をとっていること、(2) 熱力学的に有利な高密度な構造をとっていることであると考えている。

さらに、錯体 **1a** の大きなチャンネル構造を利用したキラル選択的な取り込みに関する研究を進めたところ、 Δ/Λ - $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ ($\text{acac} = \text{acetylacetonate}$) に対して選択性を示し、わずかではあるが Λ 体を優先的に取り込むことを明らかにした。

(2) キラルなアニオン性錯体のカチオン性錯体に対するキラル認識挙動

キラルな含硫アミノ酸である L-システイン (L-H₂cys) をもつアニオン性五核錯体 $\Delta_{\text{LLL}}\Delta_{\text{LLL}}-[\text{M}_3\text{M}'^{\text{III}}_2(\text{L-cys})_6]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}; \text{M}' = \text{Rh}, \text{Co}$, 図3)は、アミノ基とカルボキシ基を用いて分子間水素結合を形成することができる。これら 4 種類のキラルなアニオン性錯体とカチオン性錯体のラセミ体を組み合わせることにより、アニオン性錯体がカチオン性錯体に対してキラル選択性を示すかどうかを調査した。カチオン性錯体としては+3 価のコバルト(III)三核錯体 ($\Delta\Delta/\Lambda\Lambda-[\text{Co}^{\text{III}}_3(\text{aet})_6]^{3+}$ ($\text{Haet} = 2\text{-aminoethanethiol}$), 図3) を用いた。

$\Delta_{\text{LLL}}\Delta_{\text{LLL}}-[\text{Ag}^{\text{I}}_3\text{Rh}^{\text{III}}_2(\text{L-cys})_6]^{3-}$ と $\Delta\Delta/\Lambda\Lambda-[\text{Co}^{\text{III}}_3(\text{aet})_6]^{3+}$ を共結晶化させると、イオン結晶 $[\text{Co}^{\text{III}}_3(\text{aet})_6][\text{Ag}^{\text{I}}_3\text{Rh}^{\text{III}}_2(\text{L-cys})_6]$ (**2a**) が生成した。X線結晶構造解析、カラム分離、吸収および円二色性スペクトル等の測定により、錯体 **2a** において、カチオン性錯体は $\Delta\Delta$ 体のみが選択的に取り込まれていることがわかった。その選択性は、 $\Delta_{\text{LLL}}\Delta_{\text{LLL}}-[\text{Ag}^{\text{I}}_3\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{L-cys})_6]^{3-}$ を用いたイオン結晶 **2b** でも同様であった。一方、アニオン性錯体として $\Delta_{\text{LLL}}\Delta_{\text{LLL}}-[\text{Au}^{\text{I}}_3\text{M}'^{\text{III}}_2(\text{L-cys})_6]^{3-}$ ($\text{M}' = \text{Rh}, \text{Co}$) を用いた場合は、同様にカチオン性錯体とアニオン性錯体を 1 : 1 で含むイオン結晶 (**2c, 2d**) が

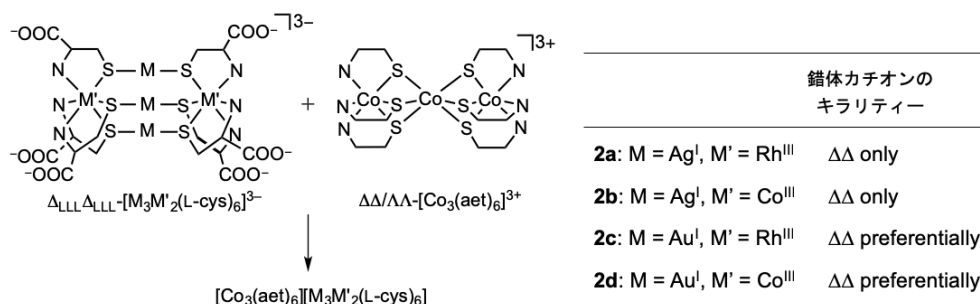


図3 カチオン性錯体とアニオン性錯体の共結晶化によるキラル認識挙動

得られたが、 Co^{III} 三核錯体カチオンに対してあまりキラル選択性は示さず、そのキラル認識挙動は全く異なるものであった。これらキラル認識挙動の違いについて、アミノプロトンの位置（エカトリアル/アキシャル）に基づく分子間水素結合の違い、および分子間 Ag-O/Au-O 配位結合の有無によって説明することができた。

