

審査の結果の要旨

氏名 湊 拓 生

本論文は「Study on Development of Sequential Synthesis Methods for Constructing Multinuclear Metal Clusters by Using Multivacant Lacunary Polyoxometalates (多欠損型ポリオキソメタレートを用いた金属多核構造の逐次的合成法開発に関する研究)」と題し、全5章で構成されている。

第1章は序論であり、金属多核構造の化学・物理的特性と合成法についてまとめている。金属多核構造の合成法は主に三種類に分類できることを示し、逐次的な合成法が金属多核構造構築に有用な手法であることを示している。同時に現状の合成法における問題点を挙げ、それらを解決する一つ的手段として有機溶媒に可溶な多欠損型ポリオキソメタレートを配位子として用いることを提示している。

第2章では金属多核構造を構築するための配位子として有機溶媒に可溶な多欠損型ポリオキソメタレートの合成と分析を行っている。特に三欠損型ポリオキソメタレートに関しては有機溶媒中での縮合反応を抑制するために反応性の高い欠損部位へのアルコキシ基の導入を行っている。加水分解によりアルコキシ基を脱離させ、金属の導入が可能であることも見出している。また、多価アルコールを導入することにより、加水分解耐性のある有機-無機ハイブリッド構造の構築が可能であることも見出している。さらに、欠損部位同士が縮合した二量体構造においては、酸塩基の添加により空隙内で可逆的なプロトンの脱挿入が可能であることを明らかにし、プロトンを持たない二量体構造が高い塩基触媒活性を示すことを示している。

第3章では三欠損型ポリオキソメタレートを用いた金属多核構造の合成について行っている。三欠損型ポリオキソメタレートと種々の金属カチオンとを逐次的に反応させることにより単核、異種金属五核、二種類の異種金属七核、異種金属九核構造をそれぞれ選択的に合成できることを見出している。特に異種金属九核構造は、酸素架橋した金属多核構造の中で最も多くの種類の金属を有している化合物である。単核二量体構造は軸方向が大きく傾いた八面体構造をとることから、八面体配位の鉄三価の錯体において初めて単イオン磁石特性を

示している。種々の常磁性金属を用いて異種金属五核構造を構築することにより酸素配位子を介した金属同士の超交換相互作用を制御することが可能となり、優れた単分子磁石の創製を行うことに成功している。常磁性金属多核構造ユニットへの反磁性金属導入により幾何配位環境を微調整するモジュラー合成法の開発も行っている。モジュラー合成法により、酸素原子を介した金属間の角度と対応する交換相互作用の関係性を調査することや、単分子磁石特性を向上させることに成功している。特に鉄、マンガン、ルテチウム、ナトリウムを逐次導入した異種金属九核構造においては、遷移金属を導入したポリオキシメタレートの中で最も大きな活性化エネルギー障壁を示している。

第4章では六欠損型ポリオキシメタレートを用いた金属多核構造の合成について行っている。六欠損型ポリオキシメタレートとマンガンを反応させることによりマンガン二十四核を含む巨大なリング状六量体の合成に成功している。リングの内径は今までに報告されているポリオキソタングステートの中で最も大きな内径を有している。単量体ユニットは導入されたマンガン上に二種類の相互作用点を有し、有機保護基の脱着により多量体構造の再構築が可能だと考えている。そこで塩基の添加により有機保護基を脱離させたところ、マンガン十六核を含むリング状四量体の合成に成功している。これらの構造は単結晶 X線構造解析、元素分析、質量分析、超遠心分析、磁化率測定などを用いて分析を行い溶液中での六量体構造への解離や配位子の脱離、固体状態でのアニオン構造を明らかにすることで、複数の相互作用点を有する多量体の再構築過程を初めて見出すことに成功している。

第5章は全体の総括である。

以上のように、本論文では、有機溶媒に可溶な多欠損型ポリオキシメタレートを用いて金属多核構造を逐次的に合成することにより、金属の核数や種類が多い構造に対しても構造設計と構造構築を合理的に行うことに成功している。さらに、優れた単分子磁石特性を有する異種金属多核構造の合成や、劇的な構造変換反応が可能であることを見出している。本手法を用いることにより金属多核構造中の金属の組み合わせや配置を自在に制御することが可能になり、優れた機能を有する錯体合成において、従来の経験的な合成手法から脱却した真に合理的な合成を可能にする重要な知見を与えるものである。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。