

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 藤ヶ谷 剛彦

金属錯体の中には2つのスピン状態、すなわち低スピン状態と高スピン状態とをともに持ちうるものが知られている。それらをスピנקロスオーバー錯体と呼んでいる。それらにおいては2つのスピン状態を加熱、加圧、光照射などの様々な刺激に応答させて変換させることが可能であり、さらに2つの状態においては色、磁化率、体積など様々な変化を伴うことからマルチインプット、マルチアウトプットの材料として応用が期待されている。

本研究では、スピנקロスオーバー現象を起こすことが知られている鉄トリアゾール次元高分子錯体についてソフトマテリアルの融合と機能開拓について検討している。

第0章では研究の背景、研究目的について述べている。この現象においては配位子間の相互作用によって急峻なスイッチングを僅かな刺激によってドミノ的に起こすことがあることが知られており、配位子間の相互作用が需要であることが述べられている。しかし、この現象のもつ魅力的な性質に対し、加工性の乏しさ、材料特性の制御の困難さから実用には至っていないと言う問題点を指摘している。

第1章では、長鎖アルキル鎖を有するトリアゾール配位子からなる鉄トリアゾールスピנקロスオーバー錯体において集積したアルキル鎖の相転移によってスピン状態を制御すると言う興味深いアプローチを提案している。スピン転移に伴い、配位空間の大きな体積変化およびひずみの状態の変化が起こることが知られている。本論文ではこの知見に基づき、配位子に導入したソフトマテリアル間の相互作用を利用し配位空間の大きさの制御、すなわちスピン状態を制御することを提唱している。その結果として本章では配位子に導入したアルキル鎖間の相互作用により配位空間の小さな低スピン状態を安定化させることを報告している。すなわちアルキル鎖の結晶状態が低スピン配位空間を安定化させ、転移温度を高温部まで安定化させたことを報告している。さらにアルキル鎖集積体の結晶-熔融相転移はアルキル鎖の長さにより異なるために鎖長を替えることで転移温度をコントロールできたことも報告している。このアプローチはソフトマテリアル導入による溶解性の向上、すなわち成形性の改善と同時に性質の制御を同時に可能にした全く新しいアプローチであると報告している。

第2章では、配位子間の長距離的な相互作用を実現し第一章においては実現できなかったスピン状態の急峻な変化を実現したことを報告している。配位子間の効率的な相互作用を実現させるためにお互いの大きな重なりが期待できる dendritic を導入した dendritic-iron triazole complex について報告している。その結果適度な広がりを持つ、鉄トリア

ゾール一次元錯体の外周部に密にパッキングして集積する G1 デンドロンを導入した錯体において急峻な変化を実現したことを報告している。この知見はソフトマテリアルにおいても十分に単結晶のような格子を形成させることが可能でフィルム状態における光誘起スピン転移が引き起こせる可能性を示唆していると述べている。

第3章では、長鎖アルキル鎖を有する配位子に加え長鎖アルキル鎖を有するカウンターアニオンを導入した鉄トリアゾール錯体高分子について炭化水素系溶媒におけるゲル形成を報告している。興味深いことにスピン転移に伴いゲル状態は溶液状態に転移することも報告している。この原因については低スピンから高スピんに転移する際、配位構造の変化が一次元鉄トリアゾール錯体の棒状構造に歪みをもたらし、高次構造の秩序の乱れにつながるためだと述べている。さらに固体中と異なりゲル中においては変化が可逆的であると述べている。従来溶液中においてスピン転移は緩やかに起こるとされているがこの系においては固体中よりもさらに急峻な変化を与え、協同性は失われるばかりか増大していると報告している。また過去の報告などからこの転移は水素結合ネットワークの崩壊に誘起される形で起こると推察され、実際に配位子、水、カウンターアニオンからなる水素結合の存在を赤外分光から明らかにしている。この事実を利用して水素結合を弱める働きを持つアルコール分子を添加したところ添加量によってスピン転移温度およびゾルゲル転移温度をコントロールできたと報告している。この結果は水素結合を制御できる分子を添加することでスピン状態を室温に置いても制御できる可能性を示しており、加工性、実用性を兼ね備えたスピנקロスローバー材料の構築に先鞭をつけた研究であると述べている。

第4章では、本論文の総括と展望を述べている。

以上、本論文は長鎖アルキル鎖を有する配位子からなるコアシェル型鉄トリアゾール一次元スピנקロスオーバー錯体においてスピン状態を超分子化学的アプローチ、すなわち長鎖アルキル鎖、デンドリマーなどの弱い相互作用で集積した秩序構造によりスピン状態を制御するという全く新しい方法論を構築しスピנקロスオーバー材料の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。