

熱・光によって磁性・電気伝導性が変化するシアン化物イオン架橋混合原子価 [Fe-Co] 一次元鎖錯体

星野哲久^{1**}, 飯島史周¹, ニュートン グラハム¹, 吉田典史¹, 志賀拓也¹,
野尻浩之², 中尾朗子^{3,**2}, 熊井玲児³, 村上洋一³, 大塩寛紀¹

¹ 筑波大学数理物質系, ² 東北大学金属材料研究所, ³ 高エネルギー加速器研究機構

** 現所属: 東北大学多元物質科学研究所

**2 現所属: 総合科学研究機構東海事業センター

Three-way switching in a cyanide-bridged [FeCo] chain

Norihisa HOSHINO^{1**}, Fumichika IJIMA¹, Graham N. NEWTON¹, Norifumi YOSHIDA¹, Takuya SHIGA¹,
Hiroyuki NOJIRI², Akiko NAKAO^{3,**2}, Reiji KUMAI³, Youichi MURAKAMI³, Hiroki OSHIO¹

¹ Graduate School of Pure and Applied Sciences, Department of Chemistry, University of Tsukuba,

² Institute for Materials Research, Tohoku University

³ Photon Factory and Condensed Matter Research Center, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

** Current affiliation: Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

**2 Current affiliation: Research Center for Neutron Science and Technology, Comprehensive Research Organization for Science and Society (CROSS)

Abstract

キラルな結晶構造をもつ新規シアン化物イオン架橋鉄-コバルト一次元鎖状錯体を合成し、この錯体が多彩な多重安定性を示すことを見出した。この化合物は熱や光によってコバルトイオンと鉄イオン間の電荷移動を伴うスピン転移現象 (ETCST = Electron Transfer Coupled Spin Transition) を起こし、磁性と電気伝導性が大きく変化する。常温付近では温度変化によって ETCST が起こり、高温相では常磁性半導体・低温相では反磁性絶縁体となる。また極低温では光照射によって ETCST が起こり、反磁性体から一次元鎖磁石へ相転移する。

1. はじめに

金属錯体において、金属イオンの電子状態は有機配位子の構造や電子供与性で変化し、色や磁性などの多彩な物性変化を示す。ある特定の電子状態においては2つのスピン状態が互いに交差し、温度や圧力に応じて状態間の遷移が起こり、物性が大きく変化することが知られている (スピンクロスオーバー) [1]。さらに複数の金属イオンが架橋配位子によって集積した系では、金属イオン間の電子的・磁氣的相互作用により個々の金属イオンに相乗的な変化が発現する。すなわち金属錯体およびその集積体においては、コンポーネント分子の電子状態を調節することで、光・温度・圧力などの外場に応答して磁性や光学的性質をスイッチ可能な分子を実現することが可能である。

シアン化物イオンは種々の金属イオンを架橋し、金属イオンの組み合わせによっては金属イオン間に比較的強い電子的相互作用を誘起する。例えば、混合原子価 [Fe-CN-Co] の組合せではエントロピー的な効果により金属イオン間で電子移動を伴うスピン転移が起こり (ETCST)、低スピン (LS) 状態 [LS-Fe(II)-CN-LS-Co(III)] ($S_{LS-Fe(II)} = 0, S_{LS-Co(III)} = 0$) と高スピン (HS) 状態 [LS-Fe^{III}-CN-HS-Co^{II}]

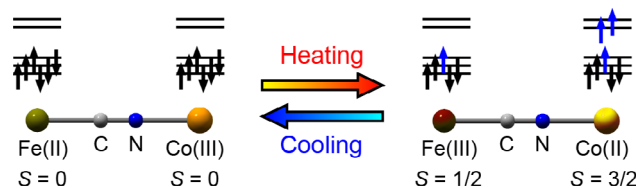


Figure 1 ETCST phenomena in cyanide bridged Co-Fe complex.

