

多重安定性金属多核錯体の単結晶および薄膜中における  
外場誘起スピン転移挙動の解明  
External stimuli-induced spin transitions of multi-stable metal complexes in  
single crystals and on metal oxides

志賀拓也, 二瓶雅之, 大塩寛紀\*  
筑波大学 数理物質系, 〒305-8571 茨城県つくば市天王台 1-1-1  
Takuya Shiga, Masayuki Nihei, and Hiroki Oshio\*  
Graduate School of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba,  
1-1-1 Tennodai, Tsukuba, 305-8571, Japan

### 1 はじめに

金属錯体の示す双安定性の代表的なものとして、常磁性高スピン状態(HS: High-Spin)と反磁性低スピン状態(LS: Low-Spin)を可逆に示すスピンクロスオーバー(SCO)現象や金属イオン間電子移動共役スピン転移(ETCST: Electron Transfer Coupled Spin Transition)等が知られている。我々の研究グループでは、双安定金属錯体を集積した多核錯体を合成し、双安定性部位間の相互作用による多重双安定性の発現について研究を行ってきた。その結果、シアン化物イオン架橋[Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>]環状四核錯体における二段階ETCST挙動[1]および放射光 X線誘起 ETCST 挙動[2]、[Fe<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>]拡張型六核錯体における光誘起単分子磁性[3]、[FeCo]一次元鎖錯体における光誘起単一鎖磁性[4]、グリッド型[Fe<sup>II</sup><sub>2</sub>Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>]混合原子価四核錯体における選択的光誘起スピン転移[5]などを明らかにしてきた。これらの研究は、熱・光誘起双安定性を示す多核金属錯体を対象とし、単結晶 X線回折測定および X線吸収分光測定を同時に行うことで電子状態を明らかにしたものである。

本研究では、双安定性多核錯体のヘテロ界面への導入と特異電子状態変換機能の探索を目的として研究を行った。具体的には、既報のグリッド型[Fe<sup>II</sup><sub>2</sub>Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>]混合原子価四核錯体を金属酸化物界面に担持するために、カルボキシル基をもつグリッド型[Fe<sup>II</sup><sub>4</sub>]四核錯体(錯体 **1**: [Fe<sub>4</sub>(L1)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·4CH<sub>3</sub>CN·2CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (図 1)を新規に合成し、その双安定性について調べた。合成した錯体 **1** の温度依存磁化率測定結果をもとに、温度可変単結晶構造解析および光誘起相の構造解析を行った。さらに、酸化チタンナノ粒子に担持した錯体 **1** の電子状態を、X線吸収分光測定によって調べた。

### 2 実験

カルボキシル基をもつ新規配位子 L1 を合成し、既報のグリッド型[Fe<sup>II</sup><sub>2</sub>Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>]混合原子価四核錯体の合成法を参考にアセトニトリル中で Fe(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O と L1 を反応させ、酢酸エチルを拡散することで新規グリッド型[Fe<sup>II</sup><sub>4</sub>]四核錯体 [Fe<sub>4</sub>(L1)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·4CH<sub>3</sub>CN·

2CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (**1**)を合成した。錯体 **1** について、20 K および 300 K での X線結晶構造解析、及び 20 K における 532 nm, 808 nm 照射後の X線結晶構造解析を行った。さらに、1.8 K - 300 K の温度範囲における温度依存磁化率測定、及び 10 K で 532 nm, 808 nm の照射前後の温度依存磁化率測定を行った。

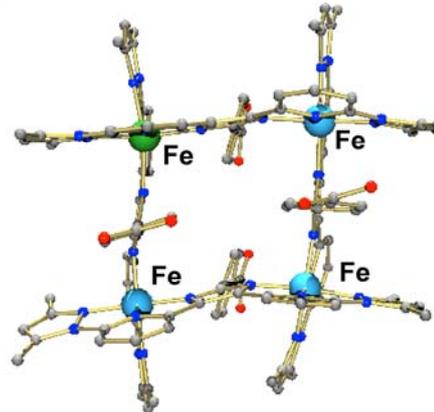


図 1 : 錯体 **1** の 300 K での構造 (緑 : Fe(II)低スピン、青 : Fe(II)高スピン)

また、錯体 **1** を粒径約 20 nm のオレイン酸保護 ITO ナノ粒子と混合することで、錯体 **1** が ITO ナノ粒子に担持された複合型ナノ粒子の凝集体を得た。得られた複合型ナノ粒子における Fe イオンの電子状態について、X線吸収分光法をもちいて調べた。具体的には、錯体 **1** の多結晶、および複合型ナノ粒子をサンプルとし、鉄の K 吸収端に対応する 7.10 - 7.18 keV のエネルギー領域における X線吸収スペクトルの温度依存性と光照射による変化について調べた。

