

審査結果の要旨

審査委員会

審査員主査 博士後期課程 専攻長	酒井 陽一
審査員	徳納 一成
審査員	棚橋 秀行
審査員	堀内 将人
審査員	光田 恵
審査員	北澤 孝史

論文題目： 混合原子価鉄三核フッ素置換安息香酸錯体の原子価揺動の
 ^{57}Fe メスバウアー分光法による研究

申請者： 小木曾 了 (論文博士)

審査要旨

混合原子価鉄三核フッ素置換安息香酸錯体は、原子価(酸化数)の異なる3つの鉄イオンをもつ錯体化合物である。混合原子価錯体においては、3つの鉄イオン間での電子移動のために原子価が固定されないということが起こり、これを原子価揺動という。混合原子価錯体における原子価揺動現象は化学的に興味深いものであるが、固体中の電子移動に関わる種々の工業的応用にもつながる可能性を持つ。本論文において、申請者はこのような背景のもと、 ^{57}Fe メスバウアー分光法、X線回折法などの手法により、いくつかの混合原子価錯体における原子価揺動に関する新しい現象を明らかにした。

本論文は全7章からなる

第1章においては、研究の背景と目的について述べている。混合原子価化合物および原子価揺動についての概要が説明され、また本論文の研究対象物質が属する混合原子価鉄三核カルボン酸錯体における原子価揺動の先行研究が紹介されている。その上で、未解決の課題は何か、何故この研究対象物質を選択したか、何を明らかにしたいかなどの本論文の研究目的が述べられている。

第2章では、使用された測定方法、すなわち、 ^{57}Fe メスバウアー分光法、X線回折法などの原理、実験法が述べられている。また、本論文の研究で使用した測定機器についての説明がなされている。

申請者 [小木曾 了]

第3章では、結晶溶媒としてジクロロメタンをもつペンタフルオロ安息香酸を配位子とする三核鉄錯体の2つの結晶形（六方晶系と斜方晶系）を化学合成的に作り分ける手法を確立した。2つの結晶形は、化学組成が同じ化合物であるにもかかわらず、メスバウアースペクトルにおいて顕著な原子価揺動の違いを示した。両錯体における原子価揺動挙動の違いの要因は、結晶中での分子構造と結晶構造の違いに帰せられた。単結晶 X 線構造解析により、この2つの結晶形の構造を明らかにした。六方晶系錯体では、3つの鉄イオンは正三角形で位置形成している。一方、斜方晶系錯体では、3つの鉄イオン間の位置は非等価で、二等辺三角形で位置形成している。3つの鉄イオンが正三角形で等価な場合は、電子移動するのに最適な条件となり、その結果、室温において原子価揺動現象を起こす。一方、斜方晶系では、3つの鉄イオンが二等辺三角形を形成しているため電子移動が起きず、原子価揺動が高温でも起こらないことを明らかにした。

第4章では、配位子であるペンタフルオロ安息香酸のF原子を1つH原子に置き換えた2種のテトラフルオロ安息香酸で、2種の混合原子価鉄三核テトラフルオロ安息香酸錯体を合成した。フッ素置換安息香酸配位子からの電子吸引効果は、錯体の ^{57}Fe メスバウアー挙動に反映されなかった。

第5章においては、減圧加熱で六方晶系混合原子価鉄三核ペンタフルオロ安息香酸錯体から結晶溶媒を取り除く実験法を確立し、さらに、その結晶溶媒のない錯体粉末を種々の有機蒸気にさらし、再び有機分子を結晶溶媒として取り込ませることに成功した。得られた試料の ^{57}Fe メスバウアー測定、X線回折測定により、原子価揺動現象に着目しながら、結晶溶媒分子が抜けた空のチャンネル構造について知見を得ることができた。結晶溶媒のない錯体が、気体状の有機分子を取り入れることができ、それを ^{57}Fe メスバウアー分光で検出できることは、有毒ガスセンサーとしての工学的応用の可能性を拓くものであった。

第6章では、3つの鉄イオンの1つをクロムイオンに置き換えた混合原子価異種金属ペンタフルオロ安息香酸錯体の合成に成功した。3つの金属イオンの中で2つの鉄イオンとの間でのみ電子の移動が起き、クロムイオンはその電子移動に関わらないことを、 ^{57}Fe メスバウアー分光法を用いて明瞭に示すことができた。

最後に、第7章では、本研究で得られた実験結果と成果の全体を概観し、総括した。

本研究においては、混合原子価三核鉄フッ素置換安息香酸錯体を研究対象として、 ^{57}Fe メスバウアー分光、X線回折法により興味深い以下の成果を得た。①原子価揺動現象が結晶溶媒に強く影響される。②結晶構造の違いによっても原子価揺動現象に大きな違いとなってあらわれる。③工学的な応用として、原子価揺動現象を ^{57}Fe メスバウアースペクトルで観測することで、錯体の結晶に取り込んだ溶媒分子の有無を区別できる可能性も見出した。

以上の本論文の研究は、4編の査読論文としてすでに出版されている。すべて英文であるが、うち2編は海外の学術雑誌に、2編は日本化学会、日本放射化学会の英文雑誌に掲載された。4編のうちの1編は申請者が第一著者である。

申請者・小木曾了は博士（工学）の学位を受けるのに十分な資格を有すると判断する。

申請者〔 小木曾 了 〕