

ふりがな こみやま たかし
氏名 込山 剛
学位 博士(理学)
学位記番号 新大院博(理)第235号
学位授与の日付 平成17年3月23日
学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当

博士論文名 Synthesis and properties of centered icosahedral twelve-coordinated lanthanide or alkaline earth metal clusters formed by bis(amino acidato) transition metal complex ligands
(ビスアミノ酸遷移金属錯体を配位子として用いたランタノイド又はアルカリ土類金属を中心を持つ正二十面体型12配位クラスターの合成と性質)

論文審査委員
主査 教授 湯川 靖彦
副査 教授 澤田 清
副査 教授 樫田 昭次
副査 助教授 佐藤 敬一
副査 助教授 松岡 史郎

博士論文の要旨

近年、ナノマテリアルの研究分野の一つとして異核多核錯体の研究が活発に行われている。しかし、ランタノイドと遷移金属との組み合わせはバルク磁石の研究分野では古くから優れた研究が数多く行われているにもかかわらず、ランタノイドと遷移金属とを含む異核多核錯体の研究例は極めて少ない。数少ない研究例の一つとして五十嵐らによって報告された、12配位のランタノイド又はアルカリ土類金属を含むL-プロリナト架橋ニッケル(II)クラスター(Ni-proクラスター)の電気化学的性質は、大変興味深く、その性質がナノマテリアルに応用できる可能性がある。しかしながら、このNi-proクラスターは、電気化学的に不安定であった。よって、本論文では、これらクラスターをより詳細に研究し、電気化学的により安定なクラスター錯体を合成し、これらの錯体の性質を調べることを目的としている。

本論文は、4つの章から構成されている。第1章は序論、第2章はビス(L-プロリナト)錯体を配位子として用いたランタノイドあるいはアルカリ土類金属を含む異核多核錯体の合成及び性質、第3章は12配位のランタノイド又はアルカリ土類金属を中心を持つL-アゼチジン-2-カルボキシラト架橋ニッケル(II)クラスター錯体の合成と性質、第4章は結論である。

第1章では、近年、注目を集めている異核多核錯体について簡潔に述べた後、本研究の目的について述べられている。

第2章では、以下のことが述べられている。まず、Ni-proクラスターの電気化学的性質を詳細に検討するため、遷移金属をZnに換えてクラスター(Zn-proクラスター)を合成し、Ni-proクラスターとの比較検討を行った。X線構造解析の結果、Zn-proクラスターの構造は、Ni-proクラスターの構造と同じであったが、サイクリックボルタメトリー(CV)によれば、測定可能な領域に酸化還元波が観測されず、Ni-proクラスターで観測された多段階酸化還元波はNiに由来するものであることを証明した。次に、混合原子価状態にあるクラスターの単離を試みた。遷移金属をこれまでのNiからCoに置換することにより、混合原子価状態のクラスター(Co-proクラスター)の合成及び結晶化に成功した。IRスペクトル、元素分析、X線構造解析及びCVの結果から、中心金属がLn(Ln=La, Ce)では、Co₈の酸化状態がCo^{III}₁Co^{II}₅であり、中心金属がBaでは、Co₆の酸化状態がCo^{III}₂Co^{II}₄である事が分かった。また、これらのCo-proクラスター

を電気化学的に還元することで、 Co_6 の酸化状態が Co^{II} であるクラスターの単離に成功した。したがって、Co-pro クラスタは、中心金属の価数を換える事で、Coの酸化状態をコントロール出来る事が分かった。また、電気化学的にもCoの酸化状態をコントロール出来る事が分かった。

第3章では、以下のことが述べられている。構成する全てのニッケルイオンを可逆的に多段階酸化還元できるクラスターの合成を試みた。配位子をL-プロリンからL-アゼチジン-2-カルボン酸(Hazca)に換えることにより、電気化学的に安定なクラスターの合成に成功した。X線構造解析の結果、Ni-azca クラスタはNi-pro クラスタと同じ構造である。CVの結果より、Ni-azca クラスタはNi-pro クラスタよりも電気化学的に安定である事がわかった。また、中心金属のLnを換える事により、 $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ の酸化還元電位をコントロール出来る事がわかった。更に、中心金属をバリウムに換えたクラスターでは、 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ で6つの $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ に由来する可逆な酸化還元波が観測できた。即ち、全てのNiに由来する酸化還元波を観測する事が出来る電気化学的に安定なニッケル(II)クラスターの合成に成功した。

第4章では、各章で得られた結果を包括して述べ、ビスアミノ酸遷移金属錯体を配位子として用いたランタノイド又はアルカリ土類金属を中心に持つ正二十面体型12配位クラスターのナノマテリアルとしての可能性について論じている。

審査結果の要旨

本論文では、研究の方向を定めた上で化合物の合成を行い、得られた化合物の構造及び電気化学的性質などの諸物性について調べた結果が述べられている。

本論文で展開された研究は、内容の独創性並びに適切な実験手法の選択において高く評価されるべきものである。特に、種々の合成を行って目的に合う化合物を得るための合成法を確立し、幾つかの興味深い性質を示す化合物を発見したこと、それらについて詳細な諸物性の研究を行っていることは高く評価できる。

また、本論文は、国際的に評価の高い雑誌に発表されている内容を含み、論文の質としても学位論文の水準として十分なものであると判断した。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として十分であると認定した。