

論文内容の要旨

論文題目

Development of Molecular Materials with Multifunctional Properties Based on Magnetism in Transition Metal Complexes

(磁性遷移金属錯体を基盤とした多重機能性を有する分子性固体の開発)

学位申請者：亀渕 萌

磁性・伝導性・発光特性などの機能性を併せ持った多重機能性の金属錯体は分子性材料として有望であり、その固体物性を熱・光・圧力・磁場などの外部刺激によって制御することが物性化学の分野において極めて重要な課題となっている。このような背景に立脚し、本研究では磁性遷移金属錯体を基盤とした多重機能性物質の開発と物性制御を行った。第1章では研究背景として、遷移金属錯体に基づく固体物性化学全般について記述し、第2章では分子磁性および本研究の遂行にあたって重要な測定手法の原理について記述した。その後、第3章～第7章において、以下に示す5つの研究課題で得られた成果を纏めた。第8章では論文全体の総括を記述した。

1. pH 応答スピントロニクスオーバー鉄(II)錯体膜の開発 (第3章)

同一分子内において2種類のスピ基底状態(高スピンおよび低スピン状態)が外部刺激に反応して入れ替る現象をスピントロニクスオーバー(SCO)現象と呼ぶ。第3章では籠型6座配位子を有するpH 応答SCO錯体[Fe^{II}(diAMsar)] (**1**) (diAMsar = 1,8-diaminosarcophagine)を、高いプロトン伝導を有する陽イオン交換膜 Nafion へ導入して機能性透明膜の開発を行った。この錯体膜 **1**@Nafion は溶液状態と同様に、pH 4 では高スピン状態 ($S = 2$; 黄色)、pH 10 では低スピン状態 ($S = 0$; 青色) であり、pH 7 では高スピン成分と低スピン成分の共存のため緑色を呈していることがUV-vis吸収スペクトル、⁵⁷Fe Mössbauer スペクトル、XAFS測定などから分かった(図1(a))。

^[1] これらの錯体膜のうち、pH 4 で作製した **1**@Nafion の両端に電極を取り付け、電圧を印加することで誘起されたプロトン伝導を介したスピン状態制御を行ったところ、プロトンの流れに伴

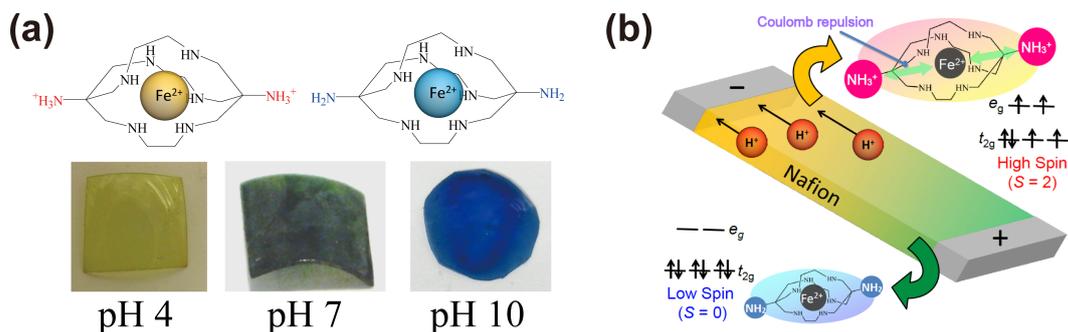


図 1. (a) **1** の分子構造と pH に応じた錯体膜の色変化、(b) **1**@Nafion への電圧印加とプロトン伝導によるスピン状態制御の模式図。

って+極側から-極側に向かって深い緑色の流れが観測された。また、電極の極性を入れ替えると、先程とは反対方向に緑色の流れが観測された。これはプロトンが-極に引き付けられることで+極近傍のプロトン濃度が下がり、低スピン成分が増えるためと考えられる (図 1(b))。この成果は高分子固体膜中で SCO 錯体のスピン状態を、電圧を用いて可逆的に制御できたことを意味している。

2. pH に依存した発光特性を示す透明膜の開発 (第 4 章)

第 3 章を発展させ、pH 依存発光性イリジウム(III)錯体[$\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bip})(\text{Me}_2\text{bib})$] (**2**) (H_2bip = 2,6-bis(2-benzimidazolyl)pyridine, Me_2bib = 1,3-bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)benzene)を用いた透明膜 **2**@Nafion を作製し (図 2(a), (b))、発光スペクトルの pH 依存性を測定したところ、溶液状態と同様に低 pH 条件では発光強度が弱く、pH が上昇すると強い発光強度を示した (図 2(c))。また、発光量子収率(Φ)及び発光寿命(τ)の測定から、pH の上昇に伴って Φ , τ ともに上昇することが分かった。さらに、溶液状態と膜状態とで Φ および τ を比較したところ、膜状態では Φ , τ ともに溶液状態に比べて大きな値をとることが明らかになった。これは、Nafion へ取り込まれた Ir^{III} 錯体は溶液状態と比べて周辺環境がより rigid となり、励起状態が安定化されるためだと考えられる。

