

氏 名 伊東 貴宏

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 1894 号

学位授与の日付 平成29年3月24日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 Design, Construction and Reactivity of Porous Frameworks
with Substitution-Labile Sites

論文審査委員 主 査 教授 山本 浩史
准教授 正岡 重行
准教授 榎山 儀恵
准教授 古谷 祐詞
教授 松田 亮太郎 名古屋大学

論文の要旨

Summary (Abstract) of doctoral thesis contents

金属錯体の自己集積化制御は超分子材料やナノデバイスへの展開に向けて、重要な研究対象である。このような集積体の代表例として、配位結合を駆動力として集積化させる金属有機構造体(MOFs)や多孔性配位高分子(PCPs)といった化合物群が挙げられ、これらは次世代型の多孔性材料として近年注目を集めている。その中でもとりわけ興味深いのが配位不飽和(オープンメタル)サイトを有する材料である。このサイトは分子認識サイトとして特定の分子と特異的に相互作用するため、それを活かしたガス吸着材、不均一系触媒、センサーへの応用が可能となる。しかしながら、MOFsやPCPsのように配位結合を駆動力とした自己集積化を行った場合、置換不活性な錯体では合成に過酷な条件を要するため均一な集積体の構築が容易ではなく、構造体中に導入可能なオープンメタルサイトの種類は非常に限られている。そこで本研究では、オープンメタルサイトを有する置換不活性な錯体の自己集積化の自在制御をめざし、非共有結合性相互作用を用いた新たな構造体の構築ならびに得られた構造体の物性・反応性に関して研究することを目的とした。

本博士論文では、序論に引き続き、第1章では非共有結合性相互作用を用いた新たな多孔性材料の構築に関して報告している。本章では、集積化ユニットとして、高い対称性とオープンメタルサイトを有するパドルホイール型 $M(II)_2$ 錯体を選択した。集積化戦略としては、非共有結合性相互作用として多点型アレーン-パーフルオロアレーン(Ar-Ar^F)相互作用を用いることとした。この相互作用では、四重極子-四重極子相互作用によってアレーン環同士の π - π スタッキングよりも強固な相互作用が発現することが知られている。さらに、複数の相互作用部位を導入することで単一方向性となるようにした。これらの戦略に基づき、新規配位子 Hppeb (4-[(perfluorophenyl)ethynyl]benzoic acid)を設計、合成した。今回筆者はこの Hppeb を用い、Cu(II)₂ および Rh(II)₂ パドルホイール型錯体をその置換活性点を保持しつつ Ar-Ar^F 相互作用によって集積化させることに初めて成功した。まず、結晶状態の分子配列を検討するために I 字型錯体 Rh₂(ppeb)₂(O₂CCF₃)₂ (**1**) および十字型錯体 Cu₂(ppeb)₄ (**2**) を合成した。その結果、I 字型錯体 **1** からは 1 次元鎖構造が、十字型錯体 **2** からは二次元シート構造が Ar-Ar^F 相互作用により戦略的に構築されていることが判明した。

第2章では、置換不活性な Rh の十字型錯体 Rh₂(ppeb)₄ (**3**) の合成および得られたフレームワークの構造や性質が軸配位子によってどう変化するかについて報告している。比較的かさ高くない THF と 3-ペンタノンが錯体 **3** の軸位にそれぞれ配位した **3-THF** 錯体と **3-PN** 錯体では、Ar-Ar^F 相互作用により構築された二次元シート構造が π - π スタッキングにより相互作用し、1次元チャンネル構造をもつ結晶パッキングを示すのに対し、かさ高い 1-アダマンチルアミンが配位した **3-AD** 錯体ではシート間の π - π スタッキングが阻害されていた。これらの錯体の CO₂ 吸着測定を行ったところ、軸配位子の配位能の差により、軸配位子が脱離可能な錯体と、軸配位子が脱離しない錯体とで吸脱着挙動に差異が見られた。さらに、軸配位子交換反応については、**3-THF** 錯体と **3-PN** 錯体間で、チャンネル構造を維持したまま、結晶性状態で軸位の配位子置換反応が可逆に進行することが明らかとなった。

