

氏名(本籍)	みつもと きよ たか 三ツ元 清 孝 (宮崎県)			
学位の種類	博士(理学)			
学位記番号	博甲第6018号			
学位授与年月日	平成24年3月23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	Syntheses and physical properties of cyanide bridged multi-nuclear metal complexes with redox active ligands (酸化還元活性部位をもつシアン化物イオン架橋金属多核錯体の合成と物性)			
主査	筑波大学教授	理学博士	大塩 寛 紀	
副査	筑波大学教授	Ph.D.	山本 泰 彦	
副査	筑波大学教授	理学博士	齋藤 一 弥	
副査	筑波大学教授	工学博士	小島 隆 彦	

論文の内容の要旨

本博士論文では、シアン化物イオン架橋多核錯体の多電子酸化還元特性と磁性に着目し、新たな機能性部位を導入した新規複合型シアン化物イオン架橋多核錯体の合成と磁氣的・電気化学的性質について述べられている。以下に概要を記す。

本論文は、6つの章からなる。第1章では、本研究の背景となるシアン化物イオン架橋多核錯体に関する先行研究や、tetrathiafulvalene (TTF) 部位を代表とするレドックス超分子系、量子磁石などについて記載されている。第2章は、本研究で得られた新規 Fe(II,III) 混合原子価一次元鎖錯体の合成と量子磁性について述べられている。磁化率を測定する事により、この一次元鎖錯体は $S=1$ の繰返し磁性ユニットをもつ一次元フェリ磁性鎖であり、遅い磁気緩和を示す単一次元鎖磁石であることを明らかにした。第3章では、配位結合と水素結合を相補的に利用することによる、巨大シアン化物イオン架橋多核錯体の合成、および多核金属コアの電子状態変化を利用した巨大コア構造の制御について述べられている。かさ高いトリフェニルアミン部位と水素結合部位を併せもつ新たな補助配位子を用いることで、8つの鉄イオンと6つのコバルトイオンからなる巨大混合原子価14核錯体を単離することに成功した。これは、補助配位子の分子内水素結合により特異なコア構造が安定化されたことによる。さらに、得られた錯体の磁性について検討した結果、錯体結晶から溶媒分子を取り去ることで、高スピン状態と低スピン状態が熱および光で可逆変換する電子移動誘起スピン転移 (ETCST) が発現することを見出した。次に、この14核錯体における比較的高い電子的自由度が多核錯体形成における構造制御因子になると考え、コア構造の電子状態変化を利用した分子の幾何構造制御を試みた。その結果、補助配位子の置換基をわずかに変えることで、全く異なる構造を持つ14核錯体と12核錯体が選択的に合成できることを見出した。これは、反応溶液中における多核錯体コアの電子状態(高スピン・低スピン状態)を、配位子の電子的効果で制御できることによる。さらに、反応溶液中における熱誘起 ETCST によってもコア構造の形成を制御できることを示した。第4章では、酸化還元活性な TTF 部位をもつ新規三座配位子を用いたキューブ型鉄-ニッケル8核錯体の合成とナトリウムイオン包摂挙動、およびそれらの酸化還元特性について述べられている。得られた8核錯体の電気化学測定の結果、こ

これらの8核錯体は、TTF部位の8電子酸化還元反応とキューブコアの4電子酸化還元反応に由来する、特異な12電子酸化還元活性を示す事を見出した。第5章では、第4章で見出したキューブ型8核錯体における多電子酸化還元特性に着目し、酸化還元応答性ゲル化剤の開発を行った。具体的には、配位子に長鎖アルキル基を導入することで、親水性8核コアと疎水性アルキル基をもつ逆ミセル型多核錯体を合成した。各種物性測定の結果、この長鎖アルキル基を持つキューブ型錯体は、低極性有機溶媒に対して優れたゲル化能を示す事が明らかとなった。さらに、8核コア構造の還元反応やTTF部位の酸化反応を利用することで、レドックス誘起ゾルゲル相転移を新たに見出した。最後に第6章では、本学研究において得られた新たな知見と成果についてまとめられている。

審査の結果の要旨

シアン化物イオン架橋多核錯体は、金属イオン間の電子的・磁氣的相互作用に起因する多様な磁性を示すことで知られている。しかしながら、シアン化物イオンが本来もっている酸化還元活性に着目した研究は少ない。本博士論文で述べられている研究は、シアン化物イオン架橋多核錯体における電子移動特性に由来する自由度を最大限に活かすことで、幾何構造の制御や量子磁性の発現、多段階多電子酸化還元挙動、多電子移動駆動ゾルゲル相転移など、極めて多彩な特異物性を導き出すことに成功している。また、第3章における新規な巨大コア構造の形成は、無限構造を形成することが多いポリシアノ錯体と金属イオンとの反応において、分子内水素結合とかさ高い置換基による疎水性空間の形成により初めて成し得たものであり、合成化学的な見地からも興味深い。さらに、コア構造中の電子移動を利用した巨大分子構造の相互変換は、極めて斬新である。また、第5章で述べられた酸化還元応答性ゲル化剤においては、シアン化物イオン架橋多核錯体の示す多電子移動反応とそれに伴う大きな静電的相互作用の変化を巧みに利用することで、ゾルゲル相転移を引き出すことに成功している。これらの成果は、多核錯体の多電子移動特性を深く理解し、最大限に利用することで得られた極めて興味深い新規物性であり、大変意義のある成果である。

平成24年2月14日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、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。