

氏名	YAKUBU ABDALLAH		
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	6183	号
学位授与の日付	2020年 3月25日		
学位授与の要件	自然科学研究科 地球生命物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)		
学位論文の題目	Syntheses, Structures and Spectroscopic Properties of Mononuclear and Homodinuclear Lanthanoid(III) Dithiocarbamato Complexes (単核および二核ランタノイド(III) ジチオカルバマト錯体の合成・構造及び分光学的性質)		
論文審査委員	教授 鈴木 孝義	教授 石田 祐之	教授 喜多 雅一
学位論文内容の要旨			
<p>The thesis describes the syntheses, structural features and spectroscopic properties of mononuclear and homodinuclear lanthanoid(III) dithiocarbamato complexes. It comprises three thematic chapters, each describing a specific research activity undertaken to achieve the overall objective of the thesis.</p> <p>In Chapter 1, 1,10-phenanthroline (phen) and 2,2'-bipyridine (bpy) were used to prepare a series of mononuclear lanthanoid complexes bearing achiral or chiral dithiocarbamato ligands. For the achiral ligands, dimethyldithiocarbamate and pyrrolidine dithiocarbamate were used, and for the chiral one (<i>S</i>)-prolinol dithiocarbamate was prepared. The crystal structures of the resulting complexes were determined by the X-ray diffraction method. The spectroscopic properties of the complexes were investigated by Infrared (IR), UV-visible absorption, natural circular dichroism (CD) and magnetic circular dichroism (MCD) measurements. The molecular structures in the crystals were revealed as an 8-coordinate geometry around the Ln^{III} centers with three bidentate <i>S,S</i>-donating dithiocarbamato ligands and a bidentate <i>N,N</i>-donating phen or bpy. The MCD spectral pattern suggests that the dithiocarbamato complexes of lanthanoid(III) have an effective coordination symmetry different from those of related β-diketonato complexes.</p> <p>Chapter 2 describes the preparation and characterization of four new homodinuclear Ln^{III}₂ (Ln = Nd or Eu) dithiocarbamato complexes using 2,2'-bipyrimidine as the bridging unit. Two β-diketonato analogues were also prepared and characterized for structural and spectral comparisons. The crystal structures were determined by the X-ray diffraction analysis, while the spectroscopic properties were measured by the FT-IR, UV-visible absorption and MCD techniques. The structural features of the dithiocarbamato complexes were slightly different from those of the β-diketonato analogues, although both set of complexes had similar coordination geometries. The dithiocarbamato complexes also exhibited a distinctively different MCD spectral features compared to their β-diketonato analogues due to the different effective coordination environments around the Ln^{III} centers.</p> <p>Chapter 3 describes the syntheses, crystal structures and spectroscopic properties of a series of novel homodinuclear Ln^{III}₂ (Ln = La, Pr, Nd, Sm and Eu) dithiocarbamato complexes bearing (<i>E</i>)-<i>N</i>-benzylidenepicolinohydrazonate as a bridging ligand. The crystal structures were determined by X-ray analysis, while the spectroscopic properties were measured by FT-IR, ¹H NMR, UV-visible absorption and MCD spectroscopy. The structural analyses showed that the molecular structures of the complexes could be selectively controlled by the choice of Ln^{III} ion and recrystallizing solvents used. The complexes exhibited characteristic MCD signals associated with f-f transitions.</p>			

論文審査結果の要旨

Yakubu Abdallahは、最初に学位論文の研究で用いたランタノイド(III)錯体及びジチオカルバマト配位子の特徴について、これまでに報告されている錯体を例示しつつ述べた後、本研究において主として議論する磁気円二色性分散 (MCD) スペクトルの原理及び特徴を解説し、MCD測定に用いた自作の簡易型セル用磁石を紹介した。ついで学位論文の構成にそってその内容を解説した。まず、光学活性部位を有するジチオカルバマト配位子と類似の光学不活性配位子を用いて単核ランタノイド(III)錯体を合成し、その結晶構造解析及びMCDを含む各種分光学的測定から明らかになった特徴を説明した。本研究で対象とした系列錯体では、配位子の光学活性はランタノイド(III)が示す f-f 遷移に影響を与えず、MCDスペクトルに現れる寄与がランタノイド(III)イオンの配位構造のみに依存すること、ジチオカルバマト錯体がこれまで多くの研究が報告されているβ-ジケトナト錯体とは明らかに異なる電子状態を示すことを紹介した。ついで、2,2'-ビピリミジンが架橋した二核錯体について、同様に合成・結晶構造・MCDスペクトルを報告し、二核錯体中ではランタノイド(III)イオン間に電子状態に影響を与える相互作用は観測されないことを結論付けた。さらに、本研究をヒドラゾン架橋型二核錯体に拡張し、その結果得られた錯体の構造的な特徴及び分光学的性質について詳細に報告した。ここでは、ランタノイド(III)イオンのイオン半径に呼応した結晶構造の差異、ランタノイド(III)イオンまわりの対象性の低下に伴うMCDスペクトルパターンの変化について議論し、MCD分光法がランタノイド(III)錯体の電子状態を解析する有効な手段であると結論した。

この発表を受けて、以下の口述試験を行った。

1. ランタノイド(III)-ジチオカルバマト錯体中の化学結合の特徴について
2. 構造解析で得られた固体状態での結晶および錯体の対称性と分光測定で得られた溶液中でのランタノイドイオンまわりの分光学的対称性との関係およびその解釈について

以上の質問に対して Yakubu Abdallah は適切に回答し、博士（理学）にふさわしいと判定した。