Osaka University Knowledge Archive

Title	Ligand-Field Theoretical Studies on Magnetic Properties of Manganese and Cobalt Mononuclear Complexes
Author(s)	Baba, Haruyuki
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26862
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

【83】

氏　　　　　名	馬　場　晴　之（ばば　はるゆき）
博士の専攻分野の名称	博　士（工学）
学 位 記 番 号	第　２５４７４　号
学位授与年月日	平成 24 年 3 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 工学研究科応用化学専攻
学 位 論 文 名	Ligand-Field Theoretical Studies on Magnetic Properties of Manganese and Cobalt Mononuclear Complexes （マンガンおよびコバルト単核錯体の磁性の配位子場理論による研究）
論文審査委員	（主査） 准教授　中野　元裕 （副査） 教　授　生越　専介　　教　授　関　　修平　　教　授　三浦　雅博 教　授　茶谷　直人　　教　授　井上　佳久　　教　授　明石　　満 教　授　馬場　章夫　　教　授　神戸　宣明　　教　授　真嶋　哲朗 教　授　安蘇　芳雄　　教　授　芝田　育也

論文内容の要旨

本学位論文は、有用な機能をもつ常磁性多核金属錯体を合理的に分子設計するための指針を得ることを目的とし、多核錯体の構成要素となるマンガン三価およびコバルト二価単核錯体の磁気的および分光学的特性を主として配位子場理論により解析して、得られた知見をまとめたものである。本学位論文は、以下の三部により構成されている。

第一部では、本研究の背景と目的、および研究に必要な基礎理論について述べ、具体的成果をまとめた第二部および第三部への導入とした。

第二部では、単一分子磁石を発現するための必須要件である磁気異方性に焦点をしぼり、強い軸配位子を有するマンガン三価cyclam錯体の磁性- 構造相関について述べた。一軸型磁気異方性をもつ八面体六配位型高スピンマンガン三価錯体の電子状態の配位子場制御を目指し、種々の軸配位子をもつ単核錯体を対象として配位環境の影響を調べた。軸配位子のみの影響を評価するために、錯体分子の赤道面には大環状アミン配位子であるcyclamを共通に配置し、新規錯体三種を含む一連の錯体を合成した。それらの磁気測定から、錯体の基底電子配置は軸配位子に依存して高スピンまたは低スピン状態をとりうることを示した。また、結晶構造解析を行い、その原子座標を用いた拡張ヒュッケル分子軌道計算の結果を基に角重なり模型を通して配位子場の定量的評価をする方法を確立した。この手法を配位子場理論計算に応用することで、マンガンイオンの電子状態の磁場依存性をシミュレートすることが可能となった。そこから得られる知見のひとつとして、高スピン状態と低スピン状態の拮抗する領域にまで強い軸配位子場を与えることで、磁気異方性を大きく増強できることを示した。

第三部では、配位子場の強さと並ぶもうひとつの制御変数である電子間反発の抑制を念頭に、波動関数の拡がった硫黄を配位原子とする三脚型配位子ソフトスコーピオネートを有するコバルト錯体の電子状態について論じた。硫黄六配位型高スピンコバルト錯体の電子状態の解明を目指し、分光学的に弱い配位子として知られるソフトスコーピオネートを用いて新規錯体三種を合成した。X線構造解析の結果から三種の錯体はそれぞれ、二価六配位、三価六配位、二価四配位環境をもつこと、X線光電子分光により二価六配位錯体と四配位錯体は高スピン状態をとり、三価六配位錯体は低スピン状態をとることを明らかにした。また、二価六配位錯体の紫外可視領域の固体反射スペクトルから、この錯体の比較的小さな配位子場分裂と電子間反発を見積もることができ、これらの値を用いて磁気測定の結果をシミュレートして、コバルトイオンのd電子が配位子軌道上に顕著に非局在化していることも明らかにできた。これらの知見は、遷移金属イオンのd電子間反発を緩和するために硫黄配位子が有効であることを示しており、コバルト多核錯体設計への有用な指針を提示できた。

