

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 21 年度

修士論文

分子性スピנקロスオーバー錯体における
協同性の制御と複合物性への展開

2010年1月26日提出

指導教員：森 初果 准教授 印

学籍番号：47-086025

氏名：佐藤 哲也

目次

第 1 章 序論

- 1-1 スピントロニクスオーバー (SCO) の機構と複合物性
 - 1-1-1 遷移金属錯体での SCO 現象
 - 1-1-2 外部因子—熱
 - 1-1-3 外部因子—圧力
 - 1-1-4 外部因子—光
 - 1-1-5 SCO 現象の協同効果
 - 1-1-6 SCO 現象の応用
 - 1-1-7 これまでの研究
- 1-2 本研究の目的

第 2 章 SCO 現象と分子間相互作用の相関

- 2-1 Fe(III)カチオン $\text{Fe}(\text{qsal})_2$
- 2-2 実験
 - 2-2-1 合成
 - 2-2-2 単結晶 X 線構造解析
 - 2-2-3 磁化率測定
 - 2-2-4 圧力セルを用いた圧力下磁化率測定
- 2-3 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{X}$ (X = 直線型アニオン) の合成
 - 2-3-1 新規 Fe(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{I}_y$ の合成
 - 2-3-2 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCS}$ の合成
- 2-4 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{X}$ (X = 直線型アニオン) の常圧下の磁性
 - 2-4-1 $\alpha\text{-I}_3$ 錯体の磁性
 - 2-4-2 $\beta\text{-I}_3$ 錯体の磁性
 - 2-4-3 I 不定比錯体の磁性
 - 2-4-4 SCO 錯体 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCS}$ の磁性
- 2-5 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{X}$ (X = 直線型アニオン) の結晶構造
 - 2-5-1 $\beta\text{-I}_3$ 錯体の 50 K および 293 K の結晶構造
 - 2-5-2 NCS 錯体の 293 K の結晶構造
 - 2-5-3 $\beta\text{-I}_3$ 錯体と NCS 錯体の構造の比較
- 2-6 圧力効果
 - 2-6-1 $\alpha\text{-I}_3$ 錯体
 - 2-6-2 $\beta\text{-I}_3$ 錯体
 - 2-6-3 I 不定比錯体
 - 2-6-4 NCS 錯体
- 2-7 $\beta\text{-I}_3$ 錯体と NCS 錯体の圧力効果の比較
- 2-8 SCO 錯体の物性と分子間相互作用の相関の考察

第 3 章 π 電子系アニオン $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ を用いた SCO 伝導体

3-1 導電性アニオン $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$

3-2 実験

3-2-1 合成

3-2-2 伝導度測定

3-2-3 単結晶 X 線構造解析

3-3 SCO 伝導体 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3$ の物性

3-3-1 結晶の合成

3-3-2 構造

3-3-3 磁性

3-3-4 伝導性

3-4 考察

第 4 章 まとめ

謝辞

第1章 序論

1-1 スピントロニクス (SCO) 現象の機構と複合物性

1-1-1 遷移金属錯体での SCO 現象

金属錯体は無機物である中心金属原子に対して、その周りに配位子として無機イオンや有機分子が配位結合する化合物であり、1893年に Alfred Werner が配位構造という概念を提唱して以来、化学・物理にとどまらず、さまざまな分野で基礎・応用の観点から多くの研究がなされている。分子性金属錯体の大きな特徴は、高い分子設計性を持つ有機物と、多様な電子状態を持つ金属イオンが組み合わせられることによる多彩な電子物性やそれらの複合機能性の発現である。これは有機物・金属のそれぞれ単体では到達しえない有用性や応用を生み出し、新素材や新たな用途の材料の開発が積極的に行われている。それに伴い、基礎的な研究の重要性も高まってきている。