(別紙様式 2)
(Separate Form 2)

第 3 章では、配位子への光二量化反応部位の導入により、まず Ar-Ar^F 相互作用でフレームワークを構築したのちに、光照射によってその相互作用部位を共有結合へと変換する試みについて述べている。Ar-Ar^F 相互作用部位と光二量化反応部位を併せ持つ配位子としては Hppeb のエチン架橋をエテン架橋とした (E)-Hppvb を設計・合成した。この配位子を DMF から結晶化させた試料に対して紫外光を照射すると、24 時間後には定量的に [2+2] 光二量化反応が進行していた。次に、この配位子を用いて Rh(II)₂ パドルホイール型錯体の合成を試みたところ、Rh₂((E)-ppvb)₄ (**4**) を得ることに成功した。さらに、再結晶により得られた、THF および 2-ブタノンが配位した **4-THF** 錯体と **4-BN** 錯体では、いずれにおいても **3-THF** や **3-PN** 錯体のような多孔性構造が存在し、Ar-Ar^F 相互作用の有用性を示す結果となった。ただし、光二量化反応に関してはこれらの単結晶に紫外光を 48 時間照射してもほぼ進行しなかった。原因の一つの可能性としては、ppvb の励起状態の Rh 中心による失活が考えられる。

第 4 章では、錯体 **3** のジアゾ化合物及びトリアゾールに対する反応性について報告している。まず、錯体 **3** がジアゾ化合物との反応に対し、触媒活性を有するかどうか検討するためにスチレンのシクロプロパン化反応と、(E)-2-ヘキセンと 4-エチルトルエンへの C-H 挿入反応を試みたところ、既報の Rh 錯体と同様な反応性を有することが示された。均一条件と不均一条件での比較も試みたが、錯体が溶媒であるペンタンやヘキサンには不溶であるがスチレン等の基質に溶解してしまうため、完全な不均一条件での反応は検討できなかった。触媒が基質に溶解してしまう以上、フレームワークを構築してから基質を細孔内に導入するのは困難である。そこで、予め錯体の軸位にカルベン前駆体を配位させて、フレームワークを構築することで細孔内での反応が可能になると考え、他のカルベン前駆体としてトリアゾールに着目した。トリアゾールはジアゾ体との平衡にあり、熱によりその平衡をジアゾ側に偏らせることができるだけでなく、N ドナー配位子として優先的に軸位に配位させることができる。まず、既報の Rh 錯体に反応性を示す **TR2** (Methyl[1,2,3] triazolo[1,5-a]pyridine-3-carboxylate) を合成し、錯体 **3** との結晶化を試みた。その結果、**TR2** と溶媒分子が軸位の一つずつ配位した Rh₂(ppeb)₄(**TR2**)(solvent) が得られ、この条件では **3-THF** や **3-PN** 錯体のような多孔性構造が得られた。一方、両軸に **TR2** が配位した Rh₂(ppeb)₄(**TR2**)₂ の結晶パッキングでは、**TR2** と配位子 ppeb の π-π スタッキングの介入により、配位子間の Ar-Ar^F 相互作用が阻害されてしまうことが分かった。そこで、打開策として **TR2** のメチルエステルの代わりにかさ高い tert-ブチルエステルを導入した **TR3** を用いたところ、両軸に **TR3** が配位した錯体でも多孔性構造が構築できることが判明し、結晶化条件によってはゲスト分子としても **TR3** を取り込ませることに成功したため、細孔内での触媒的反応も期待できる結果となった。

以上の結果を総括し、本研究ではオープンメタルサイトを有するパドルホイール型錯体に対し、Ar-Ar^F 相互作用部位を有する配位子を導入することで新たな多孔性構造体の構築を達成するとともに、得られた構造体の物性・反応性を明らかにすることに成功したと結論付けている。

