

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350026

研究課題名(和文) カチオン-アニオン分離集積構造をもつ金属超構造体の創製

研究課題名(英文) reation of Metallosupramolecular Structures That Show Separate Aggregation of Cations and Anions

研究代表者

今野 巧 (Takumi, KONNO)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50201497

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,900,000円、(間接経費) 4,770,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、複数の錯イオンが多重の超分子相互作用により自己集合化したイオン性金属超分子の構築、およびこの種の金属超分子の高次集積化によるカチオン-アニオン分離集積型の金属超構造体の創製について検討した。本研究により、親水性の含硫アミノ酸と疎水性のフェニルホスフィンを導入した金属錯体が、金属超構造体構築に有用な多座の錯体配位子として機能する事を明らかにするとともに、カチオン-アニオン分離集積構造の構築をもたらす多重の分子間相互作用に関する知見を得た。

研究成果の概要(英文)：In this study, the construction of ionic metallosupramolecular species, in which several complex-ions are self-assembled through multiple supramolecular interactions, together with the creation of metallosupramolecular architectures that show separate aggregation of cations and anions by the high-order aggregation of this class of metallosupramolecules, was investigated. As a result, the metal complexes containing both hydrophilic sulfur-containing amino acids and phenylphosphines was found to function as a multidentate metallogligand available for the construction of desirable metallosupramolecular structures. In addition, a significant insight into multiple supramolecular interactions that lead to the separate aggregation of cations and anions was obtained in this study.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学、無機化学

キーワード：イオン結晶 結晶工学 自己組織化 超分子化学

1. 研究開始当初の背景

自然界のイオン結晶においては、カチオンとアニオンが交互に配列するのが常識である。同種イオン間のクーロン反発が極性分子の介在によって緩和される場合には、数個の同種イオンが接近する場合もありえる。しかし、多数の同種イオン同士が、しかも極性分子の介在なしでイオン結晶中において集積することは通常考えられず、実際、そのような報告例も無い。

これまで我々は、錯体化学の立場から、結晶中におけるイオン性錯体の集積化学動について研究を進めており、最近、アミノ酸類を配位子にもつ錯イオン同士が自己集積化し、ディスクリートなキラル金属超分子イオンを形成する例をいくつか見出している。しかし、いずれの場合でも、金属-配位子間の配位結合により錯体カチオン種の集積化が達成されており、カチオン-アニオン分離集積構造の形成は認められていない。

2. 研究の目的

本研究では、イオン結晶中ではカチオンとアニオンが交互に配列するという物質化学の常識を打ち破るべく、複数の錯イオンが多重の超分子相互作用により自己集合化したイオン性金属超分子を構築する。同時に、この種の金属超分子を高次集積化させ、カチオン-アニオン分離集積型の金属超構造体を創製することを目的とする。

3. 研究の方法

配位子としては、親水性の含硫アミノ酸類と疎水性のフェニルフォスフィン類を用いる。遷移金属イオンとしては、硫黄およびリン原子との親和性が大きく、金属間相互作用も期待できる Au^I を用いる。金属イオンと両配位子の段階的な反応により、親水性基と疎水性基の両方を 1 分子中に含むキラルなチオラト錯体 (錯体配位子) を各種合成する。

上記の錯体配位子の構造特性を考慮し、各種遷移金属イオンとの反応を行う。これにより、酸化数や配位構造の異なる遷移金属の段階的な集積化を達成し、親水性基と疎水性基を併せ持つカチオン性のキラル金属超分子を合成する。

形成される超分子カチオンの電荷と構造を考慮し、適切な無機/有機アニオンや錯体アニオンを添加して、カチオン-アニオン分離集積型の超分子構造体の構築を行う。

各種分析機器を用いて、上記の構造体の同定と基本的な物性の解明を行う。また、単結晶 X 線構造解析により、超分子カチオンを構成している多核錯体ユニットの幾何配置、キラル配置、および多重の超分子相互作用を明らかにする。

4. 研究成果

はじめに、2 つの Au^I イオンがビスジフェニルホスフィン配位子 (dppe =

1,2-bis(diphenylphosphinoethane) により連結された [Au₂Cl₂(dppe)] を合成した。次に、この錯体に、含硫アミノ酸 (D-H₂pen = D-penicillamine) をモル比 1:2 で反応させることにより、無色の結晶 ([1]) を得た。単結晶 X 線解析により、錯体 [1] は、[Au₂(dppe)]²⁺ の両端に Hpen が結合した無電荷の金(I)二核錯体 ([Au₂(D-Hpen)₂(dppe)]) であることがわかった。D-Hpen は硫黄単座で Au^I イオンに配位しており、アミノ基とカルボキシル基は非配位状態となっている。また、結晶中において、この金(I)二核錯体は、Au-Au 相互作用により互いに連結されており、1 次元ジグザグ鎖を形成してことがわかった。これまで含硫アミノ酸錯体が各種合成されているが、疎水性のフェニルフォスフィン類を導入した例は、今回が初めてである。

