

研究主論文抄録 Abstract of Thesis

論文題目 Title of Thesis

イミダゾール含有配位子を用いた鉄錯体の超分子集積構造と協同的スピン転移に関する研究
(Study on Supramolecular Assembly and Cooperative Spin Transition of Iron Complexes with Imidazole Containing Ligands)

熊本大学大学院自然科学研究科 Graduate School of Science and Technology

専攻 Field 理学 講座 Course 化学

(主任指導 Main Supervisor 松本 尚英 教授)

論文提出者 Name 萩原 宏明

(by Hiroaki HAGIWARA)

主論文要旨 Summary of Thesis

分子配列の多様性は、個々の分子が凝集した固体状態における物性や機能性に顕著な影響を及ぼす。本質的には単独分子に由来する金属錯体のスピントスオーバー(SCO)現象も、分子配列の影響を受ける。SCO は、温度、圧力、光等の外部刺激に応答して二つの電子状態間を相互変換する双安定現象であり、その挙動は、単一 SCO 分子の配位子場強度のみならず、隣接分子間に働く協同効果に大きく支配される。この協同効果は、固体中の分子配列と密接に関係しており、分子間相互作用や配位結合架橋に基づく集積様式や、対イオン、結晶溶媒等の共存成分も含めた超分子集積構造全体の影響を強く受ける。この協同効果の本質を見極め、スピン転移温度や多段階性、ヒステリシスを自在に制御すること、また光誘起スピン転移(LIESST)による準安定状態を長寿命かつ安定的に保持、可逆変換することは、SCO 錯体を機能性材料へと発展させる上で必須のブレイクスルーである。本研究では、分子間相互作用に基づく集積構造に注目して、協同的スピン転移現象の発現機構を研究した。分子間の水素結合や π - π 相互作用を基に集積する鉄錯体群を設計、合成し、それらのスピン状態に及ぼす集積構造の次元性、結晶格子構造の柔軟性、分子構造の歪み等の影響を検討した。

本論文は、第 1 章から第 5 章で構成されている。

第 1 章では、臭化物イオンを介して水素結合するイミダゾール基含有三脚型配位子を用いた Fe(II)錯体の第二陰イオンによる集積構造変化とスピン状態の関係を検討した。第二陰イオンに CF_3SO_3^- イオンを用いると、鉄カチオンは $\text{NH}(\text{imidazole}) \cdots \text{Br}^-$ 水素結合による二次元集積構造を構築し、97K を中心に 2K の熱ヒステリシスを持つ急激な SCO を示した。また、5K 下での 600nm の光照射により LIESST を示した。一方、第二陰イオンに PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- イオンを用いると、 $\text{NH} \cdots \text{Br}^-$ 水素結合の間に結晶溶媒のメタノールが水素結合し一次元鎖状構造

を形成することで、SCO を示さない高スピン錯体となった。本結果は、集積構造の次元性がスピン転移発現に関係することを示した。

そこで、第 2 章、第 3 章では、水素結合と π - π 相互作用を基に二次元に集積する SCO 錯体を設計、合成し、次元的集積構造と協同的スピン転移の相関解明、及び熱ヒステリシス幅拡大を目指した。

第 2 章では、4-ホルミルイミダゾールと 8-アミノ-2-メチルキノリンからなる三座配位子を用いた Fe(II)錯体の ClO_4 塩を合成した。本錯体は、イミダゾール-対アニオン間の $\text{NH}\cdots\text{O}$ -水素結合とキノリン部位間の π - π 相互作用を基に二次元層状構造を形成し、結晶溶媒として二次元層の内孔に 1 つのアセトニトリル(MeCN)を、層間に 0.5 MeCN を含む。MeCN 分子は結晶の隙間を占めるにすぎないが、その溶媒分子の脱離により 180K を中心に 11K の熱ヒステリシスを伴う急激な SCO を生じた。

第 3 章では、第 2 章の Fe(II)錯体と同形の二次元構造を持つ CF_3SO_3 塩を合成し、結晶格子のパッキング効果をより詳細に検討した。本錯体は結晶溶媒を含まず、嵩高い CF_3SO_3^- イオンが二次元層の内孔を密に充填しており、215K を中心に緩やかな SCO を示した。また、10K 下での 600nm の照射により 50%の LIESST を示した。このように、 CF_3SO_3 塩は二次元的な相互作用のみ働く系と捉えられる緩やかな SCO 挙動を示し、 ClO_4 塩は脱溶媒に伴い層間を含む三次元的相互作用が働いたと捉えられる一次相転移様の SCO 挙動を示した。本結果は「超分子集積における次元性の制御、及び格子構造の柔軟性」が、ヒステリシス発現のみならず、転移温度の制御や光変換を含む協同的スピン転移現象解明の鍵になることを示した。

第 4 章では、2-メチル-4-ホルミルイミダゾールと 2-(2-アミノエチル)ピリジンからなる三座配位子を用いた Fe(II)錯体の ClO_4 塩及びそのエタノール付加物を合成し、鉄カチオン周りの水素結合環境に依存した分子構造の歪みとスピン状態の関係について報告した。無溶媒塩は、イミダゾール-対アニオン間の $\text{NH}\cdots\text{O}$ -水素結合を基にホモキラル-次元鎖を形成したが、SCO を示さない高スピン錯体となった。一方、エタノール付加物は、隣接鉄カチオン間に分子間相互作用によるつながりが無い孤立分子系であったが、緩やかな SCO を示した。このスピン転移の有無は鉄カチオンの構造歪みに起因しており、SCO 分子の構造を大きく歪ませる強固な集積構造は、スピン転移発現を抑制することを明らかにした。

そこで第 5 章では、第 4 章の鉄カチオン間を水分子四量体クラスターとの $\text{NH}\cdots\text{O}$ -水素結合により集積させた二次元 Fe(II)錯体を合成した。本錯体は特異な多段階 SCO を示し、温度に依存した水四量体の凝集 \leftrightarrow 解離による構造変化が鉄カチオンの構造変化に影響していることが示唆された。このように、SCO 分子間を水クラスターとの水素結合により集積させた化合物はこれまでに報告例がない。

これらの研究は、スピン転移現象の協同性を制御する上で、分子間相互作用による次元性集積構造の構築のみならず、SCO 分子の構造変化を効果的に伝播する柔軟な結晶格子構造を併せ持つことが重要であることを明らかにした。

(※ここで改頁する) (※ Page break from here)