

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K21127

研究課題名(和文)「欠損化」を鍵とするチオラト金属クラスターの合理的集積化

研究課題名(英文) Rational aggregation of thiolato metal clusters using structural deficiency

研究代表者

吉成 信人 (Yoshinari, Nobuto)

大阪大学・理学研究科・講師

研究者番号：10583338

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究計画では、安定な分子骨格構造を示す多核金属錯体を研究対象に選び、元来の配位飽和構造を反応性の高い配位不飽和構造へと誘導する合成手法の新規開拓を目指した。その結果、発光性金(I)二核錯体カチオン([Au₂(dppm)₃]²⁺)の加熱による固相配位子脱離反応と球状ロジウム(III)-亜鉛(II)八核クラスターカチオン([Rh₄Zn₄(aet)₁₂₀]⁶⁺)への過剰量の配位子添加によるロジウム引き抜き反応という2つの新規反応を見出した。

研究成果の概要(英文)：In this research project, new synthetic methodology for the structural conversion from stable coordination compounds that involve saturated atoms to reactive products that contain unsaturated atoms was developed using multinuclear metal complexes. As a result, a thermal-induced ligand-dissociation reaction on a luminescent digold(I) complex ([Au₂(dppm)₃]²⁺) and a ligand-induced rhodium atom abstraction reaction on an octanuclear complex cation ([Rh₄Zn₄(aet)₁₂₀]⁶⁺) were achieved.

研究分野：錯体化学、超分子化学

キーワード：金属多核錯体 構造変換 熱分解 金属引き抜き反応 キラリティ 含硫アミノ酸 結晶構造

1. 研究開始当初の背景

無機化合物/有機化合物の別を問わず、安定骨格をもつ分子構造では、全ての原子は結合飽和状態にある。このような結合飽和構造から原子や原子団を部分的に除去した構造(欠損型構造)は、必ず結合不飽和点を持つため、高い反応性を持つことが知られている。カルボカチオンや電子不足金属が典型例であり、反応中間体や触媒として幅広く利用されている。近年目覚ましい発展を見せる分子性無機材料の分野でも、欠損型化合物の重要性が認識されており、ポリ酸由来の欠損型化合物が、異種金属化反応や触媒活性の劇的に向上に寄与することが報告されている。しかしながら、欠損型化合物を次なる化学合成への中間化合物として利用する際には、化学的/物理学的刺激に対する構造脆弱性が課題となっていた。

2. 研究の目的

本研究計画では、溶液中に置いても安定な分子骨格構造を保持できるチオラト金属錯体を研究対象に選び、配位飽和構造を配位不飽和構造へと誘導する手法の新規開拓を目指した。また、生成物の構造特性と機能性についても調査を行った。

3. 研究の方法

研究代表者らの過去の研究から、チオラト金属錯体を外郭鑄型として金属イオンを集積させる、というチオラト架橋金属クラスター錯体の合成指針が得られている。この合成指針は、配位飽和構造を合成する手法であるが、この合成手法に手を加え、配位不飽和構造に適した合成手法へと転換を図った。具体的には、反応比や条件を調整する手法とルイス酸やルイス塩基類を事後反応させる手法の2種類を調査し、生成物の同定を進めた。

4. 研究成果

(1) 研究の基盤となる配位飽和型チオラト多核金属錯体の新規開拓:

欠損化反応に耐えうる安定外郭をもつクラスター錯体を得るために、まず、チオラト金属錯体の開発とその集積化反応を系統的に調査した。配位子として、天然含硫アミノ酸であるペニシラミンとシステインを利用し、これを直線型、平面型、および八面体型金属イオンに複合化させた際の配位挙動ならびに集積化挙動を系統的に調査した。その過程で、興味深い立体化学挙動を示す金属錯体を見出したので以下に示す。

① D-ペニシラミンをもつ八面体型コバルト(III)単核錯体 $[\text{Co}(\text{D-pen})_3]^{3+}$ に対して直線型の金(I)イオンを反応させることにより、3つの金(I)イオンにより単核錯体ユニットが連結された硫黄架橋 $\text{Au}^{\text{I}}_3\text{Co}^{\text{III}}$ 五核クラスター錯体 $[(\text{Co}_2\text{Au}_3(\text{D-pen})_6)]^{3+}$ を得た。弱酸性条件下、このクラスター錯体に対して酢酸亜鉛

を添加したところ、亜鉛イオンと酢酸イオンによりクラスター錯体が連結され、61%という大きな空隙率多孔質構造をもつ超分子結晶が得られた。一方、反応溶液のpHをわずかに酸性型にシフトさせると、全く異なる連結様式を示す超分子構造が形成され、空隙率はわずか13%に低下した。僅かなpHの変化でその空隙率が劇的に変化する超分子結晶は今回がはじめての例である。

