

氏名	佐伯 亮
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	博 甲 第 8954 号
学位授与年月日	平成 31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	Stepwise deprotonation-induced electronic state conversion in metal complexes (段階的プロトン脱離に伴う電子状態変化を示す金属錯体の研究)

主査	筑波大学教授	理学博士	大塩 寛紀
副査	筑波大学教授	理学博士	齋藤 一弥
副査	筑波大学教授	Ph. D	山本 泰彦
副査	筑波大学教授(連係大学院)	博士(工学)	竹内 正之

論 文 の 要 旨

審査対象論文は、多彩な電子状態をもつ金属錯体を対象として、段階的プロトン脱離に伴う多段階の電子状態変換を示す鉄錯体の開発を行ったものである。本論文の研究は、次世代のナノエレクトロニクス材料へ応用可能な電子状態変換を基盤とした分子性材料の開発研究に位置づけられる。本論文では、安価なユビキタス元素でありながら多彩な酸化状態およびスピン状態をとる鉄イオン、および複数のブレンステッド酸/塩基部位を組み込んだ多座配位子に着目し、ブレンステッド酸/塩基部位をもつ新規多座配位子およびその鉄錯体を合成し、各錯体の電子状態を詳細な物理測定によって解明しており、多彩な電子状態をもつ金属錯体を構築する合理的な分子設計指針を提示するものである。

CHAPTER 2 および 3 では鉄単核錯体に焦点を当て、熱、光および脱プロトン化による電子状態変換について詳細な研究を行ったものである。CHAPTER 2 では異なる置換基を持つ4種類の新規非対称多座配位子をもちいて単核鉄錯体を合成し、その電子状態を単結晶X線構造解析、磁化率測定、およびメスbauer測定から明らかにしている。いずれの錯体も類似した配位環境を持つが、置換基の種類に応じた分子構造の違いによって、鉄(II)イオンのスピン状態が異なることが述べられている。フェニル基を置換基として持つ錯体は急峻なスピncrossオーバー現象を示すが、モノメチル、トリメチルフェニル基をもつ錯体ではなだらかなスピncrossオーバー現象が、ペンタフェニル基をもつ錯体は全温度領域で高スピン状態をとることが明らかとなっている。様々なスピncrossオーバー挙動を示す理由は、ブレンステッド酸/塩基部位とカウンターアニオンとの水素結合ネットワークおよび末端フェニル基間の $\pi-\pi$ 相互作用に起因した協同効果の大きさの違いに基づくものであると結論している。

CHAPTER 3 では、急峻なスピントロニクス挙動を示す鉄錯体を対象とした段階的プロトン脱離に伴う電子状態変化について述べられている。この錯体はブレンステッド酸/塩基部位を4箇所持つため、プロトン数が0~4の5種の状態をとることができ、電気化学測定から安定な Fe(II)/Fe(III)の酸化還元波を示すことが明らかとなっている。鉄イオンの酸化状態として2価と3価が、スピン状態として高スピンと低スピンの考えられるため、プロトン化状態に応じて様々な電子状態が安定化されると予想し、錯体の酸塩基添加状態での電子状態に関して詳細に調べ、プロトン数や酸化状態の異なる5種の鉄錯体の単離とそれぞれの電子状態の決定を行っている。合成条件を最適化することで、5種類の錯体を単結晶として単離し、X線結晶構造解析によって分子構造を決定し、磁気測定・メスバウアー測定によって酸化状態およびスピン状態を明らかにしている。その結果、配位子の脱プロトン化に伴い鉄イオンの環境は強配位子場となり、低スピン状態が安定化されることが示されている。電気化学測定の結果から、脱プロトン化に伴い高酸化状態が安定化されることも明らかとなった。さらに、固体状態での酸・塩基蒸気による電子状態変換についても検討しており、磁化率測定や吸収スペクトルからスピン状態変換が達成されていることを確認している。同一の配位子と鉄イオンで構成される5種類の錯体はプロトン化状態に応じて様々な電子状態が安定化されることを立証した研究結果であり、ブレンステッド酸/塩基部位を利用することで多彩な電子状態をもつ錯体分子が構築可能であることを明らかにした研究である。

CHAPTER 4 では one-pot 合成で得られる wheel 型多核錯体について、磁性および溶液中におけるプロトン応答についての詳細な研究を行ったものである。ブレンステッド酸塩基部位としてピロール部位を持つ配位子をもちい、異種金属 Wheel型7核錯体を合成し、その分子構造の決定および磁気測定により、電子状態を調べ、さらに溶液中でのプロトン応答性に関して吸収スペクトルおよび電気化学測定によって調べたものである。塩基滴下実験の結果、電荷移動吸収帯が長波長シフトしたことから脱プロトン化による錯体の二量化や分解が起こっていることが明らかとなっている。

審 査 の 要 旨

[批評]

本学位論文研究は多彩な電子状態をもつ金属錯体の開発を目的とした合成・物性研究に関するものである。異なる pKa のブレンステッド酸・塩基部位をもつ多座配位子をもちい、合成条件を最適化することによって多段階脱プロトン化による5種類の鉄単核錯体を単離し、各種物性測定から、様々な電子状態を持つことを明らかとしている。各錯体の構造は単結晶 X 線構造解析によって決定し、磁気測定、メスバウアー測定、吸収スペクトル測定および電気化学測定から、各錯体のスピン状態を詳細に評価している。鉄(II)高スピン、鉄(II)低スピン、鉄(III)高スピン、および鉄(III)低スピンの4種の電子状態が、配位子の脱プロトン化による配位子場強度の変化によって安定化できることが明らかとなっている。これらの研究結果は、適切な分子設計と合成条件検討および測定データの適切な解釈によって得られたものであり、化学的知見をもとに十分な検討がなされている。

質疑応答では、溶液中での錯体の電子状態に関して問われたが、適切なデータをもちいて明確に説明がなされた。本研究で得られた研究結果は、プロトン化状態に応じた鉄イオンの酸化状態・スピン状態を各種測定によって明らかにしたものであり、十分に考察がなされていると評価された。

〔最終試験結果〕

平成 31 年 2 月 20 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。