

## 論文の内容の要旨

論文題目      Construction of metal ion clusters by discrete columnar stacks of  
polynuclear metal complexes  
(多核金属錯体の有限自己集積による金属イオン三次元配列の構築)

氏      名      大須賀 孝史

複数の金属イオンを自在に配列できれば、金属の種類・数・配置に応じた性質の発見につながる。これまで、複数の配位サイトをもつ配位子を設計し、目的の金属イオンを配位することによって金属イオン配列は合成されてきた。しかし、配位子の構造が立体的に込み入るため自在な設計が難しく、とりわけ三次元配列の合成例は限られていた。

本博士論文では、平面状多核錯体を積層することで金属イオンの三次元配列の自在な設計を目指した。 $m$  個の金属イオンを有する平面多核錯体を  $n$  分子積層することで、 $[m \times n]$ 型の金属イオン三次元配列を構築できる。また、配列を構成する金属の数( $m \times n$ )は、多核錯体の金属数( $m$ )と積層数( $n$ )により厳密に制御できる。この際、平面状多核錯体を配置し、積層状態や積層数を制御する「場」をいかに作り出すかという点が重要となった。本論文の前半では、一義構造をもつ自己組織化中空錯体を金属錯体の集積場として利用し、Au(I)三次元配列を構築することに成功した。さらにこの中空錯体を用いて、Au(I)イオンとAg(I)イオンからなる異種イオン三次元配列の構築へと研究を展開できた。一方、論文後半では浅い凹型の疎水場をもつトレイ型分子を利用することにより、平面状分子を積層し Au(I)イオンの三次元配列が構築できることを示した。金属イオンの集積数は、会合条件を調節することで制御できた。

本論文は以下の 6 章から構成されている。以下に詳細を述べる。

第 1 章では、本研究の背景、目的および概要を論じた。金属イオン配列を構築する従来法での問題点を挙げたうえで、ホスト-ゲスト化学を利用した金属錯体集積の現状と今後の可能性に関してまとめた。

第 2 章では、平面状多核錯体として、芳香環を架橋配位子とする平面状 Au(I)三核錯体( $m = 3$ )に着目し、 $[3 \times n]$ 型 Au(I)イオン三次元配列を合成した( $n = 1-3$ )。Au(I)三核錯体

の積層状態は、箱型の空孔を有する自己組織化中空錯体を利用して制御した。中空錯体は、内部に平面分子を包接・積層し、その包接分子数( $n$ )は柱状配位子の高さで厳密に調節できる。はじめに、平面分子を1分子包接可能な中空錯体に、メチルイミダゾールを架橋配位子とする Au(I)三核錯体を包接し、 $[3 \times 1]\text{Au}$  配列を合成した。合成は、中空錯体の水溶液(10 mM, 1mL)に過剰量の Au(I)三核錯体を加え、60 °C で1時間、加熱攪拌することで定量的に進行した。余剰となった三核錯体を濾別した後、NMR や質量分析、X線結晶構造解析によって包接構造を同定した。包接は、疎水性効果、電荷移動相互作用や  $\pi$ - $\pi$  相互作用を駆動力とすると考えられる。 $[3 \times 2]\text{Au}$  配列と  $[3 \times 3]\text{Au}$  配列(すなわち Au 三核錯体の2分子包接構造、また3分子包接構造)を合成する際は、中空錯体の柱状配位子を伸長し、それぞれ適切な高さの配位子となるよう設計した。後者では、ゲスト分子間の電子反発を抑えるために、ピラゾール誘導体を架橋配位子に有する電子ドナー性が小さい Au(I)三核錯体を用いた。 $[3 \times 3]\text{Au}$  配列の X線結晶構造解析の結果、9個の Au(I)イオンは中空錯体を鑄型として三方プリズム型に並んでいることが明らかになった。ゲスト分子間の Au...Au 距離(3.21–3.23 Å)はファンデルワールス半径の和(3.6 Å)より短く、中空錯体内で Au(I)–Au(I)相互作用が効果的に働いていた。

第3章では、先に構築した  $[3 \times n]$ 型 Au(I)イオン三次元配列( $n = 2, 3$ )を基盤として、Au(I)三核錯体と Ag(I)イオンを交互に積層することにより、サンドイッチ型 Au(I)–Ag(I)ヘテロ配列を合成した。 $[3 \times 2]\text{Au}$  配列の水溶液に  $\text{AgNO}_3$  を添加すると、Ag(I)イオン1個が Au(I)三核錯体の間に挟まれたダブルデッカー型  $\text{Au}_3\text{–Ag–Au}_3$  配列が得られた。この構造は UV-vis による滴定と X線結晶構造解析により決定した。Au(I)配列は、Ag(I)イオンのみを非可逆的に認識するため、Au(I)–Ag(I)相互作用が包接の駆動力となっていると考えられる。Ag(I)イオンは6個の Au(I)イオンに囲まれており、相互作用が最も効率良く働く場所に位置していた。一方、同様の方法を用いて  $[3 \times 3]\text{Au}$  配列に Ag(I)イオンを取り込むことは出来なかった。この理由は、 $[3 \times 3]\text{Au}$  配列を構築する際に用いた比較的電子不足なピラゾール誘導体架橋の Au(I)三核錯体を用いているためと考えた。実際に、電子豊富なイミダゾール架橋の三核錯体と2当量の  $\text{AgNO}_3$  を用いることで、トリプルデッカー型  $\text{Au}_3\text{–Ag–Au}_3\text{–Ag–Au}_3$  配列の構築に成功した。この構造も、2次元 NMR を用いた詳細な解析と X線結晶構造解析により明らかにした。とりわけ、後者の配列は中空錯体内でのみ安定に存在するものであり、中空錯体を用いると金属間に働く相互作用を利用して、特異的な配列も構築可能であることを示した。

