

氏名	石田英晃
学位の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	甲理第122号(文部科学省への報告番号甲第335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	2010年4月21日
学位論文題目	<b>3,4,5-トリアルコキシ安息香酸ルテニウム(II, III) 二核を用いた鎖状錯体の合成と性質</b>
論文審査委員	(主査) 教授 御厨 正博 (副査) 教授 矢ヶ崎 篤 准教授 小笠原 一 禎 准教授 壺 井 基 裕

## 論文内容の要旨

カルボキシラト架橋二核錯体は、2個の金属がカルボキシラト配位子によって隣接する様に配置された二核金属錯体であり、ユニークなランタン型二核構造を取るため、これまで多くの研究者を惹き付けて来た化合物群である。金属がルテニウムである場合、モリブデンやロジウム等で見られる様に2個の金属の間に金属—金属結合があることが知られているが、他の金属には見られない特徴としてこの二核錯体が常磁性であることが挙げられる。この特徴を利用して、ルテニウム二核錯体を適当な連結配位子により集積すれば、新規の分子磁性化合物の開発が期待できる。そして、さらに長鎖アルキル基を付加することによってこの系に液晶性をもたらすことも可能となる。そのような考えに基づき論文提出者は、新規ルテニウム化合物の合成と磁氣的性質及び液晶性に着目した研究を行った。本論文は、5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、ランタン型二核金属錯体の研究の始まりから説き起こし、金属—金属結合の性質、ルテニウム二核錯体の特徴と最近までの研究動向を概説し、また申請者が研究に取り組むことになった長鎖アルキル基導入に関して一次元金属錯体の研究例を紹介しながら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章は、実験の部であり、18種類のアルキル基を導入した3,4,5-トリアルコキシ安息香酸配位子及びこれらの配位子とルテニウム塩との反応から得られる35種類のルテニウム錯体(クロロ架橋錯体とシアナト架橋錯体)について論文提出者が開発した合成法とそのキャラクターゼーションの方法を記述している。第4章は、結果と考察であり、先ず金属錯体の合成法について総括を行い、次に金属錯体の単結晶X線構造解析、粉末X線回折、赤外吸収スペクトル、紫外可視吸収スペクトル、磁化率の温度依存性、示差走査熱量測定、偏光顕微鏡観察などの測定及び解析結果とその考察を記述している。そして、これらの金属錯体の溶液挙動を紫外可視吸収スペクトル、核磁気共鳴スペクトル、電気伝導度などにより調べている。第5章は、結論である。

内容的には本論文は、2つの部分から構成されている。第一の部分は合成した金属錯体の固体状態の構造、磁氣的性質、液晶性に関するものである。この系の金属錯体の一部の錯体については合成が報告されているが、結晶構造は知られていなかった。論文提出者は、錯体合成に工夫を加えることによって単結晶作製に成功し、X線結晶解析により結晶構造を決め、ルテニウム二核がクロロ架橋によりジグザグ状に一次元に並んだ鎖状錯体であることを初めて明らかにした。これらの結晶は、空気中に取り出すと風解して粉末となるが、これを元素分析、赤外吸収スペクトル、粉末X線回折、磁化率の温度依存性のデータ

を駆使して、結晶と粉末状態の構造上の違いを議論している。さらに偏光顕微鏡観察、示差走査熱量測定結果とも照らし合わせて結晶—液晶相転移を見出し、液晶相では鎖状構造を基本としたヘキサゴナルカラムナーを形成していると結論づけている。興味深いことにこの系の錯体ではアルキル鎖長が増えるにつれ二核ユニット間の反強磁性的相互作用が強くなること、シアナト架橋錯体の方が相当するクロロ架橋錯体よりも反強磁性的相互作用が一般に強いことを見出している。さらに液晶性については9個以上のCH<sub>2</sub>基を持ったアルキル鎖の長さになると結晶—液晶相転移温度がアルキル鎖長依存性を示すことを見出している。そして、これらの長鎖アルキル鎖が磁氣的性質や液晶性に及ぼす要因をファスター効果に帰している。

