

氏 名 (本籍)	宮 崎 隼 人 (熊本県)		
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)		
学 位 記 番 号	博 甲 第 4474 号		
学位授与年月日	平成 19 年 7 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
審 査 研 究 科	数理物質科学研究科		
学 位 論 文 題 目	Triangular trisaloph Ligands for Multi-metal-accumulated Molecular Systems (金属集積型分子システムのためのトライアングル型 Trisaloph 配位子)		
主 査	筑波大学教授	工学博士	鍋 島 達 弥
副 査	筑波大学教授	理学博士	関 口 章
副 査	筑波大学教授	理学博士	木 越 英 夫
副 査	筑波大学教授	理学博士	赤 阪 健

論 文 の 内 容 の 要 旨

salen 型配位子の四座キレート構造は様々の遷移金属イオンとの錯形成に優れていることが知られている。この salen 錯体の中には有機合成反応において高い触媒能を示す錯体もあるなど、salen 錯体類縁体は様々な分野で広く研究されている。また、この錯体のフェノラート酸素は強く負に帯電しているため、更に別の金属イオンへの配位に関与でき、ホモまたはヘテロ多核錯体の構成ユニットとしても使われてきた。このため salen 錯体部はイオン認識部としても働くことができ、実際に、salen 型配位子を組み込んだホスト分子が種々報告されている。これらの特徴に着目し、著者の所属する研究室ではすでに salen 類縁体の一つである saloph 部を三つのトライアングル型に配置した環状分子を報告している。しかしこの分子のもつ錯形成能についての詳細な検討は行われていなかった。そこで本研究では、有機溶媒に対する溶解度が高いトライアングル型配位子を合成し、この分子に含まれる 2 つの異なる認識サイトを複合的に用いた錯形成を利用した集積体の合成や多核錯体の構築について検討を行った。また金属イオン添加による多核錯体の高収率な一段階合成についても検討した。

第一章は salen 型配位子についての総論的序論で、第二章から第五章までが本研究の成果となっている。まず第二章では、トライアングル型 saloph 配位子によるアルカリ金属イオン認識について検討を行った。その結果、このトライアングル型配位子が溶液中でアルカリ金属イオンと結合して集積体を形成することを見だし、集積型超分子の構築にとって有用な骨格であることを明らかにした。第三章では、トライアングル型 saloph 配位子によるホモ多核錯体の合成について検討を行い、これが亜鉛イオンと定量的に錯形成して特異な分子構造をもつ七核亜鉛クラスターを与えることを各種分光学的手法や X-線結晶構造解析を用いて明らかにした。このクラスターはお椀型に変形した配位子の凸構造の上に亜鉛が乗り、さらに一つの酸素原子や酢酸アニオンによって安定化された非常に珍しい構造を取っていることがわかった。第四章ではトライアングル型 saloph 配位子を用いたヘテロ多核錯体の合成について検討した。第三章で得られた七核錯体にランタンイオンを加えると定量的に亜鉛を三つ、ランタンを一つ含むヘテロ多核錯体が生成することを見だしている。通常ヘテロ多核錯体は多様な機能が期待されるが合成が難しい。しかし本手法により種々の

ランタニドイオンをもつヘテロ多核錯体を効率よく合成できることがわかった。第五章では種々の置換基をもつトライアングル型配位子を有する多核錯体のワンポット合成に成功し、この配位子による機能性分子構築のための新手法を開発することができた。

以上のように本研究では、トライアングル型配位子の基礎的な錯形成挙動を検討することによって、これが集積型のホモ及びヘテロ多核錯体の合成にとって極めて有用な基本骨格であることを明らかにするなど、触媒化学や材料科学への新たな展開が期待される成果が得られた。

審 査 の 結 果 の 要 旨

シッフ塩基など $C=N$ 結合を複数もつ配位子は salen に代表されるように、多様な配位能とその錯体の多彩な機能から様々な研究が行われてきた。本研究において著者はこれらの配位部位を集積させて、広範な機能が期待されるメタロ分子集積体や、ホモおよびヘテロクラスターの全く新しい合成手法を開発することに成功している。特に厳密な構造解析によって明らかとなった亜鉛七核錯体は、これまでの常識を覆すようなテンプレートの概念を生み出すことに繋がった。すなわちクラスター生成において部分構造的な切っ掛けを与えることで、テンプレートとしてはもはや作用しないと思われる配位子から離れた箇所での自発的クラスター生成を制御する部分テンプレートの新概念に繋がる独創性の高い成果を上げている。またこれを利用したヘテロ多核クラスターの生成も、これまでに全く例のない斬新な手法であり、基礎的な錯体化学や超分子化学における重要な知見となっている。さらにこれらは触媒化学やナノ材料科学への新たな展開が期待されるインパクトの高い成果でもあり、本研究は高く評価できる。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。