

## 論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 仲本亜希雄

近年、機能性を持つ分子(磁性分子、導電性分子、光応答性分子など)を組み合わせ、様々な外部刺激に対して応答性を持つ高次機能性物質の研究が盛んに行われている。高次機能性物質は、複数の機能が一つの物質に共存することでそれらの相乗効果による新たな現象の発現が期待されると同時に、将来のデバイスとしての応用が期待される。この中で、フント則が保存された高スピン状態とフント則が破れた低スピン状態が基底状態として拮抗するスピנקロスオーバー錯体は、光や温度などの外場に応答して磁性および光学的性質が変化することから機能性分子システムとして関心を持たれている。

本論文は、このような視座に立ち、室温付近で高スピン - 低スピン転移を起こす様々なスピנקロスオーバー錯体を開発し、スピン転移温度および相転移に伴う双安定性の対イオンによる制御とそのメカニズムの研究、室温透明スピנקロスオーバー錯体膜の開発と光誘起スピנקロスオーバー転移の研究、対イオンの光異性化を媒介としたスピנקロスオーバー現象の研究を系統的に行なったものである。本論文は5章で構成されている。

第1章では、本研究の関連分野における重要性と位置づけについて述べている。

第2章では、室温付近の広い温度領域で双安定性を有するスピנקロスオーバー錯体や室温付近で光誘起スピン転移を示すスピנקロスオーバー錯体を開発することを目的として種々のアルカンシルホン酸イオンを対イオンとしたトリアゾール架橋鉄錯体  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (trz = triazole) を合成し、系統的にスピנקロスオーバー転移の挙動を調べている。この系では、アルカンシルホン酸イオンのアルキル鎖長が  $m = 1$  から  $m = 5$  まで長くなるにつれてスピン転移温度( $T_c$ )が 260 K から 340 K まで上昇し、 $m = 6$  以上では転移温度が飽和する傾向がみられること、スピン転移温度のヒステリシス幅( $T$ )はアルカンシルホン酸イオンのアルキル鎖長が  $m = 1$  から  $m = 9$  まで長くなるにつれて 20 K から 6 K まで減少し 6 K で飽和すること、ヒステリシス幅とアルカンシルホン酸イオンの炭素数との間に相関関係 (even-odd effect) があることを見出している。また、これらの現

象と構造との相関を調べるためFeのEXAFSスペクトル（K吸収端）を調べ、この系が $[\text{Fe}(4\text{-NH}_2\text{trz})_3]$ 一次元鎖構造を持っていることを実証している。FeのEXAFSスペクトルの解析により、アルカンスルホン酸イオンのアルキル鎖長が $m = 1$  から $m = 9$  まで長くなるにつれてFe-Fe間距離が短くなっていることを見出しているが、これはアルカンスルホン酸イオンのアルキル鎖長の増大に伴ってアルカンスルホン酸イオン間の分子間力が増大していることを示している（分子ファスナー効果）。この対イオンの分子ファスナー効果による分子間力の増大は、Feイオンの配位子場分裂の増大に寄与するのではなく、むしろ結晶の弾性エネルギーを増大させ、その結果としてスピン転移温度が増大するものと結論している。また、XANESの領域に現れるFeの $1s \rightarrow 3d$ 遷移に基づくパリティ禁制遷移の微細構造を配位子場理論に基づいて配位子場およびd電子間クーロン相互作用を定量的に解析し、この系におけるスピン転移温度と $Dq/B$ の相関関係を系統的に解析している。

第3章では、トリアゾール架橋鉄錯体の対アニオンとしてスルホ基を有するイオン交換膜（Nafion）を用いることにより、室温付近で低スピン・高スピン転移を起こす透明スピנקロスオーバー錯体膜 $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]$ -Nafionの開発に成功し、その構造および物性を詳細に調べている。室温付近で幅広いヒステリシスを伴ったスピנקロスオーバー錯体であるトリアゾール架橋鉄錯体はこれまで粉末試料しか得られていなく、その詳細な光学特性を調べることができなかつたが、約260 Kで低スピン・高スピン転移を起こす透明スピנקロスオーバー錯体膜 $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]$ -Nafionの詳細な光学測定により、このスピנקロスオーバー錯体膜が光誘起スピン転移を起こすこと、光で誘起された高スピン状態の寿命に光強度の閾値があり、4.2 Kにおいて光強度の閾値前後で光誘起高スピン状態の寿命が10 msから10 sまで増大することを見出している。また、FeのEXAFSスペクトル（K吸収端）を調べた結果、7 付近に第2近接のFe原子からの多重散乱に帰属されるピークを観測し、この系がNafion膜の中で $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]$  ( $R = \text{H}, \text{NH}_2$ )一次元鎖構造を有していることを明らかにしている。

第4章では、ジアリルエテンなど光異性化を起こす分子を対イオンとして最大限に活用し、光応答性分子の光異性化による構造変化を媒介とした種々のスピנקロスオーバー鉄錯体における低スピン・高スピン転移の光制御を行なっている。対イオンとしてのジアリルエテンが開環体と閉環体の場合で光吸収スペクトル、 $^{57}\text{Fe}$ メスバウアースペクトルおよび磁化率の温度変化に明確な変化が現れるが、これは紫外線照射前（ジアリルエテンが開環体）にはFe(II)が高スピン状態であるのに対し、紫外光照射によって対イオンのジアリルエテンが閉環し、Fe(II)の低スピン状態が安定化されるものと結論している。

第5章は、第2章から第4章における特筆すべき重要な成果をまとめている。

以上のように、本論文は、室温付近で高スピン - 低スピン転移を起こす様々なスピנק

ロスオーバー錯体を開発し、スピン転移温度および相転移に伴う双安定性の対イオンによる制御とそのメカニズムの研究、室温透明スピントロスオーバー錯体膜の開発と光誘起スピントロスオーバー転移の研究、対イオンの光異性を媒介とした光誘起スピントロスオーバー現象の研究を系統的に行なったものであり、分子磁性をはじめとする関連分野への貢献は多大なものがある。なお、本論文の研究は全ての章にわたって論文提出者が主体となっていたものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断できる。

よって、本論文は博士(学術)の学位申請論文として合格と認められる。