

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：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23651091

研究課題名(和文)イオン性ナノ構造体への無機アニオンの異常集積化

研究課題名(英文)Anomalous Aggregation of Inorganic Anions into Ionic Nanostructures

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) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、カチオン性の金属錯体が、多種類の、しかも多重の非共有性相互作用に基づいて自己集積化し、それに伴い、無機アニオンがカチオン性分子集積体の空孔に異常集積化するようなイオン性ナノ構造体の創製について検討した。本研究により、多重の非共有性相互作用の導入により、錯体カチオン同士を集積化させ、同時に、そのカチオン集合体を更なる非共有性相互作用により結晶中に蜜に配列させることができれば、その結晶の空孔に多数の無機アニオンを集積化させることが可能である事を実証した。

研究成果の概要(英文)：In this study, the creation of ionic nanostructures, in which complex cations are self-assembled through various, multiple non-covalent interactions accompanied by the unusual aggregation of inorganic anions into the interstices surrounded by cationic molecular aggregates, was investigated. This study evidenced that the introduction of multiple non-covalent interactions can lead to the aggregation of complex cations and that the close-packed arrangement of the created cationic aggregates in crystal results in the aggregation of a number of inorganic anions in its interstices.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ構造科学

キーワード：イオン結晶 自己組織化

### 1. 研究開始当初の背景

塩化ナトリウムのような金属ハロゲン化物や酸化鉄のような金属酸化物に代表されるように、カチオン種とアニオン種から構成されるイオン結晶は自然界の至る所にあり、強誘電素子、非線形光学材料、超伝導体などとして幅広く利用されている。通常、このようなイオン結晶中では、カチオンとアニオンが密に、しかも交互に配列しており、多数の無機アニオンがイオン結晶中に集積することは通常ありえない。もし、このような無機アニオンの異常集積化が達成されれば、非常に大きな電荷分離状態がイオン結晶中に形成されることになり、それに基づく様々な異常物性の発現も期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では、「多価のカチオン性巨大超分子が最密充填配列した場合、その構造中に存在する八面体孔あるいは四面体孔に対アニオン種が密に集積するのではないか？」という発想に基づき、カチオン性分子集積体から構成されるイオン結晶中に多数の無機アニオンが異常集積化するようなイオン性ナノ構造体を創製する。また、この種のナノ構造体に特有の物性および機能性を追求することを目的とする。

### 3. 研究の方法

多重の非共有性相互作用の形成に有利な官能基をもつ機能性錯体配位子を、システインやペニシラミンなどの含硫アミノ酸類をベースとして合成する。次に、この錯体配位子に置換不活性な金属イオンを結合させることにより、大気中でも安定なカチオン性の多核金属錯体を合成する。

得られる多核金属錯体を含む溶液に、サイズ、価数、幾何構造の異なる様々な無機アニオンを含んだ無機塩あるいは錯塩を添加して、様々な無機アニオンを取り込んだ金属化合物を単離する。

単離した化合物の固体状態での吸収スペクトル、円二色性スペクトル、赤外吸収スペクトル、核磁気共鳴スペクトルなどを測定し、それらの同定ならびに基礎物性の調査をおこなう。ナノ構造体の形成が期待される金属化合物については、その単結晶の作成、ならびに、X線解析によるそれらの結晶構造の詳細な決定を行う。これにより、形成されるイオン結晶中において、カチオン性の金属錯体が水素結合をはじめとする多重の非共有性相互作用により分子集積体を形成しているかどうか、同時に、カチオン性分子集合体の空孔に多数の無機アニオンが集積されているかどうかを確定する。

目的のイオン性ナノ構造体が形成されている場合には、それらに対して、pH変化による水素結合組み替え反応や反応溶媒を変えることによる溶媒交換反応、あるいは化学性、電気化学的酸化還元反応が可能かどうかを

調査し、これらの反応に伴う無機アニオン集積構造の自在変換の可能性についても検討する。

### 4. 研究成果

多重の非共有性相互作用の形成に有利な官能基をもつ機能性錯体配位子として、水素結合部位としてアミノ酸を、そして $\pi$ - $\pi$ /CH- $\pi$ 相互作用部位としてフェニル基を併せもつ金(I)二核錯体、 $[\text{Au}_2(\text{D-Hpen})_2(\text{dppe})]$  (D-H<sub>2</sub>pen = D-penicillamine、dppe = 1,2-bis(diphenylphosphinoethane)、を選択した。この種の錯体は、 $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{dppe})]$ とD-H<sub>2</sub>penをモル比1:2で反応させることにより得られることが分かっているが、本研究において、その合成法の確立ならびに高収率での単離精製に成功した。