論文審査の結果の要旨

ナノテクノロジー研究の分野において、ナノ磁性体の開発は常に主要な一隅を占め続けてきた。これは、もちろんナノテクノロジーを主唱したファインマンの言に依るまでもなく磁気記録の高密度化を主要な目的とする一方で、量子コンピューター実用化のために不可欠の基本技術と目されていることもその一因である。従来、主として物理的手段で磁性体のナノ構造化を行うトップダウン的手法が研究の主流であったが、近年になって、個々のナノ構造が同一の「分子」から成るためにバラツキが皆無となる、いわゆる「単一分子磁石」の有利さに着目したボトムアップ的化学合成が興味を集めている。単一分子磁石は複数の遷移金属イオンがひとつの分子中に磁性の担い手として組み込まれ、イオン間の交換相互作用により分子が巨大スピン（単磁区磁化）として振る舞うもので、この分子磁化に双安定性を持たせるために、いかに高い磁気異方性を付与するかが分子設計上の課題であった。

本論文では、常磁性多核クラスター錯体における磁気異方性の分子設計に寄与するために、高スピン分子の構成要素であるひとつの常磁性イオン中心の磁気異方性を極大化することを目的とし、いくつかの試みを行っている。研究目的および一般論を概説した第一部に続き、第二部でマンガン単核錯体の系統的検討、第三部でコバルト単核錯体におけるスピンの非局在化の評価について述べた。

まず、第二部では、単一分子磁石を発現するための必須要件である磁気異方性に焦点をしぼり、強い軸配位子を有するマンガン三価 cyclam 錯体の磁性-構造相関について述べた。一軸型磁気異方性をもつ八面体六配位型高スピンマンガン三価錯体の電子状態の配位子場制御を目指し、種々の軸配位子をもつ単核錯体を対象として配位環境の影響を調べた。軸配位子のみの影響を評価するために、錯体分子の赤道面には大環状アミン配位子である cyclam を共通に配置し、新規錯体三種を含む一連の錯体を合成した。それらの磁気測定から、錯体の基底電子配置は軸配位子に依存して高スピンまたは低スピン状態をとりうることを示した。また、結晶構造解析を行い、その原子座標を用いた拡張ヒュッケル分子軌道計算の結果を基に角重なり模型を通して配位子場の定量的評価をする方法を確立した。この手法を配位子場理論計算に応用することで、マンガンイオンの電子状態の磁場依存性をシミュレートすることが可能となった。そこから得られる知見のひとつとして、高スピン状態と低スピン状態の拮抗する領域にまで強い軸配位子場を与えることで、磁気異方性を大きく増強できることを示した。

続いて第三部では、配位子場の強さと並ぶもうひとつの制御変数である電子間反発の抑制を念頭に、波動関数の拡がった硫黄を配位原子とする三脚型配位子であるソフトスコーピオネートを有するコバルト錯体の電子状態について論じた。硫黄六配位型高スピンコバルト錯体の電子状態の解明を目指し、分光学的に弱い配位子として知られるソフトスコーピオネートを用いて新規錯体三種を合成した。X 線構造解析の結果から三種の錯体はそれぞれ、二価六配位、三価六配位、二価四配位環境をもつこと、X 線光電子分光により二価六配位錯体と四配位錯体は高スピン状態をとり、三価六配位錯体は低スピン状態をとることを明らかにした。また、二価六配位錯体の紫外可視領域の固体反射スペクトルから、この錯体の比較的小さな配位子場分裂と電子間反発を見積もることができ、これらの値を用いて磁気測定の結果をシミュレートして、コバルトイオンの d 電子が配位子軌道上に顕著に非局在化していることも明らかにできた。これらの知見は、遷移金属イオンの d 電子間反発を緩和するために硫黄配位子が有効であることを示しており、コバルト多核錯体設計への有用な指針を提示できた。

以上のように、本論文では、一連のマンガン単核錯体において軸配位子がその電子状態に及ぼす影響を詳細に検討して、新たな磁気異方性の分子設計指針を見いだすとともにその簡便かつ有効な評価方法を提案し、さらに硫黄配位コバルト単核錯体を例にとって、これまで錯体の電子状態を制御する際に積極的に利用されてこなかった電子雲

拡張効果の活用に道を拓く成果を得た。これらの知見は錯体化学および材料科学の分野、とりわけ磁気化学において資するところ大である。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。