

氏名	井田 博道
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	博甲第 7653 号
学位授与年月日	平成 28 年 3 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	

Giant Metal Clusters: Ligand Directed Metal Assembly  
(特異な有機多座配位子を利用した巨大金属クラスターの創出)

主査	筑波大学教授	理学博士	大塩 寛紀
副査	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	齋藤 一弥
副査	筑波大学教授	工学博士	小島 隆彦

## 論 文 の 要 旨

本博士論文研究は、特異な有機配位子を用いた金属イオン集積化反応を開発し、直径 1-2 nm のサイズをもつ巨大金属酸化物クラスターを創出することを目的としている。本博士論文においては、特異な構造をもつ有機多座配位子を利用することによる金属集積化反応の確立と、得られた巨大金属クラスターのキャラクタリゼーションについて述べられている。以下に、本論文の概要について記す。

本論文は、4 つの章からなる。第 1 章では、本博士論文研究の背景となるバルク金属酸化物、数十 nm 程度の金属酸化物ナノ粒子、多核金属錯体の特徴、物性、機能について述べられている。第 2 章では、直径約 2 nm の親水性内部空間をもつ有機ケージ分子を配位子として用いることによる酸化鉄粒子成長の制御に基づく、有機ケージ包接酸化鉄粒子の合成とキャラクタリゼーションについて述べられている。まず、研究背景として従来の酸化物ナノ粒子合成法について述べ、超微小酸化鉄粒子の合成には以下の条件を満たすケージ型分子が有用であるとしている。1)共有結合で形成される化学的、熱的に安定なケージ型構造をもつ、2)ケージ内部に親水性反応空間をもち、両親媒性を示す、3)ケージ内部に酸化鉄コア成長の核形成サイトとしての配位部位をもつ。その結果、8 個のシクロヘキサン部位と 12 個のフェノール部位がイミン結合により架橋された有機ケージ化合物  $L_{\text{cage}}$  に着目し、有機ケージ包接酸化鉄粒子の合成を行った。窒素雰囲気下で鉄(II)イオンと水酸化ナトリウム、 $L_{\text{cage}}$  の反応混合物をゆっくり空気酸化した後、疎水性溶媒への置換と加熱処理を行うことでフェリハイドライド(Fh)構造をもつ酸化鉄粒子が有機ケージ分子で包接された  $\text{Fh}@L_{\text{cage}}$  を得ることに成功した。生成した酸化鉄粒子については、粉末 X 線回折測定、元素分析、赤外吸収スペクトル測定、およびメスバウアースペクトル測定からキャラクタリゼーションを行っている。その結果、生成した酸化鉄粒子が高スピン Fe(III)イオンからなる Fh 構造をもち、80 個の鉄イオンからなる直径 2 nm 程度の粒子構造をもつことを明らかにしている。また、透過型電子顕微鏡および

原子間力顕微鏡測定から、Fh 粒子が  $2.3 \pm 0.5$  nm のサイズをもち、外径 3 nm の有機ケージ分子が Fh 粒子を包接した構造をもつことを明らかにしている。推定された  $\text{Fh@L}_{\text{cage}}$  の電子状態について、さらに磁気測定、極低温メスバウアースペクトル測定、および電子スペクトル測定によって検討している。その結果、 $\text{Fh@L}_{\text{cage}}$  が超常磁性を示し、約 6 K でスピン反転が凍結することを明らかにした。ブロッキング温度、およびメスバウアースペクトルから見積もられた内部磁場の値は、直径 2 nm 程度の Fh 粒子で期待される値と良い一致を示す。さらに、電子スペクトルから見積もったバンドギャップは顕著な量子閉じ込め効果を示し、上記の  $\text{Fh@L}_{\text{cage}}$  の構造と電子状態を支持するものであった。最後に  $\text{Fh@L}_{\text{cage}}$  の生成機構について提案し、有機ケージ分子を用いる酸化物クラスターの合成が極めて発展性の高い合成法であることを示している。第 3 章では、5 つの架橋性アルコキシ基をもつ柔軟な多座配位子をもちいた分子性多核マンガン酸化物クラスター錯体の合成について述べられている。結果として、比較的核数の大きい  $[\text{Mn}_{12}]$ 、 $[\text{Mn}_{19}]$ 、 $[\text{Mn}_{21}]$  の合成に成功し、それらの構造と磁氣的性質について明らかにしている。単結晶構造解析の結果から、本研究におけるマンガン酸化物コアの形成に多座配位子が有効に寄与していることが示唆された。また、磁氣的性質について検討した結果、コア構造とマンガンイオンの酸化状態の違いに起因して各錯体の磁性は大きく異なり、 $[\text{Mn}_{21}]$  が単分子磁石挙動を示すことを明らかにしている。第 4 章では、本博士論文研究の成果についてまとめて記述されており、有機配位子の構造や化学的性質を適切に設計することでこれまでに無い巨大金属クラスターを得る為の合成手法を提示したことが述べられている。

## 審 査 の 要 旨

〔批評〕

本博士論文は、特異な有機配位子を用いた金属イオン集積化反応の開発と、直径 1-2 nm のサイズをもつ巨大金属酸化物クラスターの創出に関するものである。このようなサイズをもつ巨大金属酸化物クラスター（超微小金属酸化物粒子）はこれまで殆ど報告例の無い未知の化合物群であり、分子とバルク化合物の境界領域に潜在する新たな機能の発現が期待される物質系である。本博士論文研究では、直径 2nm 程度の親水性内部空間を有する有機ケージ化合物を反応場として利用する事で、目的の酸化鉄粒子の合成を達成している。得られた物質については詳細にキャラクター化されており、議論も明快である。また、得られた化合物はナノ粒子の特徴と分子の修飾性を併せもつことから、これまでに無い極めて興味深い化合物であると考えられる。一方、第 3 章においては柔軟な多座配位子を用いることで、これまでの報告例と比較しても最大級の核数をもつ多核マンガン酸化物クラスターの合成を達成している。本博士研究における巨大金属酸化物クラスターの合成は、錯体分子的手法とナノ粒子的手法を融合する事で初めて達成されたものであり、極めて独自性の高い優れた成果であると評価される。

〔最終試験結果〕

平成 28 年 2 月 13 日、数理物質科学研究科学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。

〔結論〕

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。