

氏名	佐藤 悠貴
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	博甲第 7924 号
学位授与年月日	平成 28 年 9 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	

Control of Structures and Electronic States in Self-assembled Multinuclear Complexes  
(集積型多核錯体の構造と電子状態制御)

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 理学博士	小島 隆彦

## 論 文 の 要 旨

金属錯体は、その構造や電子状態に基づく酸化還元特性や磁氣的性質を有し、特異な光学的・磁氣的性質を示す。特に金属イオンが複数以上集積した金属多核錯体では、金属イオン間の電子的相互作用による特異な電子状態と反応場を利用することで単分子デバイスや分子性触媒としての応用が期待されている。

審査対象論文は、ポリピリジン系多座配位子をもちいた自己集積化による同核・異核グリッド型金属多核錯体の合成と、その酸化状態・スピン状態制御、金属イオン間電子的相互作用および構造歪みに基づく混合原子価状態の発現、および特異な磁気機能発現を目指したものである。従来の多核錯体合成では、多様な架橋様式を持つアルコキシドや酢酸イオンをもいるため、多核錯体の構造・電子状態制御は困難であった。本論文では、比較的剛直な架橋様式をもつ多座配位子を用いることで、望みの構造を持つ金属多核錯体の合成法を確立し、その酸化状態およびスピン状態に基づく物性を詳細に述べられている。

CHAPTER 1の Introduction に続き、CHAPTER 2 では、多座架橋配位子をもちいた自己集積化による新規多核錯体の合成に関する研究について述べられている。これまでに、剛直で平面性が高く、異なった配位構造を与えるポリピリジン系多座配位子と金属イオンとの反応で、リング・らせん・グリッド型構造をもつ多核錯体が形成されることを明らかにしている。本研究では、金属イオンの種類と反応条件を検討することで、準安定金属錯体化学種(反応中間体)である 銅三核錯体[Cu<sub>3</sub>]錯体を単離した。この[Cu<sub>3</sub>]錯体を原料とすることで、[Cu<sub>8</sub>Fe]グリッド型錯体や[Cu<sub>12</sub>]擬グリッド型錯体を合成している。また、鉄イオンをもちいた反応では、反応条件により全く異なった構造をもつ[Fe<sub>5</sub>]および[Fe<sub>10</sub>]多核錯体が得ら

れることを明らかにしている。

CHAPTER 3 では、金属多核錯体の電気化学と電子状態制御について述べられている。CHAPTER 1 で合成した銅・鉄 9 核グリッド型錯体 $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}]$ が準可逆な 5 段階酸化還元波を示すことから、本章ではバルク電解法により熱力学的に安定な 3 電子還元体 $[\text{Cu}^{\text{I}}_4\text{Cu}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{II}}]$ 、2 電子還元体 $[\text{Cu}^{\text{I}}_4\text{Cu}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}]$ 、及び 2 電子酸化体 $[\text{Cu}^{\text{II}}_8\text{Fe}^{\text{III}}]$ を単離し、酸化還元に伴う構造と磁気特性変化について調べている。単結晶構造解析からそれぞれの金属イオンの酸化数とスピン状態を明らかにし、これらの知見をもとに磁気挙動を解析することで分子内の磁氣的相互作用を明らかにしている。特に2電子酸化体では鉄(III)イオンにスピン転移挙動が観測され、銅イオンの酸化状態が鉄(III)イオンの配位子場強度に影響を及ぼすことを明らかにしている。本章では異種金属グリッド型多核錯体の電子状態制御を達成している。

CHAPTER 4 では、金属イオン間に強い電子的相互作用の発現が期待されるグリッド型ルテニウム錯体の合成を行っている。3座配位サイトを2つもつポリピリジン型配位子をもちいることでルテニウム4核 $[2 \times 2]$ グリッド型錯体 $[\text{Ru}_4]$ を合成し、その酸化還元挙動と金属イオン間相互作用を検討している。単結晶構造解析により、本錯体はルテニウム(II)イオンがグリッド型に集積した構造を持つことを明らかにしている。本錯体の電気化学は準可逆な4段階の酸化還元挙動を示し、4つのルテニウム(II)イオンが段階的に酸化/還元されることを明らかにしている。さらに、2電子酸化体 $([\text{Ru}^{\text{II}}_2\text{Ru}^{\text{III}}_2])$ の電解吸収スペクトルが、比較的強い混合原子価状態特有の電荷移動吸収 (IVCT = Inter Valence Charge Transfer) 帯を示すことから、本錯体は酸化状態が異なる金属イオン間に比較的強い電子的相互作用を持つ Class II に分類される混合原子価錯体であり、外場による電子状態変換や比較的長い光励起状態を持ちうることを示している。

## 審 査 の 要 旨

〔批評〕

本学位論文研究は機能性金属多核錯体の合成法確立、物性制御、機能発現に関するものである。適切な配位子設計、金属イオンの選択、自己集積化反応の検討により特異な構造と電子状態をもつ金属多核錯体の合成を達成している。具体的には、準安定状態にある反応中間体を単離し、それを出発原料錯体とすることで、従来にない多核金属錯体の合成法を開発した。また、金属多核錯体の電気化学特性を詳細に検討することで酸化還元異性体を単離し、混合原子価状態における金属イオン間の電子的・磁氣的相互作用について明らかにしている。特に、グリッド型ルテニウム4核錯体では、混合原子価状態にある金属イオン間に比較的強い電子的相互作用を実現し、本錯体が光触媒や光増感材へ研究展開できることを示している。これらの研究結果は、X 線構造解析・磁気測定・メスバウアースペクトル・電気化学測定などの物理測定により詳細に評価されたものである。

質疑応答では、自己組織化の反応機構、金属イオン間相互作用、将来的な機能探求についての質問に対し、適切な図をもちいて明確に説明がなされた。

本研究は、金属イオンの種類、架橋配位子構造、反応機構の検討、および各種物理測定により総合的に遂行された新しい金属多核錯体の化学に関するものであり、学術的に高く評価された。

〔最終試験結果〕

平成 28 年 7 月 20 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。

〔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。