

論文審査の結果の要旨

氏名 細谷 和正

本論文は、ホフマン–ピリジン錯体と呼ばれる遷移金属錯体からのスピントスオーバーと包接機能の結びつきによる新しい物性をもつ金属錯体の開発を主題とし、4章からなる。第1章は、序章であり、スピントスオーバーおよび包接化合物などの一般論と現在までの研究背景について、また、本研究の出発点となるホフマン–ピリジン錯体の結晶構造と物性について述べるとともに、本研究の目的および二つの開発手法が提示されている。第2章では、第1の開発手法に基づき合成されたマンガン(II)を含む3種類のホフマン–ピリジン錯体類似の錯体の結晶構造とスピントスオーバーの可能性について述べられている。第3章が、本論文の主要部となる。ここでは、第2の開発手法に基づいて開発された新たな鉄(II)錯体の合成、キャラクタリゼーション、物性測定、およびその結果発見された有機物ゲストの吸蔵に伴うベイポクロミスム現象、また吸蔵ゲスト種に依存するスピン転移、そしてスピン転移における特異な同位体効果とそれらに対する考察が述べられている。最後の第4章は、全体を通してのまとめである。

既に、金属錯体化学の分野において、スピントスオーバーや包接現象の個々の物性は、それほど珍しいものではない。複数の特性を持ち、それが相関して新たな物性を示す錯体の開発が現代的な研究目標となっている。本論文で述べられる鉄錯体は、この線に沿うものであり、その中でもユニークな特性を持つ。開発の出発点としたホフマン–ピリジン錯体が温度に依存したスピントスオーバーを示すことは既に知られていた。一方、この錯体は、金属錯体ホストのなす古典的な包接化合物であるホフマン型包接体の類縁化合物でもあった。しかしながら、ホフマン–ピリジン錯体にはホストとしての機能はなく、ゲストを吸蔵することは出来ない。そこで、一部の金属イオンの交換による構造改造と配位子交換による構造改造の二つの手法で、スピントスオーバー特性を保存したまま包接能を付加し、吸蔵するゲスト種の変化による物性発現の制御を狙ったのが本論文の主目的である。結果として第1

の方法は達成できなかったが、第2の方法はうまく機能した。これは、単座のピリジンを架橋配位子 4,4'-ビピリジンで置き換え、構造の3次元化とともにゲストのための包接空間の確保を行うというものである。合成された鉄錯体そのものは、スピנקロスオーバーを示さなかったが、エタノールやアセトンといった有機物の蒸気への接触で、それらの分子をゲストとして吸蔵すると色が変わるベイポクロミズム現象を示し、さらに、このゲストを吸蔵した錯体はヒステリシスを伴うスピン・クロスオーバー(スピン転移)を示した。その転移の様相は、ゲスト種によって異なり、エタノールでは2段階の、アセトンでは1段階の転移であった。すなわち、この鉄錯体は、化学的な外的条件による色変化とスピנקロスオーバーの ON、OFF が可能で、さらにその発現の仕方まで制御可能という多重機能錯体である。ゲストに依存したスピנקロスオーバーの変化を示す錯体は、今までにもいくつか例はあるが、ベイポクロミズムを示し、かつスピנקロスオーバーの発現様式をゲスト種の交換で簡単に換えられる例はおそらく初めてであろう。残念ながら、結晶性の問題により、結晶構造が不明で詳細なメカニズムの解明には至っていないが、EXAFS、メスバウアスペクトル、粉末 X 線回折パターン等から可能な限りの構造情報を得て考察を行っている。元の鉄錯体は3次元的なフレーム構造を持ちながらも構造柔軟性があり、これがスピנקロスオーバーの発現を妨げている。しかし、ゲストが内包されることにより一種のケミカル・プレッシャーがフレーム構造にかかり剛性が増し、これが協同的なスピנקロスオーバーの発現につながっていると考察されている。また、重水素化したアセトンを吸蔵したものにおいて、転移のヒステリシス幅が約 2.5 倍に拡大した。通常、重水素化の効果は転移点の上昇を引き起こすが、ヒステリシス幅の大幅な拡大は今までに例が無く、新しい知見である。

以上の成果は、金属錯体の物性化学の分野に新たな知見をもたらし、今後のこの分野の展開にも影響を与えるものであり、十分な学術的内容と意義を持っていると認められる。なお、本論文第2章は、関谷亮、錦織紳一との、第3章は高橋正、岡本芳浩、錦織紳一との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験、分析及び検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士(理学)の学位を授与できると認める。