

| | |
|--------------|---|
| Title | Synthetic Studies of Molecule-based Magnet Using Metalloporphyrins |
| Author(s) | 三上, 伸路 |
| Citation | 大阪大学, 2001, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/42332 |
| rights | |
| Note | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。 |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

| | |
|------------|--|
| 氏名 | 三 上 伸 路 |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士(工学) |
| 学位記番号 | 第 16181 号 |
| 学位授与年月日 | 平成13年3月23日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 工学研究科分子化学専攻 |
| 学位論文名 | Synthetic Studies of Molecule-based Magnet Using Metalloporphyrins (金属ポルフィリンを用いた分子性磁石の合成研究) |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 坂田 祥光 |
| | (副査) 教授 黒沢 英夫 教授 井上 佳久 教授 野村 正勝 教授 村井 眞二 教授 池田 功 教授 馬場 章夫 教授 神戸 宣明 教授 松林 玄悦 教授 真嶋 哲朗 教授 田中 稔 |

論文内容の要旨

本論文は、分子性磁石の磁性発現の因子解明のため、金属ポルフィリンと電子受容体とから形成される分子性磁石に着目し、その構成分子に種々の化学修飾を行うことにより、構造やスピン多重度が磁氣的性質に与える影響を評価した結果をまとめたものである。緒論、本論5章、結語から構成されている。

緒論では本研究の背景、目的と意義、および本研究内容の概略について述べている。

第一章では、テトラフェニルポルフィリン配位子に化学修飾を施し、対応する電荷移動錯体の合成を行い、得られた構造と磁氣的性質との相関関係について比較検討を行っている。一次元鎖内の磁気交換相互作用は、ポルフィリンとテトラシアノエチレン(TCNE)とが形成する二面角に支配されることを明らかにしている。さらに、得られた錯体の一つが希土類磁石に匹敵するほどの大きな保持力を有することを明らかにしている。

第二章では電子受容体であるTCNEをテトラシアノキノジメタン(TCNQ)に変更し、対応する電荷移動錯体の合成を行っている。この反応により、TCNQは二量化したジアニオン種を与え、これを四座配位子とする網目状超分子を形成することを見出している。さらに、ジメチルテトラシアノキノジメタン(TCNQ-Me)を用いた場合には、シス配位形式の一次元錯体を与え、2.3Kにおいて磁気相転移を起こすことを明らかにしている。

第三章では、TCNEをジシアノキノジイミン(DCNQI)に置換した電荷移動錯体の合成を行い、配位性のDCNQIが、秩序磁性を安定化することを明らかにしている。

第四章では、電子受容体としてテトラシアノピレノキノジメタン(TCPQ)を新たに合成し、この電子受容体が磁氣的性質に与える影響について検討している。その結果、一次元鎖内の相互作用の減少は、臨界温度に大きな影響を与えないことを明らかにしている。

第五章では、スピン多重度の変化が磁性に与える影響を評価するため、マンガンイオンを鉄イオンに置き換えた電荷移動錯体の合成と磁性評価を行っている。その結果、鉄は三価低スピンであり、TCNEとの間にスピンを打ち消し合う反磁性的な挙動を示すことを明らかにしている。

結語では、本研究で得られた主要な成果とその意義をまとめている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、分子性磁石の磁性発現の因子解明を目的としたものであり、金属ポルフィリンと電子受容体とから形成される電荷移動錯体に種々の化学修飾を施すことにより、その構造やスピン多重度が磁氣的性質に与える影響を評価した結果をまとめたものである。その成果を要約すると以下の通りである。

- (1)マンガンポルフィリンのフェニル基上に置換基を導入することによって、電荷移動錯体の一次元鎖状構造を制御し、鎖内の磁気交換相互作用はポルフィリンとTCNEとが形成する二面角に支配されることを明らかにしている。
- (2)ポルフィリンのフェニル基上に、*tert*-ブチル基を導入した錯体は希土類磁石に匹敵するほどの巨大な保磁力を有することを明らかにしている。
- (3)マンガンポルフィリンとTCNQから形成される錯体は、二量化したTCNQによって架橋された網目状超分子を形成することを見出している。さらにTCNQ-Meを用いた錯体は、シス配位形式の一次元構造を与え、2.3Kにおいて磁気相転移を起こすことを明らかにしている。
- (4)電子受容体であるDCNQIやTCPQとマンガンポルフィリンから形成される電荷移動錯体は、一次元鎖状構造を有し、秩序磁性を安定化することを明らかにしている。
- (5)スピン多重度を変化させるためにマンガン金属を鉄金属に置き換えた鉄ポルフィリンTCNE錯体を合成し、その磁氣的性質を評価している。その結果、鉄上の電子スピンとTCNE上のスピン間に強い反強磁性相互作用が働き、反磁性に近似できる挙動を示すことを明らかにしている。

以上のように、本論文は、マンガンポルフィリン-TCNE錯体に対する置換基の導入、電子受容体の変更、中心金属の変更が磁氣的性質に与える影響について詳細に評価している。これらの結果は、今後の分子性磁石の開発に有用な知見を与え、機能性有機材料化学に貢献するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。