

論文審査の結果の要旨

氏名 長谷川 雄大

本論文は5章と付録からなり、第1章は研究の一般的な背景、第2章は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変換、第3章はスチルベン部位の片道異性化を利用した光磁気変換、第4章は第3章で用いた鉄錯体の固体中における磁性と光異性化挙動について、第5章は研究成果のまとめについて述べられている。

第1章では、光磁気効果、スピנקロスオーバー錯体(SCO)、SCO錯体を用いた光による光磁気変換方法について述べている。まず、既存の光誘起SCO現象としてLIESST現象を挙げ、これが固体・低温条件という厳しい制約を必要とする一方、フォトクロミック部位をSCO錯体に導入することでこの制限が克服可能とできることを指摘している。次にこの原理(LD-LISC)に基づく研究によって、将来的な光応答型分子素子としての応用が期待される一方で、LD-LISCに関する研究例が稀有であることを述べている。これらの点が、本論文においてLD-LISC現象の解明と発展について研究を行う動機とされている。

第2章ではアゾベンゼンとピリジルベンズイミダゾールを接合した配位子を用いた鉄錯体を用いた、室温における可逆的な光磁気効果に関する研究を記述している。本章で用いた新規錯体は多色光によりアゾベンゼン部分の異性体比を変化させ、かつ室温付近でSCOを示すという性質を持つ。これら両性質を利用することが室温における可逆的な光磁気効果達成の鍵となっている。また、溶液中の磁化率の定量測定法であるエバンス法を利用することで、この研究領域で初めて光異性化に伴う磁気量変化を定量評価することに成功している。

第3章では、スチルベンの片道異性化が注目されている。まず、スチルベン類の1電子還元体がシス体からトランス体への片道異性化を示し、これが光化学的にも生成可能であることを述べた上で、片道異性化は鉄錯体においてもその電荷移動吸収帯励起により誘起可能であることを予想している。その予想は論文中におけるスチルベンを2,6-ビス(ピラゾイル)ピリジンに接合した配位子を用いた鉄錯体において実証されている。また、配位子、鉄錯体、対応する亜鉛錯体の照射波長と光定常状態におけるトランス体の生成比の関係を調べ、鉄錯体の電荷移動励起状態が特異的にスチルベン部位の片道異性化を進行させることを示した。一方で、両錯体は溶液中それぞれ異なるスピン平衡状態を取ることを温度可変吸収スペクトルから示した。また、エバンス法を用いた実験では、片道異性化による光磁気効果を示した。

第4章では、第3章で用いたトランス、シス錯体の固体中の磁性と光磁気効果について述べている。その前半においては、トランス錯体の5種類の溶媒和結晶を作成している。これら結晶中の錯体のスピン状態を比較し、スピン状態は錯体の化学構造が同じであるにも関わらず結晶の種類に応じて様々であることを示した。パッキングの様子と関連文献を参考に、このような結果が得られたのは固体中では化学圧力の影響がスピン状態に強い影響を与えるためだと考察している。これら結晶の内、アセトンを含む錯体は磁氣的性質、構造ともに興味深く、論文中で詳述されている。具体的には、凍結効果、協同効果を示す

ことなどからこの結晶中では錯体間の共同性が高いことを示した上で、その原因は配位子片側のねじれたベンゼン環と近接する錯体のピラゾール環の間に働く錯体間の相互作用に起因することを示している。

続く後半では、シス錯体の固体中における光異性化挙動について述べられている。シス錯体の KBr ペレット中へ可視光を照射したところ、黄色からオレンジ色への変化が観測され、照射後の IR スペクトルがトランス錯体の錯体と一致したことなどから、固体中においてもシス体からトランス体への片道異性化が利用可能であることを実証した。結晶状態においてもシス錯体は光異性化は可能であり、照射前の錯体、つまりシス錯体、が高スピン状態を取るのに対し、照射後、つまりトランス錯体、はスピントロニク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ている。

第5章では以上の結果を総括し、今後の研究展望を述べている。また付録として構造解析結果などを記している。

以上、本論文では、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ている。本博士論文において解明された新規なフォトクロミック分子の特異な性質は、機能分子化学の分野を大きく進展させると期待される。なお、本論文第2章、第3章、第4章、は久米晶子、西原 寛との共同研究であり、一部はすでに学術雑誌として出版されたものであるが、論文提出者が主体となって実験および解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。