

氏名	角田剛久
学位の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	甲理第152号(文部科学省への報告番号甲第521号)
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与年月日	2014年3月4日
学位論文題目	<b>2-ヒドロキシベンジルアミン由来三座シッフ塩基配位子の第一遷移系列金属錯体の合成と性質</b>
論文審査委員	(主査) 教授 御厨 正博 (副査) 教授 山口 宏 教授 小笠原 一禎 准教授 壺井 基裕

論文内容の要旨

シッフ塩基は、シッフ塩基のイミン窒素自体が良好な配位供与原子であり、さらに配位可能な供与原子を容易に導入できることから、非常に多くのシッフ塩基のキレート配位子が開発され、鉄、コバルト、ニッケル、銅等多くの遷移金属錯体が合成され、金属錯体の立体化学、分光学的性質、磁氣的性質、触媒作用などの基礎的研究から生物無機化学のモデル錯体や機能性材料としての可能性を追究した応用的な研究まで幅広く研究がなされて来た。

論文提出者は、2-ヒドロキシベンジルアミン類より合成される三座のシッフ塩基配位子、*N*-サリチリデン-2-ヒドロキシベンジルアミン類について金属錯体の合成例がほとんどなかったことに着目し、これらのシッフ塩基を配位子とする第一遷移系列金属の金属錯体の合成開発を目指した。そして元素分析、赤外吸収スペクトル、電子吸収スペクトル、磁化率の温度依存性等の測定から得られる実験データを基に金属の電子状態を明らかにし、また単結晶 X 線回折による結晶構造の決定を行い、銅錯体はジメチルスルホキシドが配位した5配位の二核銅(II)錯体であること、コバルト錯体はシッフ塩基配位子と2-ヒドロキシベンジルアミン類との混合配位子による三核コバルト(III-II-III)混合原子価錯体であることを明らかにしている。さらに銅錯体ではサイクリックボルタンメトリーによりシッフ塩基配位子の置換基による電子的効果を見出している。本論文は、6章から成る。第1章は、要旨である。第2章は、序論であり、本研究の背景について、金属錯体の応用的見地からこれまでの実用化へ向けた研究状況を的確にまとめながら解説し、材料設計における理論計算の役割と同類の化合物を合成し、一連の系統的な研究を行うことの重要性を述べ、シッフ塩基配位子と第一遷移系列元素との組み合わせで本研究を行うに至った動機、研究の目的を述べている。第3、4章は、実験の部であるが、分光学的性質や磁氣的性質の測定及び測定結果の解析法、密度汎関数法の計算法、さらにシッフ塩基配位子や金属錯体の合成法について述べている。第5章は、結果と考察であり、著者が得た銅錯体が二核銅(II)錯体であり、2個の銅イオン間のスピン-スピン相互作用の架橋角依存性が二核鉄(III)錯体の場合とは大きく異なることを明らかにし、その要因について考察し、密度汎関数法に基づく計算結果を用いて議論している。またコバルト錯体では混合配位子により形成された混合原子価状態の電子状態とスピン状態について議論している。第6章は、結論である。

## 論文審査結果の要旨

Schiff塩基配位子は、通常の実験条件で合成できる有機化合物であり、色々な金属イオンを取り込むことから長年数多くの研究者を惹き付けて来た化合物群である。そのため Schiff塩基の金属錯体は、無機化学ばかりでなく有機化学、物理化学、生物無機化学等の広い分野で多くの研究者によって取り扱われ、様々な種類の Schiff塩基配位子の金属錯体が合成開発されて来た。

論文提出者は、2-ヒドロキシベンジルアミン由来の三座 Schiff塩基配位子、*N*-サリチリデン-2-ヒドロキシベンジルアミン類の金属錯体の研究例が非常に少なく、その類縁 Schiff塩基金属錯体の膨大な研究例と比べるとほとんど手つかずの状態であることに着目し、これらの Schiff塩基配位子による第一遷移系列の金属錯体をテーマとして取り上げた。この系の配位子は、配位供与原子の数に着目すると単核ばかりでなく、二核の金属錯体も合成可能であることが期待された。そこで、先ず Schiff塩基配位子自体を単結晶として取り出し、X線結晶構造解析により、その結晶構造を明らかにした。配位子は、平面構造ではなく、2つの芳香環を含む平面が折れ曲がっており、*meridional*型配位に有利な分子構造であることを見出した。そしてこの構造を基に密度汎関数法による理論計算を行い、配位子の電子スペクトルの帰属を行っている。興味深いのは配位子のフェノール酸素のプロトンがイミン窒素に移動し、キノイド型構造を有している点である。このような構造は興味深く、今まで見過ごされて来た現象を見出したと言える。そして金属錯体として報告されているバナジウム錯体、以前論文提出者が合成、報告した単核マンガン錯体や二核鉄錯体に加えて、 Schiff塩基配位子を銅塩やコバルト塩と反応させて新規金属錯体を合成、単離した。ほとんどの錯体について単結晶作製を行い、X線結晶構造解析により結晶構造を明らかにし、いずれも銅錯体は、 Schiff塩基配位子のフェノキシド酸素で架橋した二核銅(II)錯体であり、コバルト錯体は、 Schiff塩基配位子及びその前駆体である2-ヒドロキシベンジルアミンとの混合配位子の三核混合原子価錯体であることを見出している。興味深いのは配位子に導入した置換基の種類によらず、錯体の分子構造が金属によって大きく異なり、同じ金属では良く似た構造を取ることである。その結果これらの錯体の分光学的性質や磁氣的性質は同じ金属の錯体の中ではいずれも似通っているが、銅錯体の電気化学的性質では置換基の種類に依存して、還元電位がシフトしており、置換基の電子的効果を見出している。さらにこれらの錯体の電子状態について密度汎関数法に基づく理論計算を行い、錯体の磁氣的性質との関連性について検討を加えている。論文提出者が見出した以上の事柄は、 Schiff塩基の金属錯体の化学において重要な情報を提供するものであり、この分野の新たな発展のきっかけを与えるものとして意義深い。本論文の一部は、既に *Analytical Sciences*、*X-ray Structure Analysis Online*、*Recent Developments in Coordination*、*Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry* (Press of Slovak University of Technology) に掲載済み、さらに *Chemical Papers* にフルペーパーとして印刷中である。さらに、参考論文として4編の論文が *Bulletin of the Chemical Society of Japan* および *Chemistry Letters* に公表されている。

審査委員会は提出された論文の内容について論文提出者との面接を行い、詳細な質疑応答を行い、加えて公開の博士学位審査論文発表会を行った結果、著者が自立して研究活動を行うのに必要な研究能力およびその基礎となる学識を持っていると判断した。外国語能力については既に大学院外国語学力認定試験に合格しており、十分と判断された。

以上により、審査委員会は本論文提出者、角田剛久氏が博士(理学)の学位を授与されるに足る資格を有するものと認める。