(3) 水素結合に基づく低密度イオン性固体の構築

水素結合ドナー部位であるビグアニド部位をもつ配位子 bgaet^{2-} をもつパラジウム(II)四核錯体カチオンを新たに合成した (図 4)。 bgaet の合成に関しては以前に報告しているが、この配位子をもつニッケル(II)二核錯体 $[\text{Ni}_2(\text{bgaet})_2]^{2+}$ から edta^{4-} によってニッケル(II)イオンを引き抜いた後にパラジウム(II)イオンを反応させることによってカチオン性錯体 $[\text{Pd}_4(\text{bgaet})_4]^{4+}$ を合成した。この錯体も、水素結合ドナーとしてはたらくことが期待される。アニオン性錯体としては、D-ペニシラミンを配位子とする金(I)パラジウム(II)四核錯体 $[\text{Au}_2\text{Pd}_2(\text{D-pen})_4]^{2-}$; 図 4) を用いることとした。この錯体はアニオン性であるとともに、水素結合アクセプターとして機能する非配位のカルボキシ基をもっている。これら二つの錯体を組み合わせることによってイオン性結晶 **3** を合成した。X 線結晶構造解析により、このイオン性結晶 **3** は、カチオン性錯体とアニオン性錯体を 3 : 4 で含む組成であることが明らかとなった。カチオン性錯体とアニオン性錯体は水素結合によって連結されており、一次元チャンネル構造を有する水素結合ネットワーク構造が形成されていた。その空隙率は 40% を超えており、低密度のイオン性固体の作成に成功した (図 4)。

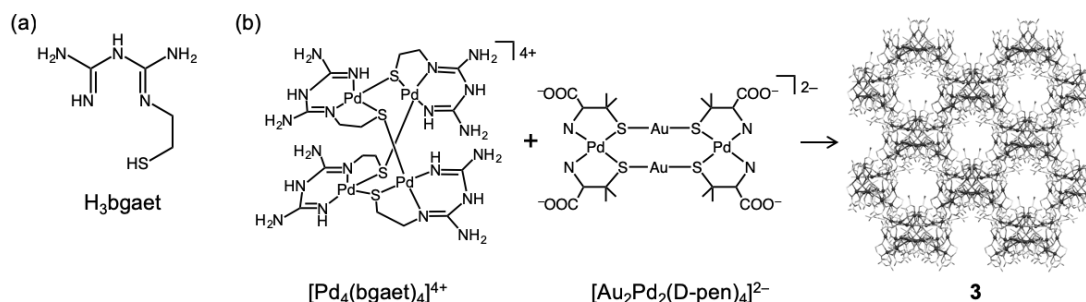


図 4 (a) H_3bgaet の構造および (b) 低密度イオン性固体 **3** の合成

(4) アニオン性疎水性ボウル状空孔を利用したアンモニウムカチオンの認識挙動

疎水性相互作用部位を導入した金属錯体モチーフの分子認識についても研究を行った。トリエチルアミン存在下、サリチルアルデヒド、D-ペニシラミン、銅(II)イオンを反応させると、 salpen^{3-} を配位子とする混合原子価銅四核錯体 $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}_3(\text{salpen})_3]$ (**4**) が得られた。この錯体 **4** は、ボウル型メタロキャビタンド構造をもつアニオン性錯体であり、そのボウル型空孔にアンモニウムカチオンを

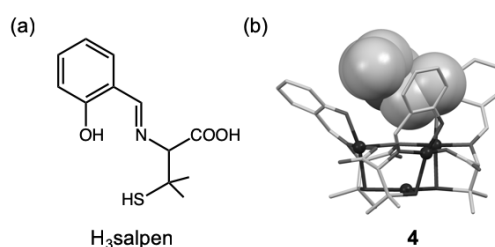


図 5 (a) H_3salpen の構造および (b) **4** の構造

取り込んでいた (図 5)。カチオンとアニオンは水素結合により連結されているが、それだけでなく、ベンゼン環に囲まれた疎水性ポケットがアンモニウムカチオンのアルキル基に適した形であるとみることができ。様々なアミン類を加えて、空孔のアミン認識について検討したところ、加えるアミンの構造に応じて溶液の色が変化することがわかった。吸収スペクトルの測定では、アミンのかさ高さやフェニル基の有無によって、最大で 20 nm 程度の吸収帯のシフトが観測され、アニオン性メタロキャビタンドがアンモニウムカチオンを認識できることを見出した。

(5) カチオン性金(I)銅(II)多核金属錯体の構造変換とアニオン認識挙動

水素結合部位をもつ多核金属錯体のバリエーションを増やすこと、動的挙動を調査することを目的として、カチオン性金(I)銅(II)多核金属錯体について研究を展開した。水素結合部位を有

する D-ペニシラミンだけでなく、疎水性のフェニル基を有するジホスフィン配位子として導入したが、この系は、金(I)–チオレート、金(I)–ホスフィンという比較的置換活性な単座の配位結合をもつことから変換挙動を示すことが期待できる。D-ペニシラミンとジホスフィンを 1 : 1 で含む環状金(I)四核錯体 ($[\text{Au}_4(\text{dppe})_2(\text{D-pen})_2]$) と銅(II)イオンを反応させると、その対イオンに依存して二種類のケージ構造を形成することが明らかとなった。水素結合能をもたない対イオンの場合は、14 員環構造をベースとした

