

氏名	やぎした さだひろ 柳下 定寛		
学位の種類	博士（理学）		
報告番号	甲第 1680 号		
学位授与の日付	平成 29 年 9 月 13 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当（課程博士）		
学位論文題目	Studies on low dimensional inorganic-organic hybrid materials responsible for external stimuli （外部応答性を持つ低次元性無機-有機ハイブリット材料に関する研究）		
論文審査委員	（主査） 福岡大学	教授	川田 知
	（副査） 福岡大学	教授	安藤 功
	福岡大学	教授	松原 公紀

内容の要旨

研究目的

近年、新しい化学の創成という観点から、高い特性をもつ化合物の開発が進められている。特に、金属錯体が秩序構造をもって集積した金属錯体集積体は、物性科学的、あるいは触媒化学、生命科学的な機能発現が期待され、様々な化合物が合成されている。しかしながら、その多くが PCP と呼ばれる無限構造を有する配位高分子であり、骨格構造が剛直であるが故に柔軟性に欠け、外場（光、電場、化学的刺激等）応答性発現に関して新しい展開が求められている。触媒、吸着剤、光学材料などの分野で興味深い材料として研究されている有機無機ハイブリッド材料としての MOF は、既に実用化に関する研究も幾つか検討始まっているがその機能性と構造の秩序性にどの程度の関連性があるかという研究テーマが検討され始めたのは最近であり、研究対象としては 3 次元系の骨格を持つ MOF が主な対象となっている。本研究では適切な配位子と中心金属の選択によって柔軟性を持つ MOF を一次元、二次元系で実現し、また溶媒の吸脱着に伴い可逆的に構造変化することを確認した。そこで本研究では、構造的柔軟性を持たせるために新しいストラテジーを用いて集積体構築を行う。すなわち、特異的な機能、物性を有するディスプレイな金属錯体を水素結合、スタッキングなどの柔軟性を持つ弱い相互作用で集積した集合体を合成し、ビルディングブロックが持つ物性（磁性、電導性等）を外場によりコントロールすることで、光、電場、化学的刺激等の外場に対する応答性を検討した。

本研究では、このような外場応答性の機構の詳細を検討するために、以下のような研究課題のもと研究を遂行した。

(1) これら化合物の精密な X 線構造解析を行い、物性発現機構を解明する。

(2) 様々な遷移金属イオンを用いて、化学的刺激に応答し、金属錯体のもつ構造、物性（磁性、伝導性、誘電性等）が変化する新しい集積体群の構築を行う。

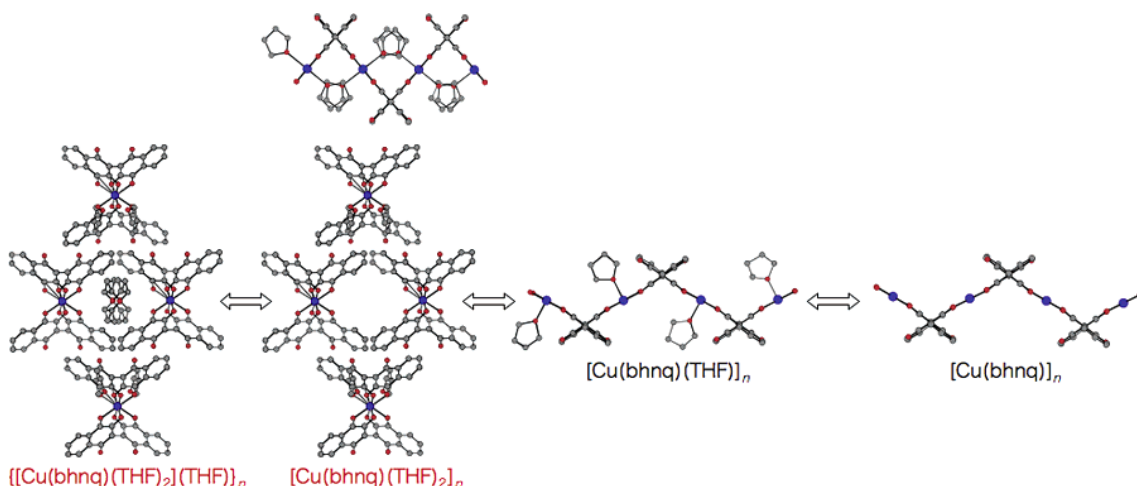
その構築に際しては化学的刺激応答（例えば溶媒の吸脱着）をスムーズにするため、弱い相互作用で集積した構造的柔軟性を持つ MOF の創成を検討した。

