

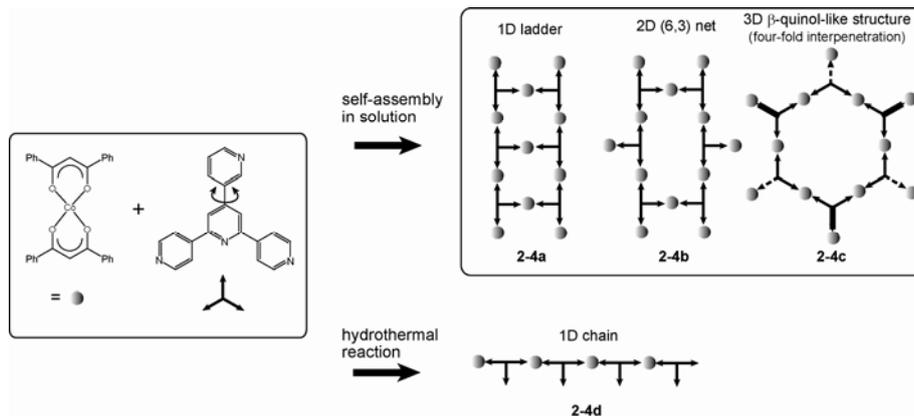
## 論文内容の要旨

論文題目 平面構造を有する単核金属錯体の集積による超分子構造体の構築  
(Construction of supramolecular structures by assembling planar mononuclear metal complexes)

氏名 吉田 純

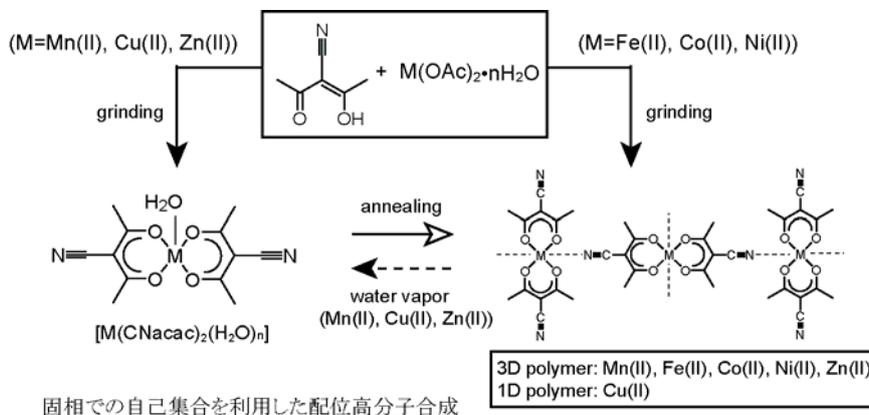
従来の化学が触媒能等の機能性を単一の分子に付与する事を目標としてきたのに対し、超分子化学の目標は、単一分子ではなしえない役割、機能を分子集合により達成する事にある。金属イオン由来の物性と有機配位子由来の構造拡張性を持つ金属錯体は、超分子的に連結、集積する事で、さらなる機能発現が期待できる。そこで本研究では、平面型金属錯体を超分子的な相互作用によって集積する事を試みた。その結果、配位高分子、分子性結晶、ゲルといった様々な構造を持つ金属錯体集合体を構築する事に成功した。以下それぞれについて述べる。

本研究で初めに行ったのは、平面型金属錯体 $[\text{Co}^{\text{II}}(\beta\text{-diketonato})_2]$ と種々の配位子との溶液中での自己集合による配位高分子合成である(本論文第2節)。配位高分子合成には、様々な金属イオンと配位子との組み合わせによる無数の例があるにもかかわらず、いまだ試行錯誤的な面が強い。これは金属イオンと配位子が、それぞれいくつかの配位構造、コンフォメーションを取りうるためである。一方 $[\text{Co}(\beta\text{-diketonato})_2]$ 錯体は、(1)配位構造を直線型に固定できる、(2) $\beta\text{-diketonato}$ 配位子を修飾、交換する事で $\text{Co}^{\text{II}}$ のLewis酸性、錯体全体の立体的性質を調節できる、(3)有機溶媒に可溶、(4)中性、等の金属イオンにはない様々な特徴を持つ。これらの性質をうまく利用する事で、配位高分子の精密合成が可能と考えた。その結果、本錯体を用いる事で、2D(6,3)net型配位高分子の合成とそのスタッキング様式の制御(第2章2節)、大型配位子との組み合わせによる配位高分子合成(第2章3節)、配位子の配座制御(第2章4節)、といった配位高分子の精密制御に向けたプロセスを一步ずつ進め、最終的には1次元配位高分子全体のねじれを制御し、キラリティーを誘起する事(第2章5節)に成功した。



