

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	嘉藤幹也	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	福島 孝典	教授	庄子 良晃	准教授
	審査員	佐藤 浩太郎	教授		
		稲木 信介	教授		
	澤田 知久	准教授			

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本博士論文は「剛直なトリブ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」と題し、日本語で書かれ、全六章から構成されている。クラスター錯体や配位高分子など、多数の金属中心を含む集積型金属錯体は、単核金属錯体には見られない特異な光電子、磁気、酸化還元、触媒特性などを示すことが期待されている。本論文は、1,8,13 位あるいは 1,8 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利用した集積型金属錯体の合成と、それらの物性を検討した結果をまとめたものである。

第一章「序論」では、過去に報告されている集積型金属錯体の構造や性質とともに、その合成戦略を概説し、本研究の目的と意義について述べている。

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と酢酸亜鉛二水和物の錯形成反応による 10 核亜鉛酸化物クラスターの合成と、クラスター形成機構の検討結果について述べている。得られた 10 核亜鉛酸化物クラスターは、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構造を有している。質量分析と単結晶 X 線構造解析を駆使することで、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、そこへ段階的に Zn(II)イオンが集積することで最終的に 10 核亜鉛酸化物クラスターが形成される機構を明らかにしている。

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、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、その発光および磁気特性について述べている。1,8,13-トリカルボキシトリブチセン、もしくは 1,8,13-トリヒドロキシトリブチセンと酢酸ランタノイドの反応により、それぞれ 2 個、もしくは 6 個のランタノイドイオンがトリブチセン配位子によって挟み込まれた単位構造を有する一次元配位高分子が得られることを示している。剛直かつ嵩高いトリブチセン配位子の影響により、配位高分子に含まれるランタノイドイオンは特徴的な 7 配位構造を有している。得られた配位高分子の発光特性の評価から、ランタノイドイオンに特徴的なシャープな発光帯が観察され、特に Tb(III)イオンを含む配位高分子が高い量子収率の緑色発光を示すことを見いだしている。

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、カルボキシ基の数が異なる二つの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ている。1,8,13-トリカルボキシトリブチセン、および 1,8-ジカルボキシトリブチセンと酢酸マンガン四水和物の錯形成により、それぞれ混合原子価 21 核、および 17 核マンガン酸化物クラスターが形成されることを見いだしている。詳細な構造の比較から、17 核クラスターが 21 核クラスターから 4 個の Mn(II)イオンが欠損したクラスターとして見なせることを示している。これらのクラスターの特性評価の過程で、レーザー照射により 21 核マンガン酸化物クラスター単結晶が変形する現象を偶然発見し、詳細な検討を重ねた結果、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ている。さらに時間分解測定の結果から、光励起状態におけるマンガン酸化物骨格の過渡的な構造変化について議論している。

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、配位子交換を用いたポスト修飾法を開発し、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ている。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は、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、および配位子交換後もマンガン酸化物骨格の構造や光熱変換特性が保たれていることを見いだしている。この知見に基づき、末端をピリジル基で修飾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官能基化することで、水溶液中で効率的な光熱変換を示す材料を開発している。さらに、21 核マンガン酸化物クラスターを機能性架橋点とするポリ(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ている。

第六章「総括」では、本研究で得られた成果を総括している。

これを要するに、本研究では、剛直なトリブチセン多座配位子を用いた集積型金属錯体の合成手法を開発し、得られた新規集積型金属錯体の構造と性質を明らかにした。本研究は、集積型金属錯体の構築における剛直多座配位子の有用性と発展性を実証するとともに、得られる集積型金属錯体の応用展開の大きな可能性を示すものであり、理學上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(理学)の学位論文として十分な価値があると認められる。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」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。