錯体 [1] の水/エタノール混合溶液に当量の酢酸コバルトを空气中で反応させたところ、褐色の溶液が得られた。この溶液の吸収、CD、および NMR スペクトルは、D-pen 部位が Co^{III} イオンに配位した多核錯体の形成を示唆した。この反応溶液に過塩素酸ナトリウムを加えて室温に放置したところ、紫色結晶 ([2](ClO₄)₂) が析出した。得られた結晶については、各種分析手法により同定するとともに、単結晶 X 線解析によりその構造を決定した。その結果、[2]²⁺ は、二分子の金(I)二核錯体と二つの Co^{III} イオンからなるカチオン性の Au₄Co^{III}₂ 六核錯体 ([Au₄Co₂(D-pen)₄(dppe)₂]²⁺) であることが判明した。[2]²⁺ において、金(I)二核ユニットは、二つの Co^{III} イオンに bis(tridentate-N, O, S) 型で架橋配位し、Co^{III} イオンのまわりは、trans(0) 配置をもつ N₂O₂S₂ 六配位八面体構造となっていた。また、この六核構造中には、特徴的なねじれ 18 員メタロリングが形成されていた。

興味深いことに、[2]²⁺ は、親水性のアミノ酸同士の水素結合と疎水性のフェニル基同士の CH-π 相互作用により集積化し、巨大八面体型の超分子カチオンを形成していた。この超分子カチオンの電荷は +12 であり、その中心には過塩素酸イオンが取り込まれていた。結晶中において、この金属超分子カチオンは、CH-π 相互作用を介して互いに接近し、立方最密充填構造を形成していた。この最密充填構造には、八面体孔と四面体孔が存在するが、八面体孔には一つの過塩素酸イオンが位置していた。残りの 10 個の過塩素酸イオンは四面体孔に存在しており、アダマンタン型に配列したアニオン十量体を形成していた。このような多数のアニオン同士の集積化は、前例がない。

-1 価の過塩素酸イオンの代わりに -2 価の SO₄²⁻ や SiF₆²⁻ を用いた場合にも、カチオン六量体とアニオン集積体から成る紫色結晶 ([2](SO₄/SiF₆)) が得られた。この場合には、カチオン六量体の中心や八面体孔にはアニオンは存在せず、四面体孔のみに八面体状ア

ニオン六量体として取り込まれていた。従って、-2 価のアニオンを用いることにより、カチオン種とアニオン種が完全に分離集積したイオン結晶の創製に成功した。

上記の結果を踏まえて、D-ペニシラミンの代わりに L-ペニシラミンを導入した錯体、dppe の代わりに他のジホスフィンを導入した金(I)錯体についても、新たに合成した。これらの錯体は、いずれも、含硫アミノ酸を配位部位とする多座の錯体配位子として機能することが分かった。また、様々な第一遷移金属イオンとの反応を検討した結果、三価の金属イオンと反応させた場合には、カチオン性の多核錯体が形成され、目的とするカチオン-アニオン分離集積構造をもつ金属超構造体が形成されることが明らかとなった。

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)

Y. Hashimoto, N. Yoshinari, D. Naruse, K. Nozaki, and T. Konno, “Synthesis, Structures, and Luminescence Properties of Interconvertible $Au^1_2Zn^{II}$ and $Au^1_3Zn^{II}$ Complexes with Mixed Bis(diphenylphosphino)methane and D-Penicillamine”, *Inorg. Chem.*, 査読有, 52, (2013), 14368-14375. DOI: 10.1021/ic4024629.

T. Kawamoto, N. Suzuki, T. Ono, D. Gong, and T. Konno, “Chirality Transfer Based on Reversible C-C Bond Formation/Breaking in Nickel(II) Complexes”, *Chem. Commun.*, 査読有, 49, (2013), 668-670. DOI: 10.1039/c2cc36332a.

R. Lee, A. Igashira-Kamiyama, M. Okumura, and T. Konno, “Extraordinary Aggregation of Inorganic Anions in Chiral Metallosupramolecular Ionic Crystals”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, 86, (2013), 908-920. DOI: 10.1246/bcsj.20130084.

T. Tsuji, N. Kuwamura, N. Yoshinari, and T. Konno, “Synthesis and Coordination Behavior of a Bipyridine Platinum(II) Complex with Thioglucose”, *Inorg. Chem.*, 査読有, 52, (2013), 5350-5358. DOI: 10.1021/ic400287g.