Summary of the results of the doctoral thesis screening

金属錯体の自己集積能を精密に制御し、高度に組織化された集積体とすることは、超分子材料やナノデバイスといった新規機能性材料の開発に向けた極めて重要な研究対象である。このような集積体の代表例として、金属錯体が配位結合を駆動力として集積化した金属有機構造体(MOFs)や多孔性配位高分子(PCPs)といった多孔性フレームワークが挙げられ、これらは次世代型の多孔性材料として近年注目を集めている。とりわけ、配位不飽和部位(オープンメタルサイト、OMS)を有する多孔性フレームワークは、OMSの特異な分子認識能を利用したガス吸着材、不均一系触媒、センサーへの応用が可能である点で興味深い。しかしながら、多孔性フレームワーク中へOMSを自在に導入する手法は十分に確立されたとは言い難い。本学位論文では、OMS内包型多孔性フレームワークの自在構築を目的とし、非共有結合性相互作用を用いた新たな構造体の構築ならびに得られた構造体の物性・反応性に関する研究に関して報告している。以下に概要を示す。

第1章では、非共有結合性相互作用を用いた新たな多孔性フレームワークの開発に関してまとめている。非共有結合性相互作用として多点型アレーン-パーフルオロアレーン(Ar-Ar^F)相互作用を用い、集積化ユニットとして、高い対称性とOMSを有するパドルホイール型錯体を選択した。多点型Ar-Ar^F相互作用が可能な新規配位子として

4-[(perfluorophenyl)ethynyl]benzoic acid (**Hppeb**)を設計・合成し、**Hppeb**を用いた2種類の金属錯体の合成に成功している。得られた錯体の集積構造を単結晶X線構造解析により確認したところ、望みの多孔性フレームワークが得られており、その構造の構築には配位子間でのAr-Ar^F相互作用が支配的に働いていることを見出している。

第2章では、置換不活性なRh(II)パドルホイール錯体を用いたOMS内包型多孔性フレームワークの構築ならびにその物性に関して報告している。OMSにTHF、3-ペンタノン、1-アダマンチルアミンがそれぞれ配位した3種類の錯体に関して多孔性フレームワーク構造の構築に成功している。フレームワーク内の細孔中には二酸化炭素(CO₂)分子が吸着可能であることも明らかになった。更に、チャンネル構造を維持したままOMSに配位した分子の配位子交換反応が進行することも見出されている。

第3章では、配位子への光二量化反応部位の導入により、まずAr-Ar^F相互作用でフレームワークを構築したのちに、光照射によってその相互作用部位を共有結合へと変換する試みについて報告している。光反応性部位を有する配位子(*E*)-**Hppvb**)を設計・合成し、(*E*)-**Hppvb**の光反応性を¹H NMRにより確認した。(*E*)-**Hppvb**を配位子として有するRh錯体の合成ならびに多孔性フレームワークにも成功した。但し、得られた多孔性フレームワークに関して光反応を行ったものの反応が進行しないという結果が得られ、この原因がRh中心による(*E*)-**Hppvb**の励起状態の失活にあると考察している。

第4章では、Rh錯体により構築される多孔性フレームワークの反応性についてまとめている。まず均一条件での触媒反応について検討し、既報のRh錯体と同様な反応性を有することを明らかにした。引き続き、OMSに触媒反応の前駆体として作用するトリアゾール分子を配位させた錯体を合成しフレームワーク構築を行っている。その結果、立体的にかさ

(別紙様式 3)

(Separate Form 3)

高いトリアゾール分子を用いた場合には望みのフレームワーク構造が選択的に得られることを見出している。

以上のように、本学位論文では、非共有結合性相互作用を用いた新たな OMS 内包型多孔性フレームワークの構築手法の創出に成功した、また得られたフレームワークの物性ならびに反応性についても詳細に調査されており、学術的意義は大きいと認められる。以上より、博士(理学)の学位を与えるのにふさわしい学位論文であると審査員全員一致で判断した。