



# HOKKAIDO UNIVERSITY

|                     |                                                                                                                                                |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title               | Synthesis of covalent cluster frameworks based on ligand-mediated reactions [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review] |
| Author(s)           | 齋藤, 結大                                                                                                                                         |
| Degree Grantor      | 北海道大学                                                                                                                                          |
| Degree Name         | 博士(環境科学)                                                                                                                                       |
| Dissertation Number | 甲第14772号                                                                                                                                       |
| Issue Date          | 2022-03-24                                                                                                                                     |
| Doc URL             | <a href="https://hdl.handle.net/2115/85832">https://hdl.handle.net/2115/85832</a>                                                              |
| Rights(URL)         | <a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>                                        |
| Type                | doctoral thesis                                                                                                                                |
| File Information    | SAITO_Yuki_abstract.pdf, 論文内容の要旨                                                                                                               |



# 学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士（環境科学）

氏 名 齋 藤 結 大

## 学 位 論 文 題 名

Synthesis of covalent cluster frameworks based on ligand-mediated reactions

（配位子間の反応に基づいた共有結合性クラスター構造体の構築）

現代社会において地球環境の悪化を加速させる原因の1つとなっているのは、温室効果ガス等に代表される特定の低分子化合物である。このような根源となる分子を効率的に分離・変換する技術の開発は、持続可能な地球環境の創出の上でも、極めて重要であると認識されている。近年、そのような低分子化合物を選択的に分離する吸着剤として、細孔性ポリマーや金属有機構造体（MOF）の活用が注目を集めており、環境改善の新材料になるとして世界中で精力的な研究が展開されている。一方、有機配位子で保護された1 nmサイズの金属クラスターに関する科学は、単結晶X線構造解析の進歩も相まって、その構造-物性相関の解明が進んできた。また、クラスター化合物は多様な触媒活性を示すことも報告もされており、次世代の材料の候補として期待されている。これらクラスター化合物を組み込んだポリマーやMOFの開発は、有害な小分子の選択的な吸着とそれに続く無害な物質への触媒的変換の両面を実現できる可能性を秘めており、上述の環境問題解決の観点からも非常に重要な研究分野に位置付けられる。また、クラスター化合物は集合状態となることで、単体の分子では見られないユニークな光学特性を示すことも報告されており、クラスターを高密度に含む共有結合性の構造体の構築法の確立が望まれている。しかし、金属クラスター自体の不安定性や、表面に存在する多くの配位点の制御の困難さから、そのようなクラスターを高密度に集積したポリマーの合成は非常に難しく、これまで報告例がほぼ無い未開拓領域となっていた。

本学位論文では、金クラスターの中でも最も研究が深化している $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ クラスターに着目し、その配位子部のデザインによって、 $\text{Au}_{25}$ クラスターの構造を保持したままネットワークポリマーへと変換する手法について研究した。その結果、クラスター表面にチオラートアニオンを導入してそれをポリマー化の起点とすることで、固体状態での酸化反応と溶液状態での配位子交換反応という2通りの手法によって、内部構造の異なる2種の $\text{Au}_{25}$ クラスターのポリマーを得ることに成功した。

第一章では、種々のジチオールを用いた $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ クラスターの直接合成の検討により、配位子最表面に未配位のチオラートアニオン（S<sup>-</sup>）を持つ $\text{Au}_{25}$ クラスターの合成を行なった。特に、1,6-hexanedithiol (HDT) を用いた場合に、高収率で高い安定性を有する $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ クラスターが得られることがわかった。元素分析や<sup>1</sup>H-NMR等の解析の結果、HDTを用いて合成された $\text{Au}_{25}$ クラスター(**1**)は、HDTがジスルフィド結合を介してオリゴマー化した一次元鎖（オリゴHDT鎖）によって保護されていることが明らかになった。このオリゴHDT鎖の一端はクラスターに配位しているが、他端は未配位のチオラートアニオンの状態で存在する。透過型電子顕微鏡（TEM）や動的光散乱測定（DLS）より、HDTのクラスター間架橋によるオリゴマー化などは確認されず、**1**はモノマーとして存在していることが示された。本結果により、二座チオールを用いたクラスターの直接合成

