

氏名	鍋井 淳 宏		
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	理第60号		
学位授与の日付	平成21年3月21日		
学位授与の要件	学位規程第4条第1項該当		
学位論文題目	平面性 bis-Schiff 塩基配位子を有する金属錯体の合成、構造及び磁性に関する研究		
論文審査委員 (主査)	教授	黒田孝義	
(副主査)	教授	宗像 恵	
(副主査)	教授	木村隆良	

共有結合、金属間結合、配位結合などの比較的強い結合で構成される遷移金属錯体を架橋配位子による配位結合や、水素結合、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用、ファンデルワールス力などの弱い相互作用で集積させた集積型金属錯体は、従来の無機化合物や有機化合物単独では実現できなかった新しい物性・機能や反応性が大きいと期待され、注目を集めている。本論文は比較的剛直な構造を有すると考えられる平面性 bis-Schiff 塩基配位子に注目し、磁性金属イオンである Fe(II)、Mn(III)や Co(II)イオンを用いて、金属錯体を合成し、これらをさらに配位結合、水素結合、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用などを介して集積させることにより、これまでにない磁性や伝導性を有する多機能な集積型金属錯体を構築することを目的として行った一連の研究をまとめたものである。以下に本論文内容の要旨を示す。

### 第I章 bis-Schiff塩基を有する一次元鎖Fe(II)錯体の構造と磁気特性-分子パッキングが及ぼすSCO現象への影響-

スピントスオーバー (SCO) 現象はd軌道に電子を4-7個もつ第一遷移金属錯体に限って観測される。配位子場強度がスピントスエネルギーと拮抗する場合には温度などの物理的・外部条件によりLS (Low Spin) 型とHS (High Spin) 型が相互変化するSCO現象が観測され、これらが協同的に起こることにより、急峻な磁化の変化が期待される。この章ではFe(II)イオンを用い、配位子として協同効果の期待出来る $\pi$ 系の広がった平面 bis-Schiff 塩基配位子、軸配位子として pyrazine (pyz) を用いて新規な一次元鎖Fe(II)錯体[Fe(L1)(pyz)] $\cdot$ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(1) と [Fe(L2)(pyz)] $\cdot$ 2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(2)の合成を行い、それらの単結晶X線構造解析及び磁気特性について検討した。

1の単結晶X線構造解析の結果、配位子アニオンが中心金属であるFe(II)イオンに平面的に配位し、さらに軸方向からpyzが架橋配位しておりa軸方向につながった一次元鎖構造を形成していた(Fig. 1)。2は1と非常に類似した構造であったが、大きな差異としては、錯体1に配位しているL1<sup>2</sup>はほぼ平面的に配位しているのに対して、錯体2ではナフタレン環及び2つのベンゼン環同士の二面角は22.22°、32.05°と配位子L2<sup>2</sup>が大きくひずんでいることがわかった。磁化率測定の結果、錯体1は温度の上昇に伴い、206 Kと217 Kにおいて2段階の急峻な $\chi_M T$ 値の増加が観測され、1 Kのわずかなヒステリシスを伴う急峻な2段階のSCO現象が見られた。2は1とは異なり、HS錯体であることが明らかとなった(Fig. 2)。これは隣り合う一次元鎖間の相互作用により、中心のFe(II)イオン周りの配位子場が弱くなったことに起因していることがわかった。これらの結晶構造と磁化率測定の結果より、分子パッキングがSCO現象の発現に大きく影響を及ぼしていることを明らかにした。

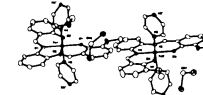


Fig. 1 ORTEP drawing of 1(LS), showing the 50% probability ellipsoids. Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

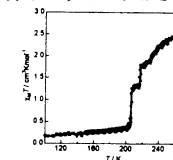


Fig. 2  $\chi_M T$  versus  $T$  plots of 1.

### 第II章 強磁性一次元鎖Fe(II)-bis-Schiff塩基錯体の構造と磁気特性

これまでに $\pi$ - $\pi$ 相互作用を介した一次元鎖もしくは二次元構造の金属錯体は数多く報告されてきた。しかし、それらの多くは反強磁性的相互作用を示し、強磁性的相互作用を示す錯体の報告例は少ない。本章では、3つのFe(II)2核錯体[Fe<sub>2</sub>(L3)<sub>2</sub>(4,4'-bpy)] $\cdot$ 2MeOH (3)、Fe(II)単核錯[Fe(L4)(EtOH)] (4) と [Fe(L5)(MeOH)] (5)の合成を行い、それらの構造及び磁気特性について検討した。

