

# 論文審査の結果の要旨

氏名 角 渕 由 英

本論文は 5 章から構成されており、シアノ架橋型銅-タングステン集積型金属錯体を用い、様々な有機配位子の導入を試みることで、新規分子磁性体の創成を行い、その物性について論じている。

第 1 章では、研究背景として、シアノ架橋型分子磁性体及びその磁気機能性、特に銅-タングステンオクタシアノ金属錯体を用いた分子磁性体のこれまでの研究背景が述べられ、本研究の目的及び概要についてまとめられている。

第 2 章では、有機配位子としてメチル基置換二座配位子に着目をし、4-メチルピリミジンや 5-メチルピリミジンを含む錯体の、合成法、結晶構造について報告した。これらの錯体は  $\text{Cu}^{\text{II}}$  と  $\text{W}^{\text{V}}$  が交互にシアノ架橋した 3 次元構造を有しており、1 次元チャンネルが存在し、水分子を含んでいた。4-メチルピリミジンや 5-メチルピリミジンは、骨格を形成する  $\text{Cu}^{\text{II}}$  イオンに配位していることが明らかとなった。この結果は、構築素子として用いた有機分子を修飾した分子を用いても、類似の結晶構造を構築可能であることを示しており、銅-オクタシアノタングステン強磁性骨格が構築素子として非常に有用であることを示すものである。

第 3 章では、有機配位子としてハロゲン置換単座配位子、3-ヨードピリジン、3-ブロモピリジン、3-クロロピリジンを用い、3 種類のシアノ架橋集積型二次元錯体を合成した。これらの錯体では、 $\text{Cu}^{\text{II}}$  と  $\text{W}^{\text{V}}$  が交互にシアノ架橋した層状構造が積層していることがわかった。3-ヨードピリジンと 3-ブロモピリジンを用いた錯体の結晶構造中に、配位水及び結晶水分子は含まれておらず、ハロゲン置換ピリジンのハロゲン原子と、シアノ基の窒素原子の間の距離が、各原子のファンデルワールス半径の和よりも短く、ハロゲン置換ピリジン分子とオクタシアノタングステンのシアノ基の窒素原子間にハロゲン結合が存在することを見出した。

第 4 章では、3 章で見出したハロゲン結合を有する錯体の耐熱性について記述されている。これら錯体は水分子を有しないため、150 °C までの熱的安定性を示すことが明らかとなった。更に、ハロゲン置換ピリジン分子のハロゲン原子と、オクタシアノタングステンのシアノ基の間におけるハロゲン結合の成り立ちを分子軌道計算により明らかにした。

第 5 章は、本研究のまとめであり、シアノ架橋型銅-タングステン集積型金属錯体の構築素子としての有用性について論じると共に、ハロゲン結合が分子磁性体の構築に有用な要素であることを述べている。

本論文の成果は、銅-タングステン集積型金属錯体を用い、様々な置換基を有する有機配位子を導入することが可能であることを示すとともに、集積構造の制御においてハロゲ

ン結合が、従来の水素結合や $\pi$ - $\pi$ 相互作用と同様に有用であることを示した点である。特に、ハロゲン結合を用いた集積型磁性錯体の設計は、今まで以上に多様な構造体の構築を可能にするだけでなく、水分子を含有しない非溶媒の高熱耐久性分子磁性材料の構築に繋がる可能性を有することを示す重要な結果である。

なお、本論文題 2 章、第 3 章、第 4 章は、金子宗平・中林耕二・大越慎一との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験、分析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。

## 最終試験の結果の要旨

氏名 角 淵 由 英

成績 合 格

本委員会は、論文提出者に対し平成26年1月27日、学位論文の内容及び関連事項について、口頭試験を行った。

その結果、論文提出者は、化学特に物理化学について博士（理学）の学位を受けるにふさわしい十分な学識をもつものと認め、審査委員全員により合格と判定した。