

研究成果報告書

研究テーマ (和文) AB		多価イオン伝導を可能にする金属クラスター集積技術の開拓			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of Metal Cluster Aggregation Technology for Multivalent Ion Conduction			
研究氏 代表名 者	カナ CC	姓) ヨシナリ	名) ノブト	研究期間 B	2018 ~ 2019 年
	漢字 CB	吉成	信人	報告年度 YR	2019 年
	ローマ字 CZ	Yoshinari	Nobuto	研究機関名	大阪大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		大阪大学大学院理学研究科・准教授			
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)					
<p>研究代表者らはこれまで、金属クラスターが固体中に配列した結晶性材料である「金属クラスター集積体」に注目し、特徴的な物性を示す材料として開発を進めてきた。本研究計画では、チオール基をもつアミノ酸誘導体を配位子として用いて、多数のアミノ酸を表面に配した金属多核錯体ならびに金属クラスターの合成を実施し、水分子と対イオン種とともに結晶化させる系の開発を行った。本研究で利用したアミノ酸誘導体としては、N,N'-エチレンビスペニシラミン (ebp)、N-メチル-L-システイン (L-nmc)、D-ペニシラミン (D-pen) の3種である。まず、D-および L-ebp と八面体型金属イオン (コバルト(III)イオン、インジウム(III)イオン) を反応させることにより、2 種の新規八面体型錯体を開発した。得られたコバルト錯体は錯体配位子として機能しカドミウムイオンとの反応により、キラリティにตอบสนองして核数が変化する大環状錯体を得た。次に、L-nmc をもつコバルト(III)錯体を新たに合成し、[Au₂(dppe)Cl₂]錯体との複合化を行ったところ、コバルトイオンの自発還元が起こり、対イオンの種類により電荷バランスが変化する、新しいタイプの混合原子価コバルト(II/III)錯体が得られた。最後に、2-アミノエタンチオール (aet) をもつ八面体型ロジウム(III)錯体 ([Rh(aet)₃]) と銀イオン、D-pen の混合物を水中で反応させた場合には、合計 14 個のロジウム錯体によって Ag₂₀S₁₃ コアがとり囲まれた、直径 3 ナノメートルの硫化銀クラスターを生じることを確認した。この時、D-pen は構造中に取り込まれず、脱硫反応による硫化物イオン源として機能している。この反応は、硫化銀クラスターの汎用性のある合成法となる可能性がある。</p>					
キーワード FA	アミノ酸誘導体	金属クラスター	キラリティ	硫化銀クラスター	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	Conversion of 12-membered D ₃ - and L ₃ -Co ^{III} ₃ Cd ^{II} ₃ metallorings into a 24-membered D ₃ L ₃ -Co ^{III} ₆ Cd ^{II} ₆ metalloring							
	著者名 ^{GA}	D. Hayashi, N. Yoshinari, T. Konno	雑誌名 ^{GC}	Chemical Communications					
	ページ ^{GF}	921~924	発行年 ^{GE}	2	0	1	9	巻号 ^{GD}	55巻、7号
雑誌	論文標題 ^{GB}	Crystal-to-crystal interconversion of open and closed dicopper (ii) paddle wheels in a heterotrimetallic coordination polymer							
	著者名 ^{GA}	H. Ohwaki, N. Yoshinari, T. Konno	雑誌名 ^{GC}	Chemical Communications					
	ページ ^{GF}	3402~3405	発行年 ^{GE}	2	0	1	9	巻号 ^{GD}	55巻、23号
雑誌	論文標題 ^{GB}	Counter-Anion-Regulated Mixed-Valency of Cobalt(II/III) Centers in a Metallosupramolecular Framework							
	著者名 ^{GA}	A. Hashimoto, N. Yoshinari, M. Nakano, T. Konno	著者名 ^{GA}	Chemistry An Asian Journal					
	ページ ^{GF}	4013~4016	ページ ^{GF}	2	0	1	9	巻号 ^{GD}	14巻、22号
雑誌	論文標題 ^{GB}	Structurally Precise Silver Sulfide Nanoclusters Protected by Rhodium(III) Octahedra with Aminothiulates							
	著者名 ^{GA}	M. Ueda, Z. L. Goo, K. Minami, N. Yoshinari, T. Konno	雑誌名 ^{GC}	Angewandte Chemie International Edition					
	ページ ^{GF}	14673~14678	発行年 ^{GE}	2	0	1	9	巻号 ^{GD}	58巻、41号
雑誌	論文標題 ^{GB}	Sodium [N, N' -ethylenebis(D-penicillaminato)]indate(III) tetrahydrate							
	著者名 ^{GA}	N. Yoshinari, T. Konno	雑誌名 ^{GC}	IUCrData					
	ページ ^{GF}	1~3	発行年 ^{GE}	2	0	1	9	巻号 ^{GD}	4巻、X191529

欧文概要 EZ

This research project focused on the creation of new solid state materials based on metal clusters covered by amino acid derivatives with the aim of developing new solid-state ionics available for multivalent ions. In this project, we employed D- or L-N,N'-ethylenebis(penicillamine) (D- or L-ebp), N-methyl-L-cysteine (L-nmc), and D-penicillamine (D-pen) as the amino acid derivatives. Firstly, two new octahedral metal complexes with ebp ligands, Na[Co(L-ebp)] and Na[In(D-ebp)] were prepared by reacting ebp with cobalt(III) or indium(III) ion in basic solution (ebp = N,N'-ethylenebispenicillamine). It was found that the reactions of Na[Co(ebp)] with cadmium ion gave macrocyclic heterometallic complexes dependent on the chirality of the ebp complex. A similar cobalt(III) complex with L-nmc (Na[Co(L-nmc)2]) readily reacted with [Au₂(dppe)Cl₂], which gave a cyclic hexanuclear complex, [Co₂Au₄(dppe)₂(L-nmc)₄]²⁺. However, the crystallization of the complex with inorganic anions resulted in the auto-reduction of cobalt center, forming a mixed valence cobalt(II/III) complexes. Finally, we found that a mixture of [Rh(2-aminothioethiolato)₃], Ag⁺ and D-pen induced the desulfurization of D-pen to give a unique silver-sulfide nanocluster covered by octahedral rhodium(III) units.