【　　】

氏名	太　田　　弘　道
授与した学位	博　士
専攻分野の名称	理　学
学位授与番号	博甲第２６９２号
学位授与の日付	平成１６年　３月２５日
学位授与の要件	自然科学研究科物質分子科学専攻 （学位規則第４条第１項該当）
学位論文の題目	Spin Crossover Behavior of Iron Complexes Containing a Tripodal Ligand （三脚型配位子を含む鉄錯体のスピンクロスオーバー挙動）
論文審査委員	教授　小島　正明　　教授　吉川　雄三　　教授　山本　峻三

学位論文内容の要旨

A series of spin crossover complexes, $[Fe^{II}(H_3L)](BF_4)_2\cdot 3H_2O$ (**1**), $[Fe^{II}(H_3L)]Cl_2\cdot 6H_2O$ (**1a**), $[Fe^{II}(H_3L)](SCN)_2$ (**1b**), $[Fe^{II}(H_{1.5}L)](BF_4)_{0.5}$ (**2**), $[Fe(H_{1.5}L)]BF_4\cdot 0.75H_2O$ (**3**), $[Fe^{III}(H_3L)](BF_4)_3\cdot fim\cdot H_2O$ (**4**), and $[Fe^{III}(L)]\cdot 2.5H_2O$ (**5**), has been synthesized and characterized, where H_3L is a tripodal ligand obtained by condensation of tris(2-aminoethyl)amine and 4-formylimidazole. All complexes have been structurally characterized by X-ray diffraction. The structures of **2** and **3** which involve formally hemideprotonated ligands, $H_{1.5}L$, consist of a homochiral two-dimensional assembled sheet arising from the intermolecular imidazole–imidazolate hydrogen bonds. Complexes **1**, **1a**, **2**, **3**, and **4** exhibit spin transition between low spin and high spin states. All spin crossover compounds, **1–4**, show the LIESST (light induced excited spin state trapping) effect upon irradiation with green light.

論文審査結果の要旨

d電子数が４から７の八面体型構造金属錯体は、低スピン型と高スピン型の２種のスピン状態をとりうる。いずれのスピン状態をとるかは配位子場の強度により決まるため、適当な配位子場強度の錯体は２種のスピン種が平衡で存在する（スピン平衡）。スピン状態間の相互変換をスピンクロスオーバーと言う。平衡は、温度、圧力、光照射などの外的刺激により変化する。スピンクロスオーバー錯体は双安定分子の代表であり、中でも光誘起スピン転移錯体には次世代の記録材料として大きな注目が集まっている。本研究では、３個のイミダゾール基を含む三脚型配位子を用いてまず鉄(II)錯体を合成した。この錯体は、カウンターイオンの種類あるいは結晶溶媒の数によりスピンクロスオーバー挙動が大きく異なることを明らかにした。さらに、この鉄(II)錯体を原料として、一連の鉄(III) および混合原子価鉄(II)－ 鉄(III)錯体を合成し、その構造とスピンクロスオーバー挙動を詳細に研究した。この研究において、同一の配位子をもつ鉄(II)と鉄(III)錯体がともにスピンクロスオーバーをおこす非常に珍しい例を見い出した。混合原子価鉄(II)－ 鉄(III) 錯体は、鉄(II)種と鉄(III)種が水素結合により結ばれた２次元のシート構造からなることをX線結晶構造解析から明らかにした。また、この混合原子価錯体および鉄(II)錯体は、低温において緑色の光を照射することにより低スピン型から高スピン型へと転移することを見い出した。このように、本研究は新しいタイプの一連の錯体を合成し、その構造とスピンクロスオーバー挙動を解明した。

本論文の内容、論文発表会、参考論文を詳細に審査した結果、本論文は博士学位論文に値するものと認定する。