② L-システインをもつ八面体型ロジウム(III)単核錯体 $[\text{Rh}(\text{L-cys})_3]^{3+}$ に対して直線型の金(I)および銀(I)イオンを反応させたところ、先程の錯体と類似の構造をもつ、硫黄架橋 $\text{Au}^{\text{I}}_3\text{Rh}^{\text{III}}$ および $\text{Ag}^{\text{I}}_3\text{Rh}^{\text{III}}$ 五核クラスター錯体を得られた。各種分析の結果、これらの錯体はロジウム周りの立体配置が Δ 配置、架橋硫黄の不斉配置がS配置にそれぞれ固定されており、強固な分子キラリティを有することがわかった。これらのアニオン性の五核クラスター錯体に対して、同程度の分子サイズを持つ硫黄架橋多核錯体カチオン $[(\text{Co}_3(\text{aet})_6)]^{3+}$ を反応させたところ、金属イオンの種類を除いて同一組成をもつイオン結晶 $[(\text{Co}_3(\text{aet})_6)[\text{Rh}_2\text{M}_3(\text{L-cys})_6]]$ が形成された。興味深いことに、このイオン結晶において、 $[\text{Co}_3(\text{aet})_6]^{3+}$ は Δ 型分子が不斉優先的に含まれており、M=Auの場合には Δ 型過剰率が約20%、M=Agの場合には Δ 型過剰率が100%と、利用する金属イオンの種類によって大きく変化する様子が確認された。

(2) ジホスフィンをもつ金属錯体の合成と性質:

含硫アミノ酸をもつ単純な金属単核錯体のみならず、ジホスフィン類と含硫アミノ酸の両方を配位子として持つ少核数金属錯体を外郭鑄型とする合成手法も検討した。

テトラクロロ白金(II)イオンあるいはテトラクロロパラジウム(II)イオンを出発原料としてジホスフィンを反応させ、最初に末端クロリド配位子をもつ平面型の前駆錯体 $[\text{M}(\text{diphosphine})\text{Cl}_2]$ (M=Pt, Pd)を合成した。この前駆体に対して、含硫アミノ酸類を反応させることにより、外郭鑄型分子を得た。得られた分子のうち、L-システインとdppp(1,3-bis(diphenylphosphino)propane)を配位子にもつ $[\text{M}(\text{L-cys})(\text{dppp})]$ について、メタノール蒸気に暴露することにより発光性を示すことが明らかになった。これまでに、揮発性有機溶媒に反応して発光挙動が変化するベイポクロミック物質は多く知られているが、既存材料の多くは、Turn-off型(蒸気暴露により発光が消失する)あるいは変色型(蒸気暴露により発光色が変化する)材料であり、今回見出したTurn-on型(蒸気暴露により発光を示すようになる)の発光材料は極めて珍しい。さらに、上記化合物は、メタノール以外の一般的な揮発性有機溶媒には全く応答せず、メタノールにのみ選択的に応答

する初めての Turn-on 型発光材料であった。

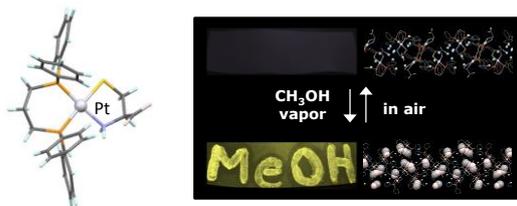


図 1. [Pt(L-cys)(dppp)]の構造(左)とメタノール蒸気に応答した Turn-on 型発光(右)

(3) 加熱により欠損構造へと誘導される強発光性金(I)錯体:

金(I)イオンに対して 1.5 当量のジホスフィン dppm (Bis(diphenylphosphino)methane) を反応させることにより 3 つの dppm を架橋配位子として含むケージ型の金錯体結晶 ($[1]Cl_2 \cdot 10H_2O$) を得た. この錯体の結晶を $130^\circ C$ で加熱したところ, 二段階の発光変化を示した(図 2). 各種分析の結果, 最初の発光変化は結晶からの溶媒水分子の脱離に対応し, 二番目の発光変化は金二核錯体構造の中で, 3 つあったジホスフィンのうち 1 つが乖離し, 欠損型錯体 ($[Au_2(dppm)_2]Cl_2$ ($[2]Cl_2$)) へと変化することがわかった. この結果から, 欠損構造を形成するためには, 加熱反応が有効であることが確認された. なお, $[2]Cl_2$ において, 脱離した dppm 配位子は固体中に留まっており, すり潰しにより錯体 $[1]Cl_2$ が回復することがわかり, 欠損型構造と配位飽和構造が可逆に変換しうることが確認された.

