

## 論文内容の要旨

論文題目 Photomagnetic Effects through Photoisomerization  
in Iron(II) Spin Crossover Complexes  
(鉄二価スピソクロソオーバー錯体の  
光異性化による光磁気効果)

氏名 長谷川 雄大

本論文は鉄二価スピソクロソオーバー錯体の光異性化による光磁気効果について記述したものであり、以下の五章から構成される。

### 【第一章】緒言

光磁気効果とは、光誘起により物質の磁気的な性質が変化することである。将来的な分子素子としての応用を目指した金属錯体の光磁気効果に関する研究が盛んに行われている。その研究対象の一つであるスピソクロソオーバー(SCO)錯体は、外場刺激により高スピン、低スピン状態という二つの電子状態間の変化を誘起する物質である。SCO 錯体自体の光吸収を利用した光磁気効果は魅力的であるが、両スピン状態間を安定に変換するには固体・低温条件を必要とするのが現状である。この制限を克服可能な方法として、フォトクロミック部位を SCO 錯体に導入する方法があることに筆者は注目した。フォトクロミック分子の多くは異性体間に大きな活性化エネルギーを持つため、光異性化前後の状態を室温付近で保つ。従って、配位子の異性化により両スピン状態間の自由エネルギー差を変化させることにより、スピン状態を室温付近で制御することができる (Ligand-driven light-induced spin change、LD-LISC)。この原理に基づいた研究例は稀有で、鉄(II)錯体で異性化に伴う磁気量変化を調べられた例は無い。上記の背景から、筆者は本博士課程において、【第二章】アゾベンゼン部位の光異性化を利用した可逆的な光磁気効果、【第三章】スチルベン部位の *cis* ⇒ *trans* 片道光異性化を利用した光磁気効果、の2テーマについて研究を行った。また、【第三章】における錯体は、様々な結晶溶媒を含んで結晶化したため、これら結晶のスピン状態および SCO 挙動について検討した。更に固体状態における *cis* ⇒ *trans* 片道光異性化について検討を行い、その結果固体状態における LD-LISC に基づく光磁気変換を達成した【第四章】。

## 【第二章】アゾベンゼン部位の光異性化を利用した可逆的な光磁気効果

アゾベンゼンの示す、多色光による可逆な  $trans \rightleftharpoons cis$  光異性化を利用した磁気変換を目指し、ピリジルベンズイミダゾールにアゾベンゼンを導入した配位子、*trans*-azopybim (1)、およびその鉄(II)錯体、 $[\text{Fe}(\text{1})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (図 1)を合成・同定した。 $[\text{Fe}(\text{1})_3]^{2+}$ は結晶性に乏しく、また溶液中において様々な配位異性体を持つことが示唆された。

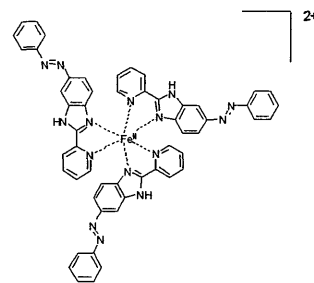


図 1  $[\text{Fe}(\text{1})_3]^{2+}$ の化学構造

$[\text{Fe}(\text{1})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  はアセトン中スピン平衡挙動を示し、室温付近に転移点を持つ( $T_{1/2} = 279 \text{ K}$ )ことから、室温における光磁気効果が期待される。この錯体はアセトン中、355、440、550 nm に吸収を持ち、それぞれ  $\pi-\pi^*$ 遷移、 $n-\pi^*$ 遷移、 $^1\text{MLCT}$  遷移に帰属される。365、436、546 nm の光照射により生成する *cis* 体の割合は、光定常状態(PSS)においてそれぞれ 33、13、13% であると見積もられた。

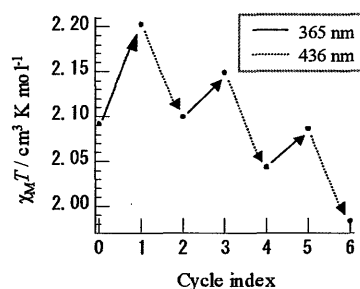


図 2  $[\text{Fe}(\text{1})_3](\text{BF}_4)_2$  の 365, 436 nm 光照射に伴う磁化率変化

室温における、光異性化に伴う磁化率変化を Evans 法を用いて調べたところ、磁化率は 365 nm の照射により増加、続く 436 nm の照射により減少し、繰り返し応答が観測された(図 2)。*cis* 体への異性化に伴う  $\pi^*$ 軌道準位の上昇が電子逆供与能の低下を招き配位子場を弱めたため、365 nm 照射により高スピン状態が増加したと考えられる。