遷移金属イオンの d 軌道は電子雲の広がる方向性によって d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} から 5 種類に分類される (図 1-1)。金属イオンが孤立しているときには d 軌道は 5 重に縮退しているが、配位子の等方的な静電場中に置かれると d 軌道のエネルギーは縮退したまま不安定化する。さらに、配位子が近づくことで八面体場に置かれると、金属-配位子間の電子間相互作用(配位子場)により d 軌道のエネルギーが配位子の方向に広がりを持つ e_g 軌道 ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) の方が、配位子の方向を避ける t_{2g} 軌道 (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) より不安定になるため大きく分裂する。これらの軌道に d 電子をフロント側に従い一つずつ配置していくと、 d^4 から d^7 の場合、 t_{2g} 軌道に対を作る低スピン (LS) 状態と e_g 軌道に平行に配列した高スピン (HS) 状態が考えられる。どちらの電子状態を取るかは同一軌道での電子対生成不安定化エネルギーと結晶場安定化エネルギーの大小関係で決まることになる。

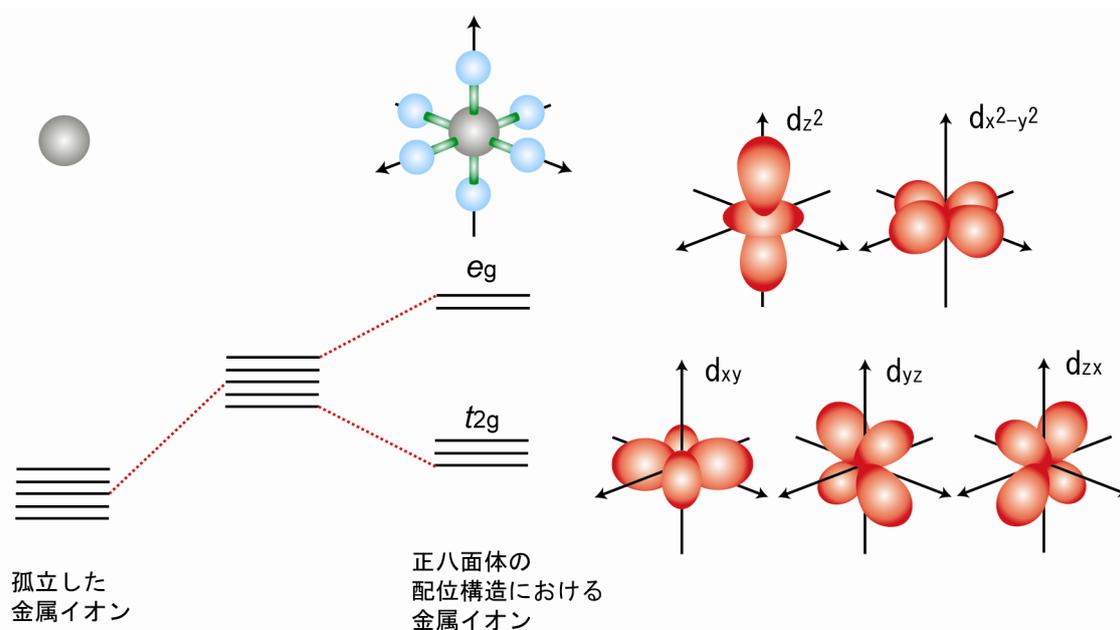


図 1-1 正八面体配位構造による d 軌道の分裂

遷移金属錯体の中には配位子場の大きさにより電子対生成エネルギーと配位子場分裂エネルギーが拮抗する場合、外部因子（熱・圧力・光）によってスピン状態の変化が誘起される現象をスピントロクロオーバー（SCO）現象と呼び、この現象を示す錯体をSCO錯体と呼ぶ。

