

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：32683

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2022

課題番号：18K05157

研究課題名(和文)イオン性超分子金属錯体の構築と機能性開発

研究課題名(英文)Construction of ionic supramolecular metal complexes and development of 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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、弱い相互作用である水素結合を利用したイオン性超分子金属錯体の構築を目的とした。水素結合ドナーとしてビグアニド基を有するカチオン性金属錯体と、水素結合アクセプターとしてカルボキシ基を有するアニオン性金属錯体を組み合わせることにより、大きな空孔を有するイオン性超分子金属錯体を合成することに成功した。弱い相互作用で連結された空隙率が高い構造であるにもかかわらず、安定な構造を有することは特筆すべきである。また、同様の仕組みを用いて、錯体カチオンと有機アニオンからなる水素結合ネットワーク構造の合成も行うとともに、水素結合による構造変換の制御にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、水素結合を利用した超分子金属錯体の構築において簡便な方法を見出した。水素結合ドナーサイトを有するカチオン性金属錯体と、水素結合アクセプターサイトを有するアニオン性金属錯体を組み合わせるといふ単純な方法である。錯体ユニットをpreorganizeすることによって、水素結合に基づくネットワーク構造を、偶然性に頼らずに設計・構築することが可能になる。また、金属錯体特有の多彩な物性を容易に組み込むことができるようになるため、この合成法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)：In this study, a method for the synthetic of ionic supramolecular metal complexes by using hydrogen bonds was developed. By combining cationic metal complexes with biguanide groups as hydrogen bond donors and anionic metal complexes with carboxylate groups as hydrogen bond acceptors, ionic supramolecular metal complexes with large cavities were successfully synthesized. It is noted that the structures are stable in spite of the high porosity structure that is linked by hydrogen bonds. Using the same hydrogen bonding motifs, the ionic complexes by the combination of metal complex cations and organic anions were also obtained. Furthermore, the structural conversions controlled by the hydrogen bonds were achieved.

研究分野：錯体化学

キーワード：イオン性超分子 多核金属錯体 水素結合 合成化学

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、金属イオンの多様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もたれている。その構造制御の方法としては、複雑な構造を有する配位子を設計することが多い。その際、一般には得られる超分子錯体はカチオン性であり、アニオンは対イオンとして存在するのみである。一方、アニオンをテンプレートとしてさまざまな構造をもつ超分子化合物を合成されることもあるが、いずれの場合も、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アニオンが用いられることが多い。対イオンとして、より複雑な構造を有する錯体アニオンを用いると、多彩な構造の創成だけでなく物性の導入も比較的容易であるため、機能性開発において有用な合成戦略であると思われる。しかし、そのような観点からの超分子金属錯体の構築はあまり行われていない。

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超分子金属錯体の構造制御、構造および物性変換の探索、そして機能性開発を目的とした。イオン性超分子に柔軟性をもたせるため、弱い相互作用である水素結合によって錯体カチオンと錯体アニオンを結びつけることとした。まず、水素結合部位をもつ金属錯体モチーフを用いてイオン性超分子金属錯体の構造構築および制御の方法を確立し、さらに、構造・物性変換挙動、認識挙動の解明および機能性開発を目指す。この戦略は、これまでに展開されている、単純な無機アニオンによる構造制御をさらに発展させたものであり、より複雑なイオン性超分子金属錯体の構造制御や構造変換、物性変換を目指すことが可能となる。また、この方法は比較的単純な方法であるため実現可能であると考えており、そ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。

3. 研究の方法

水素結合ドナーまたはアクセプター部位をもつ配位子系を用いて、水素結合型イオン性超分子金属錯体を構築する。ピグアニド系配位子は水素結合ドナーとなる3つの非配位窒素原子を有するため、ピグアニド系配位子を有する金属錯体を水素結合ドナーとして利用する。また、水素結合アクセプターとしては、フリーのカルボキシ基やジカルボニル部位を有する金属錯体を利用する。この組み合わせの場合、図1に示すように強固な二重の水素結合を形成することができるため、柔軟でありながら、比較的固く風解しない構造を構築することが可能であると考えられる。

