

## 論文の内容の要旨

氏名：細谷 遥 佑

博士の専攻分野の名称：博士（理学）

論文題名：Structures and Properties of Multinuclear Copper Complexes Formed through Spontaneous Reactions and Self-Assembly（自発的反応と自己集合により形成する多核銅錯体の構造と特性）

本論文は、自発的反応と自己集合を通じて多核銅錯体を形成させ、得られた錯体の特性を明らかにすることで、機能を持つ多核金属錯体を容易に形成するための指針を示すことを目的としている。

金属錯体は、配位子と金属イオンから形成される分子で、その組み合わせを変えることにより、様々な機能や特性を持たせることが可能である。その中でも、分子内に複数の金属イオンを持つ多核金属錯体は、単核錯体では示さない物性や特性を持つことで注目されている。多くの金属錯体は、反応条件を検討し、予め合成された配位子を金属イオンと複合させることによって合成される。一方で、配位子前駆体が金属イオン存在下で自発的反応を起こして変化し、配位子として錯体を形成する場合もあるが、未だ数例しか報告されていない。これらの報告では、配位子としてニトリルやジオンジオキシムが用いられている。ニトリルを用いる系では、メタノール中で銅(II)イオンと混和するだけでは単核銅錯体のみしか得られず、この系で多核銅錯体を形成している反応では、ピラゾールを追加している。配位子がジオンジオキシムの場合は、銅(II)イオンと混和するだけで、多核銅錯体が形成する系が報告されているが、ジオンジオキシムとしてアセチルアセトンジオキシムを用いた例だけであり、このような反応がどの程度一般性があるか明らかになっていなかった。

本論文では、複数の環状の1,3-ジオンジオキシムと硝酸銅(II)から自発的反応と自己集合を通じて多核銅錯体が形成する例を見出した。さらに、得られた錯体結晶の磁気特性を明らかにした。これらの成果は、機能を持つ多核金属錯体を容易に形成するための足がかりとなると考える。

本論文は4章より構成されている。

第1章では、多核金属錯体の応用例及び自発的反応の報告例を挙げ、本研究の位置付けを示した。

第2章では、1,3-ジオンジオキシムと硝酸銅(II)を混和するだけで、温和な条件で自発的反応と自己集合を介して多核銅錯体が形成する系を見出したので、これについてまとめた。配位子としてシクロヘキサン-1,3-ジオンジオキシムを用いた場合は、配位子3つと銅(II)イオン3つからなる三核銅錯体が形成した。錯体中の3つの配位子は全て活性メチレンが酸化されており、そのうちの2つは溶媒のメタノールによりヘミアセタール構造を形成していた。結晶中でこの錯体は、オキシム基が隣の分子の銅(II)イオンにも配位することで一次元鎖を形成していた。配位子としてシクロペンタン-1,3-ジオンジオキシムを用いた場合は、配位子3つと銅(I)イオン2つからなる二核銅錯体が形成した。錯体中の3つの配位子のうち2つは活性メチレン間に二重結合を形成することで繋がっていた。残りの1つの配位子は構造変化していなかった。

第3章では、ほぼ同じ錯体分子でありながら、再結晶条件を変えることで分子配列の大きく異なる結晶を作ることに成功した。一次元鎖を持つ三核銅錯体を塩基性水溶液から再結晶すると、元の分子配列とは異なり一次元鎖を形成しない三核銅錯体の結晶が得られた。この錯体は、3つの配位子の活性メチレンが溶媒の水によりアセタール構造を形成していた。両錯体の結晶は、分子配列の違いにより異なる磁気特性を示した。分子内相互作用は、両結晶とも反強磁性であった。一方で、分子間相互作用は、メタノールから得られた結晶では、オキシム基を介した弱い強磁性であったのに対し、塩基性水溶液から得られた結晶では、相互作用がなく、錯体分子は磁氣的に孤立していた。

第4章では、本論文の総括を行なった。本研究では、簡単な有機配位子と金属イオンを温和な条件下で混和するだけで、多核金属錯体を容易に形成することができる可能性と得られた錯体が機能を持つ可能性を示した。さらに、得られた錯体結晶の構造や特性を容易に変化させることができる可能性も示した。以上より、簡単な構造の配位子と各種金属イオンを混和するだけで、複雑な構造をもち、

様々な特性や機能を示す多核金属錯体を容易に形成させるための指針を示すことができた。