

Title	Creation of Metallosupramolecular Ionic Crystals Based on Digold(I) Metalloligands with Penicillamine
Author(s)	李, 来恩
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/59470">https://hdl.handle.net/11094/59470</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

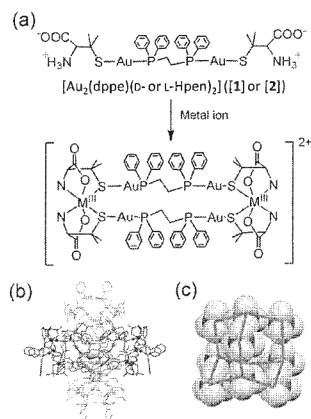
氏名	李 来 恩 (Raeeun Lee)
博士の専攻分野の名称	博士 (理学)
学位記番号	第 25200 号
学位授与年月日	平成 24 年 3 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Creation of Metallosupramolecular Ionic Crystals Based on Digold(I) Metalloligands with Penicillamine (ペニシラミンをもつ金 (I) 二核錯体配位子をベースとした金属超分子イオン結晶の創製)
論文審査委員	(主査) 教授 今野 巧 (副査) 教授 石川 直人 教授 奥村 光隆

論文内容の要旨

超分子化学は、非共有結合性相互作用により形成される分子集合体を対象としており、単一分子には見られない特異な構造や物性が期待できるため、近年盛んに研究されている。その中で、金属イオンを含むものは金属超分子化学と呼ばれている。この分野においては、精密に設計した有機配位子を利用して、一段階で金属超分子化合物を合成する手法がよく用いられている。しかし、この手法では、異なる金属イオンの配列制御や段階的な構造制御が困難である。一方、金属錯体自身を配位子として用いる手法は、それらの制御が比較的容易となる。

チオール配位子をもつ金属錯体は、配位チオラト基の求核性により金属イオンに配位可能であり、硫黄原子で配位する「錯体配位子」として利用できる。これまで当研究室では、各種チオラト錯体を錯体配位子として用いて、様々な硫黄架橋多核金属錯体の構築について研究している。最近、含硫アミノ酸である D-ペニシラミン (D-Hpen) が硫黄単座で金(I)イオンに配位した単核錯体  $[\text{Au}(\text{D-pen-S})_2]^+$  を、配位チオラト基の他にアミノ基とカルボキシル基で配位する錯体配位子として用いることにより、多様な多核金属錯体や超分子金属錯体が合成されている。本研究では、この金(I)単核錯体における剛直な金(I)イオンの代わりに、より連結距離の長い金(I)二核ユニット、 $[\text{Au}_2(\text{dppe})]^{2+}$  (dppe = 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane)、を導入した金(I)二核錯体、 $[\text{Au}_2(\text{dppe})(\text{D-Hpen})_2]$  ([1])、 $[\text{Au}_2(\text{dppe})(\text{L-Hpen})_2]$  ([2])、を用いて多核および超分子構造を構築することを目的とした。

まず、金(I)二核錯体 ([1] or [2]) の金属イオン (M = Co<sup>III</sup>, Cr<sup>III</sup>)



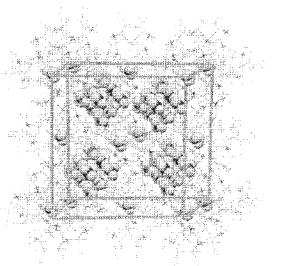
への反応性を調査した。その結果、硫黄架橋  $\text{Au}_4\text{M}^{\text{III}}_2$  六核錯体、 $[\text{Au}_4\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{dppe})_2(\text{D- or L-pen})_4]\text{X}$  ([3]X or [4]X) (X =  $(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $(\text{NO}_3)_2$ ,  $(\text{BF}_4)_2$ ,  $(\text{N}_3)_2$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{SiF}_6$ )、 $[\text{Au}_4\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{dppe})_2(\text{D-pen})_4]\text{X}$  ([5]X) (X =  $\text{Cl}_2$ ,  $(\text{NO}_3)_2$ )、が得られることがわかった (図 1)。この六核錯体は、二分子の金(I)二核錯体と二つのコバルト(III)イオンからなるカチオン性の  $\text{Au}_4\text{Co}^{\text{III}}_2$  六核構造を形成し、金(I)二核錯体部位は二つのコバルト(III)イオンに bis-tridentate-N,O,S 型で架橋配位している。コバルト(III)イオンまわりは trans(O)配置をもつ  $\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$  六配位八面体構造となっており、また、特徴的なねじれ 18 員メタロリングが形成されている。この錯体カチオンは、ジホスフィン部位に由来する  $\text{CH}\cdots\pi$  相互作用およびペニシラミン部位に由来する水素結合を通して自己集合化し、八面体型六量体構造を形成している。さらに、この六量体カチオンは、 $\text{CH}\cdots\pi$  相互作用により立方最密充填構造に配列している。注目すべき点は、その親水性四面体孔に対アニオンが集積化することである。形、サイズ、電荷の異なる様々なアニオンが集積化し、一個のアニオンからはアダマンタン型十量体構造が、二個のアニオンからは八面体型六量体構造が形成されることが判明した。このように、結晶中においてカチオンとアニオンが別々に集合化するという、常識では考えられないカチオンとアニオンの異常集合化現象を初めて見出した。