によって、配位子層表面への反応点の導入に成功した。

第二章では、オリゴHDT鎖で保護されたAu<sub>25</sub>クラスター(1)の表面のチオラートアニオンを反応点に利用して、酸化によってクラスターをポリマーへと変換する方法について調べた。フラスコ中で1を固体のまま酸素下で一日保存すると、不溶性ポリマー (2) へと変化することを見出した。ポリマー2の固体透過吸収スペクトルを測定すると、不溶化する前のモノマー1と同形の吸収スペクトルが得られ、Au<sub>25</sub>クラスターの構造が保持されたままポリマー化が起こったことが示された。このポリマー化は、1の末端チオラートのチイルラジカル (S<sup>•</sup>) への酸化に始まり、そのラジカルによるクラスター間でのジスルフィド交換反応によって進行していることを明らかにした。この交換反応は可逆であることから、動的な共有結合形成を通じて固相中での1の位置に適応した架橋が進行し、結果としてクラスターが高度にネットワーク化したポリマーが効率的に生成した。得られたネットワークポリマー2は一重項酸素の固体触媒としても機能し、クラスターを構成要素としたポリマーの実用的な材料への応用可能性について示すことができた。

第三章では、1の表面の未配位チオラートを起点とした配位子交換によってクラスターを相互架橋し、Au<sub>25</sub>クラスターのポリマー化を行なった。1をジクロロメタンに溶解して窒素下で静置すると、表面の末端チオラートが他のクラスターに配位することでモノマー1が逐次的に相互架橋され、ポリマー(3)へと変化することが明らかになった。この配位子交換で得られたポリマー3はナノスケールの層状構造を持つことが走査形電子顕微鏡測定とX線解析から示され、酸化で得られたアモルファスポリマー2とは異なる内部構造を持つことがわかった。このような配位子交換によるポリマー化は、モノチオラートで保護されたAu<sub>25</sub>クラスターとジチオール単純な混合では進行しないことも示され、表面にチオラートアニオンを持つAu<sub>25</sub>クラスター特有の挙動であることを突き止めた。このポリマー化は、分子数増大の観点からエントロピー的に有利であるとされ、それ故に自発的に進行したことが示唆された。本手法は、規則的な構造を持つクラスターポリマーの合成指針になると考えられる。

第四章では、二章と三章で合成したAu<sub>25</sub>クラスターのポリマーと色素分子のハイブリッド化について検討した。その結果、酸化で得られたポリマー2が効率的に色素分子を取り込み、特カチオン分子を選択的に取り込む能力があることが明らかになった。この現象はアニオン性の [Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>]<sup>1-</sup> クラスターのカウンターカチオン交換とみなすことができ、カチオン性色素の取り込みに伴い、クラスターのカウンターカチオンであったテトラオクチルアンモニウムイオンの放出が確認された。ポリマー2は、有機分子のみならずカチオン性の金クラスター[Au<sub>6</sub>(dppp)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> (dppp: 1,3-bis(diphenylphosphino)propane) の取り込みも可能であった。通常異なる種類の配位子で保護されたクラスター同士を混合すると、配位力の差によってクラスター間で反応が起きてしまうことが多いが、2へのAu<sub>6</sub>クラスターの取り込みでは、内包後も両クラスターの構造が保持されていることが吸収スペクトルから明らかになった。この結果より、本手法はハイブリッドなクラスター材料の創出にも応用できることが示唆された。

以上のように本学位論文では、配位子層最表面にチオラートアニオンを導入した金クラスターをモノマーに用いることで、固体状態での酸化と溶液中での配位子交換という2通りのプロセスによって異なるネットワークポリマーを合成する方法を見出した。また、得られたポリマーの不均一触媒としての利用や、色素分子の取り込みによるハイブリッド化が可能であることを見出し、クラスターポリマーの環境材料に向けた応用可能性の一端を示すことができたと考えている。同様の合成法は、同一骨格のM<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>型だけにとどまらず、様々なチオラート配位クラスターへ展開できると予想され、本成果を基盤として将来的に環境材料として様々な金属クラスターポリマーの創出が可能になると期待される。