

氏名	高原 一真
授与した学位	博士
専攻分野の名称	理学
学位授与番号	博甲第 7045 号
学位授与の日付	2024年 3月 25日
学位授与の要件	自然科学研究科 学際基礎科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Absolute Spontaneous Resolution of Trinuclear $M^{II}$ - $Ln^{III}$ - $M^{II}$ Complexes Bearing Tripodal Nonadentate Ligands (三脚型九座配位子からなる $M^{II}$ - $Ln^{III}$ - $M^{II}$ 三核錯体の絶対自然分晶)
論文審査委員	教授 鈴木孝義 教授 西原康師 准教授 砂月幸成 教授 赤司治夫
<b>学位論文内容の要旨</b>	
<p>ラセミ混合物として存在する化合物は通常それぞれのエナンチオマーを等量ずつ含むラセミ結晶として析出するが、ごく稀に各エナンチオマーが別々に結晶化する自然分晶を発現することがある。さらに珍しい例として、溶液中でラセミ化が迅速に進行する場合、同一系内において一方のホモキラルなエナンチオマー結晶のみが選択的に生成することが観測されており、これは全自然分晶と呼ばれる。この場合、結晶化実験の系ごとにどちらのエナンチオマーが結晶化するかは完全にランダムである。本論文では、三脚型配位子前駆体 <b>tame</b> (= 1,1,1-tris(aminomethyl)ethane) から誘導される Schiff 塩基配位子を含む 3d-4f-3d 三核錯体において、常に一方のキラリティのエナンチオマーのみ特異的に結晶化する新規の現象「絶対自然分晶」(Absolute Spontaneous Resolution) について報告する。</p> <p>第 I 章では、本研究遂行の鍵となる三脚型配位子前駆体 <b>tame</b> の合成方法の改善を述べる。アンモニア/エタノール混合溶媒中に原料化合物を封入し、高温条件下で反応させることで、<b>tame</b> 臭化水素酸塩を高収率で獲得することが可能となった。第 II 章では、<b>tame</b> 骨格を持つ三脚型 Schiff 塩基配位子を用いて、ホモキラル (<math>\Delta,\Delta</math> または <math>\Lambda,\Lambda</math>) な <math>Zn^{II}</math>-<math>Ln^{III}</math>-<math>Zn^{II}</math> (<math>Ln = Y</math> および一連のランタノイド) 三核錯体を合成し、ランタノイドイオンの種類に応じて、メタノール中での結晶化における結晶構造が変化するだけでなく、絶対自然分晶の発現も左右されることを実証した。また、同形構造の三核錯体の種結晶の添加によって、通常条件下では絶対自然分晶を起こす金属錯体の単結晶を、これまでとは逆のキラリティへと誘導することに成功した。第 III 章ではさらに、<math>Zn^{II}</math>-<math>Tb^{III}</math>-<math>Zn^{II}</math> および <math>Mn^{II}</math>-<math>Tb^{III}</math>-<math>Mn^{II}</math> 三核錯体の結晶化挙動に対する再結晶溶媒分子 (メタノール、エタノール、ジクロロメタン、およびクロロホルム) の種類の影響を調査し、絶対自然分晶の発現には溶媒分子の選択が必要であることを明らかとした。また、一部の溶媒中において、これまでに得られていなかったアキラルな <i>meso</i>-(<math>\Delta,\Lambda</math>) 型金属錯体の単結晶を初めて単離、測定することにも成功し、計算化学を用いたエネルギー計算により溶液中での金属錯体の最適化構造と結晶構造との整合性についても確認した。</p> <p>最後に、<b>Summary</b> として本研究の成果をまとめた。</p>	

## 論文審査結果の要旨

高原一真は、学位論文審査のための論文発表会において以下の発表を行った。最初にキラル化合物の結晶化挙動の分類と、新たに発見し定義した絶対自然分晶について紹介した後、本学位論文で取り扱う錯体の特徴と、自然分晶の分類とその測定方法について説明した。ついで、第 I 章で示した配位子原料の高収率合成法を紹介した後、第 II 章として記載した内容である三脚型 Schiff 塩基配位子を用いたホモキラルな  $Zn^{II}$ - $Ln^{III}$ - $Zn^{II}$  型三核錯体の合成と、ランタノイドイオンの種類に応じた結晶構造の変化および絶対自然分晶の発現事例を報告した。また、同形構造の三核錯体の種結晶の添加によって、通常条件下で絶対自然分晶を起こす三核錯体について、これまでとは逆のキラリティを有する単結晶の生成へと誘導することに成功した。さらに、第 III 章として、 $Zn^{II}$ - $Tb^{III}$ - $Zn^{II}$  および  $Mn^{II}$ - $Tb^{III}$ - $Mn^{II}$  三核錯体の結晶化挙動に対する溶媒分子の種類の影響を調査し、絶対自然分晶の発現には溶媒の選択が必要であることを明らかとした。加えて、金属イオンと溶媒の選択により、これまでに得られていなかったアキラルな *meso*-型三核錯体の結晶を初めて単離することに成功し、計算化学により推定した溶液中での金属錯体の最適化構造と結晶構造との整合性についても確認した。最後に本研究をまとめて、今後の展望として絶対自然分晶の発現機構の解明と物質科学への応用の可能性を言及した。

この発表を受けて、以下の口述諮問を行った。

1. 研究遂行上の基盤となる結晶学の基礎知識と X 線回折法による絶対構造の決定方法について
  2. 絶対自然分晶の発現機構に対する自身の考え及びその検証方法と絶対自然分晶の応用について
  3. 結晶化溶媒の種類と結晶化挙動の相関に対する実験事実と計算結果の関係の検証について
- 以上の質問に対して、高原一真は適切に回答し、博士（理学）にふさわしいと判定した。