単結晶X線構造解析の結果、3は2つのFe(II)-L3が4,4'-bpy架橋によって、連結された構造をとっており、Fe(II)イオンは5配位四角錐構造を形成していた。3のパッキング構造を見ると、L3のベンゼン環部位が隣り合う分子のFe(II)イオンの空きサイトに近いことが解る(Fig. 3)。ベンゼン環部位やナフタレン部位の強い $\pi$ - $\pi$ 相互作用によって、 $\text{Fe}\cdots\pi$ 相互作用が導かれると考えられる。また、錯体4と5の分子構造は両錯体ともに中心のFe(II)イオンはエカトリアル方向から配位子アニオンが配位し、軸方向に溶媒として用いたアルコールのO原子が配位した五配位四角錐構造のFe(II)単核錯体であった。4は個々の単核錯体が $\pi$ - $\pi$ 相互作用と水素結合によって一次元構造を形成していた。一方、5は $\pi$ - $\pi$ 相互作用もしくは $\text{Fe}\cdots\pi$ 相互作用を介した2量体構造を形成し、その2量体同士が水素結合を通じた相互作用によって連なった構造であった。得られたこれらの錯体の磁気特性を4 - 280 Kの温度範囲で測定を行ったところ、いずれもは磁化率測定の結果、強磁性的な磁気特性を示した(Fig. 4)。通常、 $\pi$ - $\pi$ スタックや水素結合などの弱い相互作用を介して形成された一次元Fe(II)錯体においては隣り同士のスピンのペアを作り反強磁性的な相互作用が観測される。これに対して、本系では強磁性的相互作用が観測された。これは恐らく2量体あるいは一次元鎖形成の相互作用と磁気的な相互作用のパスが異なるためと考えられる。一次元鎖Fe(II)錯体において、強磁性的な相互作用を示す例はこれまでほとんど報告がなく、非常に珍しい例である。

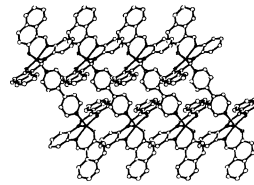


Fig. 3 The molecular packing of 3.

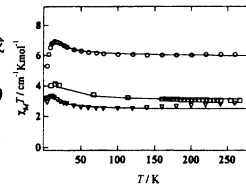


Fig. 4  $\chi_M T$  versus  $T$  plots of 3 (○), 4 (□), and 5 (▽).

### 第三章 水素結合により形成されるMn(III)錯体2量体のSMM挙動

本章においては、新たな単一分子磁石(Single-Molecule Magnet, SMM)の構築を目指し、水素結合により2量化された4つのMn(III)錯体[Mn(L2)(PhCOO)(H<sub>2</sub>O)] $\cdot$ CH<sub>3</sub>OH $\cdot$ CH<sub>3</sub>CN(6) [Mn(L2)(MeOH)(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>) $\cdot$ MeOH (7)、[Mn(L2)(MeOH)(H<sub>2</sub>O)](BPh<sub>4</sub>) $\cdot$ Et<sub>2</sub>O $\cdot$ 0.5MeOH (8) 及び [Mn(L1)(MeOH)(H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>) (9)の合成を行い、それらの単結晶X線構造解析及び磁気特性について検討した。

錯体6の単結晶X線構造解析から得られた分子構造をFig. 5(a)に示した。6の中心のMn(III)イオンはエカトリアル方向から配位子アニオン(L<sup>2</sup>)が平面的に配位し、軸方向から安息香酸アニオンと水分子由来の酸素が配位した六配位八面体構造をとっていた。また隣り合う二つの分子は $\pi$ - $\pi$ 相互作用と水素結合によって、2量体構造を形成していた。この錯体は2量体内が強い相互作用によって形作られているのに対して、2量体間には相互作用が存在しておらず、Mn(III)錯体の2量体構造が独立して存在していた(Fig. 5(b))。

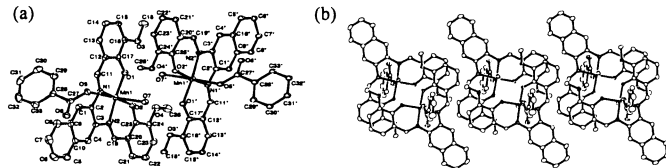


Fig. 5 (a) An ORTEP drawing of a dimeric structure of 6. (b) The molecular packing of 6. Hydrogen atoms and solvent molecules incorporated in a crystal are omitted for clarity.