($S_{LS-Co(III)} = 1/2, S_{HS-Fe(II)} = 3/2$) 間で相転移することが知られている (Fig. 1) [2]。プルシアンブルー類縁体はシアン化物イオン架橋による三次元構造をもち、光誘起強磁性や強誘電性を示す [3, 4]。

我々はこれまでにディスクリートのシアン化物イオン架橋混合原子価 [Fe₂-Co₂] 環状四核錯体において、固体・溶液中での ETCST 挙動 [5]、同じく六核錯体において光誘起単分子磁性 [6]、X核錯体においてゲスト分子誘起 ETCST 挙動 [7] を見出してきた。本稿では矩形一次元構造をもつ双安定性シアン化物イオン架橋鉄-コバルト一次元鎖錯体における、熱・光誘起 ETCST による磁性・伝導性スイッチについて最近の研究成果を紹介する [8]。

2. 混合原子価鉄-コバルト一次元鎖錯体の合成と構造

複数の金属イオンをもつ金属多核錯体やその集積錯体は、架橋有機配位子や、場合によっては金属錯体自身(錯体配位子)により構築可能である。有機配位子の選択により金属イオンの電子状態が変化し、様々な物性が発現する。我々は試行錯誤の結果、キラルな有機四座配位子 ((*R*)-pabn = (*R*)-*N*(2),*N*(2')-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,1'-binaphthyl-2,2'-diamine) を補助配位子にもつコバルト単核錯体ユニットと、架橋性錯体配位子であるトリシアノ鉄(III)酸錯体 (*n*-Bu₄N)[Fe(III)(CN)₃(tp)] (tp = hydrotris(pyrazol-1-yl)borate) を反応させることで一次元鎖状錯体 [Co(*R*-pabn)][Fe(tp)(CN)₃](BF₄)₃·MeOH·2H₂O ([Fe(III)-Co(II)]·MeOH·2H₂O) を得た (Fig. 2, 100 K での構造)。[Fe(III)-Co(II)]·MeOH·2H₂O はキラルな空間群 *P*₂₁₂₁ に結晶化し、シアノ化物イオンが鉄イオンとコバルトイオンを交互に架橋することで一次元鎖を形成する。[Fe(III)(CN)₃(tp)]⁻ の3つのシアノ化物イオンのうち2つが隣接するコバルトイオンに配位している。コバルトイオンは4座配位子 (*R*)-pabn 1つと、2つのシアノ化物イオンが両隣の [Fe(CN)₃(tp)]⁻ から *cis* 位配位し、歪んだ6配位8面体構造をもつ。コバルトイオン中心は全て Λ 型の絶対配置であるためキラルな結晶構造をもつ。なお (*S*)-pabn をもちいると鏡像異性体 (Δ 型) が得られ、ラセミ体ではディスクリートな9核錯体 [Fe(III)₄Co(III)₄Co(II)(CN)₁₂(tp)₄((*R*)-pabn)₂((*S*)-pabn)₂](BF₄)₁₀·12H₂O·40CH₃OH が得られた。

低温で緑色の [Fe(III)-Co(II)]·MeOH·2H₂O は温度の上昇に伴い 285 K 付近で赤色を呈する。各相における金属イオンの電子状態は X 線構造解析や Mössbauer 分光法により決定された。低温相 (100 K) におけるコバルトイオンの配位結合長は 1.895(5)-1.983(6) Å であるのに対し、高温相 (300 K) では 2.075(10)-2.256(8) Å と長くなり、それぞれ低スピン LS-Co(III) と高スピン HS-Co(II) 状態に特有な値を示した。一方鉄イオンについては、低温相では Fe-C_{CN} = 1.877(7), Fe-N_L = 2.006(6) Å, 高温相では Fe-C_{CN} = 1.904(12), Fe-N_L = 1.962(10) Å とわずかな違いしか観測さ

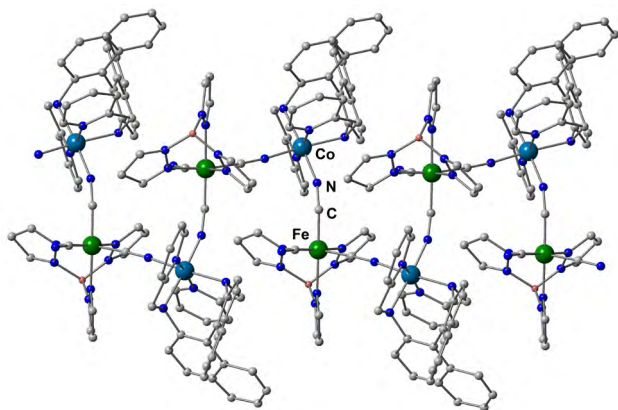


Figure 2 Molecular structure of cyanide-bridged [CoFe] chain 1.MeOH.2H₂O. Green, Fe; light blue, Co; grey, C; blue, N. Hydrogen atoms and solvent molecules are omitted for clarity.