水素結合ドナーとなるカチオン性錯体としては、アミノチオール型配位子 (Hbgaet、図2) を有する多核金属錯体を用いる。これまでに、四種類

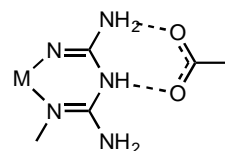


図1 水素結合様式

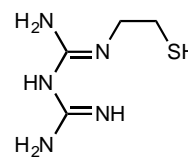


図2 Hbgaet 配位子

類の錯体 ($[\text{Ni}_2(\text{bgaet})_2]^{2+}$, $[\text{Co}_4(\text{bgaet})_6]^{6+}$, $[\text{Pd}_4(\text{bgaet})_4]^{4+}$, $[\text{Pt}_4(\text{bgaet})_4]^{4+}$) を合成しているが、これらは、水素結合サイトの数と方向性が異なるため、多彩なネットワーク構造を構築することが可能である。また、水素結合アクセプター性のアニオン性錯体としては、含硫アミノ酸である D-ペニシラミン (D-pen) や L-システイン (L-cys) をもつ多核金属錯体を利用する。また、新たな構造ユニットの合成や、複数のカルボキシ基を有する有機アニオンを用いることも検討するとともに、従来の無機アニオンによる構造制御も取り入れながら、「弱い相互作用である水素結合により制御される超分子金属錯体化学」を展開する。

4. 研究成果

(1) 水素結合に基づく低密度イオン性固体の構築

水素結合ドナーとして、ピグアニド部位をもつ配位子 bgaet⁻ を有するパラジウム(II)四核錯体カチオン ($[\text{Pd}_4(\text{bgaet})_4]^{4+}$; 図3) を用いるが、これは4つの水素結合ドナー部位をもつカチオン

性錯体である。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3)を用いることとした。この錯体は、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4つ有している。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1を合成した。X線結晶構造解析により、このイオン性結晶1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予想どおり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3)。また、錯体アニオンとして、金(II)パラジウム(II)四核錯体の代わりに、D-ペニシラミンをもつ金(I)ニッケル(II)四核錯体アニオンを用いたところ、同様の、空隙率が40%程度の低密度イオン性固体の構築に成功した。イオン性結晶1についてガス吸着挙動を調べたところ、二酸化炭素や窒素ガスよりも水蒸気の方を選択的に吸着することがわかった。これは形成された空隙が親水性であるためと考えている。

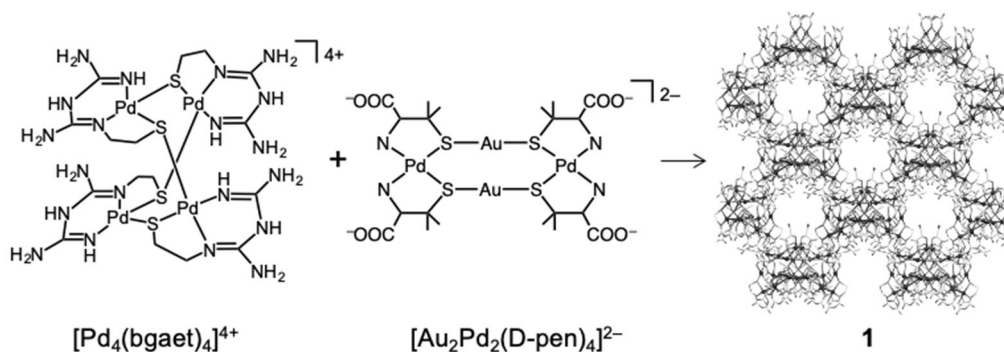


図3 イオン性結晶1の合成と構造

(2) 有機アニオンによる水素結合ネットワーク構造の構築

水素結合ドナーとして、ピグアニド部位を2つ有するニッケル(II)二核錯体カチオン ($[\text{Ni}_2(\text{bgaet})_2]^{2+}$; 図4)を用いて、カルボキシ基を複数有する有機アニオンと反応させた。その結果、テレフタル酸を用いた場合は錯体カチオンと有機アニオンを1:1で含む一次元水素結合ネットワーク(2)が形成され、1,3,5-トリス(4-カルボキシフェニル)ベンゼンを用いた場合は、こちらもカチオンとアニオンを1:1の組成で含む三次元水素結合ネットワーク構造が形成された。目的どおり、ピグアニド部位とカルボキシ基との間の強固な水素結合によって連結された構造を得ることができたが、残念ながらいずれも空隙率は低く、わずかな水分子を取り込んでいるのみであった。