錯体7と8に関しては軸配位子と対アニオンが異なる以外は非常に類似した構造であり、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用と水素結合を介して2量体を形成していた。9も配位子のナフタレン環部位がベンゼン環に置き換わった類似の2量体構造であった。錯体6-9の磁化率の温度依存性をFig. 6に示した。温度を下げると、 $\chi_M T$ 値は150 Kまではほぼ一定の値を示し、その後錯体7は急激な $\chi_M T$ 値の減少が観測されたのに対して、錯体6、8及び9は $\chi_M T$ 値の増加が見られ、それぞれ3.3 (6)、3.6 (8)、3.6 cm<sup>3</sup>Kmol<sup>-1</sup> (9)で極大値を持つ挙動を示した。前述した構造の特徴から考えると、6、8及び9の2量体内の磁気的相互作用は強磁性的相互作用であるといつてよい。一方、7は反強磁性的相互作用を示した。これは2量体間に存在する $\pi$ - $\pi$ 相互作用が2量体内の磁気的相互作用に影響を与えていると考えることで説明がつく。この結果からこれらの錯体は2量体内の強磁性的相互作用が水素結合ではなく、主に $\pi$ - $\pi$ 相互作用に起因することを示唆している。強磁性的相互作用を示す錯体6、8及び9に関して、磁化の動的挙動を検討するために交流磁化率測定を行い、Fig. 7に錯体6の測定結果を示した。温度の低下に従い、虚部成分において周波数に依存した挙動が見られた。また錯体8と9においてもほぼ同様な挙動が得られた。この周波数依存性はSMMに特徴的な挙動であり、今回得られた3つの強磁性Mn(III)錯体の2量体はSMMであることを示している。水素結合と $\pi$ - $\pi$ 相互作用により2量化したMn(III)錯体におけるSMMの観測は初めての例である。

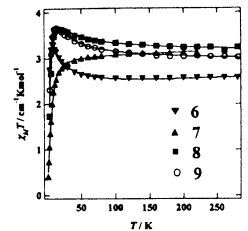


Fig. 6  $\chi_M T$ - $T$  plots for 6-9.

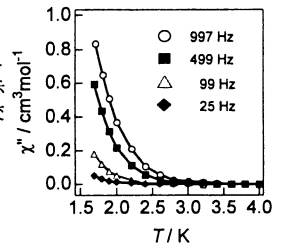


Fig. 7 AC magnetic susceptibility for 6.

### 第四章 SCO挙動を示すCo(II)-bis-Schiff塩基錯体の構造と磁気特性

Co-salen錯体などの平面性のない錯体では溶液中での酸化・還元特性や触媒活性など、多くの研究が知られている。本章では平面性を有するCo-bis-Schiff塩基錯体に注目し、固体状態における伝導性や磁性などの物性の発現を目指し、研究を行った。[Co(L1)] $\cdot$ 2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10)の中心のCo(II)イオンはエカトリアル方向から配位子アニオン(L<sup>1</sup>)が平面的に配位したN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の配位環境を有し、平面4配位構造であった。また個々の単核錯体が $\pi$ - $\pi$ 相互作用によって一次元構造を形成していた。錯体10の磁化率測定の結果をFig. 8に示した。温度の上昇に伴って、120 K付近から280 Kまで緩やかな $\chi_M T$ 値の上昇が見られ、SCO現象が観測された。このような平面4配位Co(II)錯体におけるSCO現象の制御は初めての例である。

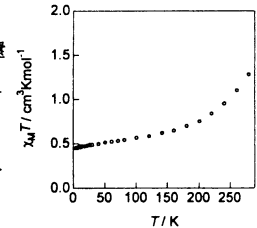


Fig. 8  $\chi_M T$  versus  $T$  plot of 10.

遷移金属錯体は中心金属イオンに有機配位子が配位結合することにより形成されることから、無機化合物の元素の多様性と有機化合物の優れた分子性・設計性が相乗的に組み合わせられ、無機化合物や有機化合物が単独では実現不可能な空間及び電子構造が実現できる特徴を持つ。この金属錯体を共有結合、金属間結合、配位結合などの強い結合から、水素結合、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用、ファンデルワールス力などの弱い相互作用で集積させた集積型金属錯体は、中心金属の配位様式などにより、従来の無機化合物や有機化合物では実現できなかった様々な幾何学的構造を構築できるのみならず、電気伝導性、磁性、誘電性、光物性といった機能を併せ持つ多重機能物質として、大いに期待され、注目を集めている。本論文は比較的剛直な構造を有すると考えられる平面性 bis-Schiff 塩基配位子と磁性金属イオンである Fe(II)、Mn(III)や Co(II)イオンを用いて、金属錯体を合成し、これらをさらに配位結合、水素結合、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用を介して集積化させることにより、特異的な磁性を有する集積型金属錯体の構築することを目的として行った一連の研究をまとめたものである。以下に本論文の成果を列挙する。

