

論文審査の結果の要旨

氏名 渡邊雅之

本論文は5章からなり、最後に全体の総括が記されている。以下に各章の概要を記す。

第1章では研究の背景と目的について述べている。希土類イオンの、特有の磁氣的、光学的性質を引き出すためには、配位数や分子構造を制御することに加え、中心金属を溶媒から遮蔽できる配位子の設計が重要である。TPCは、希土類錯体を生成することで、次の三つの特性が期待できる。(1)新しい配位様式：ハードな酸である希土類イオンは、ハードな塩基である頭頂部のアルコキシド酸素と強い相互作用を示し、希土類アルコキシドが μ -oxo錯体を生成しやすいため、新しい配位様式、すなわち酸素で架橋した安定な複核錯体の生成が期待できる。(2)磁氣的性質：複核錯体が生成した場合、これまであまり明らかになっていない希土類イオン間に働くf-f電子間の相互作用の解明が期待できる。(3)光増感作用(アンテナ効果)：ピリジン環部位は π - π^* 遷移による紫外部の強い吸収ピークをもつため、光増感作用による配位子-金属間のエネルギー移動が利用できる。そこで本研究では、TPCを配位子とする一連の希土類錯体を合成し、構造を明らかにするとともに、その磁氣的性質および光学的性質を調べることを目的とした。

第2章では、合成について述べている。TPC錯体の生成を確認するため、一連の希土類金属イオンについて錯生成平衡を解析した結果、錯生成定数(β_{22})は、 $\log\beta_{22}=11$ 程度でほぼ一定の大きな値となり、ソフトなドナーであるピリジン系配位子としては、安定な複核錯体を生成することが示された。水と水を除いた $\text{Ln}(\text{OTf})_3$ をよく乾燥したアセトニトリルに溶解し、配位子を滴下して一連の錯体を得た。反応液にそのままエーテルを拡散させることで、アセトニトリル錯体の結晶を、また、配位子の滴下後、水を少量加えて結晶化することでアクア錯体を得た。また、 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=4-9$)と配位子をアセトニトリル中で混合することにより、ニトラト錯体を得た。

第3章では、分子構造について述べている。一般に希土類錯体は、一連の錯体が合成できた場合でも、ランタノイド収縮のため同一の結晶系、空間群の単結晶を得ることは難しい。今回アクア錯体10種($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$)、アセトニトリル錯体2種($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Lu}$)、ニトラト錯体2種($\text{Ln}=\text{La}, \text{Tb}$)の構造解析を行った結果、アクア錯体、アセトニトリル錯体では、得られた単結晶は、結晶系、空間群ともに同一であった。錯体は、複核錯体で8配位の構造をとり、架橋アルコキシド酸素と希土類中心との結合長は、一般に見られるアルコキシドの場合よりも短い。それに伴って、金属間距離は、これまで報告されている希土類複核錯体のなかでは比較的短く、 3.8\AA 程度である。配位環境をねじれ角から解析した結果、歪んだdodecahedron構造をとっていることがわかった。また一連の錯体の配位構造を比較すると、金属周りの結合長や金属間距離は、ランタノイド収縮に伴い、減少することが確認できる。

第4章では、複核錯体での金属間の磁氣的相互作用について述べている。2K-300Kの範囲で $[\text{Gd}_2\text{TPC}_2(\text{OTf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeCN}$ の χT の温度 T に対するプロットにおいては、20Kか

ら 300K までの温度範囲で常磁性的挙動を示し、20K 付近から低温では、ガドリニウム間に働く反強磁性的な相互作用による χT の減少がみられた。

第 5 章では、発光特性について述べている。Eu(III)錯体の蛍光スペクトルにおいて、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 遷移が現れることから、溶液中でも錯体はかなり対称性が悪くひずんだ構造をとっている。また、励起スペクトルから、金属中心の励起準位に相当する波長 (5L_6 : 394nm) よりも、配位子の $\pi-\pi^*$ 遷移に相当する波長での励起が発光を強くしていることが明らかとなり、いわゆるアンテナ効果 (配位子—金属間エネルギー移動) を示すことが分かった。配位子に起因する励起スペクトルのピークは、Tb 錯体でも同様に観察され、配位子から Eu、Tb にエネルギー移動していることを明らかにした。更に、Nd(III)錯体が、近赤外の発光を示すことが観察された。

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、希土類複核錯体の構造制御した合成を行うとともに、磁氣的性質、発光特性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, 4, 5 章は西原 寛、村田昌樹、並木康祐、木村貴海、南川卓也、山田鉄兵、飯盛勝一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。