

論文内容の要旨

論文題目

Development of Spin-Crossover System and Study on the Magnetism toward Photoisomerization Driven Light Induced Spin Change

(光異性化駆動光誘起スピン転移を目指したスピנקロスオーバーシステムの開発と磁性研究)

氏名 菅原 哲

物性化学の分野において、光物性、伝導性、磁性などの異なる機能を同時に併せ持つ、多重機能性の発現を目的とした研究開発が盛んに行われている。中でも物質の磁性を光でコントロールする光磁性の研究は、記憶素子などの分子デバイス開発の観点から興味を持たれている。光磁性物質の中でも、遷移金属錯体のスピנקロスオーバー現象を光で制御する、Light-Induced Excited Spin State Trapping (LIESST)現象がよく知られている。LIESSTは、低スピン(LS)状態の錯体に d-d 遷移に相当する光を照射することで励起状態を経由し、電子の緩和過程で高スピン(HS)状態にトラップされる現象である。しかし LIESST を利用した物質は、熱緩和が障害となり動作温度がこれまでに開発されたものでも最高で 130 K と低く、記録素子などへの実用化には困難がある。そのため、室温光誘起スピנקロスオーバー現象の実現が待ち望まれている[1]。

本研究では、構成分子に光異性化分子を用いることで、その光異性化を駆動力とした室温光誘起スピנקロスオーバー転移の実現を目指した、光磁性物質の開発と物性研究を行った。光異性化分子をスピנקロスオーバー錯体に導入する方法には、①対イオンとして用いる方法:「対イオン駆動光誘起スピン転移(CID-LISC)」と、②配位子として用いる方法:「配位子駆動光誘起スピン転移(LD-LISC)」の2種類が考えられる。これまでに LD-LISC の実現を目指す研究はいくつか報告されてきた[2]。しかし、固体中での光異性化が困難、動作温度が低い、といった問題のため、方法②による室温光誘起スピנקロスオーバー転移の実現は未だ至っていない。

そこで本研究では、図 1 に示すように、対イオンに光異性化分子を導入する分子設計(方法①)を用いて研究を行った。光異性化分子である A, B(異性体の関係)を対イオンとして含む錯体 C_A , C_B が、ある温度領域でそれぞれ HS 状態と LS 状態をとるとき、 $A \rightleftharpoons B$ 間の光異性化反応によって $C_A \rightleftharpoons C_B$ 間の変換が起きれば、光によってスピン状態を制御することが可能となる。動作温度領域が室温付近にくるよう分子設計することで、室温光誘起スピנק

ロスオーバー転移が実現できる。

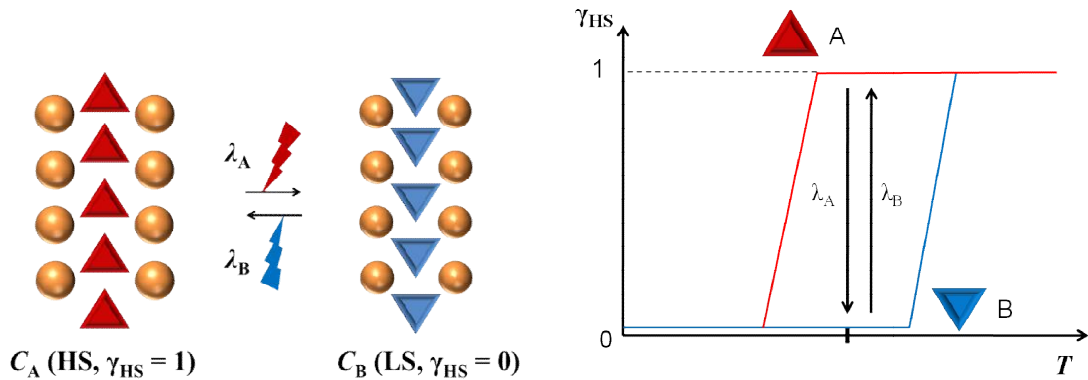


図 1. CID-LISC の概念図

本論文は全六章から構成されている。第一章では本研究の背景及び目的として、遷移金属錯体を主体とする分子磁性体全般と光異性化分子、及びそれらを複合した分子集合体に関する物性現象について述べている。

第二章では、LD-LISC を室温で実現させることを目的として、 $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCX})_2]$ ($\text{stpy} = \text{trans-}/\text{cis-4-styrylpyridine}$, $\text{X} = \text{S}, \text{BH}_3$) に圧力を印加した際の磁気挙動について述べた。 $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCX})_2]$ は Roux 等によって LD-LISC 実現を目指して合成された錯体であるが、転移温度が 100K と低温であるという問題がある [2]。スピン転移温度を上昇させ LD-LISC の動作温度を上昇させる目的で、この錯体に圧力を印加した状態の磁気挙動を調べた。 $[\text{Fe}(\text{trans-stpy})_4(\text{NCBH}_3)_2]$ 錯体は 240K でスピנקロスオーバー転移を示すが、0.5GPa の圧力を印加することで 360K まで転移温度を上昇させることに成功した。一方、 $[\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCBH}_3)_2]$ 錯体は 0.5GPa の圧力下では、スピン転移が 125K で起きることが分かった(図 2)。つまり 0.5GPa の条件下では、配位子が *cis*-体と *trans*-体の錯体は、室温でそれぞれ HS 状態と LS 状態の異なるスピン状態をとるため、室温 LD-LISC 発現の条件を満たしているといえる。この結果は、これまで報告されてきた LD-LISC 錯体に圧力を印加することで室温付近での LD-LISC が実現する可能性を見いだす結果となった[3]。

