

審査の結果の要旨

氏名 大須賀 孝史

複数の金属イオンを自在に配列できれば、金属イオン同士が互いに影響し合い、単独の場合では見られない性質の発現につながる。配列の性質は金属の種類・数・配置に大きく依存するため、金属イオンの精密な集積法の確立が望まれている。従来、金属イオンの一次元配列や二次元配列は、複数の配位サイトを持つ有機配位子を骨格として合成されてきた。しかし、有機配位子の合成は煩雑な過程を要するために設計例は限られている。さらに、立体的な制約ゆえ、三次元配列に至っては合成の対象とすらされてこなかった。

本研究では、金属イオンの三次元配列を簡便かつ自在に構築することを目指した。自己集合性錯体が形成する孤立空間を金属イオンの集積場として利用することで、種々の三次元配列を精密に構築した。

本論文は以下の6章から構成されている。

第1章では、本研究の背景、目的および概論を論じた。

第2章では、 m 個の金属イオンを有する平面多核錯体を n 分子積層することで、 $[m \times n]$ 型の金属イオン三次元配列を構築した。配列を構築する金属の数($m \times n$)は、多核錯体の金属数(m)と積層数(n)による厳密に制御できる。この際、平面状多核錯体を配置し、積層状態や積層数といった集積状態を制御する「場」として、一義構造を有する自己組織化中空錯体を利用した。実際には、平面状多核錯体として芳香環で架橋された Au(I)三核錯体に着目し、 $[3 \times n]$ 型 Au(I)配列とした。積層数($n = 1-3$)は中空錯体の高さで精密に制御できた。さらに、Au(I)配列は、中空錯体の形状に合わせた形状をとっていた。はじめに、平面分子を1分子包接可能な中空錯体の水溶液に、Au(I)三核錯体を懸濁させ、60 °C で1時間加熱攪拌した。三核錯体が定量的に包接され、 $[3 \times 1]$ 型 Au(I)配列が得られたことは NMR および質量分析によって確認した。中空錯体の柱を伸張し、同様に $[3 \times 2]$ と $[3 \times 3]$ 型 Au(I)配列(すなわち Au(I)三核錯体の2分子、3分子包接構造)を構築した。 $[3 \times 3]$ 型 Au(I)配列の X 線結晶構造解析により、9 個の Au(I)イオンは三方プリズム型に並んでいることを明らかにした。ゲスト Au(I)三核錯体間の Au...Au 距離(3.21–3.23 Å)はファンデルワールス半径の和(3.6 Å)より短く、Au(I)–Au(I)相互作用が働いていた。

第3章では、前章で構築した $[3 \times n]$ 型 Au(I)三次元配列($n = 2, 3$)を基盤として、中空錯体内部で Au(I)三核錯体と Ag(I)イオンを交互に積層することにより、サンドイッチ型 Au(I)-Ag(I)異種金属イオン配列を合成した。 $[3 \times 2]$ 型 Au(I)配列の水溶液に Ag(I)イオンを添加すると、ダブルデッカー型 $Au_3-Ag-Au_3$ 配列が得られた。Au(I)配列は Ag(I)イオンのみを非可逆的に認識するため、Au(I)-Ag(I)相互作用が包接の駆動力となっていると考えられる。同様に、3 当量の Au(I)三核錯体と 2 当量の Ag(I)を用いることで、トリプルデッカー型 $Au_3-Ag-Au_3-Ag-Au_3$ 配列の構築に成功した。これらの構造は 2 次元 NMR を用いた詳細な解析と X 線結晶構造解析により明らかにした。とりわけ、後者の配列は中空錯体内でのみ安定に存在するものであり、中空錯体を用いると特異な配列も構築可能であることを示した。

第4章では、トレイ型錯体を用いて金属イオンの三次元配列を合成した。前章までの金属イオン配列は、中空錯体を鋳型としており、中空錯体の大きさや形状が三次元配列を事前に決定する。そのため、目的の配列に合った中空錯体をあらかじめ用意する必要があり、中空錯体を取り替えることなく、構築した中空錯体の組成を後から変化させることは出来ない。そこで本章では、浅い凹みをもつトレイ型 Au(I)三核錯体を設計し、これを足場として上部に平面状 Au(I)三核を積層することで、同じトレイ型ホスト分子から種々の配列を構築した。Au(I)三核錯体の積層数(n)は、溶媒条件や Ag(I)イオンの添加にしたがって一義的に定まった($n = 2-4$)。

第5章では、中空錯体の内部で構築した $[3 \times n]$ 型 Au(I)配列($n = 1-3$)の伝導度特性を明らかにした。Au(I)配列の伝導度は、STM を利用して電極間に Au(I)配列単分子を挟み込むことで測定した。Au(I)配列($n = 1-3$)は数ナノメートルサイズであるにも関わらず高い伝導度を示し、伝導距離に応じた減衰率が小さいことから、長距離電子移動に適していた。さらに計算により、Au(I)イオンのプリズム状の並びが、高効率の伝導特性に寄与していることを示した。

第6章では、本研究の総括と今後の展望を論じた。

以上、本論文では、平面状多核錯体の積層状態を精密に制御することにより、Au(I)および Au(I)-Ag(I)三次元配列を構築した。自在に設計した種々の金属配列は、金属間相互作用による発光や触媒作用といった性質の発現や、数ナノメートルサイズの材料としての利用が期待される。

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。