金(I)イオンは, 配位子等量に応じて直線 2 配位から四面体 4 配位の 3 種類の配位構造を柔軟に取り得る. しかしながら, 既存の金(I)錯体ベースの発光性錯体は, ほぼ例外なく, 直線 2 配位型の金(I)イオンから構成されている. これは, 直線 2 配位型の金(I)イオンは構造的に「柔らかく」, 分子/イオンの接近や温度などの環境に応答して金-金間相互作用が変化しやすいことによる. 一方, 3 配位以上の配位数をもつ金(I)イオンは, 構造的に「硬い」ために, 強発光が期待されるものの, 金-金間相互作用の変化が乏しく, 発光色変化材料の構築には適さないと考えられてきた. 本研究は, 3 配位金錯体の発光クロミック素材としての応用可能性を示す成果でもあり, 発光材料の観点からも重要な進展があったといえる.

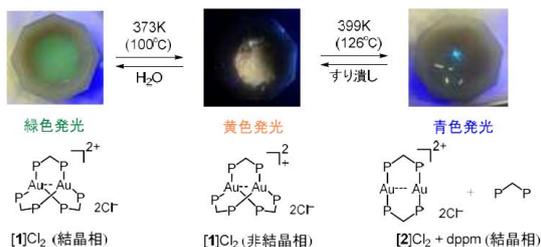


図 2. 錯体 $[1]Cl_2$ の二段階発光色変化

(4) 過剰のルイス塩基添加による欠損型構造への誘導化:

配位飽和構造をもつ多核金属錯体に対して, 過剰のルイス塩基を添加することにより欠損構造を得る試みを行った. その結果, 以下の 2 種類の興味深い反応を見出した.

① アザキャップ型 N_3S_3 六座配位子 (L) からなる硫黄架橋 $Co^{III}Ag^I$ 五核錯体クラスターカチオン ($[Co_2Ag_3(L)]^{3+}$) に対して, ヨードメタンを添加したところ, ヨウ化銀が沈殿するとともにアザキャップ型配位子の 3 つのチオラト基のうち 2 つがメチル化され, 1 つはチオラト基のまま保持されたコバルト(III)単核錯体 $[Co(L-Me_2)]^{2+}$ が形成された(図 3). この錯体は, チオラト基とチオエーテル基をあわせもつコバルト(III)錯体のはじめての例である.

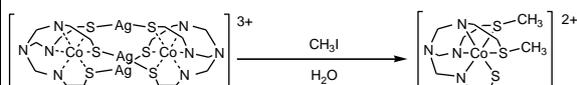


図 3. $[Co(L-Me_2)]^{2+}$ の形成反応

② 単純なアミノチオレート型配位子である Haet (2-aminoethanethiol) をもつ硫黄架橋八核クラスターカチオン $[Rh_4Zn_4(aet)_{12}O]^{6+}$ に対して, 含硫アミノ酸である D-ペニシラミン (D-H₂pen) を反応させたところ, 八核クラスター錯体カチオンからロジウム(III)イオンの一部が引き抜かれ, D-pen が配位したトリスチオラト型ロジウム(III)錯体アニオン $[Rh(D-pen)_3]^{3-}$ が生成することがわかった. さらに生じた単核錯体アニオンと八核クラスター錯体カチオンが複合化し, 錯体塩結晶 ($[Rh_4Zn_4(aet)_{12}O][Rh(D-pen)_3](NO_3)_3$) として析出することがわかった. 興味深いことに, このイオン結晶中, 八核クラスター錯体カチオンとロジウム(III)単核錯体アニオンはいずれも Λ 配置のロジウム(III)イオンを含んでおり, 不斉選択的な反応が進行していることが明らかになった(図 4).

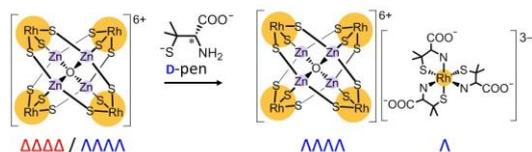


図 4. $[Rh_4Zn_4(aet)_{12}O]^{6+}$ と D-pen の反応により誘起される不斉誘導反応

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 13 件)

① Y. Yasukawa, N. Yoshinari, T. Konno: Two-Step Chiral Transfer from D-Penicillamine to Metallo-supramolecular Ionic Crystals; *Chem. Commun.*, **54**,

5003-5006 (2018). (査読有)

DOI: 10.1039/C8CC02619J

② N. Yoshinari, T. Konno; Chiral Phenomena in Multinuclear and Metallosupramolecular Coordination Systems Derived from Metalloligands with Thiol-containing Amino Acids; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **91**, 790-812 (2018). (査読有)
DOI: 10.1246/bcsj.20180032