この二核錯体の水/エタノール混合溶液に当量の酢酸コバルトを加えた後、空気中で数日間攪拌すると褐色の溶液となった。一方、酸化鉛を加えて攪拌した場合には、数時間で反応が完結し、同様の褐色溶液が得られることが分かった。また、酢酸コバルトの代わりに塩化コバルトを用いた場合にも、同様の反応が進行することも分かった。この塩化コバルトを用いた反応溶液から、高収率で紫色結晶( $[\text{1}]\text{Cl}_2$ )を単離した。

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、 $[\text{1}]^{2+}$ は、二分子の金(I)二核錯体と二つの $\text{Co}^{\text{III}}$ イオンからなるカチオン性の $\text{Au}_4\text{Co}^{\text{III}}_2$ 六核錯体( $[\text{Au}_4\text{Co}_2(\text{D-pen})_4(\text{dppe})_2]^{2+}$ )であり、分子間の水素結合とCH- $\pi$ 相互作用により6分子の六核錯体カチオンが集積化した巨大八面体構造を形成していることが判明した。この構造は、酢酸コバルトの反応溶液に過塩素酸ナトリウムを添加して得られた結晶の構造と同じであった。過塩素酸塩の結晶の場合と同様に、アニオン種である塩化物イオンは、カチオン六量体の中心に1つ、八面体孔に1つ、そして、残りの10個の塩化物イオンが四面体孔にアダマンタン型配列で取り込まれていることが分かった。しかし、塩化物イオンから構成されるアダマンタン構造の中心には、複数の水分子の存在が認められ、この水分子の存在がアダマンタン型配列のアニオンクラスターの安定化に寄与していると推定した。

上記のアニオンクラスター異常集積構造が四面体状の過塩素酸イオンや球状の塩化物イオンに特有なものであるかどうかを調べるために、他の構造をもつ無機アニオンを用いて、同様の実験を行った。その結果、四面体状の $\text{BF}_4^-$ 、球状の $\text{Br}^-$ に加えて、平面三角状の $\text{NO}_3^-$ や直線状の $\text{N}_3^-$ を用いた場合にも、同様の結晶が得られることが判明した。単結晶X線解析により、いずれの場合にも、10個のアニオンが集積したアダマンタン型クラスター構造が形成されることを確認した。一

方、サイズの大きい  $\text{ReO}_4^-$  や  $\text{PF}_6^-$  を用いた場合には、同様の結晶は得られなかった。しかし、 $\text{Br}^-$  の存在下で  $\text{PF}_6^-$  を添加したところ、 $\text{Br}^-$  と  $\text{PF}_6^-$  を 1 : 1 で含むと同様の紫色結晶が析出した。この結晶において、カチオン六量体の中心と八面体孔の中心には  $\text{PF}_6^-$  が選択的に取り込まれており、またアニオン十量体の四面体部位には  $\text{Br}^-$  が、八面体部位には  $\text{Br}^-$  が取り込まれていた。このような、二種のアニオンのイオン結晶中への位置選択的取り込みは例がなく、同様の現象が  $\text{BF}_4^- / \text{Br}^-$  および  $\text{NO}_3^- / \text{Br}^-$  の組み合わせでも生じる事が分かった。

以上、本研究により、多重の非共有性相互作用によりカチオン性錯体を密に集積させる事ができれば、その空孔に多数の無機アニオンを異常集積化できることが示された。今後、この研究結果をもとに、様々なアニオン種を集積化させたイオン性ナノ構造体の自在構築が可能になり、新規な物性や機能性の発現も可能になるものと期待される。

## 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 11 件)

A. Igashira-Kamiyama, A. Fukushima, and T. Konno, “Disproportionation of Achiral Nickel(II) Centers into Two Kinds of Chiral Nickel(II) Centers Caused by an Achiral Diimine Ligand”, *Chem. Eur. J.*, 査読有, 19, (2013), 16532-16536. DOI: 10.1002/chem.201303731.

U. Yamashira, P. Lee, N. Kuwamura, N. Yoshinari, and T. Konno, “Conversion of L-Cysteinato  $\text{Rh}^{\text{III}}_4\text{Zn}^{\text{II}}_4$  Octanuclear to  $\text{Rh}^{\text{III}}_2\text{Ag}^{\text{I}}_3$  Pentanuclear Structure by  $\text{Ag}^{\text{I}}$  Ions”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, 86, (2013), 1450-1452. DOI: 10.1246/bcsj.20130200.

