

氏名（本籍地）	松本 卓士（群馬県）
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	博甲第 6817 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	Multi-bistability and spin dynamics of ring-shaped multi-nuclear metal complexes (環状金属多核錯体の多重双安定性とスピンドイナミクス)

主査	筑波大学教授 理学博士	大塩 寛紀
副査	筑波大学教授 Ph.D.	山本 泰彦
副査	筑波大学教授 理学博士	齋藤 一弥
副査	筑波大学教授 理学博士	小島 隆彦

論 文 の 要 旨

分子内に複数以上の金属イオンをもつ金属多核錯体は金属イオン間の電子的・磁氣的相互作用により、複合機能や特異物性が発現する。金属多核錯体を合理的に合成するには自己組織化に基づいた適切な配位子設計が必要となる。本学位論文では、3, 4, 6, 7, 8員環をもつ環状金属多核錯体を合理的に合成し、構造・磁性および光学的・電気化学的性質について研究し、多核金属錯体によって実現できる多重双安定性とスピンドイナミクスについて考察した。

CHAPTER 2 では多重双安定性化合物の合理的合成と選択的状態変換について研究を行った。平面性が高い多座配位子をもちい、イミダゾレート架橋鉄4核グリッド型錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}_4]$ および $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}_2]$ を合成し、構造および磁氣的性質を詳細に検討し、動的な電子状態について研究した。磁化率測定から $[\text{Fe}^{\text{II}}_4]$ 錯体は熱により、 $[(\text{HS}\cdot\text{Fe}^{\text{II}})_4] \rightleftharpoons [(\text{LS}\cdot\text{Fe}^{\text{II}})(\text{HS}\cdot\text{Fe}^{\text{II}})_3] \rightleftharpoons [(\text{LS}\cdot\text{Fe}^{\text{II}})_2(\text{HS}\cdot\text{Fe}^{\text{II}})_2]$ の多段階スピン転移を示すことが示唆され、各状態の構造解析およびメスバウアースペクトルから各金属イオンのスピン状態を明らかにした。5 K での光照射実験を行った結果、532 nm および 808 nm の光照射によって磁化率の増加が見られ、どちらの波長の光でも $[(\text{LS}\cdot\text{Fe}^{\text{II}})_2(\text{HS}\cdot\text{Fe}^{\text{II}})_2] \rightarrow [(\text{HS}\cdot\text{Fe}^{\text{II}})_4]$ へのスピン転移が起こっていることを構造解析・メスバウアースペクトルから明らかにした。一方、 $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}_2]$ 錯体は 100 K 以下では $[(\text{LS}\cdot\text{Fe}^{\text{III}})_2(\text{LS}\cdot\text{Fe}^{\text{II}})_2]$ 状態を持つが、200 K 以上では $\chi_m T$ 値が緩やかな増加を示したことからスピン転移が起こっていることが示唆された。構造解析およびメスバウアースペクトルから Fe(III)イオンのスピン転移によるものであると分かった。5 K での光照射実験の結果、532 nm および 808 nm の光照射によって異なる光励起状態へと選択的励起ができることを明らかにした。LS-Fe(II)の MLCT に対応する 532 nm の光では1つの Fe(II) サイトがスピン転移し、 $[(\text{LS}\cdot\text{Fe}^{\text{III}})_2(\text{LS}\cdot\text{Fe}^{\text{II}})_2] \rightarrow [(\text{LS}\cdot\text{Fe}^{\text{III}})_2(\text{LS}\cdot\text{Fe}^{\text{II}})(\text{HS}\cdot\text{Fe}^{\text{II}})]$ 状態へと変化した。また、LS-Fe(III) LMCT バンドに対応する 808 nm の光を照射したところ、 $[(\text{LS}\cdot\text{Fe}^{\text{III}})_2(\text{LS}\cdot\text{Fe}^{\text{II}})_2] \rightarrow [(\text{LS}\cdot\text{Fe}^{\text{III}})_{1.5}(\text{HS}\cdot\text{Fe}^{\text{III}})_{0.5}(\text{LS}\cdot\text{Fe}^{\text{II}})(\text{HS}\cdot\text{Fe}^{\text{II}})]$ 状態へとスピン転移した。これらの変化は構造解析およびメスバウアースペクトルから確認した。以上の結果か

ら、鉄4核グリッド型錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}_4]$ および $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}_2]$ はそれぞれ熱誘起・光誘起多重双安定性を示す化合物であることを明らかにした。

CHAPTER 3 ではシクロデキストリンを鑄型とした $[\text{V}_6]$, $[\text{V}_7]$, $[\text{V}_8]$ 反強磁性リングの固体 NMR を測定した。低温での磁化率を比較し、それぞれのスピン揺らぎ特性周波数をもとめ、スピンプラストレーションや構造対称性を反映した異常があることを明らかにした。

CHAPTER 4 では、グアニジン骨格を持つ新規配位子をもちい正三角形に近い構造を持つ銅およびニッケル三核錯体を合成し、磁氣的相互作用について調べた。磁性測定を行った結果、どちらの錯体も金属イオン間に反強磁性的相互作用が働いており、解析の結果、それぞれ $g = 2.08(1)$, $J = -130(1) \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.18(1)$, $J = -14.9(1) \text{ cm}^{-1}$ のパラメータが得られた。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

多重双安定性を示す分子性化合物の開発を目的とした研究であり、スピン転移現象を利用した研究戦略が明確に説明されていた。スピン転移現象を示すために必要な配位環境を提供する剛直な配位子を新規に設計・合成して、複数のスピン転移サイトをもつ鉄4核錯体を構築し、多段階のスピン転移現象の発現に成功していた。研究結果は、磁気測定をはじめとして、詳細な単結晶 X 線構造解析・メスバウアースペクトル測定などから化合物の電子状態について評価しており、化学的な知見をもとに十分な検討ができていた。

質疑応答では、光誘起スピン転移に関する基礎的事項について問われたが、適切な図をもちいて明確に説明ができていた。本研究で得られた研究結果のうち、構造対称性に関する質問に対しても、既報の理論研究に基づいた推論を適切に展開できており、今回の研究結果に対して十分に考察できていることがわかった。

〔最終試験結果〕

平成 26 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。