③ Y. Fukuda, N. Yoshinari, T. Konno; Synthesis and crystallographic characterization of a mononuclear cobalt(III) complex possessing both thiolate and thioether donors: reactivity of an thiolate-bridged pentanuclear Co_2Ag_3 complex with iodomethane; *Acta Cryst.*, **E73**, 678-681 (2017). (査読有)
DOI: 10.1107/S2056989017005229

④ M. Yamada, N. Yoshinari, N. Kuwamura, T. Saito, S. Okada, S. P. Maddala, K. Harano, E. Nakamura, K. Yamagami, K. Yamanaka, A. Sekiyama, T. Suenobu, Y. Yamada, T. Konno; Heterogeneous catalase-like activity of gold(I)-cobalt(III) metallosupramolecular ionic crystals; *Chem. Sci.*, **8**, 2671-2676 (2017). (査読有)
DOI: 10.1039/C6SC04993A

⑤ T. Itai, N. Yoshinari, T. Kojima, 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.*, **17**, 949-953 (2017). (査読有) DOI: 10.1021/acs.cgd.6b01715

⑥ P. Lee, H. Q. Yuan, N. Yoshinari, A. Igashira-Kamiyama, T. Konno; Difference in Chiral Recognition Behavior between $\text{Ag}_3\text{M}^{\text{III}}_2$ and $\text{Au}_3\text{M}^{\text{III}}_2$ (M = Co, Rh) Anionic Complexes with L-Cysteinate; *Chem. Lett.*, **45**, 740-742 (2016). (査読有) DOI: 10.1246/cl.160280

⑦ K. Igawa, N. Yoshinari, M. Okumura, H. Ohtsu, M. Kawano, T. Konno; Crystalline-Amorphous-Crystalline Transformation in a Highly Brilliant Luminescent System with Trigonal-Planar Gold(I) Centers; *Sci. Rep.*, **6**, 26002(1-8) (2016). (査読有) DOI: 10.1038/srep26002

⑧ N. Yoshinari, T. Konno; Metallosupramolecular Structures Derived

from a Series of Diphosphine-bridged Digold(I) Metalloligands with Terminal D-Penicillamine; *Chem. Rec.*, **16**, 1647-1663 (2016). (査読有)

DOI: 10.1002/tcr.201600026

⑨ S. Surinwong, N. Yoshinari, T. Kojima, T. Konno; A drastic change in the superhydrophilic crystal porosities of metallosupramolecular structures via a slight change in pH; *Chem. Commun.*, **52**, 12893-12896 (2016). (査読有)

DOI: 10.1039/C6CC06943f

⑩ N. Yoshinari, T. Shimizu, K. Nozaki, T. Konno; Methanol-Triggered Turn-On-Type Photoluminescence in L-Cysteinato Palladium(II) and Platinum(II) Complexes Supported by a Bis-Diphenylphosphine Ligand; *Inorg. Chem.*, **55**, 2030-2036 (2016). (査読有)

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02363

[学会発表] (計10件)

① N. Yoshinari, "Methanol-triggered Turn-on Luminescence of A Platinum(II) Complex with Diphosphine and Cysteine", The 2nd CMU-OU Chemistry Mini Symposium, Osaka University, Osaka, Japan, 2018.2.

② N. Yoshinari, "Aggregation of Metal-clusters to Create Functional Materials", The 1st CMU-OSAKA Science Mini Symposium Chiang Mai, Thailand, 2017.9.

③ N. Yoshinari, "Luminescence color change in trigonal-planar digold(I) complexes with bis(diphenylphosphino)methane", 6th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC6), Melbourne Convention and Exhibition Centre, Melbourne, Australia, 2017.7.

④ N. Yoshinari, "Reversible Turn-On Type Luminescence Triggered by Methanol Vapor in Platinum(II) and Palladium(II) Complexes with Mixed 1,3-Bis(diphenylphosphino)propane and L-Cysteinate", The 8th International Symposium on Nano & Supramolecular Chemistry, Brisbane, Australia, 2016.6.

[その他]

ホームページ

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

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・講師
研究者番号：10583338

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

今野 巧 (KONNO, Takumi)
大阪大学・大学院理学研究科・教授

井頭 麻子 (IGASHIRA, Asako)
明治学院大学・法学部・准教授

桑村 直人 (KUWAMURA, Naoto)
大阪大学・大学院理学研究科・助教

河野 正規 (KAWANO, Masaki)
東京工業大学・理学院・教授

小島 達弘 (KOJIMA, Tatsuhiro)
大阪大学・大学院理学研究科・助教