れなかった。鉄イオンの低温相 (20 K) と高温相 (293 K) におけるスピン状態は、⁵⁷Fe Mössbauer スペクトルによってそれぞれ LS-Fe(II) ($\delta = 0.089 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta = 0.54 \text{ mm s}^{-1}$) と LS-Fe(III) ($\delta = -0.046 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta = 1.04 \text{ mm s}^{-1}$) 状態にあることが明確に示された。以上の結果から、低温相・反磁性体 [LS-Fe(II)-LS-Co(III)] は、ETCST により高温相・常磁性体 [LS-Fe(III)-HS-Co(II)] に電子状態変換することを確認した。この錯体の特徴として、相転移温度が結晶溶媒に依存することが挙げられる。単結晶構造解析と熱重量分析により、[Fe(III)-Co(II)]·MeOH·2H₂O はメタノール分子が脱離することで [Fe(III)-Co(II)]·H₂O や [Fe(III)-Co(II)]·3H₂O に変化することが確認されたが、これらの結晶溶媒が ETCST 挙動に大きな影響を及ぼすことが、次に示す磁化率測定から明らかとなった。

3. 熱誘起スピン転移

昇温過程において [Fe(III)-Co(II)]·MeOH·2H₂O は 310 K で相転移を示す (Fig. 3: red plots)。これに対して、[Fe(III)-Co(II)]·H₂O の相転移温度は 30 K 程度低温側にシフトする (Fig. 3: blue plots, [Fe(III)-Co(II)]·MeOH·2H₂O を SQUID 中 320 K で 36 時間乾燥して調製)。この現象は単結晶 X 線構造解析の結果から次のように理解することができる。[Fe(III)-Co(II)]·MeOH·2H₂O の鉄イオンにはシアノ化物イオンが3つ配位しているが、このうちコバルトとの架橋に使われないシアノ化物イオンは、結晶溶媒であるメタノールの酸素原子と水素結合している。この水素結合がシアノ化物イオンを通して鉄イオンの電子密度を下げ(電子吸引効果により) Fe(II) 状態を安定化している。一方、メタノール分子の脱離した錯体 [Fe(III)-Co(II)]·H₂O では、水素結合が存在しない分だけ Fe(II) 状態が不安定化し、ヒステリシスが低温側にシフトしたものと考えられる。

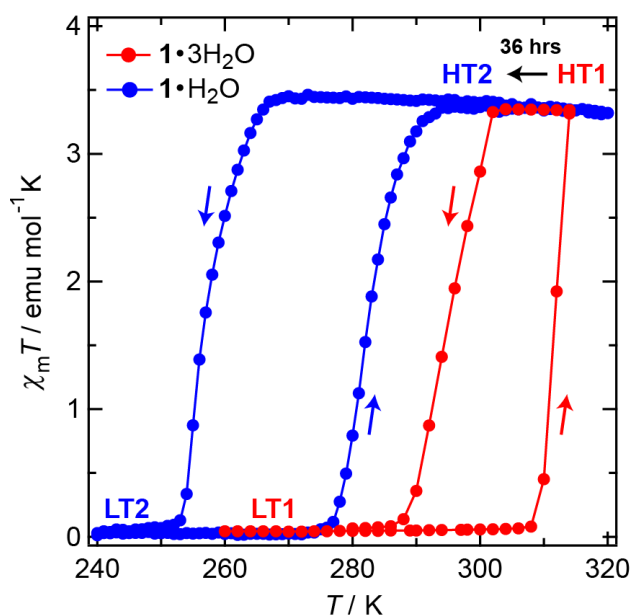


Figure 3 $\chi_m T$ versus T plots for 1.3H₂O (red markers) and 1.H₂O (blue markers).

