

# 学位審査報告書

（ふりがな） 氏 名	はぎわら じゅん 萩原 潤
学位（専攻分野）	博 士 （ 理 学 ）
学位記番号	理 博 第 号
学位授与の日付	平成 年 月 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
（学位論文題目）  A Study on Transition Metal Complexes with Redox-active Ligands (酸化還元活性な配位子を有する遷移金属錯体に関する研究)	
論文調査委員	（主査） 矢持 秀起 教授 北川 宏 教授 島川 祐一 教授

理 学 研 究 科

京都大学	博士 ( 理学 )	氏名	萩原 潤
論文題目	A Study on Transition Metal Complexes with Redox-active Ligands (酸化還元活性な配位子を有する遷移金属錯体に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、分子性固体に遍歴電子と局在磁気モーメントを共存させそれらの間に相互作用を示す物質、即ち、磁性分子性導体の開拓を目指した、合成化学的研究と構造解析ならびに基本物性の検討結果を報告したものである。局在スピンを内包する金属的分子性導体を得るには至っていないが、新規分子ならびに錯体の合成、および、それらの解析を通して磁性分子性導体の開拓指針を提唱している。</p> <p>第 1 章は、有機超伝導体を含む分子性導体についてその歴史に沿った紹介を行い、その中で磁性分子性導体を開拓するための方法の分類を示している。後者については、遷移金属イオンを組込む事により、分子性導体に局在磁気モーメントを導入する方法を中心に記述されている。この中で申請者は、N,N-ビス-(2-ピリジルメチル)アミノメチル基 (bpa 基) の有用性を述べている。この置換基は合成化学的に導電性成分分子に組込むことが容易であり、かつ、金属への配位能が制御可能である。</p> <p>第 2 章は、上記の bpa 基を組込んだテトラチアフルバレン (TTF) 誘導体、4-[N,N-ビス-(2-ピリジルメチル)アミノメチル]テトラチアフルバレン (TTFbpa) の合成と基本物性、ならびに、この新規分子の <math>\text{Fe}^{2+}</math> イオンとの錯体について報告している。TTFbpa と <math>\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2</math> の反応では中性状態の TTFbpa を含む錯体 <math>[\text{Fe}(\text{TTFbpa})_2](\text{ClO}_4)_2</math> が生成した。3 価の鉄イオン (<math>\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3</math>) を出発原料とした場合、<math>[\text{Fe}(\text{TTFbpa})_2](\text{ClO}_4)_{3.5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math> の組成を持つ錯体を得られた。後者について、その生成機構と各構成成分の酸化状態を議論している。光吸収スペクトル、静磁化率、電子スピン共鳴の測定を行い、また、比較化合物である N-ベンジル-N,N-ビス-(2-ピリジルメチル)アミン (bbpa) を含む電気化学的測定の結果から、<math>\text{Fe}^{3+}</math> は TTFbpa によって還元され <math>\text{Fe}^{2+}</math> の状態で錯体に組み込まれており錯体中で各成分は、<math>[\text{Fe}^{2+}(\text{TTFbpa})^+(\text{TTFbpa})^{0.5+}][(\text{ClO}_4)^-]_{3.5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math> と表記される酸化状態にあると結論された。何れの錯体の磁性も弱く反磁性的に相互作用しあう高スピン状態 (<math>s = 2</math>) の <math>\text{Fe}^{2+}</math> による寄与のみで説明できた。また、何れも単結晶を得る事が出来ず、構造解析を行う事は出来なかったが、<math>[\text{Fe}(\text{TTFbpa})_2](\text{ClO}_4)_{3.5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math> については、上記の基本物性、ならびに導電率 (室温で <math>10^{-8} \text{ Scm}^{-1}</math> 桁) の測定結果から、固体中では 4 組成式が単位となり部分酸化状態を持つ TTF 骨格部分のスピンを打ち消し合っていると推定している。これらの実験結果は磁性分子性導体成分分子として TTFbpa が必ずしも有望なものではない事を示している。申請者は、その原因を鉄イオンが 8 面体型配位構造を形成する bpa 部分と導電性を担う TTF 部分のサイズが異なりすぎる事にあると結論した。</p> <p>第 3 章では前章記載の結果を踏まえ、導電性を担う部分として TTF よりも大きなサ</p>			

