

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05156

研究課題名(和文)メタラクラウン錯体の自発的生成の機構解明と空孔利用展開

研究課題名(英文) Mechanism of spontaneous formation and exploration of the cavity use of metallacrown complexes

研究代表者

大月 穰 (OTSUKI, Joe)

日本大学・理工学部・教授

研究者番号：80233188

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、「自発的な反応と自己集合」というコンセプトが、少なくともある化合物群については、一般性をもつことを示した。1,3-ジオンジオキシムと銅イオンを溶液中で混合しておくとし、1,3-ジオンジオキシムは他の化合物へ化学変化し(自発的な反応)、複数の銅イオンと集合化して多核金属錯体を形成する(自己集合)。例えばシクロヘキサン-1,3-ジオンジオキシムは2位の炭素部分がカルボニル基に変化し、この変化した3つの分子と3つの銅イオンが集合した錯体を形成した。これらの自発的な反応の反応機構も提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

通常、多核金属錯体は、あらかじめ構造が定まった配位子と金属イオンを組み合わせで合成される。これに対して、本研究の多核金属錯体は、室温という温和な条件で新しい構造に変化した配位子と金属イオンとから生成する。「自発的な反応と自己集合」という新しいコンセプトがある程度一般性をもつことを示した。本研究には、簡単な構造の有機分子と金属イオンというシンプルな系においてもまだ未知の反応が潜んでいることを示したという学術的意義がある。

研究成果の概要(英文)：We have shown in this research project that the concept "spontaneous reactions and self-assembly" is general at least for a certain class of compounds. In a mixed solution of a 1,3-dione dioxime compound and copper ions, the 1,3-dione dioxime undergoes chemical reactions into another compound (spontaneous reaction), which assembles with multiple copper ions into a multinuclear metal complex (self-assembly). For example, cyclohexane-1,3-dione dioxime changed into a compound with a carbonyl group at the 2-position, three of which assembled with 3 copper ions into a multinuclear complex. Three cyclopentane-1,3-dione dioxime molecules formed a multinuclear complex with two copper ions, in which two of the dioxime molecules were bonded with a double bond. We proposed a mechanism of these spontaneous reactions.

研究分野：超分子化学

キーワード：ジオンジオキシム 自己集合 自発的な反応 多核錯体 銅イオン

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

私達は, propane-2,4-dione dioxime と硝酸銅を両方含む水溶液を室温で静置しておく, 数日後に黒色の板状結晶が現れ, その構造がメタラクラウン錯体であることを, 偶然発見した(メタラクラウン錯体とはクラウンエーテルの一部を金属イオンに置き換えた構造の一連の化合物である) [1]. 生成したのは, 4つの有機配位子によって5つの銅イオン Cu(II)がサイコロの5のような配置に架橋されて集合した, 12-MC-4 と表されるメタラクラウン構造であることが単結晶 X線構造解析で判明した.

この錯体構造で特筆すべき点の一つが, アセチルアセトンジオキシムの中央の α 炭素 (2位の炭素) がニトロソ化 (=N-O) されていることであった. それまでのところ有機配位子としてはアセチルアセトンジオキシムのみを用いていた. どのような配位子であれば同じような(あるいは違った)反応が起こるか, また, 自己集合するか, その場合, どのような集合構造をとるかといった, この反応・集合系の一般性は全く不明であった. また, ニトロソ化の反応機構も不明であった.

2. 研究の目的

本研究の目的は, 私達が発見した新しい自発的反応と自己集合について, 反応機構を明らかにすること, および一般性を明らかにすることである.

3. 研究の方法

構造の異なる 1,3-ジオンジオキシム類と銅塩の混合物から得られる錯体の構造を決定する. 生成した錯体は単結晶構造解析によって構造を明らかにする. 錯体(特に多核錯体)が形成するか, その際, 配位子としての 1,3-ジオンジオキシムの構造は変化しているかを明らかにする. いくつかの実例を集め, 自発的反応と自己集合の一般性を明らかにし, また自発的反応の機構を推定する.

4. 研究成果

以下, 異なる配位子と銅塩の組み合わせから得られた金属錯体をそれぞれ紹介し, それらの結果から推測した反応機構を紹介する. 最後に本研究をまとめる.