1) スイッチング素子への応用が期待される分子双安定性化合物の代表的な例である spin crossover(SCO)錯体は温度、圧力や光などの外部条件の変化に対応して2つにスピン状態間を転移する現象を示す化合物群である。近年、急激なスピン転移とヒステリシスを有するのはスピンサイト間相互作用による協同効果が原因であり、ヒステリシスループの幅は協同効果の大きさに関係することが明らかになった。本論文では2つの新規な平面性 bis-Schiff 塩基配位子を有する一次元鎖 Fe(II)錯体の構造及び磁気特性を明らかにした。その結果、隣り合う一次元鎖間の相互作用により、中心の Fe(II)イオン周りの配位子場が弱くなったことに起因していることがわかり、分子パッキングが SCO 現象の発現に影響を及ぼしていることを見いだした。これにより、分子間の相互作用を制御できれば、SCO 現象を示す錯体のスイッチング素子への応用が可能となると考えられる。

2) 一次元に伸びた構造は特徴的な構造、希有な非線形光学及び磁気特性により注目を集めている。 $\pi$ - $\pi$ 相互作用を介した一次元鎖もしくは二次元構造の金属錯体は数多く報告されている。しかし、磁気特性の観点からは、その多くが反強磁性相互作用を示し、強磁性相互作用を示す錯体の報告例は少ない。本論文では、3つの新規な平面性 bis-Schiff 塩基配位子を有する一次元 Fe(II)錯体の構造及び磁気特性を明らかにした。またこれらの錯体は $\pi$ - $\pi$ スタックや水素結合などの弱い相互作用を介した強磁性的な相互作用を示す一次元錯体であることを明らかにした。このような錯体の強磁性的な相互作用の発現のメカニズムが解明することができれば、電子デバイスへの応用に有用な錯体になると考えられる。

3) 単一分子磁石(SMM)と呼ばれる多核金属クラスターは分子一つ一つが独立した磁石として振舞うことや、磁化の量子トンネリング効果が巨視的に観測されることから、従来のバルク磁石にはない興味深い化合物群として知られている。そのため将来の高密度記憶媒体として期待されている物質群のひとつである。また、これまでに報告されている SMM は合成する際、ワンポット反応による偶発的な自己集積が主流であるため、単一分子磁性を制御する状態ではない。SMM を設計的、合理的に合成出来れば、容易に量子的性質の変化、あるいは制御の可能性があると考えられる。本論文において、水素結合により2量体化された4種の Mn(III)bis-Schiff 塩基錯体の構造を決定した。また、2量体内で強磁性的な磁気的相互作用を示した錯体は SMM であることを明らかにした。さらに、2量体内の強磁性的相互作用が主に $\pi$ - $\pi$ 相互作用に起因していることを明らかにした。今後、このような水素結合や $\pi$ - $\pi$ 相互作用といった弱い相互作用によって形成される2量体の SMM を用いて、その分子間の相互作用を制御することができれば、新たな2量体 SMM の形成が可能になると考えられる。

4) 平面性 bis-Schiff 塩基配位子を有する平面4配位 Co(II)錯体の構造を明らかにし、この錯体が SCO 錯体であることを見いだした。これまでに報告されている SCO 錯体のほとんどが Fe(II)及び Fe(III)錯体であり、それと比べると Co(II)イオンを中心金属とする SCO 錯体の例は少ない。また平面4配位 Co(II)錯体における SCO 現象の発現は、これまでに報告例がなく、今後のこの分野の研究に有用な知見が得られたと考えられる。

以上、本論文では平面性 bis-Schiff 塩基配位子と磁性金属イオンである Fe(II)、Mn(III)や Co(II)イオンを用いて、金属錯体を合成し、それらを配位結合、水素結合、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用を介して集積した10種の新規な集積型金属錯体の合成を行い、それらの結晶構造及び磁性を明らかにすることにより、上述の様な成果が得られた。これらの成果は単一分子メモリーやスイッチング素子などの応用にすぐに結びつくわけではないが、それらを目指すうえでの重要な手がかりを与える基礎研究であり、非常に有用な知見が得られたと考えられる。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文に十分値すると判定した。