A. Igashira-Kamiyama, N. Matsushita, R. Lee, K. Tsuge, and T. Konno, “Synthesis and Structure of a Neutral $Au^1_4Ni^{II}_2$ Hexanuclear Complex Containing D-Penicillamine and 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, 85, (2012), 706-708. DOI: 10.1246/bcsj.20120024.

A. Kanazawa, S. Shibutani, N. Yoshinari, T. Konno, S. Kanaoka, and S. Aoshima, “Structure

Effects of Lewis Acids on Cationic Polymerization of *p*-Methoxystyrene: Grand Design for Living Polymerization Systems”, *Macromolecules*, 査読有, 45, (2012), 7749-7757. DOI: 10.1021/ma301505j.

N. Yoshinari, Y. Nagao, A. Yokoi, A. Igashira-Kamiyama, and T. Konno, Conversion of D-Penicillamine Trinuclear to Mononuclear Palladium(II) Structure by Diamine Ligands: “Remarkable Enantioselectivity toward Racemic 1,2-Cyclohexanediamine”, *Dalton Trans.*, 査読有, 41, (2012), 11259-11262. DOI: 10.1039/c2dt31076g.

N. Yoshinari, Y. Hashimoto, A. Igashira-Kamiyama, and T. Konno, “Synthesis, Characterization, and Crystal Structures of Cis and Trans Isomers of a Platinite(II) Complex with D-Penicillamine”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, 84, (2011), 623-625. DOI: 10.1246/bcsj.20110036.

N. Yoshinari, and T. Konno, “Self-assembly of D-Penicillamine $M_6M'_8$ ($M = Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}$; $M' = Cu^I, Ag^I$) Clusters and Their Organization into Extended $La^{III}M_6M'_8$ Supramolecular Structures”, *Dalton Trans.*, 査読有, 40, (2011), 12191-12200. DOI: 10.1039/c1dt10778j.

A. Igashira-Kamiyama, and T. Konno, “Rational Creation of Chiral Multinuclear and Metallosupramolecular Compounds from Thiol-containing Amino Acids”, *Dalton Trans.*, 査読有, 40, (2011), 7249-7263. DOI: 10.1039/c0dt01660h.

Y. Hirai, Y. Nagao, A. Igashira-Kamiyama, and T. Konno, “Enantioselective/Anion-Selective Incorporation of Tris(ethylenediamine) Complexes into 2D Coordination Spaces between Tripalladium(II) Supramolecular Layers with D-Penicillamine”, *Inorg. Chem.*, 査読有, 50, (2011), 2040-2042. DOI: 10.1021/ic1018983.

M. Tamura, K. Tsuge, A. Igashira-Kamiyama, and T. Konno, “Bis(bipyridine)ruthenium(II) Complexes with an Aliphatic Sulfinato Donor: Synthesis, Characterization, and Properties”, *Inorg. Chem.*, 査読有, 50, (2011), 4764-4771. DOI: 10.1021/ic102319p.

M. Tamura, K. Tsuge, A. Igashira-Kamiyama, and T. Konno, “A Bis-bipyridine Osmium(II) Complex with an N,S-Chelating 2-Aminoethanesulfinato: Photoinduced Conversion of an Amine to an Imine Donor Group by Air Oxidation”, *Chem. Commun.*, 査読有, 47, (2011), 12464-12466. DOI: 10.1039/c1cc14342e.

〔学会発表〕(計4件)

T. Konno, “Functionality of D-Penicilaminato Gold(I) Complexes as Chiral Metalloligands”, The 15th Asian Chemical Congress (15ACC), 2013.8.19, Singapore, Singapore.

T. Konno, “Coordination Functionality of Gold(I) Metalloligands with Thiol-containing Amino Acids”, 4th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC4), 2013.11.4, Jeju, Korea.

T. Konno, “Can We Create a Variety of Chiral Hererometallic Compounds from a Single Kind of Amino Acid?”, The 11th Global COE International Symposium: Bio-Environmental Chemistry, 2011.12.19, Osaka.

T. Konno, N. Yoshinari, and A. Igashira-Kamiyama, “Rational Construction of Metallosupraomlecular Architectures from Thiol-containing Amino Acid”, The 3rd Asian Conference on Coordination Chemistry, 2011.10.20, New Delhi, India.

〔その他〕

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

井頭 麻子 (IGASHIRA ASAKO)
大阪大学・大学院理学研究科・講師
研究者番号：20379275

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

中澤 康浩 (NAKAZAWA YASUHIRO)
大阪大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：60222163