(1) 1,3-diphenyl-1,3-propanedione dioxime と $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. これらのメタノール中の混合物からは2種の結晶が得られた. 一つは, 3,5-diphenylpyrazole であり, もう一つは, 1,3-diphenyl-1,3-propanedione 配位子2つと銅イオンからなる単核錯体であった. この場合は多核錯体は形成しなかったが, それでも構造が変化した配位子を含む金属錯体は生成しており, 自発的反応と自己集合が起こっている. ただし, 自発的反応とはいえ, 単純なジオキシムの加水分解である. 3,5-diphenylpyrazole が生じた反応は N-N 結合が形成する興味深い反応である. 生成物がフェニル基と共役系をなすのが反応の駆動力となっていると思われる.

(2) cyclohexane-1,3-dione dioxime と $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ [Indian Chem. Soc.投稿中]. これらのメタノール中の混合物からは3つの配位子と3つの銅イオンからなる多核錯体が生成した. 単結晶 X線構造を図1に示す. 興味深いのはジオキシムの中央の α 炭素がカルボニル基に酸化されていることである. 3つの配位子中の2つではカルボニル基がさらに溶媒のメタノール分子と反応し, ヘミアセタール構造をとっていた. 結晶中では, 配位子中のジオキシムは窒素原子で銅イオンに配位しているが, 一つの配位子中のジオキシムの酸素原子は, 隣接する錯体の銅イオンにも配位しており, 架橋ネットワークを形成している. ネットワークを形成した銅イオン間のスピン相互作用は興味深い課題である.

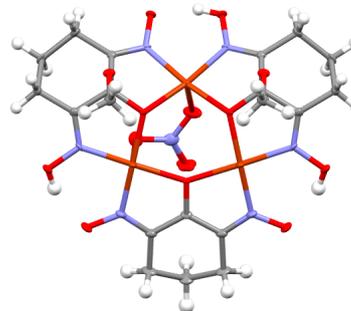


図1. cyclohexane-1,3-dione dioxime と $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ から生成する三核錯体の結晶構造.

(3) cyclopentane-1,3-dione dioxime と $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ [Indian Chem. Soc.投稿中]. これらのメタノール中の混合物からは3つの配位子と2つの銅イオンからなる多核錯体が生成した. その単結晶 X線構造を図2に示す. 特筆すべきは, 3つの配位子のうち1つは構造が変化していなかったが, 残りの2つは互いに α 炭素間で二重結合を形成していたことである.

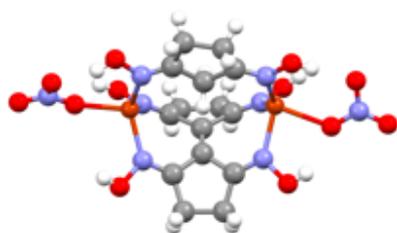


図 2. cyclopentane-1,3-dione dioxime と $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ から生成する二核錯体の結晶構造.

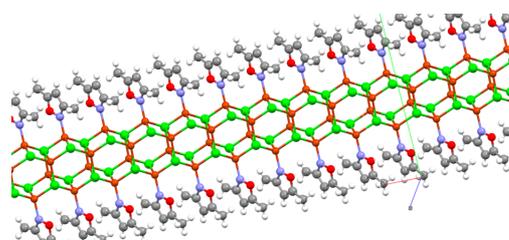


図 3. pantane-2,4-dione dioxime と CuCl_2 から生成する D6R 構造.

(4) propane-1,3-dione dioxime と CuCl_2 . 配位子 propane-1,3-dione dioxime と $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ の混合水溶液からは、本研究の契機となった5核銅メタクラウン錯体が形成したが[1], 同じ配位子と CuCl_2 の混合メタノール溶液からは、銅イオンと塩化物イオンが交互に二重の六角形を形成しそれらが辺を共有しながらつながった D6R (double six-membered ring)構造という珍しい構造が形成した. 図 3 にその構造を示す. 銅イオンは1価に還元され、配位子はイソオキサゾールに変化していた.

(5) 反応機構の提案. 既報の pantane-2,4-dione dioxime からの pantane-2,3,4-trione trioxime の生成は[1], 中央の α 炭素がニトロソ化されている. 上記(2)では α 炭素が酸化されてカルボニル基に変化し、一部さらにヘミアセタールに変化している. 上記(3)では 2 つの分子の α 炭素同士の間にも二重結合が形成している. これらの変化がいずれも銅イオン存在下、室温で進行している. これらの結果から、共通の反応中間体として、(2)で観察された α 炭素が酸化されたカルボニル化合物が考えられる (図 4 反応 i). オキシムはカルボニル基とヒドロキシアミンとの縮合によって生成する. 系内にはヒドロキシアミン源はもとのジオキシム化合物しか存在しない. したがって、ジオキシム化合物から外れたヒドロキシアミンが分子中央のカルボニル基と反応するという一種の不均化反応によってトリオキシムが生成すると考えるのが妥当であろう (反応 ii). 上記(3)の場合、酸性 α プロトンが外れ、隣接する電子吸引性のジオキシムによって安定化された 1,3-ジオキシムのカルボアニオンがカルボニル炭素に求核付加し、引き続き脱水反応によって二重結合が形成したと考えられる (反応 iii).

