

# 論文審査の結果の要旨

氏名 酒田 陽子

複数種の金属イオンと配位子から成る多成分系の超分子金属錯体の構築法は、より高次な分子構造と機能を創出する戦略の一つとして、近年注目を集めている。複数種の金属イオンと配位子から目的とする構造体を一義的に構築するためには、これらの構成要素を精密に配置する方法論が必要となる。例えば、金属イオンと配位子のハード・ソフト親和性は、複数種の金属イオンを位置選択的に配列する際に有用な特性である。また、金属イオンの配位数や配位方向は外部刺激に応答して変化するため、その特性は超分子金属錯体の動的機能の要となりうる。特に、異種金属イオンが集積した金属錯体内で、特定の金属イオン上の配位構造変化を位置選択的に引き起こすことができれば、従来の単一種の金属イオンから成る系では発現できなかった新たな機能の創出が可能になる。本研究では、異種多核錯体系においても展開可能な汎用性の高いハードな金属イオンを中心とした動的化学の開拓を目的とした。ハードなTi(IV)イオンとカテコールなどのキレート型配位子との錯体形成挙動を詳細に追跡した結果、Ti(IV)中心における特異な配位子交換反応が開発された。さらに、比較的ハードなカテコール部位と比較的ソフトなピリジル部位を組み込んだ配位子 **H<sub>2</sub>1** を新たに設計・合成し、Ti(IV)イオン上における位置選択的な配位子交換反応と連動したPd(II)-Ti(IV)多核錯体系の動的構造変化の制御法を確立した。

本論文は全4章から成り、第1章では、本研究の目的、背景が詳述されている。

第2章では、Ti(IV)イオンを中心とした新たな動的構造変換システムの創製と、これを利用した二種類の異種多核錯体間の構造スイッチング制御について述べられている。強塩基である *n*-Bu<sub>4</sub>NOH 存在下における配位子 **H<sub>2</sub>1** と TiO(acac)<sub>2</sub> との錯体形成挙動を詳細に追跡した結果、熱力学的に安定な[Ti<sub>1</sub>]<sup>2-</sup>錯体を形成する過程で、Ti(IV)イオンに二分子のカテコラトと一分子のアセチルアセトナトが選択的に配位した新規[Ti<sub>1</sub>]<sub>2</sub>(acac)]<sup>-</sup>錯体が速度論的な中間体として生成することが見出された。この新規Ti(IV)錯体は、より弱い塩基である *N*-メチルモルホリン存在下において、熱力学的に安定な種として得られることも明らかにされた。これら二種類のTi(IV)単核錯体の形成は用いた塩基の種類や配位子と金属イオンの比に依存することから、これらの要素を厳密に制御することで[Ti<sub>1</sub>]<sup>2-</sup>錯体と[Ti<sub>1</sub>]<sub>2</sub>(acac)]<sup>-</sup>錯体が定量的に可逆的構造変換可能であることも示された。さらにこのシステムを異種多核錯体系へと応用するため、

得られた二種の Ti(IV)錯体と PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> との錯体形成挙動を追跡した結果、[Ti<sub>1</sub>]<sup>2</sup>錯体からは Pd(II)-Ti(IV)かご型錯体が、[Ti<sub>2</sub>(acac)]錯体からは Pd(II)-Ti(IV)環状錯体がそれぞれ選択的に得られることが明らかにされた。これらの三次元構造の違いは Ti(IV)イオン周りの配位構造の違いに起因することから、Ti(IV)単核錯体間の相互変換を行った際と同様な化学的な刺激を与えることにより、かご型錯体および環状錯体間の構造スイッチングが達成された。

第3章においては、新規 Ti(IV)錯体における位置選択的な配位子交換反応の開発および高次多成分系自己集合体の効率的な形成への展開について述べられている。新規 [Ti<sub>2</sub>(acac)]錯体の acac 部位の多様性について調べたところ、種々のキレート型配位子 (HX) を用いても類似の構造を持つ [Ti<sub>2</sub>X]錯体がそれぞれ選択的に形成できることが見出された。続いてこれら錯体間の相対的な熱力学的安定性の違いを競合実験によって調べた結果、トロポナト (trop) が配位した [Ti<sub>2</sub>(trop)]錯体は [Ti<sub>2</sub>(acac)]錯体に比べて十分に安定であるという知見が得られた。この結果をもとに、種々の Ti(IV)錯体内の acac 部位と trop との配位子交換を検討するといずれの場合も高収率で trop 置換体を得られた。また、この反応は Pd(II)-ピリジン結合の解離を伴うことなく独立に進行することも明らかにされた。これを利用し、Pd(II)-Ti(IV)環状錯体を構成ユニットとした高次構造の構築をビストロポロン型の配位子を用いて行ったところ、Pd(II)-Ti(IV)四核錯体および八核錯体をそれぞれ定量的に得ることに成功した。これらの高次構造体は従来の自己集合法である、ワンポット合成によっては定量的には得られなかったことから、Ti(IV)イオン上における位置選択的配位子交換を利用した段階的構築法が有用な手法であることが示された。

第4章では、本論文の総括と、今後の展望が述べられている。

以上のように、本博士論文では、ハードな Ti(IV)イオンを中心とした新たな動的化学を開拓することに成功した。また、独自に設計・合成した新規配位子 H<sub>2</sub>I およびビストロポロン配位子と組み合わせにより、異種多核金属錯体の動的機能を創出することができた。本研究成果は、高度な金属錯体型自己集合システムの構築のための有用な方法論を与えるものであり、理学の発展に大いに貢献するものである。よって、博士 (理学) 取得を目的とする学術研究として十分な意義を有する。なお、本論文における各章の研究は他の複数の研究者との共同研究によるものであるが、論文提出者が主体となって実験、解析および考察を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士 (理学) の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認める。