

氏名(本籍地)	関根 良博(福島)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第6816号
学位授与年月日	平成26年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	Controlled intramolecular electron transfers in cyanide-bridged [Co ₂ Fe ₂] tetranuclear complexes (シアン化物イオン架橋[Co ₂ Fe ₂]環状四核錯体における分子内電子移動制御)

主査	筑波大学教授	大塩 寛紀	理学博士
副査	筑波大学教授	鍋島 達弥	工学博士
副査	筑波大学教授	山本 泰彦	Ph.D.
副査	筑波大学教授	小島 隆彦	工学博士

論 文 の 要 旨

本博士論文では、温度変化に応答して電子移動共役スピン転移(ETCST = Electron transfer-coupled spin transition)を示すシアン化物イオン架橋[Co₂Fe₂]環状四核錯体に着目し、新たな外場応答性の探索、化学修飾による分子内電子移動の精密制御、および環状四核錯体からなる集積系の開発について述べられている。以下に、本論分の概要について記す。

本論文は、4つの章からなる。第1章では、本博士論文研究の背景となるプルシアンブルー類似体の機能やこれまでに報告されているシアン化物イオン架橋多核錯体の特性、およびシアン化物イオン架橋[Co₂Fe₂]環状四核錯体における ETCST 挙動について述べている。第2章では、[Co₂Fe₂]環状四核錯体における可視光および高輝度 X 線照射による ETCST 挙動の発現について述べられている。5 K において環状四核錯体に赤色光を照射した結果、基底[Co^{III}₂Fe^{II}₂]状態から準安定[Co^{II}₂Fe^{III}₂]状態への変換を見出した。さらに、Co(II)→Fe(III) IVCT 吸収帯の励起による逆電子移動を緑色光照射で誘起することで、上記の可視光誘起 ETCST 挙動が可逆的に進行することを見出した。さらに、可視光誘起 ETCST 挙動に関する知見を基に、高輝度 X 線照射による ETCST 挙動の発現について見当を行った。これまでに、プルシアンブルー類似体やスピncrossオーバー錯体において、高輝度 X 線照射による部分的な状態変換がこれまでに報告されていたが、完全な状態変換や照射 X 線のエネルギー依存性については報告例がない。[Co₂Fe₂]環状四核錯体に Co K 吸収端に対応する高輝度 X 線を照射した結果、X 線吸収スペクトル(XAS = X-ray Absorption Spectrum)に顕著な変化が観測された。熱誘起 ETCST に基づくスペクトル変化との比較から、[Co₂Fe₂]環状四核錯体は Co K 吸収端を高輝度 X 線で励起することでほぼ 100%の X 線誘起 ETCST 挙動を示すことを明らかにした。さらに、X 線誘起 ETCST 挙動における照射 X 線エネルギーの依存性について検討した結果、分子内に存在する二種類の金属イオン(Co および Fe イオン)を選択的に励起することで、変換率を制御できることが明らかとなった。第3章では、[Co₂Fe₂]環状四核錯体における ETCST 挙動の化学修飾による制御について述べられている。コバルトイオンの配位子に各種置換基

を導入した一連の $[\text{Co}_2\text{Fe}_2]$ 環状四核錯体を合成し、それらの ETCST 挙動について検討した。その結果、ブチロニトリル中における ETCST 挙動に顕著な置換基依存性が観測された。ETCST 挙動におけるギブス自由エネルギー差が環状四核錯体の第一酸化および還元電位の電位差と相関すると考え、一連の錯体の酸化還元電位差を電気化学測定により決定した。各錯体の ETCST 挙動における平衡温度を電位差に対してプロットしたところ、良好な直線関係が見られた。すなわち、環状四核錯体における ETCST 挙動は、配位子の化学修飾による酸化還元電位を考慮することで論理的に設計・制御できることを明らかにした。第 4 章では、 $[\text{Co}_2\text{Fe}_2]$ 環状四核錯体の結晶中における集積構造制御について述べられている。 $[\text{Co}_2\text{Fe}_2]$ 環状四核錯体は、弱塩基性を示す末端シアノ基をもつ。そこで、架橋様式の異なる各種プロトンドナー分子と $[\text{Co}_2\text{Fe}_2]$ 環状四核錯体を反応させることで、水素結合で連結された環状四核錯体からなる一次元および二次元集積構造を論理的に構築することに成功した。特に、二次元ハニカムシート構造をもつ集積系においては、シート内における四核錯体の強い相互作用により、巨大ヒステリシスを示す相転移を示すことを見出した。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

熱や光に応答して磁氣的性質が変化する分子系として、スピנקロスオーバー錯体などが古くから知られている。しかしながら、その挙動を論理的に制御する手法は、これまでに全く確立されていない。本博士論文研究は、分子内電子移動に基づく磁性変化を示すシアン化物イオン架橋多核錯体に着目し、電子移動共役スピン転移(ETCST)挙動の論理的な制御手法を確立したものである。第 2 章で述べられている可視光および X 線照射による選択的な ETCST 挙動の発現については、異種金属イオン間電子移動の高い指向性を巧みに利用し、異なるエネルギーをもつ光をもちいて励起状態における電子移動の方向を制御することで達成された。また、第 3 章における化学修飾による ETCST 挙動の制御は、酸化還元電位という極めて明確な物性値を基に磁性変換系を論理的に合成することを可能にしたものである。第 4 章においては、結晶中における分子配列制御を、指向性水素結合を利用することで達成している。これは、分子間相互作用に強く影響される固体物性を、論理的に制御する手法を提案する点で意義のあるものである。以上の成果は、外場誘起磁性変換を示す物質系の設計に関する一般性の高い概念を提示するものであり、極めて意義のあるものである。

〔最終試験結果〕

平成 25 年 2 月 17 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。