

論文審査の結果の要旨

氏名 南川卓也

本論文は3章からなり、第1章には全体の研究の背景と目的、第2章にはランタニドキノン中性錯体の合成と物性、第3章にはそれらの還元体の合成と物性について述べられている。また最後に全体の総括と展望について記されている。以下に各章の概要を記す。

第1章では研究の背景として、希土類金属錯体及びキノン系配位子について述べている。まず希土類金属錯体について、錯体の構造を推測することや制御することが難しいこと、またこれらの錯体は構造の制御が困難ではあるが、磁氣的、光学的に特有の性質を持っており、近年様々な錯体が合成され、これらの研究が発展段階であることを述べ、一方、近年研究されているキノン系錯体においては酸化還元および酸塩基によって錯体の物性を変化させることが出来るという特徴があることを示した。これらの背景から、本研究では希土類金属とアミノキノンの特性を生かし、新しい錯体系を構築し、希土類とキノンの相互作用について研究を行うことを目的としている。

第2章では、ランタニドキノン中性錯体の合成および物性の研究成果について述べている。まず、希土類金属の構造を制御することのできる配位子として新たにアミノキノン系配位子 **L** を設計・合成し、それを用いて希土類金属錯体 $[\text{Ln}(\text{L})_2(\text{OTf})_3]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{and Yb}$; $\text{OTf} = \text{CF}_3\text{SO}_3$) を合成した。この配位子は N, N, O の3つの原子で希土類金属イオンに二つ配位するように設計されており、アミノキノン部位の酸化還元および酸塩基に対する応答を用いて希土類金属の物性を制御でき、希土類金属錯体の中心金属の違いによるアミノキノン部位との相互作用の変化がより明確になる系を構築できる。配位子 **L** は 2,3-ジアミノナフトキノンのアセトニトリル溶液中にピリジン-2-アルデヒドトリフルオロメタンスルホン酸塩を加え、トリエチルアミンで中和することにより合成し、さらに2当量の **L** とトリフルオロメタンスルホン酸ランタニドをアセトニトリル中で反応させることで錯体を合成した。つぎにこの中心金属と配位子 **L** との反応において金属1つにつき、配位子が2つまでしか配位できないことを、金属イオン-配位子混合溶液のスペクトル解析により明らかにした。

L 錯体の X 線結晶構造解析の結果、2つの **L** がピリジンの N 原子、イミンの N 原子、キノンの O 原子で中心金属に配位し、3つのトリフレートが配位した 9

配位の構造となっていることを明らかにし、また、赤外および電子スペクトルの結果から中心金属を変化させても配位子の電子状態はほとんど変化しないことを示した。次に X 線構造解析で解析された結果のうち配位子内の結合長について検討し、配位子そのものに比べ錯体ではキノン部位の C=O 二重結合が長くなったことからキノン部位から中心金属に対して電子を供与していることを示した。金属中心まわりの結合長については、金属まわりの全ての結合長がランタノイド収縮に従ってほぼ同じ割合で減少しているが、ランタノイド収縮による一様なイオン半径の減少と異なり、急激に結合長が変化しているところが 2箇所存在することを見出した。分子構造の解析の結果、配位子がねじれることによってこの錯体は TTP 型の配位構造をとることができるが、ランタンやプラセオジウムでは中心金属のイオン半径が大きく配位子をねじってより安定な TTP 型の配位構造をとることができず、CASP 型の配位構造をとったと考察した。また中心金属が Er から Tm に変化する際に、立体反発をさけるためトリプレート原子が回転し分子構造が変化すると考察した。

中性錯体の物性として、プロトネーション挙動を明らかにするとともに、電気化学測定結果から希土類金属の電子求引効果によって配位子部分のセミキノン状態へ酸化還元電位が、正方向にシフトすることを示した。

第 3 章では還元錯体の合成及び物性について述べている。 $[\text{Ln}(\text{L})_2(\text{OTf})_3]$ をアセチルコバルトセンで還元することにより、それぞれの配位子が一電子ずつ還元された還元体 $[\text{Ln}(\text{L}')_2(\text{OTf})]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Yb}$) を合成した。還元体はセミキノン型であり、配位子上に有機ラジカルに由来する電子スピンを持っている。この電子スピンと希土類の f 電子スピンの相互作用について ESR、磁化率測定から、分子内には強磁性的相互作用があり、分子間には反強磁性的相互作用が存在すること、また $[\text{Gd}(\text{L}')_2(\text{OTf})_3]$ においては配位子上のスピンと Gd の f 電子スピンの間に弱い反強磁性的相互作用があるという挙動を示すことを明らかにした。

最後に、以上の結果を総括し、今後の研究展望を述べている。

以上、本論文は、希土類錯体の構造制御した合成を行うとともに、金属 f スピンと配位子ラジカルとの相互作用について新しい結果を記述しており、錯体化学、物性科学の研究におおきなインパクトを与えたオリジナルな研究として評価できる。なお、本論文第 2, 3 章は西原 寛、村田昌樹、水谷 淳、渡邊雅之との共同研究であり、一部は既に学術雑誌として出版されたまたは出版予定のものであるが、論文提出者が主体となって実験および解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。