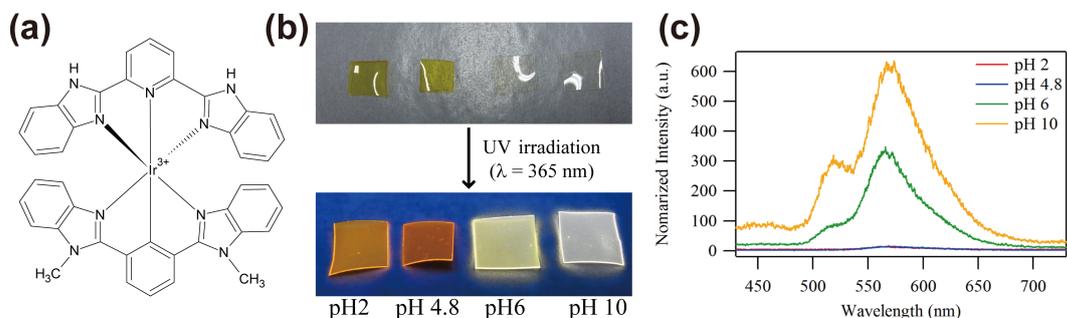


図 2. (a) **2** の分子構造、(b) **2**@Nafion の UV 照射前後の写真、(c) その発光スペクトルの pH 依存性。

3. 一次元 SCO 鉄(II)錯体の化学圧力効果 (第 5 章) ^[2]

対イオンに依存して SCO 転移温度($T_{1/2}$)が変化する一次元鉄(II)錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{Anion})\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($3(\text{Anion})\cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_2\text{-trz} = 4\text{-amino-1,2,4-triazole}$)は室温級の $T_{1/2}$ を有する物質として知られる。本研究では対アニオンとしてアルカンスルホン酸を用いた $3(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1-9$) (図 3(a)) の $T_{1/2}$ と配位子場の関係を詳細に調べた。この物質では、アルキル鎖間にはたらく van der Waals 力(ファスナー効果)によって Fe-Fe 原子間距離($R(\text{Fe-Fe})$)が縮み、 $T_{1/2}$ および $R(\text{Fe-Fe})$ のアルキル鎖長(n)依存性には互いに密接な相関関係がある。この原因を明らかにするため、X 線の Fe-K 吸収端近傍構造(XANES)の pre-edge ピークを配位子場理論に基づいて解析したところ、d 電子間反撥の大きさを表す Racah パラメータ B が、 n の増大に伴って減少していることが分かった(図 3(b))。また、 B と ^{57}Fe Mössbauer スペクトルの異性体シフト(IS)との間にも密接な相関関係が見られた。この結果は、 n の増大に伴って鉄(II)イオンの 3d 軌道が膨張し、3d 電子密度が減少することを示唆している。また、軌道が膨張する原因としては、ファスナー効果により配位結合角が変化し、 π 受容性の $\text{NH}_2\text{-trz}$ 配位子への逆供与によって 3d 電子がより非局在化することが考えられる。更に、 π 逆供与は鉄(II)イオン t_{2g} 軌道のレベルを押し下げ、配位子場分裂 ($10Dq$)も増大することになる。そのため図 3(c)のように、

スピン状態を決定付けるパラメータ $10Dq/B$ と $T_{1/2}$ との間で極めて密接な相関を示したと説明できる。つまりこの系では、ファスナー効果による 3d 軌道の膨張で、低スピン状態がより安定化されて高スピン状態とのエネルギー差が広がり、 $T_{1/2}$ の上昇に繋がっていたと結論付けられる。

4. 対イオンの光異性化による鉄(III)SCO 錯体のスピン状態制御 (第 6 章)

広がった π 電子系を有する平面 Schiff 塩基が配位した鉄(III)錯体 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qsal})_2](\text{Anion})$ ($4(\text{Anion})$, $\text{Hqsal} = N\text{-}(8\text{-quinolyl})\text{salicylaldimine}$)の SCO 挙動は、著しい対アニオン依存性があることで知られる。本研究では、固体中で閉環型(スピロピラン型; SP 型)と開環型(メロシアンニン型; MC 型)の光異性化を示す分子(スピロピランスルホン酸アニオン; SPSO_3^-)^[3] を 4^+ の対アニオンとして用い、光照射を外部刺激とした磁性変換を試みた。 SPSO_3^- の SP 型 \rightarrow MC 型反応を誘起する 350 nm の紫外光を $4(\text{SPSO}_3)$ の粉末試料に室温で 21 時間照射した結果、60 K 以下の $\chi_{\text{mol}}T$ 値を比較すると、13.2%の鉄(III)基底低スピン成分($S = 1/2$)が基底高スピン状態($S = 5/2$)へと変換されたことが分かった(Photo-Induced State I)。この試料に対して、MC 型 \rightarrow SP 型反応を誘起する 550 nm

