九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

Mononuclear Valence Tautomeric Cobalt Complexes Bearing Enantiopure Ligands for Polar Space Groups and Helical Morphology

程, 豊

https://hdl.handle.net/2324/6758940

出版情報：Kyushu University, 2022, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)

KYUSHU UNIVERSITY

（様式６－２）

氏　　名	程　豐
論　文　名	Mononuclear Valence Tautomeric Cobalt Complexes Bearing Enantiopure Ligands for Polar Space Groups and Helical Morphology （エナンチオピュア配位子を有するコバルト原子価異性錯体の極性構造とヘリカル形態）
論文調査委員	主　査　　九州大学　先導物質化学研究所　教授　氏名　佐藤　治 副　査　　九州大学　理学研究院　　教授　氏名　酒井　健 副　査　　九州大学　理学研究院　　教授　氏名　大場　正昭

論　文　審　査　の　結　果　の　要　旨

物質の分極特性を電場、温度、圧力等により制御できる分極制御物質（強誘電体、焦電体、圧電体）は強誘電メモリー、センサー、環境発電素子をはじめとした幅広い応用を有する。このため、強誘電体を中心に新物質開発、基礎物性の解明およびその応用研究が盛んに行われてきた。分子性物質においてもイオン変位、分子配向変化、電子移動等を分極変化のメカニズムとする様々な新物質が開発されている。しかし、強誘電相転移を示す物質開発のための設計指針は必ずしも明確ではなく、設計性に優れた新たな手法による分極制御物質の開発が期待されている。最近、分子内電子移動の設計と分子配向制御を組み合わせる物質設計指針が提案され、強誘電相転移によらない新しい分極制御物質が開発された。この手法は電子移動を示すヘテロな金属からなる複核錯体を開発し、配向を揃えて集積化することにより電子移動に基づく分極スイッチングを実現する手法である。分子レベルでの設計に基づくボトムアップのアプローチであるため、設計の幅が広く多様な分極制御物質の開発が可能である。しかし、二種類の異なる金属錯体を組み合わせる必要がある。本研究では、異種金属の導入が不要で、単核錯体からなる分極制御物質の開発にも適用可能な手法として、分子内電子移動とエナンチオピュアな配位子の利用を組み合わせる方法が提案されると共に、新物質の開発について検討が行われた。以下に本論文各章の具体的な内容と審査結果を示す。

第１章では、本論文の背景、分子性分極制御物質を含むダイナミック分子結晶に関する最近の研究の進展、並びに本博士論文の構成が概説されている。

第２章では、電子移動を利用した分極制御物質を開発するために、キラル配位子を有し分子内電子移動を示す分子の開発を検討した。分子内電子移動を示す分子としてコバルト原子価異性錯体に着目した。具体的には、[Co(3,5-dbdiox)$_2$*Rac*-L]·dioxane（*Rac*-1）および [Co(3,6-dbdiox)$_2$*Rac*-L]·dioxane (*Rac*-2) を開発した（3,5-dbdiox = 3,5-di-tert-butylcatecholate (3,5-dbcat) もしくは 3,5-di-tert-butylsemiquinonate (3,5-dbsq)、3,6-dbdiox = 3,6-di-tert-butylcatecholate (3,6-dbcat) もしくは 3,6-di-tert-butylsemiquinonate (3,6-dbsq)、*Rac*-L = racemic *N*, *N*, *N′*, *N′*-tetramethyl-1,2-diphenylethylenediamine）。磁気特性の測定により、*Rac*-1 および *Rac*-2 がともに、室温付近でコバルト－配位子間電子移動（原子価異性）を示し、電子状態が[Co^{3+}_{LS}-(3,5-dbcat)$^{2-}$]（低温相）から[Co^{2+}_{HS}-(3,5-dbsq)$^{-}$]（高温相）に変化することを明らかにした（LS = 低スピン、HS = 高スピン）。さらに、赤外吸収スペクトルの温度変化を量子化学計算の結果と比較することにより、温度により原子価異性が誘起されたことを確か