## 【第三章】スチルベン部位の $cis \Rightarrow trans$ 片道光異性化を利用した光磁気効果

スチルベン類の 1 電子還元体は  $cis \Rightarrow trans$  片道光異性化を示す。この種の異性化は光電荷移動過程においても同様の機構に基づき誘起され得ると考えられる。そこで、スチルベンを 2,6-ビス(ピラゾイル)ピリジン(dpp)に導入した配位子、*trans*-dpp (2)、*cis*-dpp (3)およびそれら鉄(II)錯体、 $[\text{Fe}(\text{2})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{acetone}$ 、 $[\text{Fe}(\text{3})_2](\text{BF}_4)_2$  について検討した。これらの合成は図 3 に従った。

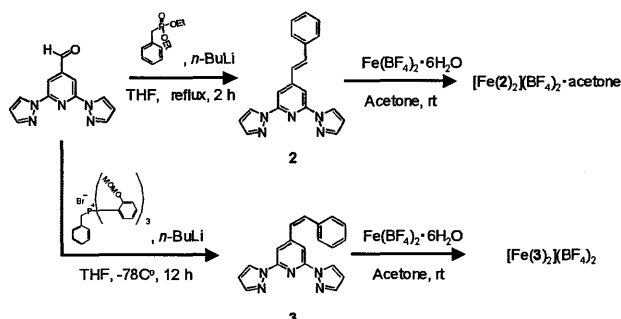


図 3 2、3、 $[\text{Fe}(\text{2})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{acetone}$ 、 $[\text{Fe}(\text{3})_2](\text{BF}_4)_2$  の合成スキーム

配位子 2、3 はアセトン中、 $S_1$  吸収帯励起にあたる 313nm の光照射によりスチルベンの異性化に典型的なスペクトル変化を示した。2 の PSS における異性化率は 70%であった。このように配位子が  $trans \rightleftharpoons cis$  光異性化を示すのに対し、鉄(II)錯体の可視光照射による光異性化挙動は顕著に異なっていた。 $[\text{Fe}(\text{3})_2](\text{BF}_4)_2$  は新たな吸収帯を極大吸収波長 450nm に持ち、 $^1\text{MLCT}$  遷移に帰属される。図 4 のように、 $[\text{Fe}(\text{3})_2](\text{BF}_4)_2$  は

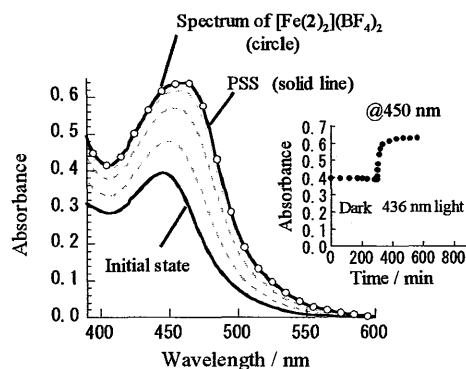


図 4  $[\text{Fe}(\text{3})_2](\text{BF}_4)_2$  の 436nm 光照射に伴う紫外可視吸収スペクトル変化(アセトン中)

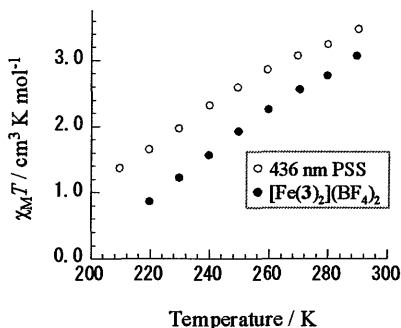


図 5  $[\text{Fe}(3)_2](\text{BF}_4)_2$  の溶液中における磁化率および 436nmPSS における磁化率

436nm の光照射時においてスペクトル変化を示し、PSS におけるスペクトルは $[\text{Fe}(2)_2](\text{BF}_4)_2$  と一致した。また、 $[\text{Fe}(2)_2](\text{BF}_4)_2$  に 436nm の光を照射してもスペクトル変化は無かった。以上から $[\text{Fe}(3)_2](\text{BF}_4)_2$  は 436nm の光照射により  $cis \Rightarrow trans$  片道光異性化を示すことが分かった。

