

氏名 Name 萩原 宏明

(※論文提出者の氏名を記入)

### 主論文審査の要旨 Summary of Main Thesis Review

1. 学位論文の内容説明：分子配列の多様性は、個々の分子が凝集した固体状態における物性や機能性に顕著な影響を及ぼす。本質的には単独分子に由来する金属錯体のスピントスオーバー(SCO)現象も、分子配列の影響を受ける。SCOは、温度、圧力、光等の外場に応じて二つの電子状態間を相互変換する双安定現象であり、その挙動は単一分子の配位子場強度のみならず、隣接分子間に働く協同効果に大きく支配される。この協同効果の本質を見極め、転移温度や多段階性、ヒステリシスを自在に制御すること、また光誘起スピン転移(LIESST)による準安定状態を長寿命かつ安定的に保持、可逆変換することは、SCO錯体を機能性材料へと発展させる上で必須である。萩原氏は、分子間相互作用に基づく集積構造に注目して、協同的スピン転移現象の発現機構を研究した。分子間の水素結合や $\pi$ - $\pi$ 相互作用を基に集積する鉄錯体群を設計、合成し、分子集積様式とスピン転移の関係を明確にしようと試みている。結晶中の分子配列制御から、集積構造の次元性、結晶格子構造の柔軟性、分子構造の歪みがスピン転移に及ぼす影響を検討している。

本論文は、第1章から第5章で構成されている。第1章では、臭化物イオンを介して水素結合するイミダゾール基含有三脚型配位子を用いたFe(II)錯体の第二陰イオンによる集積構造変化とスピン状態の関係を検討した。第二陰イオンに $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ イオンを用いると、鉄カチオンは $\text{NH}(\text{imidazole})\cdots\text{Br}$ 水素結合による二次元集積構造を構築し、97Kを中心に2Kの熱ヒステリシスを持つ急激なSCOを示した。また、600nmの光照射によりLIESSTを示した。一方、第二陰イオンに $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ イオンを用いると、 $\text{NH}\cdots\text{Br}$ 水素結合の間に結晶溶媒のメタノールが水素結合し一次元鎖状構造を形成することで、SCOを示さない高スピン錯体となった。これらの結果より、集積構造の次元性がスピン転移発現に関係することを示した。

第2,3章では、水素結合と $\pi$ - $\pi$ 相互作用を基に二次元に集積するSCO錯体を設計、合成し、次元性集積構造と協同的スピン転移の相関解明、及び熱ヒステリシス幅拡大を目指している。第2章では、4-ホルミルイミダゾールと8-アミノ-2-メチルキノリンからなる三座配位子を用いたFe(II)錯体の $\text{ClO}_4$ 塩を合成した。本錯体は、イミダゾール-対アニオン間の $\text{NH}\cdots\text{O}$ 水素結合とキノリン部位間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用を基に二次元層状構造を形成し、結晶溶媒として二次元層の内孔に1つのアセトニトリル(MeCN)を、層間に0.5 MeCNを含む。本錯体は、結晶の隙間を占めるMeCN分子の脱離により180Kを中心に11Kの熱ヒステリシスを伴う急激なSCOを生じた。第3章では、第2章のFe(II)錯体と同形の二次元構造を持つ $\text{CF}_3\text{SO}_3$ 塩を合成し、結晶格子のパッキング効果をより詳細に検討している。本錯体は結晶溶媒を含まず、嵩高い $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ イオンが二次元層の内孔を密に充填しており、215Kを中心に緩やかなSCOを示した。また、600nmの光照射によりLIESSTを示した。このように、 $\text{CF}_3\text{SO}_3$ 塩は二次元的な相互作用のみ働く系と捉えられる緩やかなSCO挙動を示し、 $\text{ClO}_4$ 塩は脱溶媒に伴い層間を含む三次元的相互作用が働いたと捉えられる一次相転移様のSCO挙動を示した。本結果は「超分子集積における次元性の制御、及び格子構造の柔軟性」が、ヒステリシス発現のみならず、転移温度の制御や光変換を含む協同的スピン転移現象解明の鍵になることを示した。

第4章では、配位構造がより柔軟な2-メチル-4-ホルミルイミダゾールと2-(2-アミノエチル)ピリジンからなる三座配位子を用いたFe(II)錯体のClO<sub>4</sub>塩及びそのエタノール付加物を合成し、鉄カチオン周りの水素結合環境とスピン状態の関係について報告した。無溶媒塩は、イミダゾール-対アニオン間のNH $\cdots$ O-水素結合を基にホモキラル一次元鎖を形成し自然分晶したが、SCOを示さない高スピン錯体となった。一方、エタノール付加物は、隣接鉄カチオン間に水素結合ネットワークの無い孤立分子系であったが、緩やかなSCOを示した。このスピン転移の有無は鉄カチオンの構造歪みに起因しており、SCO分子の構造を大きく歪ませる強固な集積構造は、スピン転移発現を抑制することを明らかにした。

第5章では、上記の鉄カチオン間を水分子四量体クラスターとのNH $\cdots$ O-水素結合により集積させた二次元Fe(II)錯体を合成した。本錯体は特異な多段階SCOを示し、温度に依存した水クラスターの凝集⇄解離による構造変化が鉄カチオンの構造変化に影響していることが示唆された。

本研究は、分子間相互作用による次元性集積構造の構築、及びSCO分子の構造変化を効果的に伝播する柔軟な結晶格子構造を併せ持つことが、スピン転移現象の協同性を制御する上で重要であることを明らかにした。

2. 出願者の総合理解力についての説明：審査委員会は、学位論文の提出者に対して当該論文の内容を中心とした試問を行った。当該分野やその周辺部に対して十分な知識と理解を有するものと認めた。

3. 結果に至った客観的評価内容：本学位論文の内容の一部は、既に査読付き英文論文4報に掲載されている。これは、理学専攻化学講座における学位審査基準を満足している。また、学位論文の内容は7件の国内、国際学会で発表している。さらに、本研究課題は日本学術振興会の特別研究員に採択された。本審査委員会は本学位論文が博士（理学）の学位論文審査の対象として十分な内容をもつものと判断した。

【Fill out only the summary of the result of thesis review which is written in No.3 of Degree Review Report】

【学位審査報告書の3、論文審査の結果の要旨のみを記入】

審査委員 理学専攻化学講座 教授 入江 亮

審査委員 理学専攻化学講座 教授 速水 真也

審査委員 衝撃・極限環境研究センター センター長・教授 赤井 一郎

(審査委員は全員記入)