

氏名	田中 翼		
授与した学位	博士		
専攻分野の名称	理学		
学位授与番号	博甲第	6182	号
学位授与の日付	2020年 3月25日		
学位授与の要件	自然科学研究科 地球生命物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)		
学位論文の題目	Synthesis and Properties of Multinuclear Iron(II) Complexes with Bis(bidentate) Schiff Base Ligands Containing Imidazole Groups (イミダゾール基を有するビス二座シッフ塩基配位子を用いた多核鉄(II)錯体の合成及び性質)		
論文審査委員	教授 鈴木 孝義	教授 石田 祐之	教授 喜多 雅一
<b>学位論文内容の要旨</b>			
<p>スピנקロスオーバー(SCO)錯体は温度変化や圧力などによってスピン転移を引き起こし、その特性から様々な応用が期待される。これまでの研究からトリス(イミン-イミダゾール)型配位は鉄(II)錯体においてSCOに適した配位子場を持つことが知られている。またSCO錯体を様々なデバイスへ応用するには、金属中心間の相互作用による協同効果を高める必要がある。その手法の一つに多核超分子構造の構築がある。ビス二座型配位子では直線型配位子により四面体型四核鉄(II)錯体、折れ線型によりヘリケート型二核鉄(II)錯体が得られる傾向が知られているが、より複雑で核数の多い鉄(II)錯体の報告例は少ない。そこで本研究では、様々な多核鉄(II)錯体の合成を目的としてイミダゾール基を有するビス二座シッフ塩基配位子を3種類設計した。これらはスペーサーのフェニル基の異なる配向、あるいはキシリレン基のメチレン鎖による立体的自由度増加という特徴を有しており、それらが多核錯体の構造や物性へ与える影響を調査した。</p> <p>スペーサーにフェニル基を導入した剛直な配位子として <math>H_2L^{1,R}</math>, <math>H_2L^{2,R}</math> (R = H or Me)を用いた。折れ線型配位子 <math>H_2L^{1,R}</math> の場合、メソケート型二核鉄(II)錯体 <math>[Fe_2(H_2L^{1,H})_3](BF_4)_4</math> (<b>1H</b>), <math>[Fe_2(H_2L^{1,Me})_3](ClO_4)_4 \cdot 1.5H_2O</math> (<b>1Me</b>)が得られた。<b>1Me</b>は緩やかなSCO挙動を示したが、<b>1H</b>は5~300 Kの温度領域において高スピン状態でSCOを示さなかった。これは <math>H_2L^{1,Me}</math>ではイミダゾール基5位に導入した電子供与性のメチル基により配位子場強度が強まったことに起因すると考えられる。一方で直線型の配位子 <math>H_2L^{2,R}</math> の場合は、四面体型四核鉄(II)錯体 <math>[Fe_4(H_2L^{2,H})_6](ClO_4)_8 \cdot 6H_2O</math> (<b>2H</b>), <math>[Fe_4(H_2L^{2,Me})_6](BF_4)_8 \cdot 5H_2O</math> (<b>2Me</b>)が得られた。<b>2H</b>と<b>2Me</b>は高スピン状態から緩やかで不完全なSCO挙動を示した。これは四核錯体内部に存在する配位子のフェニル基の間の<math>\pi</math>-<math>\pi</math>スタッキング相互作用がSCOに伴うFe-N結合の収縮を阻害するためだと考えられる。</p> <p>さらにメタキシリレン基を導入した柔軟な配位子 <math>H_2L^{3,R}</math> (R = H or Me)から、新奇な三角柱型八核鉄(II)錯体 <math>[Fe_8(H_2L^{3,H})_{12}](ClO_4)_{16} \cdot 2CHCl_3 \cdot 12H_2O</math> (<b>3H</b>), <math>[Fe_8(H_2L^{3,Me})_{12}](ClO_4)_{16} \cdot 3CHCl_3 \cdot 17H_2O</math> (<b>3MeClO4</b>)及び <math>[Fe_8(H_2L^{3,Me})_{12}](BF_4)_{16} \cdot CHCl_3 \cdot 24H_2O</math> (<b>3MeBF4</b>)が得られた。三角柱の頂点部の6つの鉄中心は<i>mer</i>-型配位、底面の中央の2つの鉄中心は<i>fac</i>-型配位であった。ゲスト分子を取り込んでいない<b>3H</b>とは対照的に、<b>3MeClO4</b>と<b>3MeBF4</b>はイミダゾール基5位のメチル基が錯カチオン内部に位置することで生じた空間に対し対イオンを1つ内包していた。これらは250~350 Kの温度領域で不完全なSCO挙動を示した。</p> <p>以上のように剛直あるいは柔軟なビス二座配位子から、それぞれ異なるSCO挙動を示すメソケート型二核、四面体型四核及び三角柱型八核鉄(II)錯体得られた。三角柱型八核構造の形成は、剛直な配位子と比較して、柔軟な配位子は複雑でより核数の大きな構造を形成可能であることを示唆している。</p>			

## 論文審査結果の要旨

田中翼は、金属錯体が示すスピントロニクス現象及び多核超分子金属錯体について、これまでに報告されている例を基にその特徴を解説した。特に、イミダゾール基を有するシッフ塩基を用いて合成される多核鉄(II)錯体について予想される磁気的性質と、配位子の立体構造や配座の剛直・柔軟性から期待される生成金属錯体の核数及び構造の差異について説明し、本研究の目的及び学位論文の概要を述べた。まず、スパーサーに*m*-フェニレン基を導入した剛直なビス二座型シッフ塩基配位子を用い、得られたメソケート型二核鉄(II)錯体について、イミダゾール基を導入したメチル基が磁気挙動に与える変化について報告した。これにより、配位子への置換基導入の効果が生成鉄(II)錯体の物性に劇的な変化を与えることを具体的に示した。ついで、配位子を直線型の*p*-フェニレン架橋型にした場合に、生成する四面体型四核鉄(II)錯体の構造及び磁気的性質の特徴について詳細に解説した。これらの錯体は、高スピン状態から緩やかで不完全なSCO挙動を示し、これは四核錯体内部に存在する配位子のフェニル基の間の $\pi$ - $\pi$ スタッキング相互作用がSCOに伴うFe-N結合の収縮を阻害するためであることを明らかにした。さらに、*m*-キシリレン基を導入した柔軟な配位子を用いて鉄(II)錯体を合成し、新奇な三角面二冠三方柱構造を有する八核錯体の単離・構造決定に成功した。また、イミダゾール基を導入したメチル置換基の有無により八核ケージ構造の内部への対イオンの取込み能に差が生じること、250~350 Kの温度領域で不完全なSCO挙動を示すことを報告した。最後に、以上の実験結果及び考察をまとめ、架橋型ビス二座シッフ塩基配位子における立体構造の柔軟性と置換基導入の効果が、生成する錯体の構造と物性に与える影響についてまとめた。

この発表を受けて、以下の口述試験を行った。

1. 研究目的に沿った化合物の合成戦略と実験に用いた化合物の関係
2. 用いた配位子の配位子場強度の見積もり方法と、その値と物性の関係
3. 分子内スタッキング相互作用および不完全なスピントロニクスの定義
4. 電気化学測定において観測された金属間の電子的相互作用の解釈と磁気的相互作用の関連

以上の質問に対して田中翼は適切に回答し、博士(理学)にふさわしいと判定した。