

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	嘉藤 幹也		審査員主査： Chief Examiner	福島 孝典

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

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。本研究では、1,8,(13)位に配位性官能基を有するトリブチセン誘導体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手法を示した。剛直なトリブチセン多座配位子は、コンフォメーション変化が可能な柔軟な配位子とは異なり、配向が揃った複数の配位性官能基を近距離に固定できるという特徴を有する。これまでに、トリブチセン骨格を含む配位子を用いた金属錯体の合成は多数報告されているが、1,8,(13)-置換トリブ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ブチセン、1,8-ジカルボキシトリブチセン、および 1,8,13-トリヒドロキシトリブ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述べた。

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ブチセンを用いた亜鉛酸化物クラスターの合成と、クラスターの形成機構について述べた。1,8,13-トリカルボキシトリブチセンと酢酸亜鉛二水和物の反応により、トリブチセン配位子四分子によって四面体状の亜鉛酸化物骨格が囲まれた 10 核亜鉛酸化物クラスターが選択的に形成されることを見いだした。質量分析と単結晶 X 線構造解析駆使することで、錯形成初期にトリブチセン配位子四分子によって構造明確な四面体状の配位空間が形成され、そこへ亜鉛イオンが段階的に集積することで、最終的に 10 核亜鉛酸化物クラスターが選択的に形成される機構を明らかにした。

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ブ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ブチセンと酢酸ランタノイド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ブ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ブ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、トリブ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。得られた配位高分子の発光特性を評価したところ、トリブチセン配位子がアンテナ配位子として働き、紫外光励起によってランタノイド中心からの発光が観察された。特に Tb(III)イオンを含む錯体において、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ブ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ブチセンと酢酸マンガン四水和物の反応により、Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)イオンを含む混合原子価 21 核マンガン酸化物クラスターが得られた。また、1,8-ジカルボキシトリブチセンを用いた場合、混合原子価 17 核マンガン酸化物クラスターが得られた。詳細な構造の比較から、17 核マンガン酸化物クラスターが 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構造を有す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、レーザー照射によりこのクラスターの単結晶が変形する現象を発見し、詳細に検討を重ねた結果、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開発し、21 核マンガン酸化物クラスターをソフトマテリアルに展開した結果について述べた。21 核マンガン酸化物クラスターに配位している溶媒分子を、ピリジン誘導体との反応により選択的に交換可能であることを示した。この 21 核マンガン酸化物クラスターの配位子交換特性を利用し、末端にピリジル基を置換したポリマー配位子を用いたクラスターのポスト修飾を検討した。ピリジル基を置換したポリエチレングリコールを用いて 21 核マンガン酸化物クラスターをポスト修飾することで、水溶液中で効率的な光熱変換特性を示す材料の開発に成功した。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って可逆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)からなる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って可逆的かつ巨視的な体積変化を示すことを見いだした。

第六章「総括」では、本研究で得られた結果について総括した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	嘉藤 幹也		審査員主査： Chief Examiner	福島 孝典	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Integrated metal complexes have garnered significant interest due to their diverse functions, including optical, magnetic, redox, and catalytic properties. The author expected that 1,8,(13)-substituted triptycene, in which multiple oriented coordinating groups are arranged in close proximity, would enable the high-density assembly of metal ions. Although there are many triptycene-based ligands, 1,8,(13)-substituted triptycene has never been used as a ligand designed for the synthesis of integrated metal complexes. This doctoral thesis consists of six chapters and describes the synthesis and properties of integrated metal complexes formed using 1,8,(13)-substituted triptycene as a rigid multidentate ligand.

In Chapter 1, the background and overview to this study are described.

Chapter 2 discusses the selective synthesis and formation process of a Zn-oxo cluster. Upon complexation of 1,8,13-tricarboxytriptycene with zinc acetate dihydrate, a decanuclear Zn-oxo cluster is selectively formed. Detailed investigations using ESI-MS and X-ray structural analysis revealed that the Zn-oxo cluster is formed by the stepwise accumulation of Zn ions into the coordination space.

Chapter 3 describes the synthesis of one-dimensional lanthanoid coordination polymers containing 1,8,13-tricarboxytriptycene or 1,8,13-trihydroxytriptycene. The luminescence and magnetic properties of the resulting lanthanide coordination polymers are also discussed.

Chapter 4 presents the synthesis and properties of Mn-oxo clusters with tri- and dicarboxytriptycene ligands. The complexation of 1,8,13-tricarboxytriptycene with manganese acetate yielded a mixed-valence hencosanuclear Mn-oxo cluster, which exhibits efficient photothermal conversion properties. Additionally, the use of 1,8-dicarboxytriptycene results in the formation of a heptadecanuclear Mn-oxo cluster, which can be regarded as a cluster lacking four Mn(II) ions from the hencosanuclear cluster.

Chapter 5 describes the synthesis and properties of polymeric materials containing clusters formed through post-modification of Mn-oxo clusters. Selective ligand exchange reactions of the hencosanuclear Mn-oxo cluster that retain the photothermal conversion properties are discussed. Using this post-modification process, water-soluble clusters showing efficient photothermal conversion properties and stimuli-responsive hydrogels containing clusters as crosslinking points have been synthesized.

In Chapter 6, the conclusions of the doctoral thesis, including the summary and potential applications, are presented.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).