

Title	Studies on Cage-Shaped Metal Complexes with Phenoxy Moieties Based on Novel Structural Design
Author(s)	Nakajima, Hideto
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/26864">http://hdl.handle.net/11094/26864</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	中島秀人
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第25473号
学位授与年月日	平成24年3月22日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用化学専攻
学位論文名	Studies on Cage-Shaped Metal Complexes with Phenoxy Moieties Based on Novel Structural Design  (新規な構造設計によるフェノキシ部位を有するカゴ型金属錯体に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 馬場 章夫  (副査) 教授 生越 専介 教授 安蘇 芳雄 教授 三浦 雅博 教授 茶谷 直人 教授 井上 佳久 教授 明石 満 教授 神戸 宣明 教授 関 修平 教授 真嶋 哲朗 教授 芝田 育也

### 論文内容の要旨

本学位論文では、金属種を包み込む「カゴ型」の有機骨格を鍵とした配位子設計を行い、さらにその形状に幾何的制御と置換基修飾を組み合わせることで、典型金属錯体の緻密な性状制御に成功した。

#### 第1章 単原子連結型トリフェノキシ配位子を用いたホウ素錯体の性状制御

3つのフェノキシ部位を単原子で連結した配位子を設計し、かご型ホウ素錯体を合成した。本錯体をルイス酸触媒として有機合成反応に応用したところ、カゴの形状がホウ素の触媒活性を劇的に向上させることを見出した。この配位子に複数の制御因子を導入することで、ホウ素のルイス酸性の系統的な制御を達成した。本配位子がホウ素のルイス酸性の緻密な性状制御に適したテンプレートになることを明らかにした。さらにカゴ型の堅固な構造を利用し、ホウ素周辺に芳香族化合物を選択的に活性化する空間を構築し、芳香族アルデヒドを脂肪族アルデヒドに優先して活性化する触媒を創り出すことに成功した。

#### 第2章 ベンゼン基幹トリフェノキシ配位子を用いた金属錯体の性状制御

ベンゼン環で3つのフェノキシ部位を連結した大きな配位空間を持つ配位子を設計し、ホウ素以外の典型金属錯体の合成を行った。ガリウムの単核錯体においては、カゴの形状がルイス酸性を向上させることを明らかにした。その効果の詳細を計算化学的手法により解明した。リチウムの複核錯体では、従来不安定であった六角柱 $\text{Li}_6\text{O}_6$ 構造をカゴ型配位子によって安定化することに成功し、溶液状態での挙動を明らかにした。

#### 第3章 OH基とベンゼン環の相互作用を利用した非平面有機発光分子

1-フェニルナフタレン骨格のペリ位にOH基を有する非平面化合物が予想外の長波長発光を示すことを見いだした。理論計算を行った結果、ペリの位置関係にあるOH基とフェニル基のスルースペース相互作用が励起状態を安定化することが明らかになった。この相互作用は非平面分子において、長波長発光を可能とするため、新規な発光分子を設計する際の新たな指針になると考えられる。

本研究では配位子の構造設計を緻密に行うことにより、カゴ型形状を鍵とした典型金属錯体を種々合成し、その触媒能力や安定性を系統的に制御することに成功した。

### 論文審査の結果の要旨

金属錯体は多くの有用な分子変換において重要な役割を果たしており、その性状制御に関する研究が活発に行われている。特に遷移金属錯体においてリン系や窒素系配位子等の開発により、金属性状の制御が高い水準で可能となっている。一方、第13族金属ルイス酸に代表される典型金属錯体においては、ハロゲンなどの単純な配位子の電気陰性度に起因する制御が大半であり、性状制御に関する研究は遅れているのが現状である。金属資源の枯渇が問題視されている中で、豊富に存在する金属種を性状制御し有効利用することは持続可能な社会を構築する上で必要不可欠な課題である。

これらの研究背景のもと、本論文では、金属種を包み込むカゴ型の配位子設計に基づいた典型金属錯体を合成し、さらにその形状に幾何的および置換基制御を組み合わせる検討を行うことで、以下の重要な結果を得ている。

- (1) 3つのフェノキシ部位を単原子で連結した配位子を設計し、カゴ型のホウ素錯体を創り出すことで、カゴの形状がホウ素の触媒活性を劇的に向上させることを見出している。また、複数の制御因子をカゴ型配位子に導入することで、ホウ素のルイス酸性を緻密に制御することに成功している。さらにホウ素周辺に芳香環を配置することで、芳香族化合物を選択的に活性化する今までにない選択性を有する触媒の開発に成功している。
- (2) ベンゼン環で3つのフェノキシ部位を連結した大きな空間を持つ配位子を設計し、ホウ素以外の金属への応用に成功している。ガリウムの単核錯体においては、カゴ形状がルイス酸性の向上を達成している。立体的に小さなりチウムでは複核錯体が形成され、従来不安定であった六角柱 $\text{Li}_6\text{O}_6$ 構造をカゴ型配位子によって安定化することに成功し、溶液状態での挙動を解明している。
- (3) カゴ型配位子を設計・合成している過程で、1-フェニルナフタレン骨格のペリ位にOH基を有する非平面化合物が予想外の長波長発光を示すことを見出している。理論計算により、ペリの位置関係にあるOH基とフェニル基のスルースペース相互作用が励起状態を安定化することを明らかにしている。この相互作用は非平面分子において、長波長発光を可能とするため、新規な発光分子を設計する際の新たな指針になると考えられる。

以上のように、本論文は配位子の構造設計を緻密に行うことにより、カゴ型形状を鍵とした典型金属錯体の触媒能力や安定性を系統的に制御することに成功している。これらの成果は錯体化学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。