研究成果概要

2 章・3 章：配位子の多様なコンフォメーションによる構造変化(一次元系)

近年では MOF に構造上の柔軟性を持たせ、外場応答性や多重物性を発現させようとする研究が進められている。配位結合で組み上げられる MOF の剛直な構造に柔軟性を持たせる合理的な指針の一つとして配位子のコンフォメーション変化を利用する方法がある。分子中に 2 つのナフトキノンを有し、その二面角を自由に変化させるヒンジ様のコンフォメーション変化をする配位子 H_2bhnq を用いた結果、zigzag chain・helical chain・dimer・square などの多様な形態の MOF を合成することができた。

特に Cu と bhnq が形成する zigzag chain つまり一次元鎖は、Cu の axial サイトに配位している溶媒が可逆的に吸脱着し、かつ c 軸方向に伸縮的な構造変化を生じることが UV/vis、ESR、吸脱着等温線などの測定から明らかとなった (Scheme1.)。このことは Cu の axial サイトが容易に利用できることを示唆している。



Scheme1. ゲスト分子の吸脱着による [Cu(bhnq)] の一次元鎖の構造変化

4 章：配位子の水素結合モードの柔軟性による構造変化(一次元系)

超分子構造を形成する上で有効かつ良く知られた方法として水素結合能を利用する方法がある。水素結合は pH や温度といった外場に応じて、結合形態を容易に変化させることができる。多様な水素結合モードを示し、6 つの配位サイトを有する 1,4,5,6-テトラ

ヒドロ-5,6-ジオキソ-2,3-ピラジンジカルボニトリル(H₂tdpd)とコバルト(II)あるいは亜鉛(II)イオンからなる金属錯体をビルディングブロックとする集積体の構造制御をピリジン、ピラジンをを用いて、外場応答性を持つMOFの合成を検討した。

酢酸コバルト(II)四水和物、H₂tdpd、ピラジン(py_z)を水溶液中混合、放置することにより橙色単結晶 ({[Co(H₂O)₄(py_z)] [Co(tdpd)₂(py_z)] · 6H₂O }_n) が得られ、また同様に酢酸亜鉛(II)二水和物を用いることにより無色透明単結晶 も得られた。単結晶 X 線構造解析の結果、 {[Co(H₂O)₄(py_z)] [Co(tdpd)₂(py_z)] · 6H₂O }_n は Co(II) イオンに水 4 分子が配位した [Co(H₂O)₄]²⁺ を py_z で架橋した一次元鎖と、Co(II) イオンに tdpd²⁻ が 2 分子配位した [Co(tdpd)₂]²⁻ を py_z で架橋した一次元鎖が交互に並ぶ構造をとる (図 1a)。また、亜鉛から得られた単結晶も同様の構造であることが明らかとなった。さらに、水 10 分子含む二種類の一次元鎖構造から水を 2 分子含む二次元シート構造への構造変化、溶媒(結晶)水及び配位水の可逆的な吸脱着も確認された。この吸脱着をトリガーとする集積構造の動的な構造変化 (図 1b)は tdpd の Co、Zn への配位結合の形成による二次元構造と equatorial サイトに配位した水と tdpd との三重水素結合による一次元鎖の集積構造と双安定状態にあることを示唆する。

