

## 錯体化学研究室

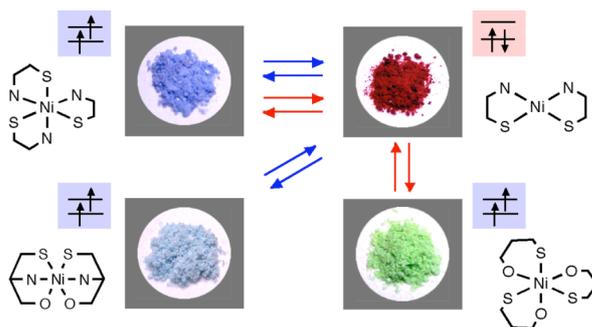
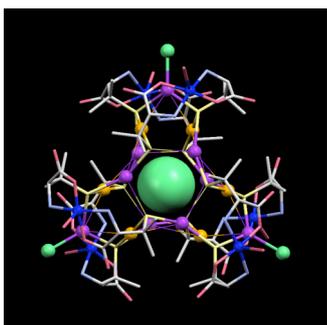
教授：今野巧、 准教授：川本達也、 助教：井頭麻子

URL: <http://www.ch.wani.osaka-u.ac.jp/lab/konno/>

E-mail: [konno@ch.wani.osaka-u.ac.jp](mailto:konno@ch.wani.osaka-u.ac.jp)

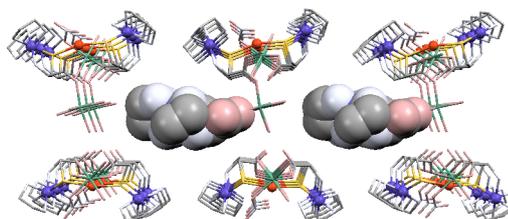
### 錯体配位子をベースとする金属分子集合体の開発

脂肪族チオール配位子をもつ直線型、平面型、八面体型のチオラト単核錯体の合成、およびこの種のチオラト錯体の遷移金属イオンに対する配位挙動を検討している。同時に、これらのチオラト単核錯体をベースとする段階的かつ合理的な混合金属多核錯体や超分子錯体の開発を行っている。最近、硫黄単座配位のD-ペニシラミンを2分子もつ  $\text{Au}^{\text{I}}$  単核錯体が、 $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2$ -六座の錯体配位子として機能することを明らかにし、この錯体配位子と各種金属イオンとの反応から様々な混合金属化合物の構築に成功している。例えば、塩化物イオン存在下で  $\text{Ag}^{\text{I}}$  および  $\text{Cu}^{\text{II}}$  イオンを段階的に反応させることにより、中心に塩化物イオンを包接したケージ型の  $\text{Au}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$  金属超分子を得ている。この金属化合物は、+1 価の  $\text{Au}^{\text{I}}_6\text{Ag}^{\text{I}}_6\text{Cu}^{\text{II}}_6$  超分子ケージと-1 価の  $\text{Au}^{\text{I}}_6\text{Ag}^{\text{I}}_6\text{Cu}^{\text{II}}$  超分子ケージから構成されており、これらの超分子ケージが互いに水素結合および配位結合により集積化して、前例のない巨大な岩塩 ( $\text{NaCl}$ ) 型格子構造を形成していることを見出した。一方、この  $\text{Au}^{\text{I}}$  単核錯体に反応条件を変えて  $\text{Ni}^{\text{II}}$  イオンを反応させることにより、色、磁性、およびキラリティーの異なる四種類の硫黄架橋  $\text{Au}^{\text{I}}\text{Ni}^{\text{II}}$  多核錯体の合成にも成功している。得られた四種類の  $\text{Au}^{\text{I}}\text{Ni}^{\text{II}}$  多核錯体は、反応モル比や pH の変化により互いに構造変換可能であり、多座の  $\text{Au}^{\text{I}}$  錯体配位子と  $\text{Ni}^{\text{II}}$  イオンとの組み合わせにより、複数の機能が多重にスイッチ可能な配位システムの構築が可能であることを示した。



### 金属錯体のキラリ認識とキラリ集合化

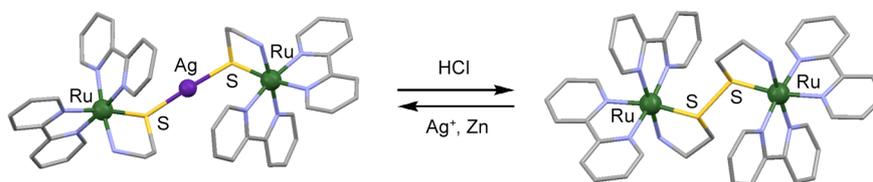
ビスキレート型およびトリスキレート型のキラリなチオラト単核錯体の遷移金属イオンを用いた集積化反応、ならびにこれらチオラト錯体の集積化に伴うキラリ認識やキラリ集合化について検討している。これまで、集積化に用いる金属イオンやチオラト錯体中の補助配位子を変えることにより、ホモキラリ系とヘテロキラリ系の制御が可能