めた。これらの結果により、*Rac*-1 と *Rac*-2 は温度変化により分子レベルで双極子モーメントがスイッチしていると結論した。さらに、X 線構造解析を行い、*Rac*-1 と *Rac*-2 が中心対称構造を有し空間群がそれぞれ $P2_1/c$ と $C2/c$ であることを明らかにした。以上の結果に基づき、分子レベルで双極子モーメントが変化する一方､結晶レベルでは双極子モーメントが互いに打ち消しあうことにより、マクロな分極の変化が観測されないことを明らかにした。

第 3 章では、電子移動を利用した分極制御物質を開発するために、エナンチオピュアな配位子を有し、分子内電子移動を示す錯体の開発を検討した。エナンチオピュアな配位子を有する錯体はエナンチオモルフィックな構造をとり、焦電特性を有する極性結晶を形成しやすいと考察した。検討した錯体は、[Co(3,5-dbdiox)$_2$*RR*-L]·dioxane (*RR*-1) および [Co(3,5-dbdiox)$_2$*SS*-L]·dioxane (*SS*-1)である(*RR*-L = *RR* 体配位子 L、*SS*-L = *SS* 体配位子 L)。磁気特性、赤外吸収スペクトル、量子化学計算の結果により、*RR*-1 および *SS*-1 は室温付近でコバルトー配位子間電子移動を示し、電子状態が低温相の[Co^{3+}_{LS}-(3,5-dbcat)$^{2-}$]から高温相の[Co^{2+}_{HS}-(3,5-dbsq)$^{-}$]に変化することを明らかにした。これらの結果により、*RR*-1 および *SS*-1 は *Rac*-1 および *Rac*-2 と同様に温度変化により分子レベルで双極子モーメントがスイッチしていると結論した。さらに、X 線構造解析を行い、*RR*-1 と *SS*-1 が極性構造を有し空間群がいずれも $P2_1$ であることを明らかにした。以上の結果に基づき、*RR*-1 と *SS*-1 は分子レベルでの双極子モーメントの変化が互いに打ち消しあうことなく、マクロな分極の変化として現れる物質であると結論した。さらに、分極の変化を電気的に直接検出することを目指し、交流法による焦電測定を行った。その結果、室温付近で焦電流を検出することに成功した。原子価異性温度以下で観測された焦電流は、結晶溶媒の配向の変化であると考察した。また、さらに 4 種類のコバルト錯体を開発し、[Co(3,5-dbdiox)$_2$*RR*-L$_1$]·dioxane (L$_1$ = *N*, *N*, *N'*, *N'*-tetramethyl-1,2-cyclohexanediamine)、および[Co(3,6-dbdiox)$_2$*RR*-L$_1$]の二つの物質が極性構造を形成し、電子移動に伴う分極スイッチを示すことを明らかにした。

第 4 章では、分子内電子移動を示す原子価異性錯体の構造および結晶の形態について検討した。*SS*-1 の存在下でコバルト錯体[Co(3,6-dbdiox)$_2$*SS*-L]の結晶化を行うことにより、ヘリカルな形態を有する結晶が得られることを見出した。また、*RR*-1 の存在下でコバルト錯体[Co(3,6-dbdiox)$_2$*RR*-L]の結晶化を行うことにより、逆向きのらせん構造を有する結晶が得られることを見出した。粉末 X 線構造解析および赤外吸収スペクトルの結果から、合成した物質がそれぞれ[Co(3,6-dbdiox)$_2$*SS*-L]·dioxane (*SS*-2)および [Co(3,6-dbdiox)$_2$*RR*-L]·dioxane (*RR*-2)から構成されていると結論した。さらに、*SS*-1 と[Co(3,6-dbdiox)$_2$*SS*-L]、および *RR*-1 と[Co(3,6-dbdiox)$_2$*RR*-L]の濃度や比率を変化させて結晶化実験を行い、ヘリカルな形態を有する結晶の形成条件を検討した。

第 5 章では、2−4章の結果を総括した。

以上本研究は、キラル配位子と分子内電子移動を用いる電子移動型分極制御物質開発のための設計指針の提案、新物質の開発およびその電子状態の解明を行ったものであり、優れた研究業績と認められる。よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。