(続紙 1)

イズを持つ  $\pi$ -電子共役系を用いた試みについて報告している。bpa 基、および、これにメチル基が導入された Mebpa 基を組込んだペリレン誘導体(3-[N,N-ビス-(2-ピリジルメチル)アミノメチル]ペリレン(perbpa), 3-[N-{2-(6-メチルピリジル)メチル}-N-(2'-ピリジルメチル)アミノメチル]ペリレン(Meperbpa))の合成と、これらと遷移金属イオン( $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ )との錯体の作製と物性、ならびに perbpa 錯体の結晶構造について報告している。結晶構造解析の結果から、perbpa 中の bpa 基の  $-CH_2-N-$  部分の配座に自由度があり、1 分子中でペリレン部分とピリジン環のひとつが芳香環平面どうしを重ね合せる場合 (*endo* 型)と分子内では芳香環が重なり合わない場合 (*exo* 型)が存在する事が判った。結晶中での芳香環の分布については、ペリレン環のみからなる層状構造が形成されている場合 ( $Fe^{3+}$  錯体・分子構造は *exo* 型)、ペリレン環とピリジン環が同時に含まれた層状構造が形成されている場合 ( $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  錯体・分子構造は *endo* 型)、および、ペリレン部分が分子間で作る 2 量体構造が結晶中で孤立している場合(上記とは異なる陰イオン等を含む  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  錯体・分子構造は *exo* 型)が見出された。何れの場合も、分光学的性質、磁性、および、分子内結合長から判断して、ペリレン部分は酸化されていないと結論された。また、4 種得られた  $Cu^{2+}$  を含む錯体の内の 3 種類では、3 個の窒素と 2 個の塩素原子が銅イオンに配位して 4 角錐構造が形成され、更に、これらの 4 角錐が塩素原子どうしを結ぶ辺を共有した 2 核錯体を形成している事が判った。十分な量の試料を確保できた  $[Cu_2(\mu-Cl)_2(perbpa)_2](I_3)_2$  と  $[Cu_2(\mu-Cl)_2(perbpa)_2](Mo_6Br_{14}) \cdot PhCN$  については、磁気測定の結果からふたつの銅イオン間に強磁性的な相互作用が働いている事が判った。また、前者は perbpa、 $CuCl_2$ 、ならびに、ヨウ素を出発原料として合成されているが、各成分についての電気化学的測定の結果から、その生成機構には  $Cu^{2+}$  と配位していない perbpa がヨウ素を還元し  $I_3^-$  を生成する過程が含まれる事が示唆された。

第 4 章は、これまでの章で報告してきたことを取りまとめ、結論を述べている。本論文の範囲では金属的な導電挙動を示す磁性分子性導体は得られていないが、それを得るための指針を得ている。即ち、磁性イオンと配位する部分と導電性を担う部分が同等の大きさを持つ分子の開拓が必要である事を明瞭に述べている。

( 続紙 2 )

(論文審査の結果の要旨)

磁性分子性導体は、凝縮系中での遍歴電子と局在スピンの間の相互作用を研究する基礎科学的興味のみならず、スイッチング機能等を持つ材料開拓への応用的観点からも興味を持たれている物質である。一方で、遍歴電子と局在スピンの相互作用については、申請者が議論している物質群の範囲を超えても  $\kappa$ -(BETS)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub> と略記される有機超伝導体 ( $T_c = 1.1$  K) について Fe<sup>3+</sup> が反強磁性転移を起こす温度 (2.5 K) で導電性が僅かに下がる等の例が報告されている程度のみである。本学位申請論文では、この様に物質開拓が充分には行われていない分野において、新たな分子を開拓しようとしている。申請者はこれまでの分子性導体の開拓研究の歴史を参照し、遷移金属イオンに配位する置換基を持つ導電性成分分子を開拓する事を選択した。本論文の範疇では未だ金属的な磁性分子性導体を得る事は出来ていないが、自ら得た結果を精緻に考察し、導電性成分分子中での配位機能部分と導電性を担当する部分の相対的な大きさの重要性を実験的に示している。この知見は今後の磁性分子性導体開拓にとって重要なものである。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成22年3月24日論文内容とそれに関連した口頭試問を行った。その結果合格と認めた。