

氏 名	まさ おか しげ ゆき 正 岡 重 行
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2403 号
学位授与の日付	平 成 16 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 合 成 ・ 生 物 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on Crystal Design and Crystal Growth Control of Multinuclear Metal Complexes (多核金属錯体の結晶設計およびその成長制御に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 北 川 進 教 授 青 山 安 宏 教 授 年 光 昭 夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、多核金属錯体の結晶設計法、および結晶成長制御法の確立を目標に研究した成果をまとめたものであり、結論および本編6章からなっている。

緒論では、本研究の目的と意義ならびに内容についての概略が述べられている。

第一章では、ユニークな結合様式を有する銅 (I)–ベンゾキノン二核錯体の合成および電子構造について論じている。合成は、酢酸銅 (II) とヒドロキノンの酸化還元反応を利用する事により行われ、 $\mu_2-\eta^2, \eta^2$ -型の配位形態を有する銅 (I)–ベンゾキノン二核錯体を、高収率で得ることに成功した。その固体高分解能 ^{13}C NMR の結果から、銅イオンがベンゾキノン配位子に、非常に大きな π -バックドネーションが働いていることを明らかにした。更に、DFT 計算を用いて、その銅錯体が有する特異な電子構造についても明らかにした。

第二章では、 $\mu_2-\eta^2, \eta^2$ -型の配位形態を有する銅 (I)–ベンゾキノン二核錯体の結晶化に於ける、超分子異性現象の発現について論じている。この錯体が集積する場合、酢酸銅型およびベンゾキノン錯体型の超分子シントンが考えられる。実際に結晶化を行うと、反応温度や濃度の変化に応じて、三種類の超分子異性体が得られた。更に、これら三種類の超分子異性体における赤外吸収スペクトルおよび固体高分解能 ^{13}C NMR の測定を行った結果、集積構造に応じた顕著なスペクトル変化が確認された。

第三章では、配位形態が制限された多座配位子 (ヘキサカルボキシルヘキサアザトリフェニレン, $\text{hat}-(\text{COOH})_6$) の金属イオンとの反応に於いて、反応時の pH に依存した超分子異性現象の発現について報告している。この配位子は pH の低い領域において90度の結合角を持つビルディングユニットとして作用し、コバルト (II) イオンとの反応によりナノスケールの環状六核錯体を自己集散的に形成することを見出した。また、得られた環状六量体の環中心には、ヘキサアシアコバルト (II) 錯体に取り込まれており、コバルトイオンに配位している水分子が環状骨格と水素結合をすることにより、環状六量体構造を安定化していることを見出した。一方、pH の高い領域において、90度の角度を持つビルディングユニットとして作用するだけでなく、一部が120度 μ_3 型の配位形態をもつ多座配位子として作用した。それにより、pH の高い領域では環状六量体は形成されず、一次元の線状構造を形成する事が明らかとなった。

第四章では、複数種の金属イオンにより構成される環状六量体構造の合理的な合成法について論じている。金属イオンとの反応により自己集散的に環状六量体を形成する傾向のある $\text{hat}-(\text{COOH})_6$ に、鉄 (II) イオンとコバルト (II) イオンを段階的に作用させることにより、二種類の金属イオンを含む環状異核六核錯体を合成することに成功した。得られた単結晶は緑色であり、鉄 (II) イオンから $\text{hat}-(\text{COOH})_6$ への MLCT が働いていることが示唆された。

第五章では、求核置換反応を介した配位高分子の結晶化に於ける、結晶モルホロジーの制御について報告しており、以下の三つのアプローチから構成される。(1) 2,2'-ビピリジンや1,10'-フェナントロリンなどのポリピリジン配位子に特有の触媒的求核置換反応を、 C_3 対象ポリピリジン配位子である $\text{hat}-\text{CN}_6$ のエタノールとの反応に応用した。その結果、六つの

シアノ基のうち三つがエトキシ基に置換された $\text{hat-(CN)}_3(\text{OEt})_3$ を単離する事に成功した。(2) hat-CN_6 の THF 溶液と銅 (I) イオンのエタノール溶液を拡散法により反応させることで、 hat 骨格から解離したシアニ化物イオン (CN^-) が銅 (I) イオン間の架橋配位子として作用し、三次元ネットワーク構造を有する配位高分子 ($\{\text{Cu}_3(\text{CN})_3\{\text{hat-(CN)}_3(\text{OEt})_3\}_m\}$) の合成につながった。(3) この配位高分子の結晶化は共有結合の解離、生成を介しており、その反応が結晶表面の成長速度を支配することにより、従来の結晶成長では考えられなかった歯車や格子状のモルホロジーを持つ単結晶をつくり出した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、遷移金属イオンと有機架橋配位子から形成される多核金属錯体の優れた設計性、多様性という特徴を活かし、多核金属錯体の結晶設計法、および結晶成長制御法の確立を目標に研究した成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 酢酸銅とヒドロキノンの酸化還元反応を利用し、ユニークな結合様式を有する銅一価二核錯体を合成した。更に、固体高分解能 ^{13}C NMR、及び DFT 計算を用いて、その銅錯体が有する特異な電子構造を明らかにした。

2. 複数種の分子間の相互作用が可能な同一価二核錯体の結晶化において、溶媒分子を含まない超分子異性現象の発現を見出した。更に、反応温度を変化させることにより超分子異性体の生成をコントロールするとともに、それら超分子異性体の物理的性質の違いについても明らかにした。

3. 配位形態が制限された多座配位子 (ヘキサカルボキシルヘキサアザトリフェニレン) の金属イオンとの反応において、反応の pH に依存して超分子異性現象が発現することを見出した。特に、この配位子は pH の低い領域において 90 度の結合角を持つビルディングユニットとして作用し、ナノスケールの環状錯体を形成することを明らかにした。

4. 配位高分子の結晶化を求核置換反応を介して行うことにより、結晶表面の成長速度を化学反応で制御する事に成功した。この手法により、従来の結晶成長では考えられなかった歯車や格子状のモルホロジーを持つ単結晶をつくり出した。

以上本論文は、多核金属錯体の合理的合成、結晶性、および結晶成長制御についての系統的な知見を得たものであり、その成果は学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 16 年 2 月 18 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。