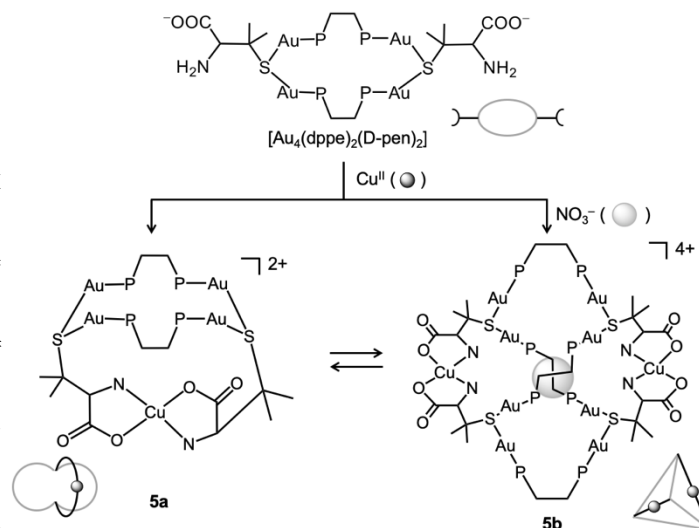


図6 $\text{Au}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$ 多核錯体カチオンの構築と構造変換

bicyclic ケージ構造 (5a) が形成されたのに対し、水素結合可能な硝酸イオンを用いた場合は、環拡張変換が起こり、28 員環構造をベースとし、中心に硝酸イオンを鑄型として取り込んだ tricyclic ケージ構造 (5b) が形成されることがわかった (図6)。これらの錯体は、硝酸イオンの有無によって互いに相互変換可能であり、水素結合可能なアニオンの認識によって、その超分子構造変換を制御することに成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 7 件)

- ① 西浦未紗、小島達弘、井頭麻子、今野巧、Ring-to-Cage Structural Conversion via Template Effect in a Gold(I) Metallosupramolecular System、Chemistry An Asian Journal、査読有、13 巻、2018、pp.1906-1910.
- ② 井頭麻子、西塔正幸、小寺俊太郎、今野巧、Helical $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}_3$ Metallocavitands with Sulfur-Containing Schiff Base Ligands Exhibiting Ferromagnetic or Antiferromagnetic Interactions、European Journal of Inorganic Chemistry、査読有、2016、pp.2692-2695.
- ③ 李佩珊、袁厚群、吉成信人、井頭麻子、今野巧、Difference in Chiral Recognition Behavior between $\text{Ag}_3^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}_2$ and $\text{Au}_3^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$) Anionic Complexes with L-Cysteinate、Chemistry Letters、査読有、45 巻、2016、pp.740-742.
- ④ 井頭麻子、桑村直人、今野巧、Construction and Conversion of a Self-assembled Hydrogen-bonding Network Structure Composed of S-Bridged Trinuclear Nickel(II) Units with Chiral Multidentate Ligands、Chemistry Letters、査読有、45 巻、2016、pp.140-142.
- ⑤ 吉成信人、Chan Li、李來恩、井頭麻子、今野巧、Chiral Scrambling and Independent Crystallization of Δ_4 , Λ_4 , and $\Delta_2\Lambda_2$ Isomers of an $\text{Au}_4^{\text{I}}\text{Co}^{\text{III}}_2$ Hexanuclear Complex with Mixed Penicillamate and Bis(diphenylphosphino)ethane、Inorganic Chemistry、査読有、54 巻、2015、pp.8881-8883.
- ⑥ 栗岡秀成、桑村直人、吉成信人、井頭麻子、今野巧、A New Platinum(II) Metalloligand System with D-Penicillamate: An Excellent Stereoselectivity in the Formation of S-bridged $\text{Pt}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{III}}_2$ and $\text{Pt}^{\text{II}}_2\text{Ni}^{\text{II}}_2$ Complexes with Opposite Hydrogen-bonding Helix Structures、Chemistry Letters、査読有、44 巻、2015、pp.1330-1332.
- ⑦ 井頭麻子、メタロキャピタンD型混合原子価銅四核錯体の構築—磁氣的挙動とアミン認識挙動—、明治学院大学法学研究、査読無、102 号、2017、pp.1-18.

〔学会発表〕（計 3 件）

- ① 井頭麻子、今野巧、Synthesis and Conversion of Hydrogen-bonding Network Structure of Nickel(II) Complexes with Biguanide-type Thiol Ligand、43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018)、2018 年 8 月 3 日、仙台国際センター
- ② 井頭麻子、含硫アミノ酸類を含む金属多核錯体、物質生命理工学科コロキウム、2017 年 6 月 13 日、上智大学理工学部
- ③ 井頭麻子、西塔正幸、小寺俊太郎、今野巧、Ferromagnetic Versus Antiferromagnetic Interactions in Mixed-Valent Copper Complexes with Sulfur-Containing Schiff-Base Ligands、The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2016)、2016 年 9 月 5 日、仙台国際センター

※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。