であることを示している。最近、D-ペニシラミンがN, O, S-三座で  $\text{Co}^{\text{III}}$  イオンに2分子配位したチオラト単核錯体とアルキルアミン  $\text{Pt}^{\text{II}}$  錯体との反応からキラルな硫黄架橋  $\text{Co}^{\text{III}}\text{Pt}^{\text{II}}_2$  三核錯体を合成し、この三核錯体が、キラルな金属錯体をキラル選択的に捕捉する分子ピンセットとして機能することを明らかにした。また、N, S-二座配位のL-システインを1分子もつ  $\text{Co}^{\text{III}}$  錯体と  $\text{Ag}^{\text{I}}$  イオンとの反応からキラルな硫黄架橋  $\text{Co}^{\text{III}}\text{Ag}^{\text{I}}\text{Co}^{\text{III}}$  三核錯体を合成し、この三核錯体に第三の金属イオンとして  $\text{Mn}^{\text{II}}$  を反応させると、キラルな単核錯体をキラル選択的に取り込んだ  $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Mn}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$  三種混合金属型の錯体ポリマーが構築されることも見出した。

## 硫黄架橋多核錯体の構造と物性制御

二座および三座のチオール配位子を用いた新規な硫黄架橋多核錯体の合成、ならびにこれら多核錯体に特有の立体構造、電子状態、および諸物性に関する研究を進めている。最近、脂肪族アミノチオール型配位子をもつルテニウム錯体としては初めての例となる硫黄架橋二核錯体や三核錯体を合成するとともに、異性体分離にも成功した。また、これらルテニウム多核錯体の電子状態や酸化還元挙動が、メソラセミ異性やpHの違いによって変化することを明らかにした。さらに、2-アミノエタンチオールがN, Sキレート配位した  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ru}^{\text{II}}$  三核錯体を新規に合成するとともに、この錯体中の  $\text{Ag}^{\text{I}}$  イオンが可逆的に脱着可能であり、それに伴いチオラト-ジスルフィド相互変換が生じることも見出した。



## References (main papers in 2007)

- (1) Rational Synthesis of Hexanuclear Metallacycles by Alkylation Reactions of an S-Bridged  $\text{Co}^{\text{III}}\text{Pd}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$  Trinuclear Complex Containing Non-Bridging Thiolato Groups, Yu Chikamoto, Nobuto Yoshinari, Tatsuya Kawamoto, and Takumi Konno, *J. Organomet. Chem.*, **692**, 156-165 (2007).
- (2) Synthesis and Characterization of Cyclometallated Palladium(II) and Platinum(II) Complexes with Amide-Thiolate Ligands, Tatsuya Kawamoto, Satoko Suzuki, and Takumi Konno, *J. Organomet. Chem.*, **692**, 257-262 (2007).
- (3) Controlled Binding of a L-Cysteinato Cobalt(III) Octahedron to a Cadmium(II) Center, *Inorg. Chem.*, **46**, 1343-1353 (2007).
- (4) A Novel S-Bridged  $\text{Pd}^{\text{II}}_2\text{Hg}^{\text{II}}$  Metallacycle of D-Penicillaminato that Forms a Unique Supramolecular Structure Combined with Tetraamminepalladium(II), Yusuke Hirai, Asako Igashira-Kamiyama, Tatsuya Kawamoto, and Takumi Konno, *Chem. Lett.*, **36**, 434-435 (2007).
- (5) A Nickel(II) Gold(I) D-Penicillaminato Coordination System with Multiple Switching in Color, Magnetism, and Chirality, Mai Taguchi, Asako Igashira-Kamiyama, Takashi Kajiwara, and Takumi Konno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 2422-2425 (2007).
- (6) Proton-Induced Cis-Trans Conversion of a Platinum(II) Center Coordinated by L-Cysteinatocobalt(III) Metalloligands, Zentarō Matsumoto, Takashi Aridomi, Asako Igashira-Kamiyama, Tatsuya Kawamoto, and Takumi Konno, *Inorg. Chem.*, **46**, 2968-2970 (2007).
- (7) Square-Planar  $\text{N}_2\text{S}_2\text{Ni}^{\text{II}}$  Complexes with an Extended  $\pi$ -Conjugated System, Tatsuya Kawamoto, Kazunori Takeda, Masato Nishiwaki, Takashi Aridomi, and Takumi Konno, *Inorg. Chem.*, **46**, 4239-4247 (2007).
- (8) Creation of Discrete Silver(I) Coordination Compounds with Nonbridging Chlorides by the Use of Mono(D-penicillaminato)cobalt(III) Metalloligand, Seiichi Mitsunaga, Motoshi Tamura, Asako Igashira-Kamiyama, and Takumi Konno, *Chem. Lett.*, **36**, 790-791 (2007).
- (9) Thiolato-Bridged  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ru}^{\text{II}}$  Trinuclear Complex Composed of Bis(bipyridine)ruthenium(II) Units with Chelating 2-minoethanethiolate: Conversion to a Disulfide-Bridged  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}$  Dinuclear Complex, Motoshi Tamura, Noriyuki Matsuura, Tatsuya Kawamoto, and Takumi Konno, *Inorg. Chem.*, **46**, 6834-6836 (2007).