

論文審査の結果の要旨

氏名 清水 駿

本論文は5章から成る。

第1章は序論であり、金属イオン配列の構築手法に関する課題が述べられている。大環状配位子を基盤とした多核金属錯体の開発についての研究例のレビューを行い、解決すべき問題点、それを踏まえての本研究の目的について述べている。

第2章ではビスフェナントロリン大環状分子のプロトン化に基づく静電相互作用を駆動力としたアニオン性金属錯体の一次元配列について述べている。テトラクロロ金酸の添加に伴う大環状分子のプロトン化と集合挙動について、核磁気共鳴スペクトル測定や紫外可視吸収スペクトル測定、質量分析、動的光散乱測定、単結晶X線構造解析、原子間力顕微鏡測定、走査型透過電子顕微鏡測定、エネルギー分散型X線分析に基づいて詳細に議論されている。また、同手法をヘキサクロロ白金酸やホスホモリブデン酸に適用することで、白金イオンやモリブデンイオンといった種々の金属イオンを含むナノファイバーの構築が可能であることを示している。さらに、集積化された金イオンの還元による有機溶媒に分散可能な金ナノ粒子合成、および集積化されたモリブデンイオンの部分還元による混合原子価状態のモリブデンイオンを含むナノファイバー構築についても述べられている。

第3章ではビスフェナントロリン大環状分子の逐次的な金属イオン配位に基づくヘテロ二核金属錯体合成について述べている。金属イオン配列を速度論的に制御することで、白金単核錯体および白金亜鉛二核錯体、白金銅二核錯体が合成されており、各錯体について核磁気共鳴スペクトル測定や紫外可視吸収スペクトル測定、質量分析に基づいた同定が行われている。また、金属イオン選択的な配位子交換によるヘテロ二核錯体の構造安定化についても述べられており、

特に白金銅二核錯体において嵩高いフェナントロリン誘導体を銅中心に導入することで、空气中で安定な白金銅二核錯体が定量的に得られることが報告されている。

第4章ではビスフェナントロリン白金銅二核錯体の銅中心の配位子交換反応に基づくキラルなヘテロ二核金属錯体合成について述べている。配位子として C_s 対称なフェナントロリン誘導体を導入することで銅中心にキラリティを有する白金銅二核錯体を定量的に合成しており、その速度論的な構造安定性について核磁気共鳴スペクトル測定に基づく議論が行われている。また、側鎖に嵩高い官能基を持つビスフェナントロリン配位子を用いて同様のキラルな白金銅二核錯体の単結晶を得ることに成功しており、その結晶構造から本錯体が両金属中心にキラリティを持つ特異な構造であること、および一対の光学異性体のラセミ体がジアステレオ選択的に得られることを明らかにしている。

第5章では結論であり、本研究の総括と展望が述べられている。

以上のように、本論文ではビスフェナントロリン大環状分子を基盤とした金属イオン配列に関する研究を行い、相互作用や結合形成を制御することで共通の分子骨格から多様な金属イオン配列が構築可能であることを明らかにした。これらの成果は超分子化学や錯体化学、材料科学の分野に大きく貢献することが期待される。また、ビスフェナントロリン大環状分子のプロトン化と自己集合挙動の相関、ヘテロ二核錯体の金属イオン選択的な生成、および両金属中心にキラリティを有するヘテロ二核白金銅錯体のジアステレオ選択的な生成についての考察は学術的価値に富むものである。

なお、本論文は塩谷光彦教授、田代省平准教授、栗谷真澄博士、鎌塚達也氏、王重愷氏の共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験、解析、考察を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。