

論文審査の要旨

| | | | |
|--|--------------|-----------------------|------|
| 博士の専攻分野の名称 | 博 士 (理 学) | 氏名 | 土手 遥 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第①項該当 | | |
| 論文題目 | | | |
| <p>Studies for controlling spin state by mixing metal and by mixing anion for the assembled Fe complexes bridged by bipyridine type ligands</p> <p>(ビピリジン型架橋配位子で架橋した集積型鉄錯体の金属混合とアニオン混合によるスピン状態制御の研究)</p> | | | |
| 論文審査担当者 | | | |
| 主 査 | 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 | 井上 克也 | |
| 審査委員 | 教 授 | 水田 勉 | |
| 審査委員 | 教 授 | 藤原 照文 | |
| 〔論文審査の要旨〕 | | | |
| <p>鉄二価錯体では小さな配位子場では高スピン状態(HS)、大きな配位子場では低スピン状態(LS)をとる。中間の配位子場では、温度変化などによりスピン状態が変化しうる。このスピン転移挙動はメモリーデバイスやスイッチング材としての応用ができる可能性がある。共同効果が発現すればこの二つの状態が双安定となり、光でのスイッチングが可能となる。そのため集積型錯体のスピנקロスオーバー (SCO) 現象の研究が盛んに行われている。そのなかで、ゲスト分子の吸脱着により SCO の発現のオン/オフがみられること、そしてその変化は鉄周りの配位環境の変化によることが明らかになった。集積型鉄二価錯体の SCO の発現のオン/オフについてはある程度制御できるようになったが、SCO 転移温度の制御は必ずしも容易ではない。本研究では、SCO 転移温度を制御するために、イオン半径の小さな他の金属との混晶により化学的圧力効果が生じるかを検討した。また、アニオン配位子は $NCS < NCS_e < NCBH_3$ の順番で配位子場強度が大きくなるので二つのアニオンを混合することにより転移温度を調整できないか検討した。</p> <p>中心金属を鉄だけではなく同周期に存在する亜鉛やコバルトで薄めて化学的圧力効果によりスピン状態を制御することにした。1,3-ビス(4-ピリジル)プロパン(bpp)錯体で架橋した $Fe(NCS_e)_2(bpp)_2$ 錯体は液体窒素温度でわずかに低スピン状態が観測されるが、イオン半径の小さな亜鉛やコバルトとの金属混晶をつくると、その割合が増加した。これは化学的圧力効果によるものと考えられた。金属混晶実験で試行錯誤を行っている中で鉄と亜鉛とコバルトの3種類の金属の混晶を合成すると異なった色の結晶が出現した。</p> <p>架橋配位子を bpp、アニオン配位子として NCS を使用して3種類の金属混晶を合成すると、赤色、薄い青色、青色の結晶が得られた。赤い結晶はスピン状態、構造が鉄のみの場合とよく似ている錯体であり、青色の結晶は亜鉛のみの錯体とほぼ同じ錯体であった。薄い青色の結晶はどちらも構造が異なっていた。薄い青色結晶は水などの中性の溶媒を使用していると時間とともに減少する傾向にあることが分かった。また、この錯体のみを置いておくと必ず青い錯体にも変わることも分かった。薄い青色結晶を単離し、単結晶 X 線構造解析より $[M(NCS)_4][H_2(bpp)]$ となっていることが分かった。青い錯体は単結晶が得ら</p> | | | |

れなかったが、粉末 X 線回折より、亜鉛のみの結晶と同じことが分かった。単結晶 X 線構造解析より一次元鎖状構造の $M(NCS)_2(bpp)$ となっていることが分かった。フラスコの中での変化より、まず単核の錯体 $[M(NCS)_4][H_2(bpp)]$ ができ、その後、HNCS が外れて青色結晶の $M(NCS)_2(bpp)$ へと変化すると考えられた。