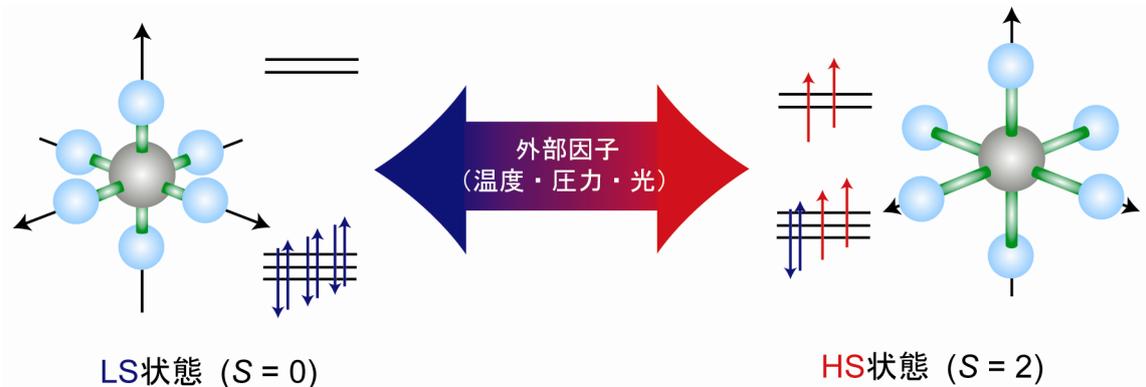


図 1-2 Fe(II)錯体の外部因子による電子構造の変化

1930年代、Cambiらによって初めてFe(III)ジチオカルバマート錯体での磁気異常が報告されて以来[1]、SCO現象を示すFe(II)やCo(II)錯体が数多く報告されてきた。LaCoO₃やその関連物質でも同様なスピン転移が報告されているが、SCO現象を示す物質の多くは分子性金属錯体である。

SCO現象は電子状態の変化を伴うため、様々な金属錯体物性の変化を伴う。前述のような大きなスピン状態（磁性）の変化や吸収スペクトル（色）の変化は特筆すべき変化として挙げられる。さらに電子状態の変化により、金属イオンのe_g軌道と配位子の分子軌道間の相互作用により、LS状態ではe_g軌道は空なのですべての電子が結合性軌道に占有されるが、HS状態ではe_g軌道にd電子を持つため反結合性軌道にも電子が配置されることになり、結果として配位結合距離が伸びるようになる。この配位環境・構造の変化はFe^{II}イオンで0.2 Å、Fe^{III}イオンで0.1 Åと言われ（図1-3）、磁性などの変化と比べあまり目立つものではないが、SCO錯体の特徴となっている。続いて、SCO錯体がどのような外場に応答するか具体例を挙げることにする。