4. 光誘起単一次元磁性

極低温 (5 K) にて反磁性状態にある [Fe(II)-Co(III)]₂H₂O に 808 nm の赤色光を照射すると、磁化率の大幅な上昇 (約 300 emu mol⁻¹ K) が観測された (Fig. 4)。照射光の波長は Fe(II) から Co(III) イオンへの電荷移動吸収帯 (IVCT-band) に対応しており、磁化率の大きな変化は ETCST による [LS-Fe(II)-LS-Co(III)] から [LS-Fe(III)-HS-Co(II)] 準安定状態への相転移に対応する。300 emu mol⁻¹ K という大きな値は金属イオン間に強磁性的相互作用が発現していることを示している。この光励起準安定状態は 72 K で基底状態 (反磁性 [LS-Fe(II)-LS-Co(III)]) に熱緩和するが、その交流磁化率 (1.8 – 5.2 K) は低次元磁性体の磁気緩和に特徴的な周波数依存性を示すと同時に、2 種類の独立な緩和過程の存在が示唆された。拡張 Debye モデルを用いて解析を行った結果、活性化障壁 (頻度因子の逆数 τ_0) が $\Delta E = 65.5$ K (3.1×10^{-10} sec) と $\Delta E = 33.3$ K (3.3×10^{-8} sec) をもつ、有効鎖長が長い単一次元鎖磁石と比較的短いフラグメント化した単一次元鎖磁石 (単分子磁石) に相当する 2 種類の化学種が存在することが示唆された。すなわち本錯体は光励起単一次元磁石であるといえる。

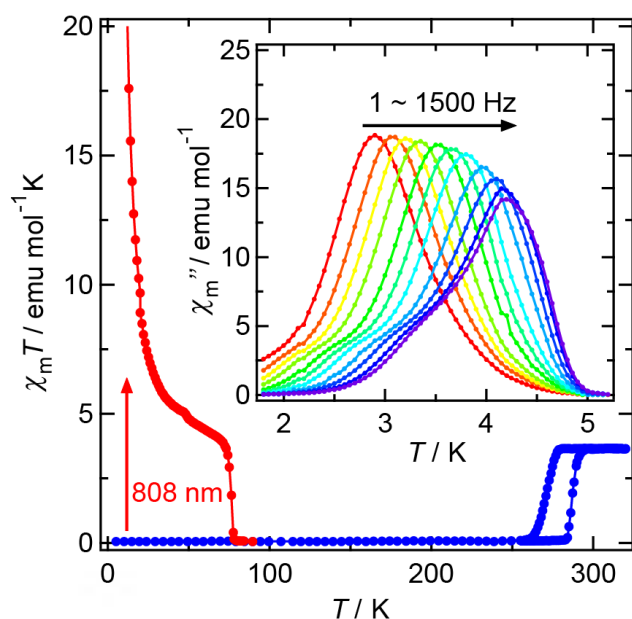


Figure 4 Magnetic data before and after light irradiation of 808 nm laser. Inset: ac magnetic susceptibility data.

5. 電気的性質

一次元鎖錯体 [Fe(II)-Co(III)]₂H₂O について電気伝導度と磁化率を同時測定したところ、電気伝導度は ETCST と同時に大きく変化することが明らかとなった (Fig. 5)。高温相 ([LS-Fe(III)-HS-Co(II)]) では活性化障壁 0.38 eV (270 – 300 K) の半導体であるのに対し、低温相ではほぼ絶縁体 ($\sigma \approx 10^{-12}$ S m⁻¹) であった。また複素誘電率 (Fig. 6) についても磁化率と同時測定を行った。低温相から高温相への ETCST と同時に誘電率は大きく上昇し、高温相では誘電緩和に周波数依存性が観測された。活性化障壁として得られた値 0.42 eV ($\tau_0 = 1 \times 10^{-11}$) は直流電気伝導度から見積もられた値とよく一致するため、この誘電緩和現象はキャリア移動に関係するものと考えられるが、分散周波数が低いことから、マクロなスケールの揺らぎを伴っている可能性がある。

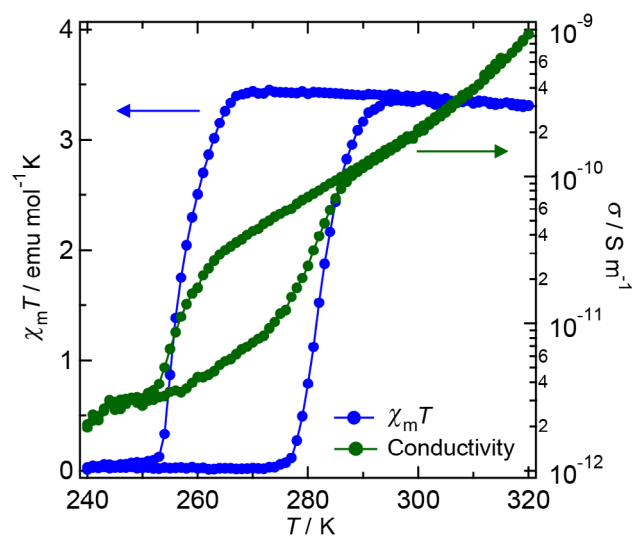


Figure 5 Conductivity data and magnetic susceptibility.