これまで述べてきた金属イオン配列は、中空錯体を鑄型としており、中空錯体の大きさや形状が金属イオンの三次元配列を事前に決定する。そのため、目的の三次元配列に合った中空錯体をあらかじめ用意する必要があり、中空錯体を取り替えることなく、構築した中空錯体の組成を後から自由に変化させることもできない。そこで、第4章では

浅い凹みをもつトレイ型錯体を設計し、これを足場として上部に平面状 Au(I)三核錯体を積層することで、同じトレイ型宿主分子から様々な配列を構築した。Au(I)三核錯体の積層数( $n$ )は溶媒条件や Ag(I)イオンの添加にしたがって一義的に定まった( $n = 2-4$ )。

トレイ型 Au(I)三核錯体の合成は以下のように行った。周囲に 3-ピリジル基をもつピラゾールで架橋された電子アクセプタ性の Au(I)三核錯体を設計し、シス位を保護したパラジウム錯体で隣接するピリジル基同士を連結することで、三核錯体の周囲に浅い凹みを作り出した。このようにして構築したトレイ型錯体は、上部に平面分子の認識に有効な疎水場を提供し、水-アセトニトリル(7:3)混合溶媒中でトリフェニレンと 1:1 会合体を形成した。トリフェニレンが電子ドナー性を示す分子であるため、電子アクセプタ性のトレイ分子とはドナーアクセプタの相互作用が働いていると考えられる。

この知見を活かし、電子ドナー性であるメチルイミダゾール架橋の Au(I)三核錯体をゲストとして用いることで、トレイ型 Au(I)三核錯体と 1:1 会合体を作り、Au<sub>3</sub>-Au<sub>3</sub>配列を構築した。トレイ分子の水-アセトニトリル(7:3)混合溶液にゲストの三核錯体を混合し、安定な 1:1 会合体を得た。次に、溶媒条件を検討した。水中でトレイ型 Au(I)三核錯体とゲスト Au(I)三核錯体を混合すると、2 分子のトレイ分子がゲスト三核錯体を上下から挟んだ構造の Au<sub>3</sub>-Au<sub>3</sub>-Au<sub>3</sub>配列を定量的に与えた。さらに、積層数を増やした高次構造の構築を目指した。ゲスト三核錯体の当量を増加させるだけでは積層数を増やすことはできなかったが、AgNO<sub>3</sub>の存在下では Au<sub>3</sub>-Au<sub>3</sub>-Ag-Au<sub>3</sub>-Au<sub>3</sub>配列が選択的に得られた。NMR と X 線結晶構造解析の結果、電子ドナー性の Au(I)三核錯体 2 分子が 1 個の Ag(I)イオンを挟んでいることが分かった。Ag(I)イオンは、上下の会合体同士をつなぐ働きを担っていた。Au(I)イオンと Ag(I)イオンの距離 (2.75–2.86 Å)は、ファンデルワールス半径の和(3.4 Å)より短く、Au(I)-Ag(I)相互作用が強く作用していることが分かった。

第5章では、中空錯体の内部で構築した[3 ×  $n$ ]型Au(I)イオン三次元配列( $n = 1-3$ )の伝導度特性を明らかにした。Au(I)配列の伝導度は、STMを利用して電極間にAu(I)配列単分子を挟み込むことで測定した。Au(I)配列( $n = 1-3$ )は、数ナノメートルサイズであるにも関わらず高い伝導度を示し、伝導距離に応じた減衰率が小さいことから、長距離電子移動に適していた。さらに計算により、Au(I)イオンのプリズム状の並びが、高効率の伝導特性に寄与していることを示した。

第6章では、本研究を総括した。本論文では平面状Au(I)三核錯体やAg(I)イオンの積層状態を制御することで、[3 ×  $n$ ]構造を基本としたAu(I)配列やAu(I)-Ag(I)ヘテロ配列を系統的に合成した。高さが一義的な中空錯体内でこれらの積層を行うと、積層数の厳密な

制御が可能となり、得られた三次元配列は中空錯体の形状を反映していた。また、積層の足場としてトレー型Au(I)三核錯体を利用すると、一種類のホストから様々な積層構造の構築に成功した。この場合、トレー分子のAu(I)イオンも三次元配列に組み込まれるため、多くの金属イオンを効率良く集積でき、最大でAu(I)<sub>12</sub>Ag(I)<sub>1</sub>配列を達成した。自在に設計した様々な金属配列は、金属間相互作用による物性の発現や数ナノメートルサイズの利用が期待される。