次に、二種類のアニオンを同時に加え、その集合化挙動について検討した。二種類の 1 価アニオンを混合した系 (X = Br<sup>-</sup>, Y = BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)、および 1 価と 2 価のアニオンを混合した系 (X = Br<sup>-</sup>, Y = SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>) について実験を行ったところ、二種類のアニオンを含む  $\text{Au}_4\text{Co}^{\text{III}}_2$  六核錯体、 $[\text{B}]\text{X}_n\text{X}_m$ 、が得られた。X 線解析の結果、これらの錯体は、先に述べた錯体と類似の立方最密充填構造をとっており、その親水性四面体孔の中に混合アニオン集合構造が形成されていることがわかった。これらの混合アニオン集合構造における 2 種類のアニオンの位置選択性は、アニオンサイズの違いによるものと考えた。

最後に、鏡像体の関係にある二種の金(I)二核錯体、 $[\text{Au}_2(\text{dppe})(\text{D-Hpen})_2]$  ([1])、 $[\text{Au}_2(\text{dppe})(\text{L-Hpen})_2]$  ([2])、の混合物を金属イオンと反応させることにより、錯体配位子のキラリティーが金属超分子形成へどのような影響を及ぼすのかについて調査した。まず、コバルト(III)イオンを用いた場合、自然分晶したホモキラルな六核錯体、 $[\text{Au}_4\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{dppe})_2(\text{D-pen})_4](\text{NO}_3)_2$  ([3](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、 $[\text{Au}_4\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{dppe})_2(\text{L-pen})_4](\text{NO}_3)_2$  ([4](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、とともに、ヘテロキラルな三核錯体、 $[\text{Au}_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{dppe})(\text{D-pen})(\text{L-pen})]\text{PF}_6$  ([6]PF<sub>6</sub>)、が得られた (図 2)。 $[\text{3}]^{2+}$  および  $[\text{4}]^{2+}$  においては錯体配位子部位はホモキラル配置を保っているのに対し、 $[\text{6}]^{+}$  ではヘテロキラル配置へと変換されていた。また、コバルトイオン周りの配位環境は、ホモキラルな六核錯体では trans(O)-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> であるのに対し、ヘテロキラルな三核錯体では all-cis-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> であった。all-cis-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 配位環境の安定性により、ホモキラルな六核錯体だけでなく、金(I)周りの再配列を伴ったヘテロキラルな三核錯体の形成が引き起こされたと考えた。一方、ニッケル(II)イオンを用いた場合には、ヘテロキラルな三核錯体は形成されず、ホモキラルな六核錯体、 $[\text{Au}_4\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{dppe})_2(\text{D- or L-pen})_4]$  ([7])、のみがラセミ結晶として得られた。このように、用いる金属イオンの種類により、異なる多核錯体の形成と結晶化挙動が見られた。このことより、錯体配位子のキラリティー、および用いる金属イオンのサイズと電荷が形成される多核錯体の構造とその集積化に大きな影響を与えることが示された。

図 2 金(I)二核錯体配位子と Co<sup>III</sup> および Ni<sup>II</sup> イオンとの反応

図 1 (a)  $\text{Au}_4\text{M}^{\text{III}}_2$  六核錯体の合成、  
(b)  $[\text{3}](\text{ClO}_4)_2$  におけるカチオン六量体、  
(c) アニオン 10 量体、および (d) カチオン-アニオン分離集積構造



以上、本研究では、疎水性と柔軟性を有するジホスフィンユニット[Au<sub>2</sub>(dppe)]<sup>2+</sup>を導入した金(I)二核錯体配位子を用いて、金属イオンへの配位挙動、および超分子構造の構築について検討した。ジホスフィン架橋金(I)二核錯体 ([1] or [2]) と金属イオン (M = Co<sup>III</sup>, Cr<sup>III</sup>, Ni<sup>II</sup>) を様々なアニオン存在下で反応させることにより、硫黄架橋 Au<sub>4</sub>M<sub>2</sub> 六核錯体が形成された。特に、M = Co<sup>III</sup>, Cr<sup>III</sup> の場合には、結晶中においてカチオンとアニオンが別々に集合化するという、常識では考えられないカチオンとアニオンの異常集合化現象を発見した。この現象は、錯体配位子と金属イオンとの配位結合だけでなく、親水性のペニシラミンと疎水性のジホスフィンが形成する数多くの水素結合や CH…π相互作用によってもたらされたものと考えられる。また、本研究では、錯体配位子のキラリティーが錯形成や分子集合化に及ぼす影響についても検討した。最後に、本研究における前例のない金属超分子イオン結晶の創製は、金属錯体を配位子として利用するという合成手法によって達成されたものである。今後、このような超分子構造体の構築手法により、錯体化学の分野にとどまらず広範囲な物質科学の発展が期待される。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、疎水性と柔軟性を有する直鎖状ジホスフィンを導入したペニシラミナト金(I)二核錯体の合成、およびその金属イオンへの配位挙動と形成される金属超分子の構造と性質についてまとめたものである。本研究により、金(I)二核錯体と金属イオン (M = Co<sup>III</sup>, Cr<sup>III</sup>, Ni<sup>II</sup>) を様々なアニオン存在下で反応させると硫黄架橋 Au<sub>4</sub>M<sub>2</sub> 六核錯体が形成されることを明らかにしている。特に、M = Co<sup>III</sup>, Cr<sup>III</sup> の場合には、結晶中においてカチオンとアニオンが別々に集合化するという、常識では考えられないカチオンとアニオンの異常集合化現象を見出している。この現象は、錯体配位子と金属イオン間の配位結合だけでなく、親水性のペニシラミンと疎水性のジホスフィンが形成する多重の水素結合や CH…π 相互作用によってもたらされたものである。これらの成果は、金属超分子を対象とする錯体化学に対して基礎的かつ重要な知見を与えるものであり、よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。