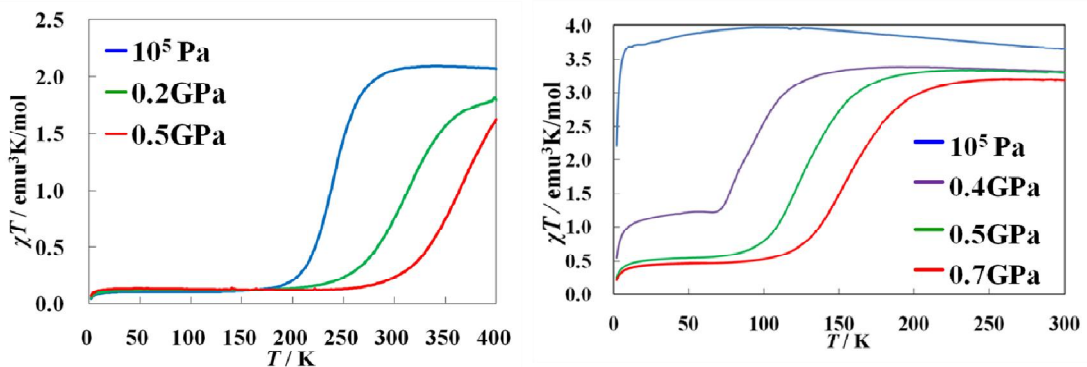


図 2 $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCBH}_3)_2]$ 錯体の磁化率の温度依存性と圧力による効果
(左) $[\text{Fe}(\text{trans-stpy})_4(\text{NCBH}_3)_2]$ (右) $[\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCBH}_3)_2]$

第三章では、対イオンの構造異性体がスピנקロスオーバー現象に与える影響について述べている[4]。鉄二価スピנקロスオーバー錯体として知られる $[\text{Fe}(\text{4-NH}_2\text{trz})_3]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{monoanion}$) の対イオンに、*o*-, *m*-, *p*-の 3 種類の構造異性体を持つトルエンスルホン酸 (tosH) およびアミノベンゼンスルホン酸 (absH) を用いた錯体を合成し、スピנקロスオーバー転移温度に与える影響を磁化率測定と ^{57}Fe Mössbauer 分光法を用いて調べた。どちらの対イオ

ンも、それぞれの構造異性体によって転移挙動が大きく変化することを示した。また、アミノベンゼンスルホン酸では溶媒の結晶離脱によって転移挙動の変化は見られないが、トルエンスルホン酸を用いた錯体においては、結晶溶媒の離脱前後でも転移挙動が大きく変化することを見出した。この結果は光異性化分子のようなわずかな分子構造の違いによっても転移挙動が大きく変化することを示唆しており、CID-LISC 実現の可能性を見出す結果となった。

第四章では、固体中で光異性化を起こす新規のアニオン性スピロピラン(図 3)について述べている。スルホ基を導入したスピロピランの合成に成功し、このスピロピランが溶液中及び KBr 希釈した固体中でも光異性化することを示した。このスピロピランが固体中でも光異性化する原因として、電子吸引性のスルホ基が MC 型に変化したときのカチオン性インドール部分を安定化させているためだと考えられ、DFT 計算を行うことによりこの安定性を明らかにすることができた。室温固体中で光異性化するカチオン性のスピロピランはこれまでに報告されているが[5]、アニオン性の室温固体中で光異性化するスピロピランはこれが初めての報告である。

この新たに開発したアニオン性のスピロピランを用いることで、スピロクロスオーバー錯体を初めとした多くのカチオン性の遷移金属錯体と光異性化分子を組み合わせた分子設計が可能となり、分子設計の幅を広げることができると期待される。