bis-β-diketonato CoII 錯体を用いた配位高分子合成の1例

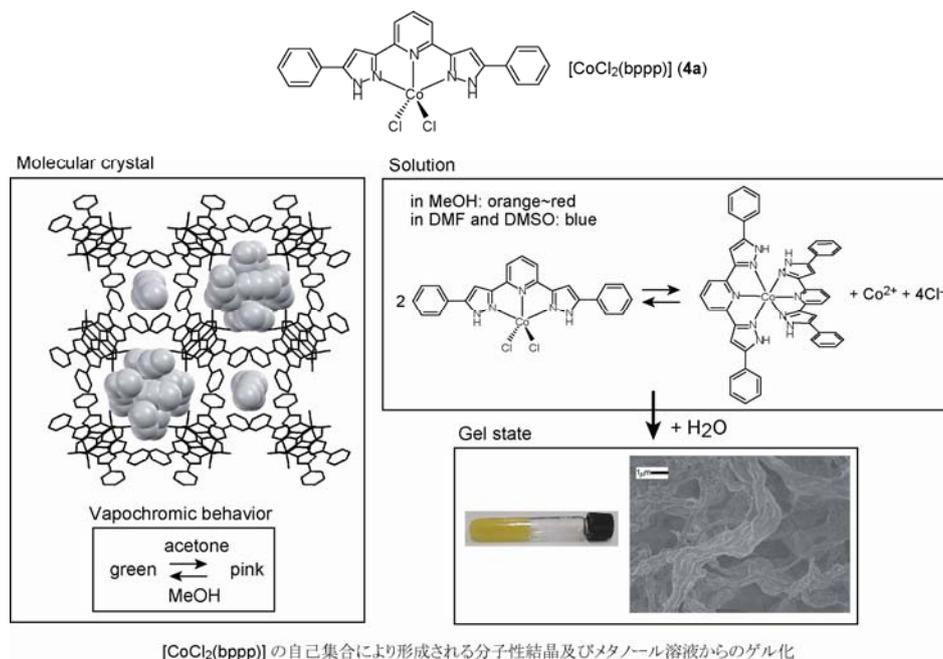
次に、通常は液相においてのみ進行すると考えられてきた金属イオンと配位子の自己集合を、固相において誘起し、配位高分子を構築する事を試みた(本論文第3章)。その結果、3-cyano-pentane-2,4-dioneと $M(\text{OAc})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cd}^{\text{II}}$ )の固体混合物に、固相すり合わせ反応、あるいは熱反応を併用して適用する事によって、固体状態で配位高分子が構築できる事を見出した。さらに固体状態であるにもかかわらず、単核錯体と配位高分子間の可逆的な構造変換や、ある配位高分子構造から異なる構造を持つ配位高分子への構造変換が容易に進行する事を見出した。これは通常は剛直であると考えられている配位高分子も柔軟性をもちうる事を示す結果である。



固相での自己集合を利用した配位高分子合成

さらに、より柔軟性を持つ金属錯体集合体の構築を目指して、次に述べる2つの方法を試みた(本論文第4章)。1つは水素結合や $\pi$ - $\pi$ 相互作用といった配位結合以外のより弱い相互作用によって単核錯体を集積する手法である。また、もう1つは溶液中で金属イオンと多座配位子の自己集合によって柔軟な3次元ネットワークを構築する手法である。前者の方法においては、単核錯体として $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$ を設計、合成した。 $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$ の特徴として、1) 平面構造、2) 両親媒性構造、3) 5配位構造、が挙げられる。 $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$ は2つの柔軟な集積構造を取る事が明らかとなった。1つは分子性結晶であり、もう1つはゲル状態である。分子性結晶では、 $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$ がスタックする事によって一次元カラムを形成し、その一次元カラムがさらに集まる事で超分子構造を形成していた。また、この分子性結晶はアセトン蒸気にさらす事によって緑からピンクへ色変化するというべ

イポクロミック挙動を示した。IR, UV-Vis-NIR, XRPD, XAFS 測定の結果から、ピンク色のサンプルではアセトン分子が構造中に取り込まれ、Co-Cl 間距離が緑のサンプルに比べ大きく伸びた配位環境になっている事が結論づけられた。この配位構造の変化が色変化の原因と考えられる。また、 $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$ のメタノール溶液に水を加えていくとゲル化するという現象も観測された。ゲル中での構造は明らかではないものの、 $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$ と $[\text{Co}(\text{bppp})_2]^{2+}$ の混合状態であると考えられる。類似錯体との比較検討から、ゲル化において、 $[\text{CoCl}_2(\text{bppp})]$ 錯体が結晶構造で見られたような分子間相互作用を発現する事で超分子的に集積し、それがゲルの3次元網目骨格を形成したと考えられた。また、比較的剛直なオリゴピリジンと金属イオンの自己集合によってゲルを構築する事も試みた。種々のオリゴピリジンを検討した結果、3,2':6',3''-terpyridine 骨格を複数個有するオリゴピリジンが $\text{Co}^{\text{II}}$ イオンあるいは $\text{Ag}^{\text{I}}$ イオンとの組み合わせにおいてゲル化する事を見出した。このように比較的剛直で、柔軟な超分子形成には不向きと考えられるビルディングブロックを用いても、外場応答性を示す分子性結晶やゲルといった柔軟な超分子集合体を構築できる事が明らかとなった。



以上、単核平面型金属錯体をビルディングブロックに用いて配位高分子、分子性結晶、ゲルといった超分子集合体を構築してきた。その過程において、この合成方法が目的とする超分子集合体の容易な構築に有効であること、溶液中のみならず固相中でも超分子集合体構築が可能でその構造変化も起こりうること、さらに、ひとつを見れば剛直で可動性がないと考えられる金属錯体も、その超分子集合体は構造柔軟性を持ち、それに由来する様々な特性を発揮する事が見出された。これらの知見は、金属錯体による超分子集合体の新たな面を引き出したとともに、今後の発展に寄与するものである。