

論文審査の要旨および学識確認結果

報告番号	甲 第 号	氏 名	辻 享 志
論文審査担当者：	主査	慶應義塾大学教授	理学博士 中嶋 敦
	副査	慶應義塾大学教授	博士(工学) 磯部 徹彦
		慶應義塾大学教授	工学博士 藪下 聡
		慶應義塾大学教授	工学博士 吉岡 直樹
(論文審査の要旨)			
<p>学士(理学), 修士(理学) 辻享志君提出の学位請求論文は「有機ユウロピウムサンドイッチ錯体の液相合成とその物性」と題し, 5章から構成されている。</p> <p>二価ユウロピウム(Eu)を有機分子と複合化させた有機ユウロピウム金属錯体は, Eu^{2+}の 4f-5d 遷移に由来する光遷移特性や 4f 電子スピンの由来する磁気応答性を有機配位子の化学修飾で制御できるだけでなく, 規則配列した Eu^{2+}イオン間に磁氣的・電子的な相互作用の発現が期待される。気相中で Eu 原子と 1,3,5,7-シクロオクタテトラエン(COT)分子を混合すると, Eu から COT への電荷移動が逐次的に起こり, Eu^{2+}と COT^{2-}が交互に積層した有機ユウロピウム多層サンドイッチ錯体が生成する。一方, 液相中では Eu と COT を液体アンモニア中で混合すると, Eu と COT が 1:1 の組成比で構成される二価ユウロピウム錯体(Eu-COT)が生成する。反応機構の類推から, 液相合成による 1:1 組成の Eu-COT 錯体は, 気相中の錯体と同じ多層サンドイッチ構造を有すると考えられるものの, 溶解性が乏しく, 酸素との反応性が高いといった取り扱いの難しさから, この Eu-COT 錯体の構造や物性の評価は困難とされていた。</p> <p>そこで本研究では, Eu-COT に対する液相合成の条件を検討し, 生成物の各種構造評価を嫌気条件で行うための方法論を開発しつつ, 液相合成された Eu-COT が多層サンドイッチ構造を有することを明らかにした。さらに, 2つのトリメチルシリル(TMS)基が COT 配位子に導入されたEu-COT誘導体(Eu-COTTM)の合成も達成し, 構造評価を行うとともに, 磁気特性および光学特性を Eu-COT と比較することで, 有機配位子の置換基効果を検証した。TMS 基が有機ユウロピウム錯体の蛍光量子収率を大きく向上させることを明らかにし, 量子化学計算との比較からその光学特性の起源を考察した。</p> <p>第 1 章では, 本研究の背景と各章の内容を概説するとともに, 本論文の目的と意義を述べている。</p> <p>第 2 章では, 各錯体の液相合成方法, 幾何構造と電子状態の分析方法, および磁気特性と蛍光特性の評価方法について詳述している。</p> <p>第 3 章では, 液相合成した Eu-COT および Eu-COTTMについて, 嫌気下における粉末 X 線回折と赤外吸収分光分析, ラマン分光分析による構造評価から, これらの錯体が多層サンドイッチ構造を有することを見出した。また Eu-COTTMでは, Eu-COT と比較して蛍光強度が 11 倍ほど増大し, 蛍光波長がブルーシフトすることを明らかにした。Eu-COT と Eu-COTTMの磁気測定から Eu^{2+}イオンに基づく有効磁気モーメントを有することを明らかにしつつ, Eu^{2+}イオン間の磁氣的相互作用が生じないことを見出している。</p> <p>第 4 章では, 単核サンドイッチ錯体 $\text{Li}_2\text{EuCOT}_2$ と $\text{Li}_2\text{EuCOT}^{\text{TM}}_2$ を合成し, 紫外可視吸収分光分析および蛍光分析から, 置換基によって蛍光特性が変化するメカニズムを考察した。単核錯体においては, TMS 基の導入によって蛍光量子収率が 9 倍増大することを見出し, これが電子基底状態と電子励起状態の間の構造変化の減少で説明できることを明らかにしている。</p> <p>第 5 章では, 各章の結論を述べ本研究の成果をまとめている。</p> <p>以上要するに, 本論文は二価ユウロピウムを有機分子と複合化させた有機ユウロピウム金属錯体を合成することにより, その錯体の構造や磁気特性と蛍光特性の評価を行い, 有機配位子の置換基効果を関連づけてその物性を明らかにしている。置換基によって蛍光特性が変化するメカニズムの解明は, 有機ユウロピウム金属錯体の蛍光特性と有機配位子の電子状態との相関を明らかにしたもので, これらの知見は有機配位子の化学修飾による蛍光特性解明の重要な基礎をなすものであり, 物理化学, そして錯体化学の発展への寄与が少なくない。よって, 本論文の著者は博士(理学)の学位を受ける資格があるものと認める。</p>			
学識確認結果	<p>学位請求論文を中心にして関連学術について上記審査会委員および総合デザイン工学特別研究第 2(機能デザイン科学専修)科目担当で試問を行い, 当該学術に関し広く深い学識を有することを確認した。</p> <p>また, 語学(英語)についても十分な学力を有することを確認した。</p>		

○○○には審査担当者氏名, △△△には専修名を記載する。