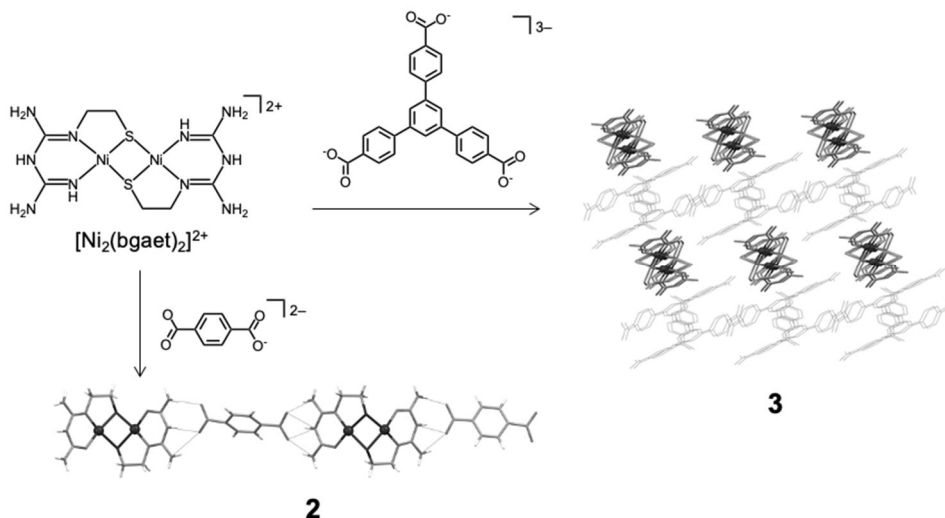


図4 イオン性結晶2および3の合成と構造

(3) アニオン性コバルト四核錯体による脱炭酸反応

水素結合ドナーとして、ピグアニド部位を6つ有するコバルト(III)四核錯体カチオン ($[\text{Co}_4(\text{bgaet})_6]^{6+}$; 図5)を用いて、カルボキシ基を複数有する有機アニオンと反応させた。有機アニオンとして、テレフタル酸、4,4'-ピフェニルジカルボン酸、またはアゾベンゼン-4,4'-ジカルボン酸を用いたところ、目的の水素結合ネットワーク構造は形成されず、炭酸イオンを含むイオン性錯体 $[\text{Co}_4(\text{bgaet})_6](\text{CO}_3)_3$ (4) が生成した。この炭酸イオンは、有機アニオンのカルボキシ基が引き抜かれることによって生成したものと考えられる。コバルト(III)四核錯体には、6つのピグアニド基が含まれるが、2つずつが同じ方向を向いているため、非常に強い水素結合ドナーサイト3つを有する錯体カチオンであると見なすことができる。有機配位子の脱炭酸反応は、この強い水素結合によって進んだものと考えている。目的の反応とは異なっていたが、コバルト(III)四核錯体カチオンが有機アニオンの脱炭酸反応に利用できることが明らかとなった。

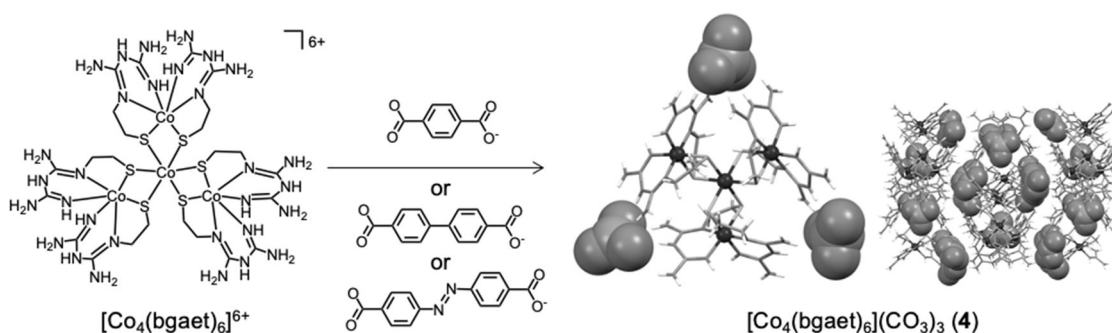


図5 脱炭酸反応により得られた $[\text{Co}_4(\text{bgaet})_6](\text{CO}_3)_3$ (4)の構造

(4) アニオン性マンガン四核錯体の水素結合による構造変換制御

含硫アミノ酸であるD-ペニシラミン (D-H₂pen) と5-クロロサリチルアルデヒドの反応により得られた Schiff 塩基配位子とマンガン(III)イオンを反応させたところ、分子内酸化還元反応が起こり、チオラト基はジスルフィド基へ、Mn^{III}イオンが Mn^{II}イオンへと変化し、混合原子価 Mn^{II}₂Mn^{III}₂ 四核錯体アニオンが形成された。この錯体アニオンは、トリ-n-ブチルアンモニウムカチオン (ⁿBu₃NH⁺) を対イオンとする場合には錯体アニオン-アンモニウムカチオン間の水素結合によりイオン性結晶 5a を形成するのに対し、トリエチルアンモニウムカチオン (Et₃NH⁺) の場合には水素結合は形成されず、錯体カチオンが集合化して Mn^{II}₇Mn^{III}₆ 十三核構造 5b が形成されることがわかった (図6)。これは、アンモニウムカチオンの水素結合能と大きさの違いに由来するものと考えている。