第二の部では、アルコキシ基導入により錯体が有機溶媒に可溶となる点に着目して鎖状錯体の溶液挙動を調べ、紫外可視吸収スペクトル、電気伝導度の測定から溶液では中性の種が存在することを確認している。また重水素化した鎖状錯体を合成することによりプロトン核磁気共鳴スペクトルの解釈を可能にし、オルト位水素の温度依存性や塩化物イオンの供給によりスペクトルが劇的な変化を起こすことを見出している。これらの発見は鎖状錯体の溶液挙動における新しい発見である。

## 論文審査結果の要旨

安息香酸ルテニウムは、安息香酸のカルボキシル基が2個のルテニウム原子を架橋したランタン型構造の二核錯体であり、分子内に金属—金属結合を持つ。この種の二核ルテニウム錯体は、ルテニウムの酸化数に応じて幾つかの酸化状態が知られているが、その中で、ルテニウム(II, III)の混合原子価状態は、2.5重結合の金属—金属結合を与え、 $S = 3/2$ のスピン状態で常磁性となる点が特異的である。そのため二核ルテニウム錯体は、発見以来多くの研究者の注目を惹き、同類化合物が次々と合成されてきたが、安息香酸ルテニウムは、二核ルテニウム錯体の中でも後年になって合成された化合物であり、安息香酸ルテニウム及びその誘導体の化合物群は、まだ開発の余地が残されている。

論文提出者は、この安息香酸ルテニウムのベンゼン環部分の3,4,5-位にアルコキシ基を取り付けられることに着目し、色々の長さのアルキル鎖を修飾した3,4,5-トリアルコキシ安息香酸のルテニウム二核錯体の合成を行い、これらの二核ルテニウムをクロロ架橋及びシアナト架橋で連結した一次元鎖状錯体の合成開発を目指した。そして、アルコキシ基  $C_mH_{2m+1}O$  として  $m = 2-18$  の配位子を全て合成し、金属塩との反応条件を巧みにコントロールすることによりこれら全ての配位子に対してクロロ架橋及びシアナト架橋のルテニウム鎖状錯体の合成を完成している。このことが、この系の錯体の磁氣的性質と液晶性についての系統的な研究を可能にしている。その結果、アルキル鎖が長くなるにつれて、二核ルテニウム間の磁氣的相互作用は強くなること、シアナト架橋錯体の方がクロロ架橋錯体よりも磁氣的相互作用が強いことを見出している。液晶性についてはアルキル鎖のCH<sub>2</sub>基が9個以上になると結晶—液晶相転移温度のアルキル鎖長依存性が顕著になることを見出している。これらの発見は、論文提出者の粘り強い努力の賜物である。

次にアルコキシ基導入により鎖状錯体が有機溶媒に可溶となる点に着目して鎖状錯体の溶液挙動を紫外可視吸収スペクトル、核磁気共鳴スペクトル、電気伝導度などにより調べた。これは、溶解困難な性質のためほとんど研究がなされなかった鎖状錯体の溶液挙動研究に端緒を開いたものとして注目される。論文提出者が見出した以上の発見は、金属錯体の磁気特性を長鎖アルキル基の導入によって制御する可能性を示したものとして、また液晶性の導入にも成功した例として、さらに有機溶媒可溶化による溶液挙動研究を実現した例として、錯体化学分野の新たな展開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 *Chemistry Journal of Moldova, Achievements in Coordination, Bioinorganic and Applied*

*Inorganic Chemistry* 及び *Insights into Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry* に3編の論文として掲載済み、残りの部分については投稿準備中である。さらに、参考論文として5編の論文が *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, *Chemical Papers*, *Inorganica Chimica Acta*, *Inorganic Chemistry Communications*, *The Open Chemical Physics Journal* 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った。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を合格しており、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、石田英晃氏が博士（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。