

論文審査の結果の要旨

氏名 草本 哲郎

本論文は5章と付録からなり、第1章は研究の背景と目的、第2章はTEMPOラジカル部位を有するジチオレン配位子 tempodt の電子状態と物理物性、第3章は tempodt からなるPt 錯体(tempodt)Pt が示す SOMO と HOMO のエネルギー準位が逆転した特異な電子状態、第4章は SOMO-HOMO 逆転した電子状態を有する tempodt 錯体、 $M(\text{tempodt})_2^{n+}$ ($M = \text{Au}^{3+}$, $n = 1$; $M = \text{Ni}^{2+}$, $n = 2$)に見られる新奇な化学反応、第5章は研究成果のまとめと展望について述べられている。以下に各章の概要を記す。

第1章では研究の背景について述べている。近年、新奇な物理的および化学的現象の実現を目指し、新奇な機能性分子の開発およびそれを導入した分子デバイスの開発が盛んに行われている。有機ラジカルは分子内に不対電子を有し、様々な機能を発現することから、機能性分子として注目されているが、その中でも、SOMO-HOMO のエネルギー準位が逆転したような特異な電子状態を持つ有機ラジカル分子は、一電子酸化という簡便な方法で分子内に異種スピンを複数個有する化学種を生成できることから、新奇物性発現に有力であると考えられている。一方ジチオレン錯体は、多段階の酸化還元に伴い、 π ラジカルを生成し、これが磁性や伝導性など興味深い物性を示すことがわかっている。またこれらの物性は、中心金属を変える、配位子の化学構造を変えることで制御できると考えられる。本研究では、特異な電子状態の実現による新奇物性発現を目的として、代表的な有機ラジカルである TEMPO に注目し、SOMO-HOMO 逆転した電子状態を有する TEMPO-メタラジチオレン錯体の創成およびその特異な電子状態に基づく新奇化学現象の開発を行った。

第2章では本研究を遂行するにあたり新規に設計した配位子、tempodt について、合成、物性、および電子状態について検討した。Tempodt は TEMPO ラジカル部位と共役ジチオレン部位からなる。ESR および SQUID 測定の結果、tempodt は N-O 結合上に不対電子を有していることがわかった。DFT 法による分子軌道計算の結果、TEMPO 部位を中心とする分子軌道 (SOMO) と共役ジチオレン部位を中心とする分子軌道 (NHOMO) のエネルギーギャップは非常に小さいことがわかり、tempodt が金属に配位することによって、SOMO-HOMO 逆転した電子状態を実現できる可能性を示した。

第3章では、tempodt からなる Pt 錯体(tempodt)Pt と、その参照化合物として TEMPO の代わりにシクロヘキサン部位を有する Pt 錯体(chxdt)Pt を合成し、その物性と電子状態を調べた。DFT 法による分子軌道計算の結果、両 Pt 錯体は同様のフロンティア軌道を有しているものの、(tempodt)Pt では、TEMPO 由来の軌道 (SOMO) が□共役ジチオレン部位由来の軌道 (HOMO) よりも低エネルギー側に位置すること、すなわち SOMO-HOMO 逆転した電子状態を有することが示唆された。これについてより直接的な証拠を得るため、両 Pt 錯体の一電子酸化に注目した。両 Pt 錯体の一電子酸化過程を UV-Vis-NIR スペクトルによりモニターすることで、(tempodt)Pt では一電子酸化により□共役ジチオレン部位(HOMO)から

電子が抜けることがわかった。これにより、(tempodt)Pt の SOMO-HOMO 逆転した電子状態を実験的に明らかにすることができた。さらに(tempodt)Pt の一電子酸化体は二量体を形成すること、そして二量体内では π 共役ジチオレン部位に存在する π ラジカル同士が強く反強磁性的に相互作用していることを見出した。

第4章では、tempodt からなる平面型ジチオレン錯体 $M(\text{tempodt})_2^{n-}$ (**1a**: $M = \text{Au}^{3+}$, $n = 1$; **1b**: $M = \text{Ni}^{2+}$, $n = 2$) およびそれらの末端 TEMPO 部位が環化した錯体 $M(\text{cyclized-tempodt})_2^-$ (**2a**: $M = \text{Au}^{3+}$; **2b**: $M = \text{Ni}^{2+}$) について合成、物理的性質、電子状態について検討した。DFT 法による分子軌道計算から、錯体 **1a**, **1b** が SOMO-HOMO 逆転した電子状態を有することが示唆された。錯体 **1a**, **2a**, **2b** の単結晶 X 線構造解析において、**1a** が TEMPO 部位を有する一方、**2a** および **2b** は TEMPO が環化した末端構造を有することが明らかとなった。また ESR および DFT 法による分子軌道計算の結果、錯体 **2b** が π ラジカルを有することが明らかとなった。さらに錯体 **2** の生成メカニズム (TEMPO の分子内環化反応) について検討した結果、錯体 **1a**, **1b** の SOMO-HOMO 逆転した電子状態が本新奇化学反応の重要な要素となっていることが考えられた。

第5章では、以上の結果を総括し、今後の研究展望を述べている。また Appendix として、構造解析結果を記している。

以上、本論文では、TEMPO を有するメタラジチオレン錯体において、SOMO-HOMO 逆転の電子状態の実現に成功したと同時に、この特異な電子状態に基づく新奇化学反応の創成に成功したことを記述している。本博士論文において発展された SOMO-HOMO 逆転の電子状態を有する金属錯体は、新奇な物理的または化学的現象を開発するための新たな指針となることが期待でき、錯体化学、電気化学、磁気化学の分野に基礎的な貢献をするのみならず電子構造が関与する機能分子化学の分野を大きく進展させると期待される。なお、本論文で行われた研究は、久米晶子、西原 寛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。