

氏名・本籍	中川 十志 (富山県)
学位の種類	博士 (理学)
報告番号	甲第 106 号
学位授与の日付	平成 31 年 3 月 31 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者
論文題目	含窒素複素環導入型分子構造体の構築
審査委員	(主査) 教授 檀上 博史 (副査) 准教授 木本 篤志 (副査) 准教授 片桐 幸輔

論文内容の要旨

本論文提出者の所属する研究室では以前より、スピロボラート結合を有する構造体を用いて高次構造体を構築する研究を行っている。これまでに報告されたスピロボラート型の環化三量体は、分子内の三つのスピロボラート結合に起因する三価のアニオン性を有し、カチオン性ゲストに対して会合挙動を示す。また、テトラキススピロボラート型の環状構造体が、環化三量体の構造要素であるフェニレンビス(ジヒドロキシナフタレン)とテトラヒドロキシアントラキノンの多成分反応により構築されることを報告している。使用する構造要素を変化させることで様々な構造体を構築できるこの系は更なる発展が期待される。そこで本研究では、分子構造体の構築手法として新たに、遷移金属と含窒素複素環との間の配位結合を利用することで、得られる高次構造体の多様化と、構造要素の合成経路の短縮を図った。

調製した各含窒素複素環導入型配位子を構造要素として使い、スピロボラート結合を有する高次構造体の構築を検討した。反応に用いる配位子の構造、成分数、遷移金属の種類および温度を精査することで、パラジウム(II)または白金(II)含有型環状構造の形成を示唆するデータを得た。環状構造の構築では、形成するスピロボラート結合間の距離と、副生成物であるオリゴマーの溶解性が重要であることが実験により示唆された。また、同様の配位子と金属を用い、それらの配位数を変化させることで、さらに高次な構造体であるオクタキススピロボラート型のかご型構造体の形成についても知見を得た。

高次構造体構築におけるビス(ジヒドロキシナフタレン)配位子の有用性を探るため、配位子を六配位のチタン(IV)と組み合わせることによるかご型分子の調製を試みた。*N,N*-ジメチルホルムアミド中 *N*-メチルモルホリンの共存下でピフェニレンビス(ジヒドロキシナフタレン)とビス(2,4-ペンタンジオナト)チタン(IV)オキシドとの反応が進行し、 M_2L_3 型 (金属中心二つと配位子三つからなる構造体) のかご型分子

が自己組織化的に得られることを見出した。さらに、チタン(IV)、パラジウム(II)または白金(II)、および含窒素複素環導入型配位子であるピリジルジヒドロキシナフタレン配位子を組み合わせることによって多元金属系構造体の調製を行った。ピリジルジヒドロキシナフタレン配位子をビス(2,4-ペンタンジオナト)チタン(IV)オキシド、ジクロロパラジウム(II)ビスアセトニトリルの順に反応させることにより、チタン(IV)/パラジウム(II)かご型分子をワンポットで調製した。一方チタン(IV)/白金(II)かご型分子についても、ピリジルジヒドロキシナフタレン配位子前駆体と塩化白金(II)酸カリウムとの反応により白金(II)架橋型ビス(ジヒドロキシナフタレン)配位子を予め調製し、脱保護させた後ビス(2,4-ペンタンジオナト)チタン(IV)オキシドを M_2L_3 かご型分子調製と同様の条件で作用させることで得た。チタン(IV)/パラジウム(II)およびチタン(IV)/白金(II)多元金属系構造体の正確な構造は、X線結晶解析によって完全に示された。

審査結果の要旨

ナノサイズの空間空隙を有する材料群は、低分子化合物に対する捕集・貯蔵・変換・選択の能力や、独特の機械的・力学的性質を有することから、次世代の高機能材料創製研究において近年注目を集めている。とりわけ超分子化学的手法に基づくナノ中空構造体の構築は、調製および構造制御の容易さや、動的挙動に基づく新規物性開拓の可能性などの観点から特に期待されており、周辺領域の研究が活発になされている。この様な中で本論文提出者は、独自の発想に基づく新たなナノ中空分子構築法の開発に成功した。

まず、所属研究室で従来より用いられているスピロボラート結合形成を利用しつつも、より単純な構造要素を出発物質とした中空分子構築を実現する目的から、ジヒドロキシナフタレン部位と含窒素複素環部位という、金属または半金属元素に対して二種類の異なる配位部位をもつ新たな配位子群を調製し、ホウ素とパラジウム(II)、白金(II)または銀(I)共存下での環状構造体形成様式について多角的に検討を行った。これにより含窒素複素環部位としては立体障害の少ないピリジル基を用いることで、特にパラジウム(II)および白金(II)と良好な錯体形成挙動を示すことを見出した。一方でホウ素とジヒドロキシナフタレン部位によるスピロボラート結合形成については、生成物の十分な同定には至らなかったため、ホウ素に代わる架橋元素として次に六配位構造を採りうるチタン(IV)を用いたジヒドロキシナフタレン部位の錯形成について検討を行った。この方法では四配位構造を構築するホウ素を用いた場合とは異なり、期待される中空構造はかご型となり、よりゲスト包接能の高いホスト開発が期待される。反応条件について種々検討を行ったところ、多価アニオン性のチタン(IV)/パラジウム(II)、およびチタン(IV)/白金(II)の二元金属系のかご型中空構造の調製に成功し、単結晶X線構造解析から得られた精密構造により、それらがアンモニウムイオンなどのカチオン性ゲストに対して空孔内での包接能を有することを明らかにした。

これらの研究の成果は、日本化学会、高分子学会、基礎有機化学会などの国内学会での発表に加え、国際学会「12th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (2017年、イギリス)」においても発表された。ま

た研究成果の一部は有機化学分野での引用が多い *Tetrahedron* 誌（副論文 1 編）に受理された他、*Cyrst. Growth Des.* 誌および *ACS Macro Lett.* 誌（参考論文計 2 編）にも掲載されており、いずれも国内外において高い評価を受けている。

2019 年 1 月 29 日、甲南大学学位規定に従って公開講演を行い、本論文に関する説明と質疑応答を行った。本論文提出者の説明は要点を踏まえた明快なものであり、質疑応答においても質問に対して丁寧に回答するなど、全体を通して充分満足できるものであった。

以上により下記審査委員は本論文提出者（中川十志）が、博士後期課程の修了に必要な所定の単位を修得し、かつ、必要な研究指導を受け、博士論文の審査及び最終試験に合格したので、博士（理学）の学位を授与せられるに充分なる資格をもつものであると認める。