

学位論文 博士（理学）

アキシアル配位により自己集積する
遷移金属錯体の電子構造と磁気特性

2012年3月

慶應義塾大学大学院理工学研究科

松 岡 直 樹

主 論 文 要 旨

報告番号	○甲 乙 第	号	氏 名	松岡 直樹
主 論 文 題 目 :				
アキシアル配位により自己集積する遷移金属錯体の電子構造と磁気特性				
(内容の要旨)				
<p>分子磁性体では不対電子を有する分子が磁性の基本単位となるので、分子の配列様式が固体磁気特性に大きく影響する。このため、分子磁性体の構築には、分子の自己集積とスピンの整列をともに促す超分子素構造の設計が重要である。不対電子を有する遷移金属錯体のスピン密度は金属イオン上の軌道に局在するため、分子間の磁氣的相互作用は弱く、金属イオンが単一種の場合には一般に反強磁性的である。本論文では、酸素原子や窒素原子が遷移金属イオンに多重結合したユニットを含む四角錐 5 配位型錯体に着目し、それらのユニットが他分子にアキシアル配位した自己集積体において強磁性的相互作用が発現するメカニズムを議論した。</p> <p>第一章では、分子磁性体の設計手法と計算化学的な解析手法について記述した。</p> <p>第二章では、4 座シッフ塩基を配位子とするオキソバナジウム (IV) 錯体のスピン整列メカニズムを解析した。アキシアル配位により自己集積した系のスピン密度を算出し、アキシアル酸素上に大きな負のスピン密度が存在することを見出した。また、一次元クラスターのエネルギー計算から磁氣的相互作用の分子間距離依存性を求め、実測値と同様の傾向を再現した。強磁性的相互作用の発現には V=O 結合の形成に寄与する $3d_{yz}$ 軌道と $3d_{zx}$ 軌道へのスピン分極が重要な役割を担っていることを明らかにした。</p> <p>第三章では、2 座シッフ塩基オキソバナジウム (IV) 錯体を合成し、結晶構造と磁気特性を測定した。5 配位の単核構造をとるものについて磁氣的相互作用は認められなかったが、結晶中で 6 配位の多量体構造をとるものについては強磁性的相互作用を観測した。2 座シッフ塩基オキソバナジウム (IV) 錯体においても、スピン分極の大きな V=O 部位同士の接近によって分子間に磁氣的相互作用が発現することを明らかにした。</p> <p>第四章では、オキソバナジウム (IV) 錯体よりも大きな磁氣的相互作用を示すニトリドクロム (V) 錯体のスピン整列メカニズムを解析した。アキシアル窒素原子にはオキソバナジウム (IV) 錯体のアキシアル酸素原子よりも大きな負のスピン密度が存在することを突き止め、アキシアル原子の電子状態が固体磁気特性に大きく影響することを明らかにした。</p> <p>第五章では、ニトロニルニトロキシドラジカルがアキシアル配位した銅 (II) 錯体のモデル計算を行った。安定有機ラジカルがアキシアル配位子となる場合においても、磁気特性は幾何配置によって大きく変化した。DFT 計算の結果から、ニトロニルニトロキシドラジカルがアキシアル配位した銅 (II) 錯体の強磁性的相互作用には、銅 (II) イオンへのスピン分極が大きく寄与していると結論づけた。</p> <p>以上、本研究では、酸素原子や窒素原子が遷移金属イオンに多重結合したユニットを含む四角錐 5 配位型錯体の電子構造と磁気特性を詳細に解析し、これらのユニットが分子磁性体を構築する上で有用な超分子素構造となりうることを見出した。</p>				
(以上)				

SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

School	Student Identification Number	SURNAME, First name MATSUOKA, Naoki
<p data-bbox="165 443 229 472">Title</p> <p data-bbox="165 495 1428 577">Electronic Structures and Magnetic Properties of Axially Coordinated Self-Assemblies of Transition Metal Complexes</p>		
<p data-bbox="165 660 277 689">Abstract</p> <p data-bbox="165 701 1428 1115">Molecule-based magnetic materials are composed of molecules carrying unpaired electrons. Their solid-state magnetic properties are closely correlated to the arrangement of the open-shell molecules. Therefore, it is important to design a supramolecular synthon for propagating the intermolecular magnetic interactions in order to construct molecule-based magnetic materials. The intermolecular magnetic interaction observed in complexes with single metal species is usually weak and antiferromagnetic. In the present thesis, the electronic structure of five-coordinated square pyramidal complexes containing an oxovanadium(IV) or nitridochromium(V) unit with multiple bonds between the transition metal ion and oxygen or nitrogen atom is described in order to elucidate the intermolecular magnetic interaction of the axially coordinated self-assemblies.</p> <p data-bbox="165 1126 1428 1328">In Chapter 2, the magnetic properties of the oxovanadium(IV) complexes with tetradentate Schiff base ligands are described using a computational method. A large negative spin density was found on the axial oxygen atom. The overlap between the 2p orbitals of the axial oxygen atom and the 3d orbitals of the adjacent vanadium ion is effective for the intermolecular ferromagnetic coupling.</p> <p data-bbox="165 1339 1428 1585">In Chapter 3, the crystallographic and magnetic studies of two polymorphs of the oxovanadium(IV) complexes with various bidentate Schiff base ligands are described. The ferromagnetic interaction is observed for the axially coordinated self-assembly, while no appreciable magnetic coupling is detected for the polymorph without axial coordination. The intermolecular ferromagnetic interaction of the oxovanadium(IV) complexes is significantly affected by the spin polarization on the axial oxygen atom.</p> <p data-bbox="165 1597 1428 1753">In Chapter 4, the electronic structure of the nitridochromium(V) complex is described and reveals a stronger magnetic interaction than that of the corresponding oxovanadium(IV) system. The detailed mechanism is rationally explained by the significantly large spin polarization on the axial nitrogen.</p> <p data-bbox="165 1765 1428 1877">In Chapter 5, the magnetic interaction in the copper(II) complexes with axially coordinated nitronyl nitroxide radicals is described. The delocalization of the unpaired electron from the nitronyl nitroxide group to the copper(II) ion is important for the ferromagnetic coupling.</p> <p data-bbox="165 1888 1428 2000">In summary, the mechanism of the ferromagnetic interactions in axially coordinated self-assemblies is revealed by experimentally and computationally analyzing their electronic structures.</p>		