$[\text{Fe}(3)_2](\text{BF}_4)_2$  の $[\text{Fe}(2)_2](\text{BF}_4)_2$  への光異性化に伴う磁化率変化を Evans 法を用いて調べたところ(図 5)、照射前後を比べると高スピン状態の割合に転移点付近で 15%ほど違いがあることが分かった。照射前後の SCO に対する熱力学パラメータは温度可変紫外・可視吸収スペクトルから得たそれぞれの熱力学パラメータと良い一致を示した(表 1)。

#### 【第四章】 $[\text{Fe}(2)_2](\text{BF}_4)_2$ および $[\text{Fe}(3)_2](\text{BF}_4)_2$ の固体状態におけるスピン状態、SCO 挙動および光異性化挙動

##### ・ $[\text{Fe}(2)_2](\text{BF}_4)_2$ の固体状態におけるスピン状態および SCO 挙動

2 のような styryl 基程度のサイズの置換基を dpp 配位子に有する鉄(II)錯体においては、dpp 配位子同士の  $\pi$ - $\pi$  スタッキングが阻害されるため、結晶溶媒を含みやすくなることがこれまでの報告から予想される。このことは、同じ構造式の錯体でも結晶化条件により複数の溶媒和結晶が得られることを示唆する。固体状態における SCO 現象の構造-磁気相関に関する知見は、LD-LISC による光磁気変換を目指す際重要と考えられる。

そこで  $[\text{Fe}(2)_2](\text{BF}_4)_2$  を種々の溶媒から再結晶したところ、acetone (空間群:  $P2_1/c$ )、 $3 \times \text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $P-1$ )、 $4 \times \text{MeNO}_2$  ( $P-1$ )、 $2 \times \text{propylene carbonate}$  ( $C2/c$ )、 $0.5 \times \text{diethyl ether}$  ( $P-1$ )を含む単結晶を得ることに成功した。

スピン状態は配位環境の平均配位結合長から決定できる(図 6)。スピン状態は溶媒の種類により異なり、室温付近まで低スピン状態を保つものから、低温まで高スピン状態を保つものまで様々であった。これは 5 種の結晶のパッキングの仕方がそれ

表 1 錯体の SCO に対する熱力学パラメータ

method	compound	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$T_{1/2}$ (K)
Evans	$[\text{Fe}(3)_2](\text{BF}_4)_2$ (Before photoirradiation)	20.1	83.0	242
	$[\text{Fe}(3)_2](\text{BF}_4)_2$ (After photoirradiation)	19.6	86.1	228
VT-UV	$[\text{Fe}(3)_2](\text{BF}_4)_2$	20.2	83.5	241
	$[\text{Fe}(2)_2](\text{BF}_4)_2$	19.8	85.4	231

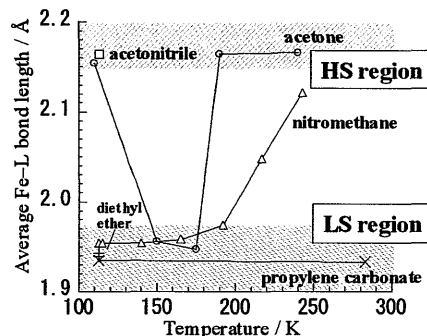


図 6  $[\text{Fe}(2)_2](\text{BF}_4)_2$  の各種溶媒和結晶における平均配位結合長の温度依存性

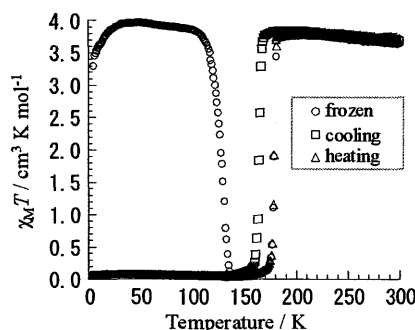


図 7  $[\text{Fe}(2)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{acetone}$  の磁化率