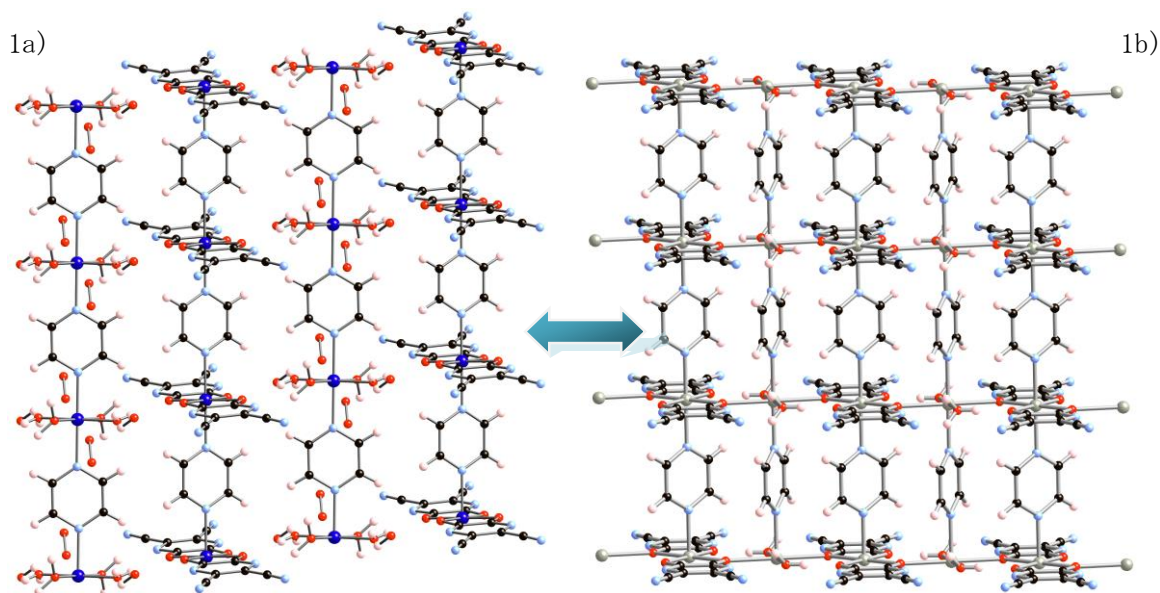
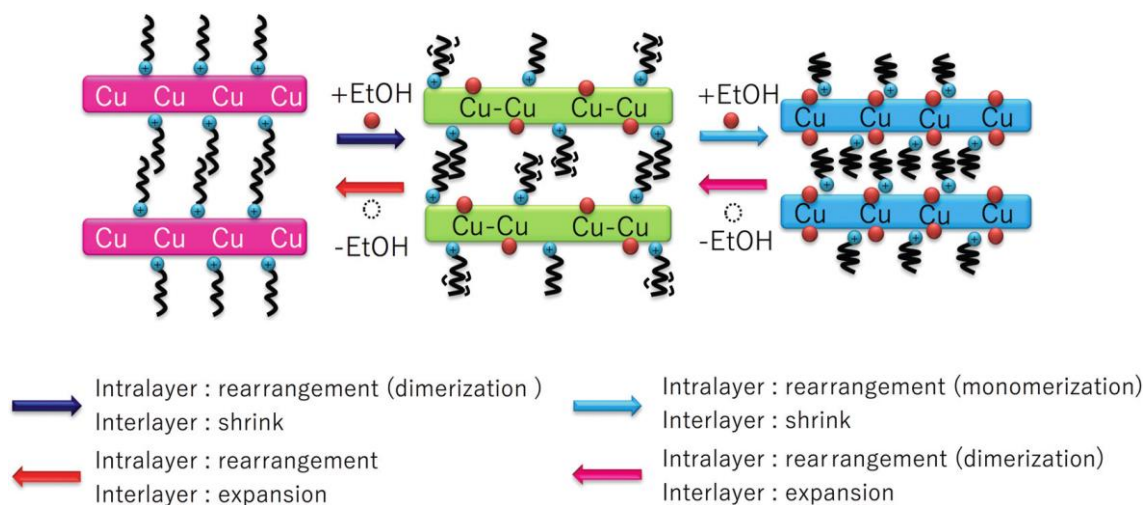


図 1. 水分子の吸脱着による可逆的な構造変化

第 5 章：ゲスト分子の柔軟性による構造変化 (二次元系)

二次元に広がったシート状の化合物が積層し、その層間に別の分子が導入される層間化合物は導入される分子(つまりゲスト分子)に対する大きさ等の制約が少なく、多様な層間化合物が合成されている。その二次元シートの化合物として多彩な層構造の構築が可能なクロナル酸(H₂CA)を配位子とする金属錯体層を採用し、その層間に対して両親媒性でありアルキル鎖のコンフォメーションに自由度を有する n-ヘキシルアミン(ha)をゲスト分子として導入した層間化合物 {[Hha]₂[Cu(CA)₂(EtOH)]}_n、

