

多重双安定性金属多核錯体における新たなスピン状態変換機構の開発 New Spin State Conversion Mechanism in Multi-Stable Metal Complexes

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

スピנקロスオーバー(SCO)錯体や金属イオン間電子移動共役スピン転移(ETCST: Electron Transfer Coupled Spin Transition)錯体は、分子間の相互作用により双安定性を示す。特に、鉄(II)SCO 錯体は、温度・光・圧力で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)をスイッチングできることから、将来の分子エレクトロニクスに応用可能な分子素子として期待されている。

我々は、双安定金属錯体を集積することで多段階で相転移する多重双安定性を実現した。シアン化物イオン架橋 $[\text{Fe}_2\text{Co}_2]$ 環状4核錯体では二段階 ETCST 挙動[1]および放射光 X 線誘起 ETCST 挙動[2]、 $[\text{Fe}_4\text{Co}_2]$ 拡張型6核錯体では光誘起単一分子磁性[3]、 $[\text{FeCo}]$ 一次元鎖錯体における光誘起単一鎖磁性[4]、 $[2 \times 2]$ グリッド型 $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]$ 混合原子価4核錯体における選択的光誘起スピン転移[5]、特異な誘電緩和挙動とスピン転移を示す鉄-コバルト9核かご状錯体[6]、溶媒依存性スピン転移を示す鉄-コバルト5核錯体[7]、水素結合相互作用に基づく3段階のスピン転移を示す $[\text{Fe}_2\text{Co}_2]$ 環状4核錯体[8]、ETCST 挙動と同期したゾルーゲル転移を示す鉄-コバルトクラスター[9]、超分子水素結合ネットワーク構造をもつ鉄-コバルト集積型錯体の ETCST 挙動[10]などを明らかにしてきた。これらの研究は、熱・光誘起電子状態変換を示す多核金属錯体を研究対象とし、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、多重安定性を示す $[2 \times 2]$ グリッド型鉄4核錯体におけるスピנקロスオーバーの研究を進展させ、配位子の化学修飾による新しい状態変換機構を開発することを目的として研究を行った。具体的には、既報の $[2 \times 2]$ グリッド型鉄4核錯体に、様々な置換基を導入したグリッド型鉄4核錯体を合成し、その双安定性挙動について調べた。置換基を持つ配位子として図1に示す新奇多座配位子をもつ鉄4核錯体を合成し、それらの各種物性測定を行った。錯体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うことで、スピン転移挙動・機構について詳細に研究した。

2 実験

新奇多座配位子 ($\text{H}_2\text{L}^{\text{COOH}}$, $\text{H}_2\text{L}^{\text{OH}}$, HL^{Pyr} , HL^{Py} , HL^{C10}) は対応するアルデヒドを原料としてもちいて合成した。鉄4核グリッド型錯体は既報のグリッド型 $[\text{Fe}_4]$ 4核錯体の合成法を参考に合成し[5]、一連の新規 $[2 \times 2]$ グリッド型鉄4核錯体 $[\text{Fe}_4(\text{HL}^{\text{COOH}})_4](\text{BF}_4)_4 \cdot 4(\text{AN}) \cdot 2(\text{AcOEt})$ (1), $[\text{Fe}_4(\text{HL}^{\text{OH}})_4](\text{BF}_4)_4 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ (2), $[\text{Fe}_4(\text{L}^{\text{Pyr}})_4](\text{BF}_4)_4 \cdot n(\text{solv.})$ (3), $[\text{Fe}_4(\text{L}^{\text{Py}})_4](\text{BF}_4)_4 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ (4), および $[\text{Fe}_4(\text{L}^{\text{C10}})_4](\text{BF}_4)_4 \cdot 4(\text{AcOEt}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (5)を合成した。得られた錯体について単結晶 X 線構造解析および磁化率測定を行い、スピン転移現象について詳細に検討した。

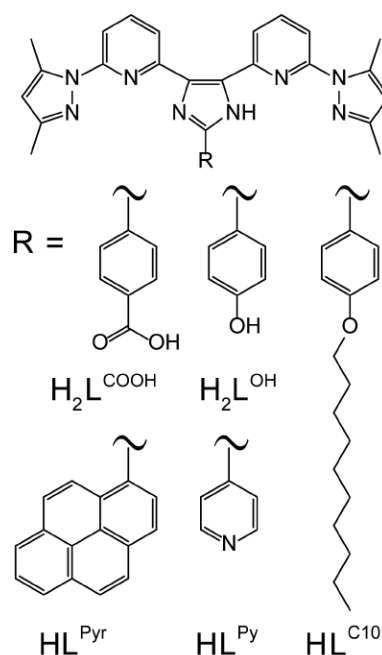


図1：様々な置換基をもつ多座配位子

3 結果および考察

単結晶 X 線構造解析により、各錯体は4つの $\text{Fe}(\text{II})$ イオンが剛直な架橋配位子で架橋された $[2 \times 2]$ グリッド型構造を形成していることを確認した。また、これら錯体の置換基部位は、隣接分子と弱い分子間相互作用を形成していた。錯体1では隣接する錯体のカルボキシル基が相補的に水素結合し、一次元鎖構造を形成していた(図2)。錯体2では、ヒドロキシル基が結晶溶媒の水分子を介して分子間水素

