

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 理 学 )	氏名	Tatiana Sherstobitova
学位授与の要件	学位規則第4条第①・②項該当		
論文題目			
<p>Synthesis of Cu(hfac)<sub>2</sub> Complexes with 3-Pyridyl-Substituted Nitroxide Radicals and Study Their Physical Properties</p> <p>(3-ピリジル置換ニトロキシドラジカルを有する Cu(hfac)<sub>2</sub> 錯体の合成及び物性評価)</p>			
論文審査担当者			
主 査	教 授 井 上 克 也		
審査委員	教 授 中 島 覚 (自然科学研究支援開発センター)		
審査委員	教 授 井 口 佳 哉		
審査委員	名誉教授 谷 本 能 文 (広島大学)		
〔論文審査の要旨〕			
<p>錯体系分子磁性体はさまざまな設計が可能であるため複合機能を持つ磁性体の合成研究が行われている。本論文は錯体系分子磁性体のうち有機ラジカルと Cu(II)イオンからなる錯体の合成と構造、物性の研究について述べられている。有機ラジカルと Cu(II)イオンからなる錯体では、その構造により、しばしば室温と極低温の間に構造相転移を伴うスピנקロスオーバー様磁気転移を持つ。このスピנקロスオーバー様磁気転移は錯体の構造に強く影響を受けることが知られており、錯体の構造は有機ラジカルの構造に強く依存する。本博士論文ではさまざまな置換基を持つ 3-ピリジルニトロキシドラジカルを有する Cu(hfac)<sub>2</sub> 錯体の合成と構造、物性に関する研究について6章にわたって述べられている。第1章で本研究に関する過去の報告例に関して、きわめて詳細に述べられた後、第2章で実験の詳細な条件について記述されている。第3章では、メチル置換または臭素置換の 3-ピリジルニトロニトロキシドラジカルと Cu(II)イオンからなる錯体の合成と物性について述べられている。2-メチルまたはブromo-3-ピリジルニトロニトロキシドラジカルの錯体では、構成比の異なるそれぞれ4種類および3種類の錯体が得られ、すべて7種類の錯体の構造解析、磁気測定シミュレーションによる磁気相互作用解析がされている。引き続き 5-メチルまたはブromo-3-ピリジルニトロニトロキシドラジカルの錯体ではそれぞれよく似た構造を持つ環状二核錯体が得られ、構造解析、磁気測定シミュレーションによる磁気相互作用解析がされている。さらには 6-メチルまたはブromo-3-ピリジルニトロニトロキシドラジカルの錯体について合計4種類のさまざまな結合様式を持つ錯体について、構造と磁気相互作用について解析を行っている。これらの結果から、ラジカル-Cu(II)間距離、角度、およびピリジン環とニトロキシド間の二面角の情報から、磁気相互作用の符号及び大きさについて議論している。その結果、これらの間に明らかな相関関係を見出した。第4章では、メチル置換または臭素置換の 3-ピリジルイミノニトロキシドラジカルと Cu(II)イオンからなる錯体の合成と物性について述べられている。2-メチルまたはブromo-3-ピリジルイミノニトロキシドラジカルの錯体ではそれぞれ3種類および1種類の配位性高分子錯体が得られ、すべての錯体について構造解析、磁気測定がなされ、</p>			

そのうち1次元配位性高分子錯体では 50K~100K の間と 220K 付近に磁気異常を見出した。低温側の磁気異常は、急冷効果が見られ、そのことから低温側の磁気異常は構造相転移に伴うものと想定された。高温側の磁気異常については熱容量測定より温度ヒステリシスが見られ、構造相転移の伴うものと推測された。これらの磁気異常について、飽和磁化、キュリー定数が詳細に調べられ、高温側の磁気異常は、酸素-酸素結合の解裂に伴うことが明らかにされた。このような構造相転移は、これまで数例しか報告されておらず、構造相転移の詳細が明らかになった初めての例である。低温側の磁気異常はサンプルによって、一段階または二段階の相転移を示した。この相転移については、加圧下測定も詳細に行われ、わずかな加圧下でも相転移が消失することが明らかとなった。このことから、低温側の磁気異常はスピנקロスオーバー様相転移であると結論付けられた。第5章では、無置換の3-ピリジルニトロニトロキシドラジカルと Cu(II)イオンからなる環状錯体のスピנקロスオーバー様相転移について、誘電率の測定について述べられている。スピנקロスオーバー相転移化合物、スピנקロスオーバー様相転移化合物ともに、これまで誘電率や電気分極に関する研究はほとんどなされていない。そこで上記サンプルについてスピנקロスオーバー様相転移と誘電率との関係に関する研究を行った。本化合物は既知化合物である。本化合物の粉末ペレット加工したサンプルを作成し、さまざまな周波数での誘電率の温度変化を測定したところ、磁気異常の温度付近での大きな誘電率の変化が見られた。本論文では、その誘電率の変化について、分子構造から推測している。また推測の強化のため電子スペクトルおよび赤外スペクトルの温度変化も詳細に測定し、検討している。構造変化及びスピン変化と誘電率との関係が詳細に検討され、結合距離と誘電率との関係が明らかになった。

本研究について、9月30日に公聴会を行った。公聴会では、多くの質問が寄せられたが、十分な質疑応答ができ、的確に質問に対応した。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

Tatiana Sherstobitova, Kseniya Maryunina, Svyatoslav Tolstikov, Gleb Letyagin, Galina Romanenko, Sadafumi Nishihara and Katsuya Inoue, Ligand Structure Effects on Molecular Assembly and Magnetic Properties of Copper(II) Complexes with 3-Pyridyl-Substituted Nitronyl Nitroxide Derivatives, *ACS Omega* in press.