

論文審査の結果の要旨

氏名 横森 創

本論文は 5 章からなる。第 1 章では、本研究の背景として、電子とプロトンがカップルした新機能について、その舞台である機能性分子性物質、および分子性結晶中の水素結合、水素結合中のプロトンとカップルして電子状態の変化を起こす電子-プロトンカップル型機能、電子-プロトンカップル型機能性物質としての金属ジチオレン錯体他について解説されている。さらに、本研究の目的として、金属ジチオレン錯体結晶において、 d/π 電子とプロトンがカップルした新たな機能を開発することが述べられている。具体的には、金属として、金、ニッケル、亜鉛を用いた新規金属ジチオレン錯体結晶を作製し、その結晶および電子構造と物性を調べ、 d/π 電子とプロトンがカップルした新たな電子機能および光学機能を明らかにし、その機能の起源を解明することが目的であると記述されている。

第 2 章では、水素結合能を有するカテコール基が縮環した金ジチオレン錯体を合成したところ、金属ジチオレン錯体では初めて、三次元水素結合型アニオンフレームワーク構造を構築したことが述べられている。さらに、含まれる溶媒により、2 次元シートから 3 次元フレームワーク構造まで作製できることが述べられている。そして、金属カテコール縮環型ジチオレン錯体が、 d/π 電子と共に水素結合型分子性のフレームワーク構造を構築する良い積み木単位となることが記述されている。

第 3 章では、新規に合成したカテコール縮環型ニッケルジチオレン錯体で、合成時の溶液におけるプロトン移動とカップルした電子移動を通して、得られた結晶で脱プロトン化とカップルした磁性機能の変化を見出したことが述べられている。再結晶溶媒により、カテコール縮環型ニッケルジチオレン錯体は、その溶媒を含む 2 次元シートあるいは 3 次元フレームワーク構造を持つ錯体構造を構築することが述べられている。テトラヒドロフランを再結晶溶媒とした場合、脱プロトンと還元が起り、ニッケル錯体は非磁性であることが電子スピン共鳴(ESR)で明らかにされる一方、ジメチルスルホキシドの再結晶では、水素と電子の移動は起きず、磁性金属錯体となることが ESR で調べられたと記述されている。

第 4 章では、合成した亜鉛ジチオレン錯体において、プロトンを介した水素結合形成とカップルした電子移動により、新たなベイポクロミズムを発見したことが述べられている。溶媒を含まない亜鉛ジチオレン錯体をメタノール蒸気にさらしたところ、色がオレンジから黄色へ、また発光色もオレンジから黄色へ変化したことが述べられている。さらに、真空中に置くと、黄色から元のオレンジと色及び発光色は戻ることが述べられている。単結晶構造解析により、含溶媒化及び脱溶媒化により、色及び発光色変化を伴う

固相—固相転移を起こすこと、さらに H₂O 蒸気下でも同様の色変化が調べられたことが記述されている。これらの溶媒蒸気下において、可視光吸収で 0.12-0.16eV、発光で 0.10-0.14eV のブルーシフトが起こっていることが定量的にも明らかになったことが述べられている。その起源を調べるために第一原理計算を行ったところ、プロトンを経た水素結合形成で、亜鉛錯体と溶媒分子の分子軌道間の混成が起こり、亜鉛錯体から溶媒分子へ電子移動が起こったため、電子—プロトンカップル型のベイポクロミズムであることが明らかになったことが記述されている。

第 5 章は、まとめが述べられている。

以上、論文提出者は、d/ π 電子とプロトンのカップルによる新たな機能を開発したことを述べている。つまり、2 章では、金ジチオレン錯体で d/ π 電子とプロトンのカップルにより 3 次元水素結合型フレームワークが構築しうることを明らかにし、3 章ではニッケルジチオレン錯体で脱プロトンとカップルして磁性機能の変化が起こることについて述べ、さらに 4 章では亜鉛ジチオレン錯体で、d/ π 電子とプロトンのカップルを起源としたベイポクロミズムを発見し、高性能金属錯体の物質開発設計に対する重要な指針を与えたといえる。

なお、本論文第 2-4 章は、上田 顕、東野寿樹、熊井玲児、村上洋一、出倉 駿、藤野智子、河村光晶、尾崎泰助、森 初果との共同研究であるが、論文提出者が主体となって合成、測定、及び検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。

以上