### 3 結果および考察

錯体 **1** は四つの Fe(II)イオンが剛直な架橋配位子 L1 で架橋されたグリッド構造をもち、末端カルボキシル基が隣接分子と相補的に水素結合することで、一次元集積構造を形成していた。20 K では4つの鉄イオンのうち2つが高スピン(HS)、1つが低スピン(LS)、残りの1つが HS と LS の中間的な構造を持つことが分かった。300 K では3つの鉄イオンが HS

状態であり、残りの1つは LS 状態を取ることが分かった。20 Kでの照射後の構造解析では、3つの鉄イオンが HS 状態であり、のこりの1つは LS 状態をとっており、300K と同じスピン状態をとることが明らかとなった。また、錯体 **1** の温度依存磁化率測定では、170 K 付近に転移温度を持つ熱誘起スピン転移挙動が観測された。

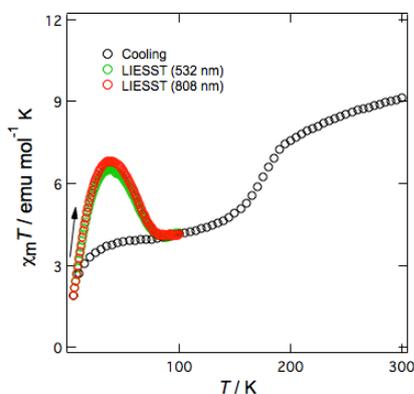


図2：錯体 **1** の温度依存性磁化率と緑色光(532 nm)および赤色光(808 nm)照射による変化

錯体 **1** の多結晶サンプルの温度依存 X 線吸収スペクトル測定では、100-300 K の温度範囲で顕著なスペクトル変化が見られ、スピン状態の変化が示唆された。また、20 K での緑色光(532 nm)および赤色光(808 nm)照射を行った際にも同様な変化が観測された。

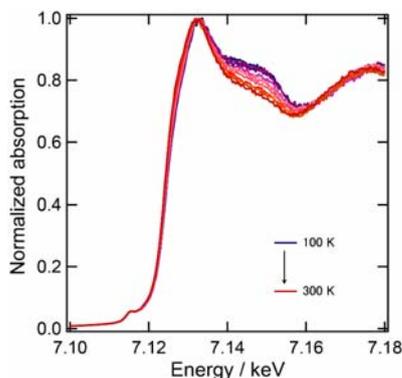


図3：錯体 **1** の多結晶サンプルの温度依存 X 線吸収スペクトル

一方、錯体 **1** を ITO ナノ粒子に担持した複合型ナノ粒子について温度依存 X 線吸収スペクトルを測定した結果、スペクトル変化が観測された。しかしながら、照射を行った際には、スペクトルの変化が観測されないことが分かった。これは ITO ナノ粒子の光透過性が悪いことが原因であると考えられる。

#### 4 まとめ

本研究では、双安定性多核錯体のヘテロ界面への導入と特異電子状態変換機能の探索を目的として研究を行った。その結果、カルボキシル基をもつグリ

ッド型[Fe<sup>II</sup><sub>4</sub>]四核錯体 **1** を合成に成功し、磁化率測定および構造解析からその双安定性について明らかにした。さらに、ITO ナノ粒子に錯体 **1** を担持した複合ナノ粒子を作製し、X 線吸収分光法により電子状態を検討した結果、ナノ粒子界面におけるスピン転移現象に関する知見を得た。

#### 参考文献

- [1] M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, K. Nakazawa, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, H. Oshio, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 3592 (2011).
- [2] Y. Sekine, M. Nihei, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, H. Oshio, *Chem. Commun.* **50**, 4050 (2014).
- [3] M. Nihei, Y. Okamoto, Y. Sekine, N. Hoshino, T. Shiga, I.P.-C. Liu, H. Oshio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 6361 (2012).
- [4] N. Hoshino, F. Iijima, G.N. Newton, N. Yoshida, T. Shiga, H. Nojiri, A. Nakao, R. Kumai, Y. Murakami, H. Oshio, *Nat. Chem.* **4**, 921 (2012).
- [5] T. Matsumoto, G.N. Newton, T. Shiga, S. Hayami, Y. Matsui, H. Okamoto, R. Kumai, Y. Murakami, H. Oshio, *Nat. Commun.* **5**, 3865 (2014).

\* oshio@chem.tsukuba.ac.jp