

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	剛直なトリプチセン多座配位子を用いた集積型金属錯体の合成と性質に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	嘉藤幹也
Author(English)	Mikiya Kato
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第227号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:福島 孝典,佐藤 浩太郎,稲木 信介,澤田 知久,庄子 良晃
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第227号, Conferred date:2025/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

## 博士学位論文要約

### 剛直なトリプチセン多座配位子を用いた集積型金属錯体の合成と性質に関する研究

嘉藤 幹也

分子中に多数の金属中心を有する集積型金属錯体は、特異な光電子、酸化還元、磁性特性などを発現するため、機能性物質の開発や新現象の探究の観点から注目されている。集積型金属錯体の合成において、自由にコンフォメーション変化が可能な柔軟な配位子を用いた場合、構造多形の形成や低い設計性が問題となる。本研究では、1,8,13位または1,8位に配位性官能基を有するトリプチセン誘導体を剛直な多座配位子として用いる集積型金属錯体の合成戦略を示した。これまでに、トリプチセン骨格を有する配位子設計は多数報告されているが、1,8,(13)-置換トリプチセン誘導体が集積型金属錯体の合成に用いられた例はない。本博士論文は、1,8,13-トリカルボキシトリプチセン、1,8-ジカルボキシトリプチセン、および1,8,13-トリヒドロキシトリプチセンを剛直な多座配位子として用いた集積型金属錯体の合成、構造決定、およびその性質を明らかにしたものであり、全六章で構成されている。

第一章「序論」では、本博士論文の研究背景と概要を記した。

第二章「亜鉛酸化物クラスターの合成とその形成機構」では、1,8,13-トリカルボキシトリプチセンを用いた亜鉛酸化物クラスターの合成とESI-MSによる反追跡および中間体のX線構造解析に基づくクラスター形成過程の解明について述べた。1,8,13-トリカルボキシトリプチセンと配位子に対して6当量の酢酸亜鉛二水和物の反応により、四面体状の亜鉛酸化物骨格がトリプチセン配位子四分子によって囲まれた10核亜鉛酸化物クラスターが得られた。また、配位子に対する亜鉛イオンの当量に応じて、核数が5から9の亜鉛クラスターが生成することも見いだした。X線構造解析によって、低核数亜鉛クラスターの内、5、7、8核クラスターの構造決定に成功し、それらが10核亜鉛酸化物クラスターと類似する構造であることを明らかにした。さらに、ESI-MSを用いた反応追跡によって、反応時間が経過するにつれ、系中のクラスターの核数が5から10へと増加していく過程が確認されたことから、低核数亜鉛クラスターは10核亜鉛酸化物クラスターの間体であると結論づけた。また、上記の結果を総合し、トリプチセン配位子によって形成された構造明確な配位空間内に亜鉛イオンが段階的に集積することで10核亜鉛酸化物クラスターが形成されるプロセスを示した。

第三章「一次元ランタノイド配位子高分子の合成と性質」では、配位性官能基が異なる二つのトリプチセン配位子を用いた一次元ランタノイド配位高分子の合成と発光および磁気特性について述べた。1,8,13-トリカルボキシトリプチセンと酢酸ランタノイドイオンの錯形成を検討した結果、2個のランタノイドイオンがトリプチセン配位子により挟み込まれた単位構造からなる一次元配位高分子が得られた。また、1,8,13-トリヒドロキシトリプチセンを用いた場合、6個のランタノイドイオンを含む単位構造を持つ一

次元配位高分子が得られることも見いだした。得られた配位高分子は、トリプチセン配位子の剛直かつ嵩高い性質によって、特徴的な7配位構造を有していた。Eu(III)とTb(III)イオンを含む配位高分子の発光特性を評価したところ、トリプチセン配位子がアンテナ配位子として働き、紫外光励起によるランタノイド中心からの発光が観察された。特にTb(III)イオンを含む錯体が高い量子収率の緑色発光を示すことを見いだした。

第四章「混合原子価マンガン酸化物クラスターの合成と性質」では、1,8,13位、もしくは1,8位にカルボキシ基を修飾したトリプチセン配位子を用いたマンガン酸化物クラスターの合成と光熱変換特性について述べた。1,8,13-トリカルボキシトリプチセンと酢酸マンガン四水和物の反応により、21核マンガン酸化物クラスターが得られた。また、1,8-ジカルボキシトリプチセンを用いた場合、17核マンガン酸化物クラスターが得られた。クラスター中のマンガンイオンの酸化状態を評価したところ、両クラスターはともにMn(II)、Mn(III)、Mn(IV)イオンを含む混合原子価状態であった。二つのクラスター構造の詳細な比較により、17核マンガン酸化物クラスターは21核マンガン酸化物クラスターから、4個のMn(II)イオンが欠損したマンガン酸化物骨格を有していることを明らかにした。さらに、21核マンガン酸化物クラスターの特性評価の過程で、このクラスターの単結晶がレーザー照射により変形する現象を発見した。この現象を詳細に調べた結果、21核マンガン酸化物クラスターが可視から近赤外光を効率的に熱に変換可能な光熱変換特性を示すことを見いだした。

第五章「配位子交換を用いたポスト修飾によるマンガン酸化物クラスターの機能化」では、配位子交換反応に基づくポスト修飾を用いた、21核マンガン酸化物クラスターのソフトマテリアル化について述べた。ピリジン誘導体を用いた配位子交換により、21核マンガン酸化物クラスター中のDMF配位子が選択的に交換されることを示した。さらに、この配位子交換後もクラスター構造や光熱変換特性は保持されていた。この配位子交換特性を利用し、末端にピリジル基を有するポリマー配位子を用いた21核マンガン酸化物クラスターのポスト修飾を検討した。ポリマーとしてポリエチレングリコールを用いたポスト修飾により、水溶液中で高い光熱変換効率を示す水溶性クラスターの合成に成功した。また、ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)を用いてポスト修飾されたクラスターが、水溶液中で光照射により可逆的な凝集挙動を示すことを見いだした。さらに、21核マンガン酸化物クラスターを架橋点とするポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)ネットワークポリマーを合成し、そのヒドロゲルが光照射により、可逆的かつ巨視的な体積変化を示すことを明らかにした。

第六章「総括」では、本博士論文を総括した。本研究では、剛直なトリプチセン多座配位子を用いた集積型金属錯体の合成法を開発するとともに、得られた集積型金属錯体の性質について明らかにした。本研究において得られた成果は、集積型金属錯体の構築における配位子設計に対して有益な知見を与え、この分野の発展に寄与するものである。