



|              |                                                                                                                                                                                                                    |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | Study on Metal-Complex Assemblies Constructed from a Flexible Hinge-Like Ligand : Structural Versatility and Dynamic Behavior in the Solid State                                                                   |
| Author(s)    | 山田, 公一                                                                                                                                                                                                             |
| Citation     | 大阪大学, 2004, 博士論文                                                                                                                                                                                                   |
| Version Type |                                                                                                                                                                                                                    |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/45111">https://hdl.handle.net/11094/45111</a>                                                                                                                                |
| rights       |                                                                                                                                                                                                                    |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について <a href="#">ご参照ください</a> 。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名 やま だ こう いち  
山 田 公 一

博士の専攻分野の名称 博 士 (理 学)

学 位 記 番 号 第 18396 号

学 位 授 与 年 月 日 平成 16 年 3 月 25 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第4条第1項該当

理学研究科化学専攻

学 位 論 文 名 Study on Metal-Complex Assemblies Constructed from a Flexible Hinge-Like Ligand : Structural Versatility and Dynamic Behavior in the Solid State  
(フレキシブルなヒンジ様連結配位子を用いた集積型錯体の研究 : 固体状態における構造の多様性と動的挙動)

論 文 審 査 委 員 (主査)

教 授 海崎 純男

(副査)

教 授 鈴木晋一郎 教 授 今野 巧 助教授 川田 知

## 論 文 内 容 の 要 旨

遷移金属錯体をビルディングブロックとする集積体は、新しい機能性材料としての活用が期待され、盛んに研究されている。これまで金属を繋ぐ連結配位子には、剛直な分子が多く用いられてきたが、構造のフレキシビリティには限界があった。近年、高機能性を示す物質が求められ、柔軟な構造が注目されている。そこで、連結配位子にフレキシブルなヒンジ様分子を用い、集積構造の検討を行った。

金属イオンを、二価のコバルト、ニッケル、銅、亜鉛と系統的に変えたところ、用いた金属に依存した多様な集積構造が得られた。さらに、銅錯体は、固体状態で構造が可逆的に変化する柔軟な集積構造を示した。

### 1. 銅錯体

金属に銅、溶媒に水とエタノールを用いたところ、 $\{[\text{Cu}(\text{bhnq})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})_3\}_n$  (1) が得られた。この集積体は金属と連結配位子が交互に並び、一次元ジグザグ鎖を形成し、さらにこの一次元鎖が、鎖と平行に空孔を形成して並んでいる。空孔中には水素結合により溶媒のエタノール分子が取り込まれているが、可逆的かつ選択的に吸脱着し、その過程に伴いクロミズムを示すことが明らかになった。このクロミズムの機構は、柔軟な骨格を有する一次元鎖が吸脱着に伴い伸び縮みする動的構造変化によるものであり、この集積体が水素結合を利用して選択的に基質を取り込み自身の色を変化させるセンサー様の性質を示すことが明らかになった。

さらに、異なる溶媒をゲストとする集積体の合成を試み、THF を取り込んだ集積体の合成に成功した。この集積体も THF 蒸気との間で、クロミズムを伴う可逆的な吸脱着を示した。

### 2. コバルト、亜鉛錯体

金属にコバルトおよび亜鉛を用いた場合、一次元螺旋鎖を形成した。このうち $\{[\text{Co}(\text{bhnq})(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})](\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})\}_n$  (2) および $\{[\text{Zn}(\text{bhnq})(\text{H}_2\text{O})(\text{THF})](\text{H}_2\text{O})(\text{THF})\}_n$  (3) は、自然分晶し、螺旋鎖がホモキラルに集積しキラルな空孔を形成していた。また、亜鉛錯体では、メタノールのみを溶媒に使うことで、二量体得られた。金属イオンだけでなく、溶媒によっても構造が制御できることが示唆された。

### 3. ニッケル錯体

金属にニッケルを用いると、環状四核錯体 $[\text{Ni}_4(\text{bhq})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{EtOH})_6$  (4)、 $[\text{Ni}_4(\text{bhq})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{THF})_4$  (5) が得られた。4は配位子の二面角によって決まる4つのコーナーの角度がすべて同一であり、正方系に近い形をしているが、5では平行四辺形にゆがんだ構造であり、柔軟な骨格を有する環状四核構造であることが明らかになった。

### 論文審査の結果の要旨

本研究では、フレキシブルなヒンジ様連結配位子 2,2'-Bi(3-hydroxy-1,4-naphthoquinone) ( $\text{H}_2\text{bhq}$ ) を用いて、集積型金属錯体の固体状態における構造の多様性と動的挙動を研究した。

錯体の合成時の溶媒や数種の中心金属イオンの異なる金属錯体のX線結晶構造解析により、集積構造を詳しく検討して、主に用いた金属イオンのイオン半径に応じて、一次元螺旋鎖、一次元ジグザグ鎖、二核、三核、四核の錯体を得られ、キラルなチャンネルをもつなど、多くの多様な構造をとることを系統的な研究によって、明らかにした。さらに、二価の銅錯体では、結晶溶媒の吸脱着により、結晶の色が変わるペイポクロミズムを集積型錯体で、はじめて見だし、それが固体状態でヒンジ様連結配位子の二面角の変化を伴う構造変化に起因することを分光学的にも解明した。

これらの研究内容は、博士（理学）と十分価値あるものと認められる。