$\{(Hha)_2[Cu(CA)_2(EtOH)_2]\}_n$ を合成し、その構造と物性の検討を行った。単結晶 X 線構造解析から、 $\{(Hha)_2[Cu(CA)_2(EtOH)]\}_n$ と $\{(Hha)_2[Cu(CA)_2(EtOH)_2]\}_n$ はどちらも単核錯体が水素結合と π スタッキングにより層状に配列した錯体層と、ゲスト層であるアミンが交互に積層した層状構造を有することが明らかとなった。金属錯体層間にあるプロトン化された Hha は錯体層と水素結合し、アルキル鎖同士で相互作用する事で層状構造の安定性に寄与している。Cu の axial サイトに配位した EtOH の吸脱着に伴い、可逆的な構造変化することが吸脱着等温線、XRD、ESR から明らかになり EtOH 以外のゲスト分子でも容易に Cu の axial サイトを利用できる事を示唆している (Scheme 2.)。



Scheme 2. 層状化合物 $\{(Hha)_2[Cu(CA)_2]\}_n$ の可逆的吸脱着の模式図

低次元性の無機-有機ハイブリット材料に対して様々な柔軟性を導入することによって、中心金属に直接配位した溶媒分子が可逆的に吸脱着し、かつ構造が変化する化合物が合成された。これまで多くの研究例がある“剛直な”配位子を用いる MOF では溶媒の吸脱着は速やかに行われるが、それは空孔内に存在する溶媒であり、中心金属に配位もしていなければ、骨格としてのホストとの相互作用も弱い場合が多い。例えば MIL-53 に代表される Breathing effect を示す化合物も、中心金属の配位サイトを利用することはできていない。

以上のことから本研究では構造的柔軟性を持つ低次元性無機-有機ハイブリット材料の設計を試み、その結果、溶媒の吸脱着という外部刺激が金属の配位サイト上で起こることを測定により確認し、その吸脱着の変化に対して MOF の全体構造が速やかに最適な構造をとることが可能になるという新たな知見が得られた。また低次元と柔軟性を組み合わせることで新たな機能発現につながるという合成指針が得られた。

審査の結果の要旨

本論文は、構造的柔軟性をもつ低次元性金属錯体集積体の外場応答性機構の詳細を検討したものである。

近年、新しい化学の創成という観点から、高い特性をもつ化合物の開発が進められている。特に、金属錯体が秩序構造をもって集積した金属錯体集積体は、物性科学的、あるいは触媒化学、生命科学的な機能発現が期待され、様々な化合物が合成されている。しかしながら、その多くが PCP と呼ばれる無限構造を有する配位高分子であり、骨格構造が剛直であるが故に柔軟性に欠け、外場応答性発現に関して新しい展開が求められている。触媒、吸着剤、光学材料などの分野で興味深い材料として研究されている無機有機ハイブリッド材料としての金属有機骨格 MOF は、既に実用化に関する研究も幾つか検討始まっているがその機能性と構造の秩序性にどの程度の関連性があるかという研究テーマが検討され始めたのは最近であり、研究対象としては 3 次元系の骨格を持つ MOF が主な対象となっている。そこで本論文では、適切な配位子と中心金属の選択によって柔軟性を持つ MOF を一次元、二次元系で実現し、また溶媒の吸脱着に伴い可逆的に構造変化することを確認し、構造的柔軟性を持たせるために新しいストラテジーを用いて集積体構築を行なった。すなわち、特異的な機能、物性を有するディスクリートな金属錯体を水素結合、スタッキングなどの柔軟性を持つ弱い相互作用で集積した集合体を 3 つの配位子で合成し、ビルディングブロックが持つ物性を外場によりコントロールすることで、化学的刺激等の外場に対する応答性を検討した。

まず、分子中に 2 つのナフトキノンを有し、その二面角を自由に変化させるヒンジ様のコンフォメーション変化をする配位子 H_2bhnq を用い、zigzag chain・helical chain・dimer・square などの多様な形態の MOF を合成し、物性発現機構を解明した。特に、Cu と $bhnq$ が形成する zigzag chain つまり一次元鎖は、Cu の axial サイトに配位している溶媒が可逆的に吸脱着し、それに伴い一次元鎖が伸縮する構造変化を生じることが UV/vis、ESR、吸脱着等温線などの測定より明らかとした。このことは Cu 上のオープン axial サイトが容易に利用できることを示唆している。