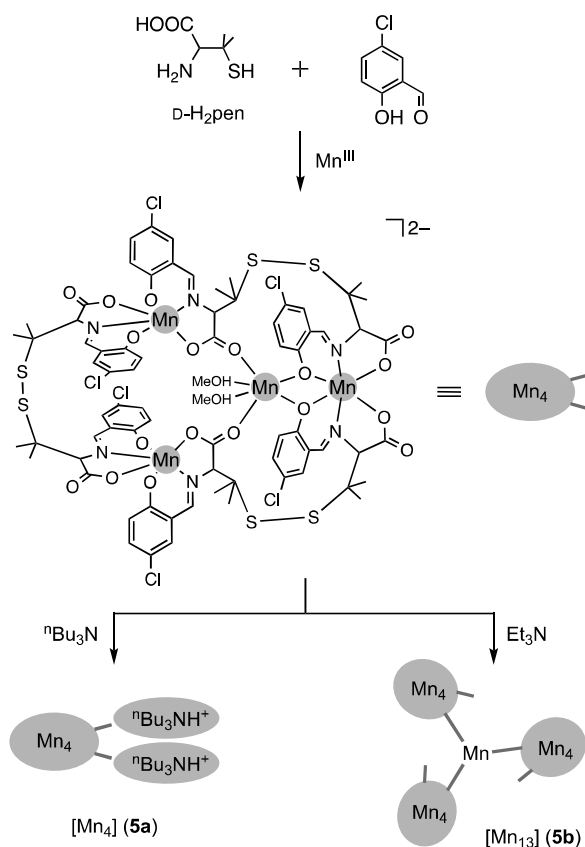


図6 マンガン錯体 5a, 5b の構造制御

(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

動的挙動を積極的に取り入れることを目指し、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を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 bicyclic ケージ構造 (**6a**) 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 (**6b**) が形成されることがわかった (図 7)。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。

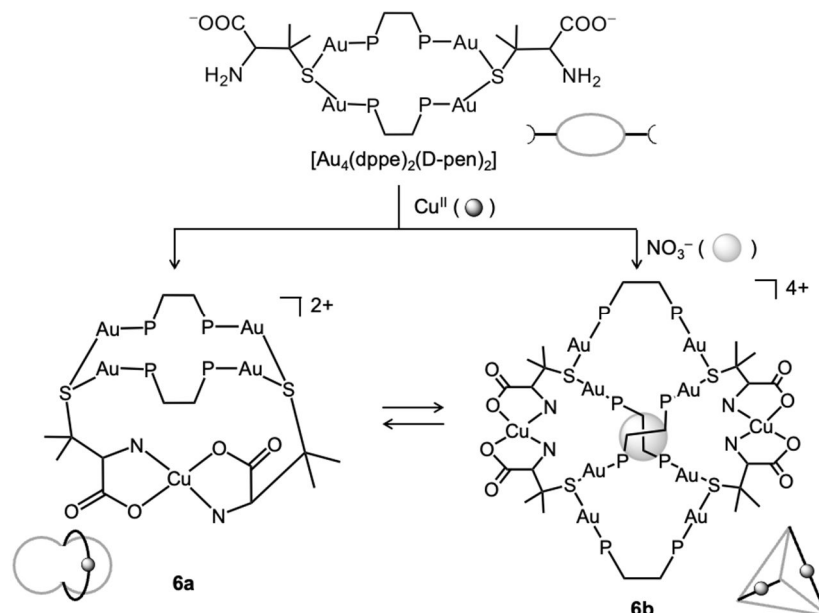


図 7 金(I)銅(II)錯体カチオンの合成と構造変換挙動

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Misa Nishiura, Tatsuhiro Kojima, Asako Igashira-Kamiyama, Takumi Konno	4. 巻 13
2. 論文標題 Ring-to-Cage Structural Conversion via Template Effect in a Gold(I) Metallosupramolecular System	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 1906-1910
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/asia.201800835	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 -

1. 著者名 Naoto Kuwamura, Asako Igashira-Kamiyama	4. 巻 96
2. 論文標題 Creation of a Tetranuclear MnIII2Mn II2 Metalloring Structure Supported by a Penicillamine-Derived Schiff-Base Ligand	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 398-400
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20230048	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 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Asako Igashira-Kamiyama, Takumi Konno
2. 発表標題 Synthesis and Conversion of Hydrogen-bonding Network Structure of Nickel(II) Complexes with Biguanide-type Thiol Ligand
3. 学会等名 International Conference on Coordination Chemistry（国際学会）
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------