

テトラシアノ金属錯体を用いた異方的かつ動的な構造体に関する研究 (九大院理) ○大谷亮

Studies on dynamic structures constructed by anisotropic assemblies of tetracyanommetallate units (Kyushu Univ.) Ryo Ohtani

Abstract: Our group investigates new materials synthesized by cyanide-based metal complex assemblies using anionic four-coordinate/penta-coordinate molecules with cyanides as building units. They form various anisotropic structures combined with metal ions or organic cations in the solid states and on the substrates. The anisotropy sometimes provides interesting dynamic structural characteristics. For example, we demonstrated huge anisotropic thermal expansion by $\text{FePd}(\text{CN})_4$ and $[\text{M}(\text{salen})]_2[\text{M}(\text{CN})_4]$, caused by largely distorted coordination geometries of metal centers. In other cases, we succeeded in a construction of melting systems incorporating cyanide-bridged architectures. Furthermore, we carried out a direct synthesis of such anisotropic structures on living cell membranes. This approach led to the novel method to control cell functionalities indirectly by modulating cell membrane environments with the artificial cyanide-based materials.

プルシアンブルーを代表とするシアノ架橋金属錯体は歴史も古く世界中で今なお研究されている機能性固体物質群である。その高機能化と新機能創出のためには、構造多様性と構造特性の開拓が不可欠である。我々は、構築素子として四配位型錯体ユニット $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$) や五配位型錯体ユニット $[\text{MN}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Re}$) を用いた異方的な構造体の合成と構造特性の解明を通じて、独自の物質系を開拓してきた。

例えば、六配位鉄中心をもつ二次元錯体を前駆体として用いて、配位子を2つ脱離させる多段階合成により、極めて珍しい四配位鉄(II)イオンからなる三次元構造体 $\text{FePd}(\text{CN})_4$ の合成と構造解析に成功した^[1]。更に、正四面体と平面四配位の間での歪んだ配位形態に由来する柔軟性を示し、巨大熱膨張と負の熱膨張を併せ持つ異方的熱膨張挙動を発見した。

また、ジグザグシートの構造異方性を利用して負の熱膨張二次元材料 $[\text{M}(\text{salen})]_2[\text{M}(\text{CN})_4]$ の合成に成功した^[2]。面内の負熱膨張率の最大値は -45 MK^{-1} であり、既報の負の熱膨張材料の中でも極めて大きい値である。あわせてナノ粒子化により二次元積層構造が変化し、結晶水の取り込みや熱膨張率を調節できることも示した。

イオン液体系有機カチオンとの組み合わせることで、シアノ架橋金属錯体構造体での融解を伴う相転移

システムを構築し、発光性錯体イオン液体の合成に成功した^[3]。これは、シアノ金属錯体のソフトマテリアルへの新展開である。

さらに、生細胞膜という流動的で複雑環境でのシアノ架橋二次元錯体の直接合成を行い、生細胞膜上での人工的な相分離形成に成功した^[4]。シアノ架橋という安定な錯体構造体が細胞膜機能制御に利用できることを世界で初めて示した。流動的な場への異方的な分子集積という超分子の知見を活かした錯体化学の新しい潮流を生み出すものである。また、関連する両親媒性錯体分子の新規合成と、流動相—流動相分離システムの構築にも成功している。

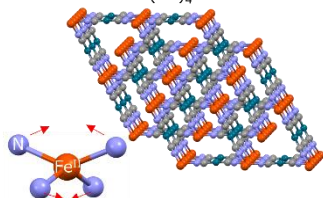
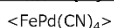
[1] *Dalton Trans.* **2021**, 50, 1990-1994; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 19254-19259; *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 12739-12747

[2] *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 18135-18140; *Dalton Trans.* **2019**, 48, 7198-7202; *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 11588-11596; *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 6225-6233

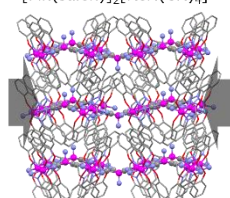
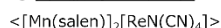
[3] *Chem. Commun.* **2020**, 56, 7957-7960; *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 7521-7525

[4] *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 13603-13608; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 17931-17937; *Chem. Commun.* **2017**, 53, 13249-13252

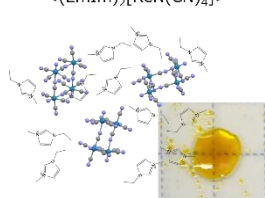
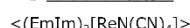
① 世界初の四配位鉄(II)シアノ骨格



② 負の熱膨張二次元物質



③ 動的イオン性材料



④ シアノシートの細胞応用