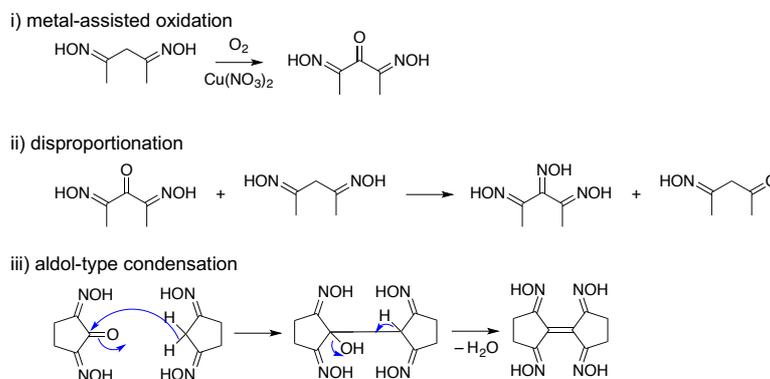


図 4. 提案する反応機構.

以上のように、本研究では、簡単な構造の 1,3-ジオンジオキシム類と銅塩の組み合わせから、室温の溶液中という温和な条件で、多様な新しい多核金属錯体が得られることを見出した. 全ての場合に、配位子は錯体形成までの間に別の構造に化学変化している. 2 つのオキシム基の間の α 位炭素の酸化がキーとなる反応で、その他の構造はそこから誘導されると考えられる. これらの結果を通して、「自発的反応と自己集合」というコンセプトは、少なくとも 1,3-ジオンジオキシム類と銅イオンの組み合わせについては一般性があることを示すことができた. さらに広い範囲の有機配位子や他の金属イオンについてどこまでこのコンセプトが適用されるか、また、形成した新規多核銅錯体がどのような機能を持つか、は本研究で生まれたこれからの新しい検討課題である. 簡単な構造にも未知の化学反応や集合化過程が潜んでいるという化学の興味深さを再発見した研究であった.

<引用文献>

[1] J. Otsuki, T. Sekine, Y. Kida, Y. Shinozaki, S. Kobayashi, T. Tamura, K. Sugawa, I. Yoshikawa, H. Houjou, H. Yoshikawa, A. Tsukamoto, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 2760.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ryuji Kaneko, Towhid H. Chowdhury, Guohua Wu, Md. Emrul Kayesh, Said Kazaoui, Kosuke Sugawa, Jae-Joon Lee, Takeshi Noda, Ashraful Islam, Joe Otsuki	4. 巻 181
2. 論文標題 Cobalt-doped nickel oxide nanoparticles as efficient hole transport materials T for low-temperature processed perovskite solar cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Solar Energy	6. 最初と最後の頁 243-250
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.solener.2019.01.097	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 6件/うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Y. Hosoya, S. Kobori, M. Wada, K. Sugawa, J. Otsuki
2. 発表標題 Formation and physical properties of multinuclear copper complexes from 1,3-dione dioximes and copper(II) salts
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 J. Otsuki
2. 発表標題 Coordination-Directed Functional Supramolecular Assemblies
3. 学会等名 International Congress in Pure & Applied Chemistry (ICPAC) Yangon 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 J. Otsuki
2. 発表標題 Coordination-directed self-assembly into functional supramolecules
3. 学会等名 15th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 J. Otsuki
2. 発表標題 Molecular and Supramolecular Materials and Devices for Light Energy Conversion
3. 学会等名 International Conference on Chemical Research in Materials and Biological Sciences (CRMBS-2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 J. Otsuki
2. 発表標題 Supramolecular Coordination-Directed Assemblies for Light Harvesting
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry Langkawi (ICPAC Langkawi) 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 J. Otsuki
2. 発表標題 Coordination-Directed Self-Assembly of Porphyrins and Metal Complexes towards Photoelectroactive Systems
3. 学会等名 2018 International Symposium for Advanced Materials Research (ISAMR 2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 J. Otsuki
2. 発表標題 A Copper Metallacrown Complex Formed via Spontaneous Ligand Transformation and Self-Assembly
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Joe Otsuki Web Site
<https://www.chem.cst.nihon-u.ac.jp/~otsuki/otsuki.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------