それぞれ異なっており、化学圧力や、静電的相互作用の影響が異なるためだと考えられる。一方、SCO 挙動にも違いが見られ、 $[\text{Fe}(2)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{MeNO}_2$  はなだらかな SCO を示すのに対して、 $[\text{Fe}(2)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{acetone}$  は凍結効果・ヒステリシスを伴う急激な SCO を示した(図 7)。 $[\text{Fe}(2)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{acetone}$  の cooperativity factor は 1.38 と高く、この結晶内の錯体間に強い協同効果が働いていることが分かる。

他の錯体のベンゼン環とピリジン環の平面角と比較した場合、 $[\text{Fe}(2)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{acetone}$  は片側の配位子の平面角が特異値をとっていた。そこで、この原因を調べたところ協同性と強い関係があることが分かった。b 軸から見たパッキングの様子を図 8 に示す。図中赤で示したねじれたベンゼン環は、近接する c 軸と ac 軸方向に存在する錯体のピラゾイル環との衝突を避けるためねじれていた。更にこのベンゼン環は一方のピラゾイル環と  $\pi$  スタックし安定化していた。すなわち、ねじれたベンゼン環を介した錯体間の相互作用が ac 面内に働いたことにより、強い協同効果が現われたと考えられる。

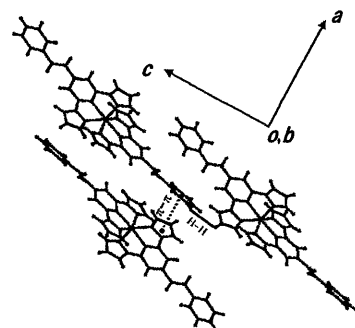


図 8  $[\text{Fe}(2)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{acetone}$  の錯体間のパッキング

#### ・ $[\text{Fe}(3)_2](\text{BF}_4)_2$ の固体状態における光異性化挙動

$[\text{Fe}(3)_2](\text{BF}_4)_2$  の KBr ペレットへの 436nm の光照射による IR スペクトル変化を調べたところ、その光定常状態におけるスペクトルは  $[\text{Fe}(2)_2](\text{BF}_4)_2$  とよい一致を示した(図 9)。従って  $cis \Rightarrow trans$  光異性化は固体状態においても発現することが分かった。微結晶においても、照射に伴い黄色から赤色への変化が観測された。

構造解析および磁化率測定から、 $[\text{Fe}(3)_2](\text{BF}_4)_2$  は低温まで高スピン状態を保つことが分かった。これに対し、 $[\text{Fe}(3)_2](\text{BF}_4)_2$  に光照射したサンプルは 100–300 K の温度領域でなだらかなスピנקロスオーバーを示した。つまり、LD-LISC 現象に基づき、固体状態における光磁気効果を観測することに成功した。

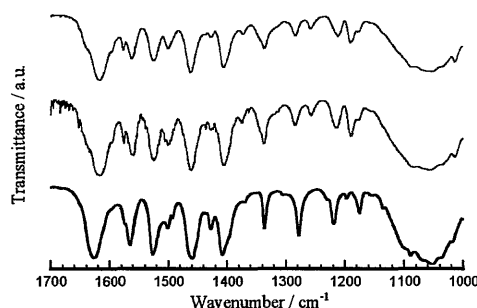


図 9  $[\text{Fe}(3)_2](\text{BF}_4)_2$  (照射前:黒、照射後:赤)および  $[\text{Fe}(2)_2](\text{BF}_4)_2$  (青)の IR スペクトル

### 【第五章】結論

SCO 錯体に光異性化部位としてアゾベンゼン、スチルベンを導入し、それぞれの光化学特性に対応した光磁気変換を溶液状態で達成した。また、スチルベン-鉄錯体については、スピン状態の異なる種々の溶媒和結晶を得ることができた。これらから得た知見は SCO 現象の構造-磁気相関の解明及び、本原理による固体状態における光磁気変換の志向にあたり有益であった。 $cis \Rightarrow trans$  光異性化は固体状態においても可能であり、これに伴いスピン状態は変化した。

以上筆者は本博士課程において、厳しい制限を持つ SCO 錯体の光磁気効果の発現環境を、SCO 錯体に光異性化分子を組み込むという方法により大きく拡張可能となることを明らかとした。この結果は、実環境で動作可能な光応答型分子素子の志向に当たり有用であると考えられる。