次にアニオン混晶について検討した。アニオン配位子は NCS と $NCBH_3$ の混合を行った。まず bpp 錯体について検討し、その後で 1,2-ビス(4-ピリジル)エタン(bpa)錯体について検討した。合成は、アニオンの比を種々変えて直接混合法で行った。単結晶を得る時は、アニオン比を 1:1 として拡散法で行った。

bpp 錯体については元素分析の結果、合成時に使用したアニオンの割合に対して NCS の割合が多くなる傾向が認められた。粉末 X 線回折の結果より純粋な二つの結晶の混合物ではなく、混晶となっていることが分かった。混晶のメスバウアースペクトルは、 $Fe(NCS)_2$ ユニットと $Fe(NCBH_3)_2$ ユニットを考慮するだけで説明でき、 $Fe(NCS)(NCBH_3)$ ユニットの存在を示唆しなかった。メスバウアースペクトルから算出された $Fe(NCBH_3)_2$ ユニット内の LS の割合は NCS の割合が増加すると減少したが、NCS の割合がさらに増加すると LS の割合は極小値を経て増加した。

bpa 錯体については、ゲスト分子を包接した場合としていない場合について検討した。包接していない場合は以下のことが分かった。元素分析の結果、合成時に使用したアニオンの割合に対して NCS の割合が多くなる傾向が認められた。粉末 X 線回折の結果より純粋な二つの結晶の混合物ではなく、混晶となっていることが分かった。メスバウアースペクトルは二組のダブレットを示し、どちらも二価高スピンであった。外側のダブレットはアニオン配位子のうち、より多いアニオン配位子を 2 つ持つ錯体と類似した四極分裂値を持っていた。内側のダブレットの四極分裂値は、 $Fe(NCS)_2$ ユニットや $Fe(NCBH_3)_2$ ユニットとは異なっていた。内側のダブレットの相対面積はアニオン比が 1:1 付近で最大になることから、 $Fe(NCS)(NCBH_3)$ ユニットが得られたものと考えた。

最後に、 bpa 錯体で *p*-ジクロロベンゼンを包接したアニオン混晶について検討した。元素分析の結果、合成時に使用したアニオンの割合に対して NCS の割合が多くなる傾向が認められた。粉末 X 線回折の結果より純粋な二つの結晶の混合物ではなく、混晶となっていることが分かった。メスバウアースペクトルは 2 種類のサイトを示した。室温で外側のダブレットの二価高スピン種は 78K でも高スピンであったが、室温で内側のダブレットは 78K で低スピンへと変わった。78K での低スピン種の割合は、 $Fe(NCS)_2$ ユニットと $Fe(NCBH_3)_2$ ユニットのみを考慮した割合よりも多かった。このアニオン混晶の磁化率測定は、2 段階のスピン変化を示した。この変化をシミュレーションした結果、 $Fe(NCS)(NCBH_3)$ ユニットの存在が示唆され、その転移温度は $Fe(NCS)_2$ ユニットと $Fe(NCBH_3)_2$ ユニットの転移温度の間であることが分かった。

このように、金属混晶実験を行い集積型鉄錯体でも化学的圧力効果が認められた。 bpa 錯体のアニオン混晶では $Fe(NCS)(NCBH_3)$ ユニットの存在が示唆され、ゲスト分子を包接した場合、転移温度を制御することに成功した。

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

(1) Crystal structure and spin state of mixed crystals of iron with NCS and NCBH_3 for the assembled complexes bridged by 1,3-bis(4-pyridyl)propanes

H. Dote, H. Yasuhara, and S. Nakashima, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **303**, 2, 1589-1593 (2015).

(2) Crystal structure and spin state of mixed-crystals of iron with zinc and cobalt for the assembled complexes bridged by 1,3-bis(4-pyridyl)propanes

H. Dote and S. Nakashima, *Hyperfine Interactions*, **205**, 1-3, 27-30 (2012).

(3) Spin state of mixed crystals of iron with zinc or cobalt for the assembled complexes bridged by 1,3- bis (4-pyridyl) propanes

S. Nakashima, H. Dote, M. Atsuchi, and K. Inoue, *J. Phys., Conf. Ser.*, **217**, 012035 (2010).

参考論文

なし