次に、6 つの配位サイトを有する 1,4,5,6-テトラヒドロ-5,6-ジオキソ-2,3-ピラジンジカルボニトリル (H_2tdpd) とコバルト (II) あるいは亜鉛 (II) イオンからなる金属錯体をビルディングブロックとする集積体の構造制御を検討した。ピラジン (pyz) を共存配位子として用いることにより、 $\{[M(H_2O)_4(pyiz)]-[M(tdpd)_2(pyiz)]\cdot 6H_2O\}_n$ の組成をもつ一次元鎖状の低次元 MOF の合成に成功した。その構造は、金属イオンに水 4 分子が配位した $[M(H_2O)_4]^{2+}$ を pyz で架橋した一次元鎖と、金属イオンに $tdpd^{2-}$ 2 分子が配位した $[M(tdpd)_2]^{2-}$ を pyz で架橋した一次元鎖が交互に並ぶ特異的なものであった。興味深いことに、上記水 10 分子含む二種類の一次元鎖構造から水を 2 分子含む二次元シート構造への構造変化、溶媒 (結晶) 水及び配位水の可逆的な吸脱着も確認された。この吸脱着をトリ

ガーとする集積構造の動的な構造変化は tdpd の金属イオンへの配位結合の形成による二次元構造と equatorial サイトに配位した水と tdpd との多重水素結合による一次元鎖の集積構造と双安定状態にあることが示唆される。

最後に、多彩な層構造の構築が可能なクロラニル酸 (H_2CA) を配位子とする金属錯体層間に、両親媒性でありアルキル鎖のコンフォメーションに自由度を有する n -ヘキシルアミン (ha) をゲスト分子に用いた層間化合物 $\{(\text{Hha})_2[\text{Cu}(\text{CA})_2(\text{EtOH})]\}_n$ 、 $\{(\text{Hha})_2[\text{Cu}(\text{CA})_2(\text{EtOH})_2]\}_n$ を合成し、その構造と物性の検討を行った。単結晶 X 線構造解析から、 $\{(\text{Hha})_2[\text{Cu}(\text{CA})_2(\text{EtOH})]\}_n$ と $\{(\text{Hha})_2[\text{Cu}(\text{CA})_2(\text{EtOH})_2]\}_n$ はどちらも単核錯体が水素結合と π スタッキングにより層状に配列した錯体層と、ゲスト層であるアミンが交互に積層した層状構造を有することが明らかとなった。金属錯体層間にあるプロトン化された Hha は錯体層と水素結合し、アルキル鎖同士で相互作用する事で層状構造の安定性に寄与している。Cu の axial サイトに配位した EtOH の吸脱着に伴い、可逆的な構造変化することが吸脱着等温線、XRD、ESR から明らかになり EtOH 以外のゲスト分子でも容易に Cu^{2+} イオンの axial サイトを利用できる事を示唆している。

上述の通り本論文では、低次元性の無機-有機ハイブリッド材料に対して様々な柔軟性を導入することによって、中心金属に直接配位した溶媒分子が可逆的に吸脱着し、かつ構造が変化する化合物が合成された。これまで多くの研究例がある“強直な”MOF では溶媒の吸脱着は速やかに行われるが、それは空孔内に存在する溶媒であり、中心金属に配位もしていなければ相互作用が弱い場合が多い。例えば MIL-53 に代表される Breathing effect を示す化合物も、中心金属の配位サイトを利用することはできていない。以上のことから、本論文では構造的柔軟性を持つ低次元性無機-有機ハイブリッド材料の設計を試み、その結果、溶媒の吸脱着という外部刺激に対して金属の配位サイトを用いることが可能になるという新たな合成指針が得られた。

以上本論文は、金属錯体を用いた無機・有機ハイブリッド化合物の合理的な合成及び、設計指針について重要な成果をまとめ、機能性材料の開発という点で重要な知見を与えたと評価される。また、学位論文の提出者に対して当該論文の内容を中心とした試問を行ったが、当該分野やその周辺部に対して十分な知識と理解を有するものと認められた。本学位論文の内容の一部は、既に査読付き英文論文 4 報に掲載されている。これは、化学専攻における学位審査基準を満足している。また、学位論文の内容は 3 件の国内、国際学会で発表している。以上のことより、博士（理学）の学位を授与するに値するものと判断する。