

氏 名	ふる かわ しゅう へい 古 川 修 平
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2545 号
学位授与の日付	平 成 17 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 Structures and Properties of Redox-Active Metal Complex Assemblies (酸化還元活性な集積型金属錯体における構造と性質に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 北 川 進 教 授 杉 野 目 道 紀 教 授 年 光 昭 夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、酸化還元活性な構築素子を用いることで、その集合系である集積型金属錯体の空間構造と電子構造とともに制御し、その構造と電子状態・物性の相関を明らかにすることを目標に研究した成果をまとめたものであり、緒論および本編6章の計7章からなっている。本編の第一章から第四章までは第一部であり、水車型ルテニウム二核錯体 ($[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]^{0/+}$) を構築素子として用いた研究に関してまとめられており、また第五章及び第六章は第二部であり、ヘキサアザトリフェニレンヘキサカルボニトリル ($\text{HAT}(\text{CN})_6$) を構築素子とした研究に関してまとめられている。

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、これまで合成が非常に困難であった中性状態の錯体 ($[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$) を、還元反応と配位子交換反応を同時に行うことで簡便に合成する方法の開発について論じている。容易に合成可能な一電子酸化体を原料とし、目的のカルボン酸と、N, N-dimethylaniline を溶媒として用いて反応させることで、直接中性状態の二核錯体を得ることに成功した。常磁性 NMR, GC-MS 等による詳細な反応の検討により、系中において、一電子還元反応とカルボン酸交換反応が同時に起こっていることを明らかにした。

第二章では、カチオン性の水車型ルテニウム錯体 ($[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CPh})_4]^+$) と、連結配位子としてアニオン性 π 共役系配位子である tricyanomethanide を用いた集合系における、構造の次元性制御について論じている。ここでは、金属-配位子間と金属-溶媒間の配位結合が競合しており、配位力のより強い溶媒である THF を用いた場合はゼロ次元構造が、より弱いアセトニトリルを用いた場合は一次元構造が構築されることを見いだした。更に、一次元鎖構造内において、これまでの有機配位子連結型一次元鎖構造に比べて、非常に強い反強磁性的相互作用が観測され、構造と磁性の相関を明らかにした。

第三章では、カチオン性の錯体 ($[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4]^+$) と連結配位子であるピリミジン誘導体からなる、三種の一次元鎖構造とその磁気挙動について論じている。ピリミジン誘導体に導入された置換基の効果で一次元鎖（一次構造）の形態が微妙に変化することで、一次元鎖集積構造（二次構造）が制御されていることが明らかになった。

更に、すべての一次元鎖構造において、ルテニウム二核錯体間にはピリミジン誘導体を通した強磁性的相互作用が観測され、結晶構造と磁性の詳細な検討により、これら錯体に一般的に見られる超交換相互作用のみならず、スピン分極機構による相互作用が寄与していることが示唆された。

第四章では、中性錯体 ($[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CPh})_4]$) と三座配位子であるトリアジンからなる、二次元ハニカム構造とその磁気挙動について論じている。この構造中ではトリアジンのすべての窒素原子がルテニウム錯体に配位することで、二次元ハニカム構造を組み上げている。トリアジンのすべての窒素原子が金属イオンに配位することは非常に珍しく、また常磁性金属ですべて連結されたのは初めての例である。磁性の詳細な解析の結果、二核錯体間には反強磁性的相互作用が働いていることが明らかになった。この構造内において二核錯体はハニカム構造の辺に位置しており、磁気的にはスピンプラストレーション系として注目されている”カゴメ格子構造”を有している事が明らかになった。また、第三章での結果を考慮すると、二

核錯体間に働く磁氣的相互作用は、酸化還元により逆の符号を有し、酸化状態により磁氣的相互作用を反転させうる新しい物質系であることが示唆された。

第五章では、 $\text{HAT}(\text{CN})_6$ 、銅一価イオン、とフェロセン誘導体により自己集合的に組上がるゼロ次元構造体における $\text{HAT}(\text{CN})_6$ の酸化状態制御について論じている。結晶構造、電気化学的測定、DFT 計算等の詳細な検討により、フェロセン部位に施した置換基の効果で $\text{HAT}(\text{CN})_6$ の配位モードを変化させ、その集合構造のみならず $\text{HAT}(\text{CN})_6$ の酸化還元電位にも影響を与え、結果として、 $\text{HAT}(\text{CN})_6$ の酸化状態をも変化させている事が明らかになった。

第六章では、アニオンラジカル状態の $[\text{HAT}(\text{CN})_6]^{1-}$ を有する3種の銅一価金属錯体の電場下での挙動について論じている。電場変調スペクトルの測定により、銅一価から $[\text{HAT}(\text{CN})_6]^{1-}$ への金属配位子間電子移動遷移 (MLCT) により、三次の非線形光学効果が誘発されていることが分かった。また第五章で用いたフェロセン部位を有する錯体では、電場下においてのみ、フェロセンから $[\text{HAT}(\text{CN})_6]^{1-}$ への MLCT が示唆された。

論文審査の結果の要旨

本論文は、酸化還元活性な構築素子を用いることで、その集合系である集積型金属錯体の空間構造と電子構造とともに制御し、その構造、酸化状態及び物性の相関を明らかとすること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. 水車型ルテニウム錯体 ($[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]^{0/+}$) を構築素子として用いた研究に関して、これまで合成が非常に困難で、集合系の構築素子としての使用例も少ない中性状態の錯体を、還元反応と配位子交換反応を同時に行うことで簡便に合成する方法を開発し、その反応機構を明らかにした。
2. この錯体を構築素子として、二座架橋配位子との集合化により、三種の一次元化合物を合成した。これらの一次元鎖を基本骨格とした、さらなる高次構造の存在を提案し、その構築システムを明らかにした。
3. 三座架橋配位子との連結により、二次元の構造体の構築に成功し、構造と磁性の詳細な検討を行った。その結果、水車型ルテニウム錯体の酸化状態により、その間に生じる磁氣的な相互作用を反転させうることを見いだした。
4. ヘキサアザトリフェニレンヘキサカルボニトリル (HAT) を構築素子とした銅錯体の生成において、自己集合により、構造と酸化状態を同時に制御する系を見だし、その反応機構を示した。
5. 上記、HAT を構築素子とする錯体について、電場下における電子状態を観測し、電場下においてのみ、分子内金属配位子間電荷移動遷移が生じることを見だし、その際、三次の非線形光学効果が増幅されることを明らかにした。

以上本論文は、集積型金属錯体の空間構造と電子構造の制御、及びその構造と電子状態・物性の相関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17年2月17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。