

論文審査の結果の要旨

氏名 中村 貴志

有機配位子と金属イオンの自己集合は、大きな分子構造体を一義的に構築するための強力な手段である。この手法により合成される超分子金属錯体の中でも、内部に孤立空間を有するものは、分子認識・不安定分子の安定化・触媒反応などの機能を発現する。これらの機能は、超分子金属錯体の分子骨格によって提供される内部空間の形状・大きさ・性質に大きく依存するため、新しいモチーフの超分子金属錯体の創製は重要な課題である。さらに、金属イオンと有機配位子の自己集合手法に関する新しい概念を提案することができれば、自己集合人工システムの実現できる可能性が広がると期待される。

本学位論文は、全5章からなり、新規に設計されたテトラキス（ビピリジル）ポルフィリン配位子からなる超分子金属錯体の構築手法・構造・性質について研究したものである。第1章では、超分子金属錯体に関する研究の背景と、本研究の目的、および研究で使用されたテトラキス（ビピリジル）ポルフィリン配位子の設計指針と金属イオンを用いた自己集合の戦略が記述されている。

第2章では、亜鉛(II)イオンとの錯体形成により適切な含水条件下で構築される、かご型六量体 $[\text{Zn}_{11}\mathbf{1}_6(\text{H}_2\text{O})_{18}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_{22}$ (**2**) について記述されている。亜鉛(II)イオンは置換活性であり、かつ溶媒や対アニオンなどの合成条件に応じて様々な配位構造を取る性質がある。この性質を利用し、トリス（ビピリジル）亜鉛ユニットと水二分子が配位したビス（ビピリジル）亜鉛ユニットの両方が生成する適切な含水条件下で自己集合を行うことで、三種類の金属中心の生成を通じたかご型六量体 **2** の構築に成功した。溶液中および結晶中での錯体の構造は、核磁気共鳴分光法、エレクトロスプレーイオン化質量分析、単結晶 X 線結晶構造解析によって詳細に解析された。また、溶媒として用いている水分子が亜鉛(II)に対して適切な強さの配位子として働くことの重要性を種々の実験により確かめている。加えて、溶媒中の含水量を調整することで、かご型六量体 **2** と配位構造の異なる異性体である別のかご型六量体 **7** への構造変換を実現した。さらに、かご型六量体 **2** は三方両錐型の内部空間に対して、ゲスト分子として 2,7-ジニトロ-9-フルオレノン (**4**) を非対称的に包接した。この結果により、 C_4 対称性の配位子 **1** の自己集合で作られるかご型六量体が、その複雑な形状を生かした位置選択的な分子認識能を発揮することが示された。

第3章では、アニオンでの金属の配位構造制御により構築されるバレル型四量体

$[\text{C}_{60}\text{C}\text{Zn}_8\text{I}_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OTs})_{12}](\text{OTs})_4$ (**3**) ($\text{OTs} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$) について記述されている。章の初めでは、溶媒の極性と対アニオンの配位力が、ビピリジル亜鉛ユニットの配位環境および配位子 **1** の自己集合構造に及ぼす影響について詳細に調べている。得られた知見を下に、適度な配位力を有する対アニオンである OTs^- を用いて、亜鉛(II)イオンの配位構造をビス(ビピリジル)亜鉛へと制御し、また合わせて C_{60} フラーレンの π - π 相互作用を介した鑄型効果を利用することで、異なる金属中心を有する自己集合錯体であるバレル型四量体の選択的な構築に成功した。

第4章では、芳香族分子を高い結合定数で認識するサンドイッチ型二量体 $[\text{Ag}_4\text{I}_2]^{4+}$ (**5⁴⁺**) について記述されている。配位子 **1** を銀(I)イオンと錯体形成することにより、2つのビピリジル基が銀(I)に対して平面四配位型で配位し、ポルフィリン環が平行に配位されたサンドイッチ型二量体 **5⁴⁺** が構築された。サンドイッチ型二量体 **5⁴⁺** は、アセナフテンキノン (**6**) のような π 電子不足な芳香族ゲスト分子を高い結合定数で認識した。錯体の構造およびゲスト包接挙動は、核磁気共鳴分光法、エレクトロスプレーイオン化質量分析、単結晶 X 線結晶構造解析、紫外可視吸収/発光分光分析によって詳細に解析された。

以上のように、本研究では、新規に設計されたテトラキス(ビピリジル)ポルフィリン配位子 **1** を用いて、多様な超分子金属錯体を構築することに成功した。新規な形状を有する各錯体は、ポルフィリンに囲まれた内部空間の形状と性質を生かした、特異な分子認識能を発現することを示した。特に、亜鉛(II)イオンを用いた自己集合では、複数の金属中心を有する非対称な超分子金属錯体であるかご型六量体 **2**・バレル型四量体 **3** の構築に成功した。これは、複数の配位構造を取るバランスのよい錯体形成条件、および溶媒や対アニオンの置換活性なキャップ配位子としての利用という、金属イオンと有機配位子の自己集合手法に関する新しい戦略によるものである。

本研究の成果は、複雑で精巧な自己集合システムの構築に新たな概念をもたらすものであり、理学の発展に多いに貢献するものである。よって、博士(理学)の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、論文提出者の寄与は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。