結合することで、一次元鎖構造を形成していた。錯体 **3** および **4** は、分子間 CH- π 相互作用により 3次元ネットワークを形成していた。錯体 **5** は長鎖アルキル基間の分子間相互作用により、二量体を形成していた(図3)。

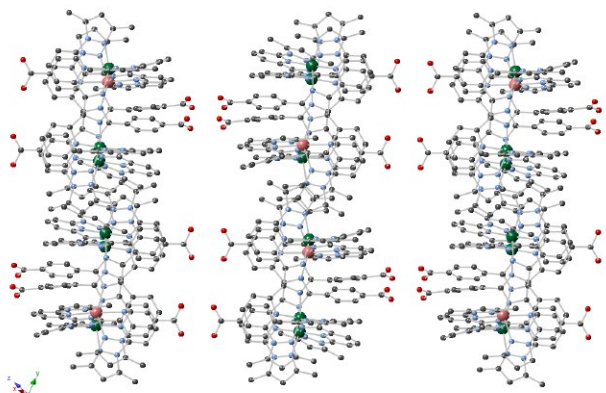


図2：錯体 **1** のネットワーク構造

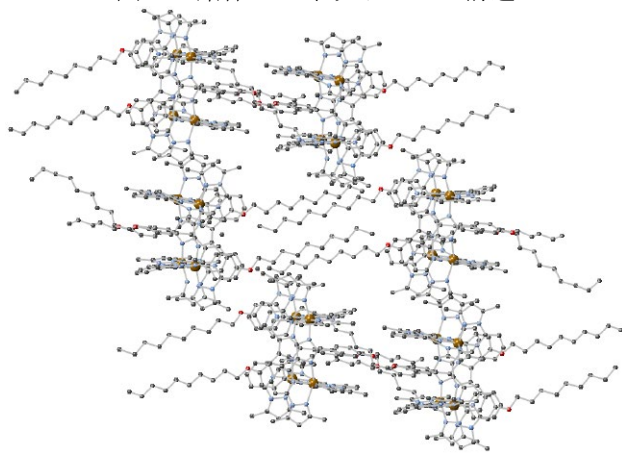


図3：錯体 **5** の構造

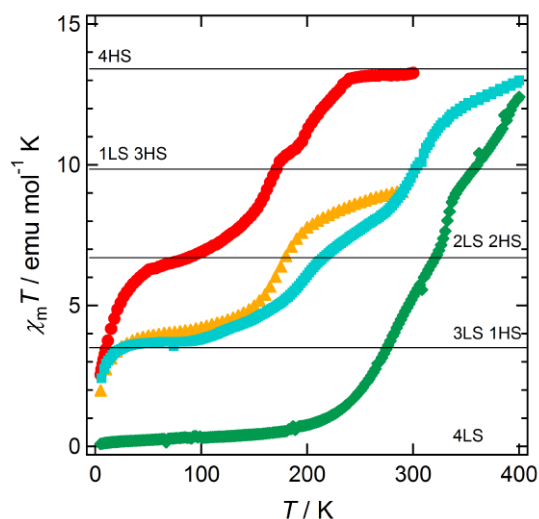


図4：既報のグリッド型[Fe₄]4核錯体(赤)[5]、錯体 **1**(橙)、**2**(緑)および **5**(青)の温度依存性磁化率

錯体の磁気的性質は、以下の通りである。錯体 **1** は 200 K 付近で急激なスピン転移を示し、2.5LS-

1.5HS 状態から 1LS-3HS 状態に変化する。また、錯体 **2** は 250 K 以上でスピン転移を示し、4LS 状態から 4HS 状態に変化する。錯体 **5** は幅広い温度域で 3段階のスピン転移を示し、3LS-1HS 状態から 4HS に変化することがわかった(図4)。これらのスピン状態変化は、各温度での単結晶 X 線構造解析およびメスバウアースペクトル測定結果と一致する。

4 まとめ

本研究では、多重安定性を示す[2×2]グリッド型鉄4核錯体を対象とし、化学修飾を行うことで置換基に依存した分子間相互作用に基づくスピン状態変換を示す双安定金属錯体を開発することを目的として研究を進めた。その結果、様々な置換基で配位子を修飾することにより、水素結合や CH- π 相互作用などの様々な分子間相互作用を組み込めることが明らかとなった。また、多様な分子間相互作用が鉄イオン周りの構造ひずみに影響し、スピン転移挙動と相関することが明らかとなった。これらの研究成果は多重安定性多核錯体の物性制御を目的とした分子設計を行う上で重要な知見である。

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).
- [6] R.J. Wei, T. Shiga, G.N. Newton, D. Robinson, S. Takeda, H. Oshio, *Inorg. Chem.* **55**, 12114 (2016)
- [7] R.J. Wei, R. Nakahara, J.M. Cameron, G.N. Newton, T. Shiga, H. Sagayama, R. Kumai, Y. Murakami, H. Oshio, *Dalton Trans.* **45**, 17104 (2016)
- [8] M. Nihei, Y. Yanai, I.-J. Hsu, Y. Sekine, H. Oshio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 591 (2017)
- [9] K. Mitsumoto, J.M. Cameron, R.J. Wei, H. Nishikawa, T. Shiga, M. Nihei, G.N. Newton, H. Oshio, *Chem. Eur. J.* **23**, 1502 (2017)
- [10] Y. Sekine, M. Nihei, H. Oshio, *Chem. Eur. J.* **23**, 5193 (2017)

* oshio@chem.tsukuba.ac.jp