

## 論文審査の結果の要旨

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）

審査委員：（主査） 教授 大 月 穰

（副査） 教授 青 山 忠 教授 芦 澤 好 人

本論文は、複雑な多核金属錯体の合成に関する新しいアプローチを提示する研究であり、その方法論と成果は化学、特に配位化学や金属錯体化学の分野において重要な貢献をしている。金属錯体は、金属イオンと有機分子からなる化合物であり、金属イオンの選択、有機分子の設計、さらに金属イオンと有機分子の組み合わせを活かした豊富な化学を展開することができる。中でも、一つの分子中に複数の金属イオンを含む多核金属錯体は、上記の要素にさらに金属間相互作用が加わり、ますます多様な特性を付与することができる。問題点は、構造が複雑になると、その構造を作るのが困難になることである。

この研究は、単純な有機配位子と金属イオンを用いて、穏やかな条件下で複雑な多核金属錯体を合成する手法の可能性を示している。この手法により、事前の複雑な有機合成段階を経ずに、錯体形成と同時に温和な条件で進行する自発的反応を利用して複雑な構造を得ることが可能となる。さらに、得られた多核金属錯体の示す特性が、これもまた温和な条件で、結晶中の錯体の配列を変えることによって変化させることができることを示した。

論文は、(1章) 多核金属錯体についての研究の背景及び課題、(2章) 新しい自発的反応・自己集合系の発見、(3章) 同じ金属錯体を再結晶し直すことで配列を変換することによる異なる磁気特性を持つ結晶の作製、(4章) 研究成果の要約と展望という構成となっている。特に2章で述べられている1,3-ジオンジオキシムと硝酸銅の組み合わせを通じて多核銅錯体を形成する新しい系の発見は注目に値する。自発的な反応と自己集合過程を経る金属錯体の合成は例が無かったわけではないが、散発的な報告に留まり、どの程度一般性があるかは明らかになっていなかった。ここでは有機分子の構造が異なっても自発的反応と自己集合が起こり、多核金属錯体ができること、また、有機分子構造の小さな違いが生成する構造の大きな違いにつながることを発見することによって、本研究はこの手法の一般性と拡張性の可能性を示したことに価値がある。得られた構造は単結晶X線解析を中心として各種データによって着実に確定されている。3章では、自発的反応と自己集合で得られた錯体をもう一度異なる条件で再度結晶化させることで結晶中での錯体の配列を変換できることを示した。磁化率の挙動の違いを示すことによって、構造変化に伴って特性を変化させられることを実例で示した。本研究によって、極めて単純な有機分子と金属イオンの組み合わせからスタートして、複雑な多核金属錯体を形成させ、さらに錯体の配列を変換することによって特性を変化させるという一連のストーリーが完成している。

この研究による自発的反応と自己集合による多核金属錯体の合成手法は、一般性と拡張性の可能性は十分示されたとはいえ、用いられた金属イオンと有機分子の組み合わせはまだ限られたものである。しかし、逆に今後の発展性のある手法とその考え方を提示をしている研究であるともいえるので、発展する可能性のある分野の端緒を開いたといえる点でも本研究の価値が認められる。

本研究は、細谷氏が自立して取り組んだものであり、化学において学術的な意義が高い課題である。先行研究は十分に検討され、結果の処理や考察は適切であり、内容に新規性及び独創性が認められる。論文は論理的に構成されており、一貫性が認められる。また、研究倫理を遵守して遂行されている。

以上のことは、本論文の提出者が自立して研究活動を行い、又はその他の高度な専門的業務に従事するに必要な能力及びその基礎となる豊かな学識を有していることを示すものである。よって本論文は、博士（理学）の学位を授与されるに値するものと認められる。

以 上

令和6年2月15日