

論文審査の結果の要旨

氏名 柴田 祐介

本論文は4章と付録からなり、第1章は研究の背景と目的、第2章はメタラジチオレン環をベンゼン環で連結した新規な9族金属三核錯体の合成と結晶構造および電気的・光学的物性、第3章は環状三核錯体を用いたFe-Co結合集積型クラスター錯体の合成、第4章は研究結果のまとめについて述べられている。以下に各章の概要を記す。

第1章では研究の背景について述べている。金属はバルクから微粒子、クラスター、原子とサイズが小さくなるにつれて電子状態が変化し、それぞれ異なった興味深い物性を示すことが知られている。近年、サイズの小さな微粒子が合成されるようになるにつれて、微粒子とクラスター錯体の領域がオーバーラップしてきており、この境界領域の研究が盛んに行われている。金属原子集積体としてよく研究されている微粒子は、金属原子の自己集合により合成されることが多く、サイズ制御や原子の配置を規定することは難しい問題である。そこで本研究では金属-金属結合を有するクラスター錯体を構成単位として、分子中で金属原子を集積化させることを試みた。これにより、金属原子の位置制御、つまり金属集積体の電子状態を制御することが可能となる。

第2章では金属集積体の第一段階として、メタラジチオレン環をベンゼン環で連結した新規なコバルト、ロジウム、イリジウム三核錯体を新規に合成し、結晶構造と電気的・光学的物性を明らかにした研究について述べている。反応基質により三核錯体の生成が制限されていた従来の合成法にかわる新たな合成ルートとして、ベンゼンヘキサチオールと金属源となる錯体の錯形成による合成法の検討を行った。これによりコバルトシクロペンタジエン錯体を従来法より高収率で得、またコバルト、ロジウム、イリジウムのペンタメチルシクロペンタジエン錯体を新たに得ることができた。単結晶が得られた三核錯体のX線結晶構造解析を行い、メタラジチオレン環の芳香族性と金属間相互作用の相関を明らかにした。また、電子スペクトル解析と電子構造のDFT計算から、三核錯体の電子状態を考察した。

第3章では金属-金属結合生成反応を用いた金属の集積化について述べている。第2章で得られたコバルタジチオレン三核錯体に鉄-コバルト結合生成反応を適用し、鉄-コバルト結合集積型6核錯体を合成した。得られた2種類の異性体のうち単結晶が得られた錯体についてX線結晶構造解析結果の考察を行い、結晶のパッキング状態について明らかにした。また、それぞれの錯体について電気化学測定を行い、すべての鉄-コバルトユニット間に電気的相互作用が存在することを明らかにした。

第4章では以上の結果を総括し、今後の展望を述べている。また、Appendixとして構造解析結果を記している。

以上、本論文ではベンゼンヘキサチオールと錯体との錯形成により新たなメタラジチオレン三核錯体の合成法を見出したとともに、得られた三核錯体の結晶構造と電気的・光学的物性を明らかにしたこと、また、鉄-コバルト結合集積型錯体を合成し、その結晶構造と金属原子間の電気的相互作用の存在を明らかにしたことを記述している。本博士論文に

において明らかにされた金属集積錯体の合成と性質は、クラスター化学の分野を大きく進展させると期待される。なお、本論文第2章および第3章は朱 保華、久米晶子、西原 寛との共同研究であり、一部はすで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および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。したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。