

論文審査の結果の要旨

氏名 尾崎 仁亮

本論文は全4章より構成されており、第1章は研究の背景と目的、第2章は Co^{II} と $[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$ 、4-メチルピリジン、ピリミジンを構築素子とした金属錯体の合成と結晶構造の決定および結晶構造と相転移挙動の湿度応答性、第3章は、第2章で観測した相転移挙動の熱力学的な観点からの解析、第4章は研究のまとめについて述べている。以下に各章の概要を示す。

第1章では、本研究の背景が述べられており、機能性錯体を合成する上での、シアノ架橋型金属錯体の優位性が、設計性の観点から説明されている。また、相転移現象が、記録材料やセンサー、ディスプレイなどへの応用が期待される機能性であることを紹介した上で、スピンをもたない低スピン状態($S=0$)とスピンを有する高スピン状態($S=2$)の間をスイッチングする Fe^{II} スピנקロスオーバー現象や、複数の金属イオン間での電子の授受による電荷移動現象に基づく相転移現象を紹介している。続いて、金属錯体の外場応答性について、光応答性と化学環境応答性を例に、化学・物理学の分野において、幅広く研究が行われていることについて述べている。

第2章では、 Co^{II} と $[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$ 、4-メチルピリジン、ピリミジンを構築素子とした3次元ネットワーク構造を有する金属錯体の合成を行い、結晶構造の決定と、電荷移動型スピン転移に基づく温度相転移現象の観測を行い、さらに、それらの湿度応答性について検討している。この結果、低湿度条件下においては、構造中に含まれる結晶水の一部が脱離することで、結晶水により形成される水素結合ネットワークの一部が分断されることを明らかにしている。また、相転移現象の湿度応答性については、低湿度条件下における相転移温度の上昇と温度ヒステリシスの縮小を報告しており、特に温度ヒステリシスに関しては、95 K (100% RH)から 54 K (5% RH)という、非常に大きな応答性が観測されている。

第3章では、第2章で観測された相転移現象に関して、示差走査熱量測定および、相転移の平均場モデルである Slichter-Drickamer モデルを用いて、熱力学的な観点より考察を加えている。この結果、本錯体の相転移現象の湿度応答性は、錯体内部の水素結合ネットワークの変化により協同効果に変化することに基づくということを明らかにしている。

第4章では、 Co^{II} と $[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$ 、4-メチルピリジン、ピリミジンを構築素子とした相転移材料を用いて、その湿度応答性について検討した、本論文の研究結果のまとめについて述べている。本錯体が光応答性を示すことと併せて、複数の外部刺激に応答する材料を合成することが可能であったのは、シアノ架橋型金属錯体の設計性の高さや構造の柔軟性を有しているからであると結論づけている。

本論文では、電荷移動型スピン転移に基づく相転移現象の観測に続いて、その湿度応答性を検討し、熱力学的な観点から考察を加えることで、湿度応答性が系中の協同効果の変化に基づくものであることを明らかにしている。物質中に働いている協同効果を制御することで、相転移挙動を劇的に変化させることが可能であると実証したことは、学術的に意

義深い。また、応用展開の観点からは、相転移材料の駆動温度の制御は、重要な研究課題であり、本研究は、こうした制御につながる重要な知見を明らかにしており、応用展開につながる研究としても、価値は高い。なお、本論文の第2章および第3章は、所裕子、宮本靖人、大越慎一との共同研究であり、既に学術雑誌として出版されたものであるが、論文提出者が主体となって実験、解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上の理由から、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 尾崎 仁亮

成績 合格

本委員会は、論文提出者に対し平成27年1月29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。