

## 論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 亀渕萌

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高次機能性物質の研究が盛んに行われている。高次機能性物質は、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現象の発現が期待されると同時に、将来のデバイスとしての応用が期待される。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ントロニクス系は、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。

本論文は、このような視座に立って、主にスピントロニクス現象を示す磁性遷移金属錯体を基盤とした多重機能性金属錯体の開発とその物性制御を系統的に行った研究であり、8章で構成されている。

第1章では、本研究の関連分野における重要性と位置づけについて述べ、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述べている。

第3章では、籠型6座配位子を有する鉄錯体[Fe<sup>II</sup>(diAMsar)](diAMsar = 1,8-diaminosarcophagine)を、高いプロトン伝導を有する陽イオン交換膜ナフィオンに導入してスピントロニクスオーバー転移温度がpHに依存する透明室温スピントロニクスオーバー錯体膜を開発し、この膜に電圧を印加することにより、スピントロニクスオーバー転移の時空間制御によって発現する膜の色変化を利用して、プロトンの流れを直接観測することに成功した研究をまとめたものである。この錯体膜は、酸性側で作製した場合、配位子の両端にあるアミノ基にプロトンが付加することでFe(II)-配位子間距離が膨張し高スピン状態をとり、塩基性側で作製した場合は脱プロトン化によりFe(II)-配位子間距離が縮み低スピン状態をとることを鉄イオンのX線吸収端に現れる微細構造(XANES, EXAFS)の解析により明らかにしている。また、この錯体膜は、pH4では高スピン状態(S=2; 黄色)、pH10では低スピン状態(S=0; 青色)であり、pH7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をUV-vis吸収スペクトルおよび<sup>57</sup>Feメスバウアースペクトルにより明らかにしている。また、これらの錯体膜のうち、pH4で作製した錯体膜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って正極側から負極側に向かって深い緑色の流れが観測され、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る現象を見出している。このように、pH 応答スピנקロスオーバー錯体膜に電圧を印加することにより、スピン転移の時空間制御によって発現する膜の色変化を利用して、プロトンの流れを直接観測することに成功している。

第4章は、第3章で述べた研究を進展させた研究であり、pH 依存発光性イリジウム(III)錯体  $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bip})(\text{Me}_2\text{bib})]$  ( $\text{H}_2\text{bip} = 2,6\text{-bis(2-benzimidazolyl)pyridine}$ ,  $\text{Me}_2\text{bib} = 1,3\text{-bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)benzene}$ )をナフィオン膜に導入した pH 応答発光性金属錯体膜を作製している。この錯体膜における発光スペクトルの 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すことを見出している。また、発光量子収率及び発光寿命の測定から、pH の上昇に伴って発光量子収率及び発光寿命ともに上昇することを見出している。さらに、溶液状態と膜状態とで発光量子収率及び発光寿命を比較したところ、膜状態では発光量子収率及び発光寿命ともに溶液状態に比べて大きな値をとることを明らかにしている。

第5章では、室温スピנקロスオーバー錯体  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{NH}_2\text{-trz})_3] (\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{trz} = \text{triazole}$ )の系統的な研究を行っている。この系は、対イオンのアルキル鎖長を長くして行くとスピン転移温度が上昇し、やがて転移温度が飽和する現象が現れるが、申請者は、鉄イオンの X 線吸収端 (K 吸収端) に現れる  $1s\text{-}3d$  遷移の微細構造の解析により、アルキル鎖間にはたらく分子間力 (ファスナー効果) によって Fe-Fe 原子間距離 ( $R(\text{Fe-Fe})$ ) が縮むこと、スピン転移温度および  $R(\text{Fe-Fe})$  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とを明らかにしている。また、この相関関係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) を配位子場理論に基づいて解析し、 $3d$  電子間クーロン相互作用の大きさを表すラカーパラメータ  $B$  が、 $n$  の増大に伴って減少していることを明らかにしている。また、ラカーパラメータ  $B$  と  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー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を見出しているが、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、鉄イオンの  $3d$  電子密度が減少することによるものであることを明らかにしている。また、 $n$  の増大による鉄(II)イオンの  $3d$  軌道の膨張は、 $\pi$  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によるものであり、この  $\pi$  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 ( $10Dq$ ) を増大させるものと結論づけている。即ち、この系では、対イオンのアルキル鎖間ファスナー効果による  $3d$  軌道の膨張により、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、スピנקロスオーバー転移温度の上昇に繋がっていると結論づけている。

第6章では、対イオンの光異性化による鉄(III)スピנקロスオーバー錯体のスピン状態制御の研究を纏めたものである。この章で研究対象としている Schiff 塩基が配位した鉄(III)

錯体 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qsal})_2]\text{A}$  ( $\text{Hqsal} = N\text{-(8-quinoly)salicylaldimine}$ ,  $\text{A} = \text{anion}$ )のスピנקロスオーバー挙動は、著しい対アニオン依存性があることで知られている。そこで、固体中で閉環型（スピロピラン型）と開環型（メロシアニン型）の光異性化を示す分子であるスピロピランホルホン酸アニオン ( $\text{SPSO}_3^-$ ) を $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qsal})_2]\text{A}$  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ている。 $\text{SPSO}_3^-$ の閉環体から開環体への光異性化反応を誘起する紫外光を室温で照射した結果、13%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を見出している。この試料に対して、開環体から閉環体への光異性化反応を誘起する 550 nm の可視光を照射すると、新たに 12%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ることを見出している。更に、この試料に再び紫外光を照射すると、最初の光誘起相に戻ることを見出している。これらの結果は、対アニオンの光異性化によって隣接する配位子間の  $\pi$ -スタッキングに影響を及ぼし、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結論づけている。

第7章では、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、有機ラジカルであるフェルダジルラジカルが磁性金属イオンに直接配位した高スピン鉄(II)錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{vdCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{vdCOO}^- = 1,5\text{-dimethyl-6-oxo-verdazyl-3carboxylate}$ )を合成し、その磁性を調べている。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、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルにおいて2種類の高スピン鉄(II)サイトに由来するスペクトルが観測されるうえ、その相対強度が温度変化し、60 Kを境に逆転することを見出している。そこで、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 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルの温度変化を測定した結果、2つの配位水のうち一方の水分子の動的配向が $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルの異常に深く関わっており、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の分率が増えてゆくことで $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルの異常を証明している。この他、第7章ではこの錯体における磁性の詳細な解析を行い、磁気相互作用の大きさを見積っている。

第8章は、第3章から第7章における特筆すべき重要な成果をまとめ、今後の課題および将来の展望について述べている。

以上のように、本論文は、主にスピנקロスオーバー現象を示す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その物性制御を系統的に行ったものであり、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、本論文中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。

別 紙 3

## 最 終 試 験 の 結 果 の 要 旨

論文提出者氏名 亀渕萌

審査委員会は、平成27年1月15日に論文提出者に対し、学位請求論文の内容および専攻分野に関する学識について口頭による試験を行った結果、本人は博士（学術）の学位を受けるに十分な学識と研究を指導する能力を有するものと認め、合格と判定した。