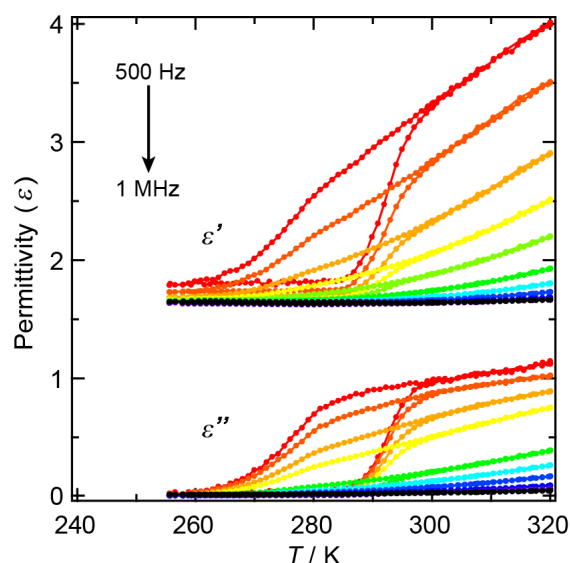


Figure 6 Dielectric constant (ϵ') and dielectric loss (ϵ'').

6. おわりに

本研究ではシアン化物イオン架橋混合原子価 [Fe-Co] 一次元鎖状金属錯体を合成し、熱により反磁性から常磁性・絶縁体から半導体へ変換できること、さらに極低温では光によって反磁性から単次元磁石へ変換できることを見出した。このような多重機能性のスイッチングは一次元鎖型化合物として初めて見いだされた現象である。、今後は電場や磁場による物性変換が可能な分子システムの構築を目指している。

7. 謝辞

本稿で紹介した研究は、新学術領域「配位プログラミング」(Area 2107, No. 21108006)、東北大学金属材料研究所共同利用研究「多重双安定性化合物における電子状態の外場制御」(11K0082)、PF での実験は共同利用課題「金属多核錯体における光誘起相転移」(2010G009)のもとで行いました。

引用文献

- [1] Spin Crossover in Transition Metal Compounds I, II, III, P. Gütrich and H. A. Goodwin, Springer Verlag, Berlin (2004).
- [2] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, and K. Hashimoto, *Science*, **272**, 704 (1996).
- [3] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, and M. Verdagner, *Nature*, **378**, 701 (1995).
- [4] S. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Matsuda, H. Takahashi, H. Irie, and K. Hashimoto, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 3238 (2007).
- [5] M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, K. Nakazawa, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, and H. Oshio, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 3592 (2011).
- [6] M. Nihei, Y. Okamoto, Y. Sekine, N. Hoshino, T. Shiga, I.P.-C. Liu, and H. Oshio, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **51**, 6361 (2012).
- [7] K. Mitsumoto, E. Oshiro, H. Nishikawa, T. Shiga, Y. Yamamura, K. Saito, and H. Oshio, *Chem. -A Eur. J.*, **17**, 9612 (2011).
- [8] N. Hoshino, F. Iijima, G. N. Newton, N. Yoshida, T. Shiga, H. Nojiri, A. Nakao, R. Kumai, Y. Murakami, and H. Oshio, *Nat. Chem.* **4**, 921 (2012).