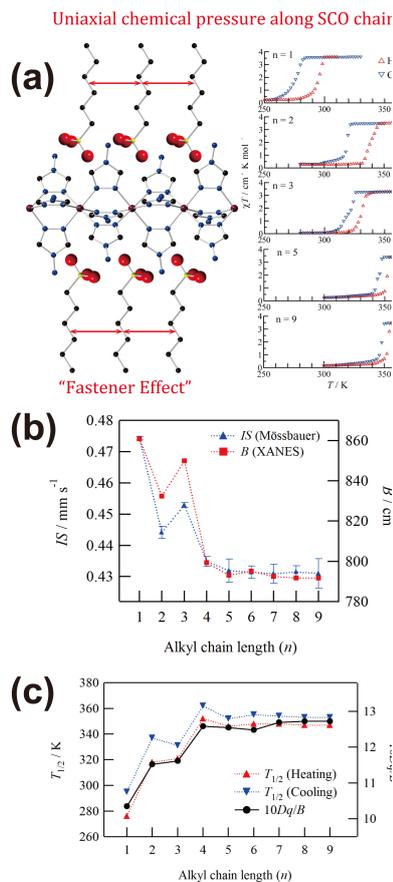


図 3. (a) $3(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3)_2$ の分子構造と磁化率($\chi_{\text{mol}}T$)の温度依存性、(b) IS と B の n 依存性、(c) $T_{1/2}$ と $10Dq/B$ の n 依存性。

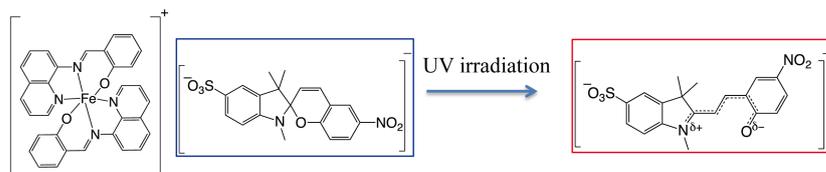


図 4. $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qsal})_2]\text{SPSO}_3$ における、対アニオン SPSO_3^- の光異性化。

の緑色光を照射すると、新たに 11.8% の鉄(III)基底低スピン成分が基底高スピン状態へと変換された(Photo-Induced State II)。更に、この試料に再び 350 nm の紫外光を照射すると、 $\chi_{\text{mol}}T$ - T プロファイルは Photo-Induced State I に戻った。これらの結果は、対アニオンの光異性化によって 4^+ ユニット間の π -stackings に影響を及ぼし、分子間相互作用が変化することで磁気挙動が変化したものと考えられる。

5. 鉄(II)-フェルダジラジカル錯体における配位水のダイナミクス (第7章) ^[4]

強い磁気相互作用と高い磁気転移温度を有する磁性体の開発を目的として、有機ラジカルを遷移金属イオンに直接配位させた錯体の開発が盛んにおこなわれている。本研究ではフェルダジラジカルが配位した高スピン鉄(II)錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{vdCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{vdCOO}^- = 1,5\text{-dimethyl-6-oxo-verdazyl-3-carboxylate}$) の ^{57}Fe Mössbauer スペクトルにおいて軸配位子である水分子の特異な挙動に起因するスペクトルの異常を見出した。この錯体は結晶学的に独立な鉄(II)サイトが 1 種類しかないにも拘らず、

^{57}Fe Mössbauer スペクトルにおいて 2 種類の高スピン鉄(II)サイトに由来する doublet が観測されるうえ、その相対強度が温度変化し、60 K を境に逆転する。この原因を明らかにするため、水分子を重水素化した $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{vdCOO})_2(\text{D}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ を合成し、X 線単結晶構造解析、固体 $^2\text{H-NMR}$ および ^{57}Fe Mössbauer スペクトルの温度変化を測定した。その結果、図 5 に示すように、2 つの配位水のうち一方の水分子(配位水 II)のダイナミクスが深く関わっており、低温では隣接する錯体ユニットと水素結合を形成する状態が主成分となるが、温度上昇に伴って水素結合が切れた配位水 II の分率が増えてゆくことが明らかとなった。この他、第 7 章ではこの錯体における磁性的な詳細な解析を行い、磁気相互作用の大きさを見積った。

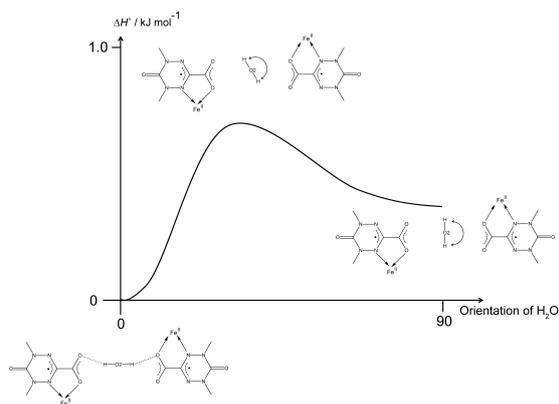


図 5. 配位水 II の配向と水素結合に関する模式図。

【文献】 [1] H. Kamebuchi et al., *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 888. [2] H. Kamebuchi et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, in press. [3] A. Sugahara et al., *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 281. [4] H. Kamebuchi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 9086.