N. Yoshinari, U. Yamashita, and T. Konno, “A 1:1 intercluster compound consisting of +6 and -6 charged  $\text{Rh}^{\text{III}}_4\text{Zn}^{\text{II}}_4$  octanuclear cations and anions with aminothioloate ligands”, *CrystEngComm*, 査読有, 15, (2013), 10016-10019. DOI: 10.1039/C3CE41800F.

A. Yokoi, N. Yoshinari, and T. Konno, “Heteroleptic Palladium(II) Complexes with Mixed Thiol- and Sulfide-Containing Amino Acids: Self-assembly of Novel Heptanuclear Coordination Oligomers”, *Chem. Lett.*, 査読有, 42, (2013), 885-887. DOI: 10.1246/cl.130318.

Y. Takino, N. Yoshinari, K. Tsuge, T. Kawamoto, and T. Konno, “Halide-Controlled Construction and Structural Determination of A Series of Thiolato-Bridged 16-Nuclear Copper(I) Clusters from Benzothiazoline”, *Chem. Lett.*, 査

読有, 41, (2012), 334-336. DOI: 10.1246/cl.2012.334.

R. Lee, A. Igashira-Kamiyama, H. Motoyoshi, and T. Konno, “Aggregation of Chiral Hexanuclear Complex-cations into Cationic Metallosupramolecules with Concomitant Aggregation of Inorganic Counter-anions into Anionic Clusters”, *CrystEngComm*, 査読有, 14, (2012), 1936-1938. DOI: 10.1039/c2ce06539h.

Y. Takino, N. Yoshinari, T. Kawamoto, and T. Konno, “Thiolato-Bridged  $\text{Au}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{I}}_2$  and  $\text{Cu}^{\text{I}}_4$  Metallorings Derived from Benzothiazoline: Can Gold(I) Plus Copper(I) Make Silver(I)?”, *Chem. Lett.*, 査読有, 41, (2012), 834-836. DOI: 10.1246/cl.2012.834.

H. Q. Yuan, A. Igashira-Kamiyama, and T. Konno, “A Remarkable Enantioselectivity of an L-Cysteinato  $\text{Co}^{\text{III}}_3$  Complex-anion Toward a Racemic 2-Aminoethanethiolato  $\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Ag}^{\text{I}}_3$  Complex-cation”, *Chem. Lett.*, 査読有, 40, (2011), 285-287. DOI: 10.1246/cl.2011.285.

Y. Takino, K. Tsuge, A. Igashira-Kamiyama, T. Kawamoto, and T. Konno, “Metal-Crossing between Thiolato-Bridged Tetragold(I) and Tetrasilver(I) Metallorings”, *Chem. Asian J.*, 査読有, 6, (2011), 2931-1935. DOI: 10.1002/asia.201100668.

N. Yoshinari, and T. Konno, “Self-assembly of D-Penicillaminato  $\text{M}_6\text{M}'_8$  ( $\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}$ ;  $\text{M}' = \text{Cu}^{\text{I}}, \text{Ag}^{\text{I}}$ ) Clusters and Their Organization into Extended  $\text{La}^{\text{III}}\text{M}_6\text{M}'_8$  Supramolecular Structures”, *Dalton Trans.*, 査読有, 40, (2011), 12191-12200. DOI: 10.1039/c1dt10778j.

Y. Takino, K. Tsuge, A. Igashira-Kamiyama, T. Kawamoto, and T. Konno, “Metal-Crossing between Thiolato-Bridged Tetragold(I) and Tetrasilver(I) Metallorings”, *Chem. Asian J.*, 査読有, 6, (2011), 2931-1935. DOI: 10.1002/asia.201100668.

[学会発表](計 4 件)

T. Konno, T. Aridomi, N. Yoshinari, and A. Igashira-Kamiyama, “Metallosupramolecular Architectures Controlled by Metal-Center Chirality of L-Cysteinato Cobalt(III) Octahedrons”, 25<sup>th</sup> International Symposium on Chirality, 2013.7.7, Shanghai, China.

T. Konno, and N. Yoshinari, “Self-organization of D-Penicillaminato Metal Clusters into Metallosupramolecular Architectures”, 2012 Collaborative Conference on Crystal Growth, 2012.12.13, Orland, USA.

T. Konno, "Creation of Supramolecular Architectures Based on Chiral Gold(I) Metalloligands", 40 International Conference on Coordination Chemistry, 2012.9.10, Valencia, Spain.

今野巧, "含硫アミノ酸をもつ金(I)錯体の配位化学", 錯体化学会第 61 回討論会, 2011.9.17、岡山大学

〔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：5 0 2 0 1 4 9 7

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

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：6 0 2 2 2 1 6 3