(原稿受付日：2013年3月21日)

著者紹介

星野哲久 Norihisa HOSHINO
東北大学多元物質科学研究所 助教
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2丁目1-1
TEL: 022-217-5653
FAX: 022-217-5655
e-mail: hoshino@tagen.tohoku.ac.jp
略歴：2002年東北大学理学研究科博士前期課程修了、2009年筑波大学大学院数理物質科学研究科博士後期課程

修了、筑波大学数理物質科学研究科準研究員を経て、2011年東北大学多元物質科学研究所助教、現在に至る。博士(理学)。

最近の研究：機能性有機・無機ハイブリッド材料の創成。

飯島史周 Fumichika IJIMA
筑波大学数理物質科学研究科 修士課程2年

ニュートン グラハム Graham N. NEWTON
筑波大学数理物質系 助教

〒305-8571 茨城県つくば市天王台1-1-1

TEL: 029-853-5923

FAX: 029-853-4426

e-mail: graham@chem.tsukuba.ac.jp

略歴：2009年 University of Glasgow 修了、日本学術振興会外国人特別研究員、筑波大学大学院数理物質科学研究科研究員を経て、2011年筑波大学数理物質科学研究科助教、現在に至る。Ph. D.

最近の研究：機能性金属多核錯体の自己組織化と物性研究。

吉田典史 Norifumi YOSHIDA
筑波大学数理物質科学研究科 卒業

志賀拓也 Takuya SHIGA

筑波大学数理物質系 助教

〒305-8571 茨城県つくば市天王台1-1-1

TEL: 029-853-5923

FAX: 029-853-4426

e-mail: shiga@chem.tsukuba.ac.jp

略歴：2004年九州大学大学院理学府修了、筑波大学大学院数理物質科学研究科助手、同助教、東北大学大学院理学研究科助教を経て、2010年筑波大学大学院数理物質科学研究科助教、筑波大学数理物質系助教、現在に至る。博士(理学)。

最近の研究：低次元分子磁性系の合理的構築と多重機能性発現。

野尻浩之 Hiroyuki NOJIRI
東北大学金属材料研究所 教授

〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1

TEL: 022-215-2017

FAX: 022-215-2016

e-mail: nojiri@imr.tohoku.ac.jp

略歴：1984年京大理卒、1986阪大基礎工修士終了、職歴：神戸大、物性研、金研、岡山大を経て現職、1993年阪大(理博)。

最近の研究：強磁場中性子回折、X線分光、テラヘルツESRなどを用いた磁性体、分子磁性体の研究。

趣味：現代美術鑑賞。

中尾朗子 Akiko NAKAO
総合科学研究機構東海事業センター 副主任研究員
〒 319-1106 茨城県那珂郡東海村白方 162-1
TEL: 029-219-5300
FAX: 029-219-5311
e-mail: a-nakao@cross.or.jp
略歴：2001年 お茶の水女子大学大学院人間文化研究科博士課程修了，理化学研究所基礎科学特別研究員，高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所助手，同助教を経て，2011年 総合科学研究機構東海事業センター副主任研究員，現在に至る。博士（理学）。
最近の研究：放射光，中性子を用いた構造物性研究。

熊井玲児 Reiji KUMAI
KEK 物質構造科学研究所 教授
〒 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
TEL: 029-879-6024
e-mail: reiji.kumai@kek.jp
略歴：1995年 東京大学大学院総合文化研究科博士課程修了，アトムテクノロジー研究体研究員，工学技術院産業技術融合領域研究所主任研究官，産業技術総合研究所研究員，同主任研究員を経て，2011年 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所教授，現在に至る。博士（理学）。
最近の研究：強相関電子系物質の構造物性研究。

村上洋一 Youichi MURAKAMI
KEK 物質構造科学研究所 教授
〒 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
TEL: 029-879-6024
FAX: 029-879-6024
e-mail: reiji.kumai@kek.jp
略歴：1985年 大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程修了，筑波大学物質工学系講師，東京大学理学部物理学科助手，高エネルギー物理学研究所助教授，東北大学大学院理学研究科教授を経て，2009年より高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所教授，現在に至る。
最近の研究：強相関電子系における電子自由度秩序の研究。

大塩寛紀 Hiroki OSHIO
筑波大学数理物質系 教授
〒 305-8571 茨城県つくば市天王台 1-1-1
TEL: 029-853-4238
FAX: 029-853-4238
e-mail: oshio@chem.tsukuba.ac.jp
略歴：1982年 九州大学大学院理学研究科博士課程修了，岡崎国立共同研究機構 分子科学研究所助手，東北大学大学院理学研究科助教授を経て，2002年 筑波大学大学院数理物質科学研究科教授，筑波大学数理物質系教授，現在に至る。理学博士。
最近の研究：多重双安定性の物質科学。