

## 論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 菅原 哲

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多重機能性物質の研究が盛んに行われている。多重機能性物質は、複数の機能性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物性現象の発現が期待される。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。光でスピン状態を変換する LIESST (Light Induced Excited Spin State Trapping) と呼ばれる現象が多く鉄錯体で見出されているが、この現象は、スピנקロスオーバー錯体の低スピン状態に d-d 遷移に相当する光を照射することで励起状態に遷移した電子が緩和する過程で高スピン状態にトラップされる現象である。しかしながら、高温では、LIESST によって発現した準安定高スピン状態が低スピン状態へと熱緩和されるため、LIESST の最高温度はこれまでのところ 130K であり、室温光誘起スピנקロスオーバー転移を発現させる物質開拓が切望されてきた。

本論文は、このような視座に立ち、室温光誘起スピנקロスオーバー転移を発現させる物質開発を研究目的として、様々なスピנקロスオーバー錯体を合成し、配位子や対イオンの構造異性および光異性を媒介としたスピנקロスオーバー転移の制御に関する研究を系統的に行なったものであり、6章で構成されている。

第1章では研究の背景及び目的として、遷移金属錯体を主体とする光誘起磁性について概観した後、光誘起スピנקロスオーバー現象の現状と課題、室温光誘起スピנקロスオーバー転移の実現のための方法論について述べている。

第2章では、配位子駆動光誘起スピン転移 (Ligand-Driven Light Induced Spin Change (LD-LISC)) を室温で実現させることを目的として、 $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCX})_2]$  (stpy = *trans*-/*cis*-4-styrylpyridine, X = S, BH<sub>3</sub>) を対象にして、スピנקロスオーバー転移の圧力効果について述べている。 $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCX})_2]$  は LD-LISC の実現を目指して合成された錯体であるが、スピン転移温度が低温 (100 K) であるという問題があった。そこで、スピン転移温度を上昇させることにより LD-LISC の作動温度を上昇させる目的で、この錯体に圧力を印

加し、そのスピנקロスオーバー挙動を調べた。 $[\text{Fe}(\text{trans-stpy})_4(\text{NCBH}_3)_2]$ は 240 K でスピ  
ンクロスオーバー転移を示すが、0.5 GPa の圧力を印加することで 360 K まで転移温度を上  
昇させている。一方、 $[\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCBH}_3)_2]$ は 0.5 GPa の圧力下では、スピン転移が 125 K  
で起こることを見出している。即ち、0.5 GPa 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。

第 3 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。筆者は鉄(II)スピנקロスオーバー錯体として知られる $[\text{Fe}(\text{4-NH}_2\text{trz})_3]\text{X}_2$  (X =  
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  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer 分光法を用いて調べているが、どちら  
の対イオンでも、それぞれの構造異性体によってスピン転移挙動が大きく変化すること  
を見出している。この結果は光異性化による分子構造の変化によってスピン転移挙動が大  
きく変化する可能性、即ち、対イオン駆動光誘起スピン転移 (Counter-Ion Driven Light Induced  
Spin Change (CID-LISC))の可能性を示唆するものである。

第 4 章では、固体中で光異性化を起こす新しいアニオン性スピロピランを合成すること  
に初めて成功し、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こととして、電子吸引性のスル  
ホ基が開環体 (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  
と考え、DFT 計算を行うことによりこの安定性を定量的に明らかにした。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、室温固体中で光異  
性化するアニオン性スピロピランは初めての報告である。この新たに開発したアニオン性  
スピロピランを対イオンに用いることで、スピנקロスオーバー錯体をはじめとした多く  
のカチオン性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、光応答  
性分子磁性の設計に関する幅を大きく拡げることが期待される。

第 5 章では対イオン駆動光誘起スピン転移 (Counter-Ion Driven Light Induced Spin Change  
(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<sub>3</sub>H)を導入したスピנקロスオーバー鉄錯体、 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qsal})_2]\text{azoSO}_3 \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Hqsal =  
2-[(8-quinolinylimino)methyl]phenol), 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  $\pi$ - $\pi$  スタッキングにより  
一次元鎖を形成し、その間に azoSO<sub>3</sub> が対イオンとして存在していることを明らかにした。

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 260 K 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 240 K と 320 K に転移点を持つ 2 段階のスピンの転移を示す、非常に特異なスピンのクロスオーバー現象を示すことを見出している。さらに 4 章で開発したアニオン性スピロピランを対イオンに用いた錯体,  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qsal})_2]\text{SPSO}_3\text{NO}_2$ , を開発し、この錯体のスピンのクロスオーバー転移温度が、アニオン性スピロピラン ( $\text{SPSO}_3\text{NO}_2$ ) の光異性化反応により、150 K から 200 K に変化することを見出している。この発見は、CID-LISC による室温光誘起スピンのクロスオーバー現象の実現に道を拓くものである。

第 6 章は、第 2 章から第 5 章における特筆すべき重要な成果をまとめた後、今後の展望について述べている。

以上のように、本論文は、室温光誘起スピンのクロスオーバー転移を発現させる物質開発を研究目的として、様々なスピンのクロスオーバー錯体を開発し、配位子や対イオンの構造異性および光異性化を媒介としたスピンのクロスオーバー転移の制御に関する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行ったものであり、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。