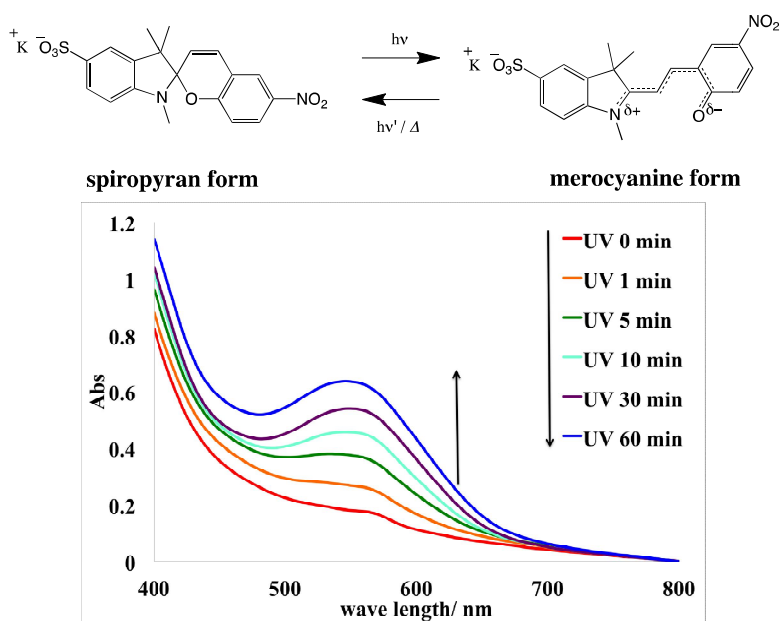


図 3. (上)新規アニオン性スピロピランの光異性化 (下)紫外光照射によるアニオン性スピロピランの UV-vis スペクトル変化 (KBr 中)

第五章では CID-LISC の分子設計の下、対イオンに光異性化分子であるアゾベンゼンスルホン酸 (azoSO_3H) を導入した鉄三価スピロクロスオーバー錯体 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qsal})_2]\text{azoSO}_3 \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を新規に合成し、その結晶構造、磁気挙動、光応答性について述べている。単結晶構造解析より $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qsal})_2]$ が配位子の π - π スタッキングにより一次元鎖を形成し、その間に azoSO_3 が対イオンとして存在していることを明らかにした(図 4(左))。この物質は、結晶溶媒としてメタノールと水を含んだままの状態では HS 状態を示すのに対し、結晶溶媒を脱離させると降温過程で 260K の転移温度を持つ 1 段階のスピンの転移を示し、昇温過程で 240K と 320K に転移点を持つ 2 段階のスピンの転移を示す、非常に特異なスピロクロスオーバー現象を示すことが分かった(図 4(右))。また結晶溶媒として水二分子持つ錯体では、降温過程 270 K、昇温過程 320K に転移点を持つスピンの転移を示すことが分かった。このように、 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qsal})_2]\text{azoSO}_3$ は溶媒の吸脱着によりその転移挙動が大きく変化すること

を見出した。さらに今後の展望として、四章で開発したスピロピランを対イオンに用いた $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qsal})_2]\text{SPSO}_3\text{NO}_2$ についてもその磁気挙動について述べている。

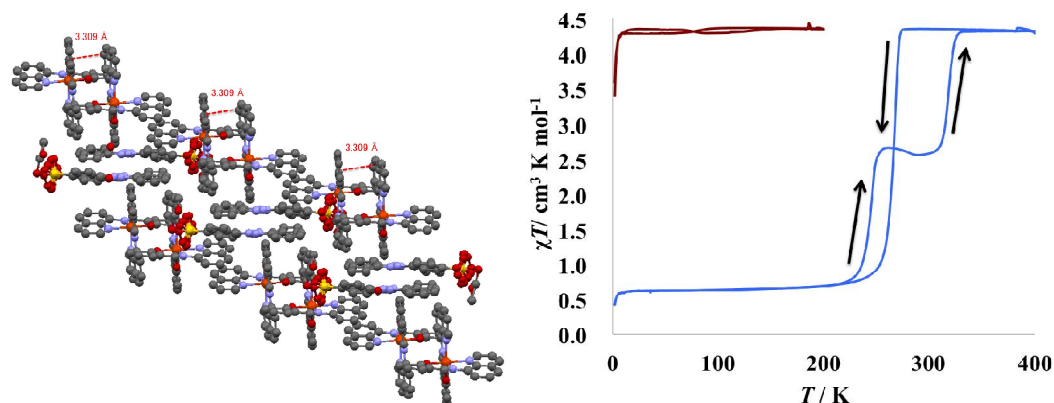


図 4. (左) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qsal})_2]\text{azoSO}_3$ の結晶構造、(右) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qsal})_2]\text{azoSO}_3$ の磁化率温度依存性(赤：メタノール、水含有、青：結晶溶媒無し)

参考文献

- [1] J-F Létard, Laurence G-C, et al., *Chem. Eur. J.* **11**, 4582 (2005).
- [2] C. Roux, et al., *Inorg. Chem.* **33**, 2273 (1994).
- [3] A. Sugahara, K. Moriya, M. Enomoto, A. Okazawa, and N. Kojima, *Polyhedron* **30**, 3127 (2011).
- [4] A. Sugahara, M. Enomoto, N. Kojima, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **217** 012128 (2010).
- [5] S. Bénard and P. Yu, *Adv. Mater.* **12**, 48 (2000).