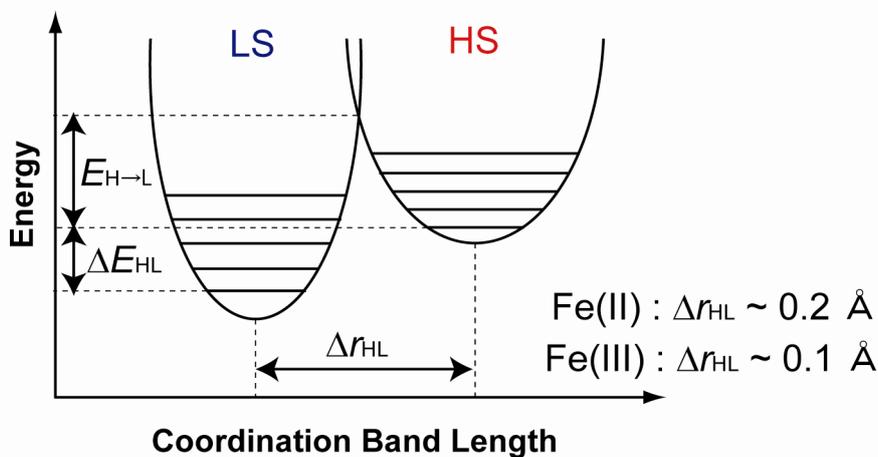


図 1-3 配位結合距離とポテンシャルエネルギー

1-1-2 外部因子—熱

図 1-4 は Fe(II)錯体 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz = 1-propyltetrazole) に対する磁気モーメントの温度依存性を示したものである[2]。Fe(II)イオンの磁気モーメントは HS 状態 (5 B.M.) と LS 状態 (0 B.M.) とを変化するため、磁化測定は SCO 錯体のスピン状態を知るために頻繁に用いられる。図 1-4 から $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ は、冷却過程では、ほぼ 100%の Fe イオンが HS 状態であったものが 125 K 付近で急激に磁気モーメントの減少が起こり、75 K 付近では HS 状態の Fe イオンが 16% に減少している。一方、昇温過程では SCO の温度が異なり、約 10 K 程度の温度ヒステリシスが生じていることが分かる。

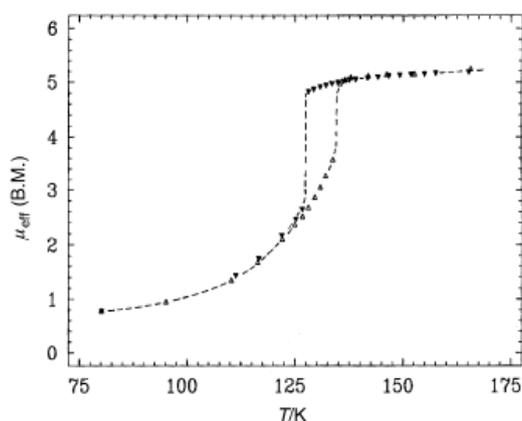


図 1-4 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ の磁気モーメントの温度依存性

1-1-3 外部因子—圧力

SCO 錯体に対する圧力効果は、ユニットセルの体積変化や分子間相互作用の変化を及ぼすことで HS 状態のエネルギーの不安定化を誘起し、SCO の挙動の変化を誘起する。従って物理圧効果は、SCO 現象における結晶構造や分子間相互作用の変化、SCO の協同性を系統的に検討する上で有用とされ、研究がなされている。

図 1-5 は $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ (1, 10-phenanthroline) [3]、図 1-6 は $[\text{Fe}(\text{PM-Aza})_2(\text{NCS})_2]$ (PM-aza=(N-(2'-pyridyl-methylene)-4-(azophenyl)aniline)) [4]の圧力による SCO の挙動の変化をそれぞれ示したものである。図 1-5 では圧力が増加するにしたがって SCO 転移温度が上昇している。一方、図 1-6 は圧力の増加に伴って SCO 転移の勾配が緩やかになっている。2つの錯体において圧力による SCO 挙動の変化が誘起されているが、一方でその変化の仕方や変化の割合は物質によって様々である。

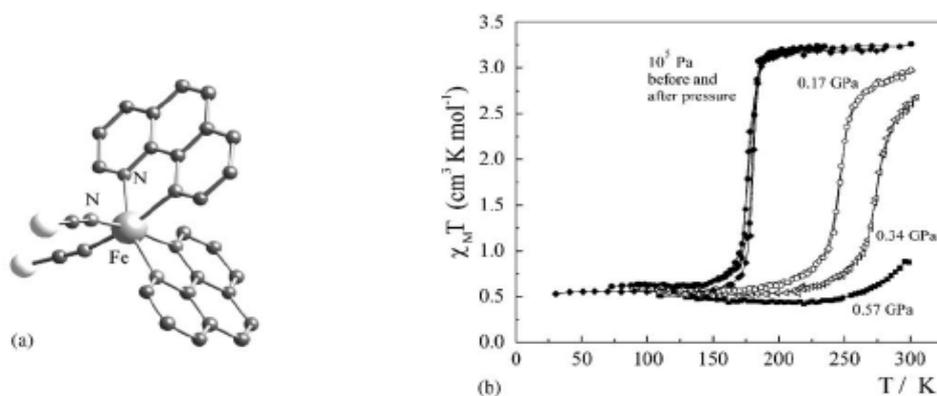


図 1-5 $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ の圧力効果

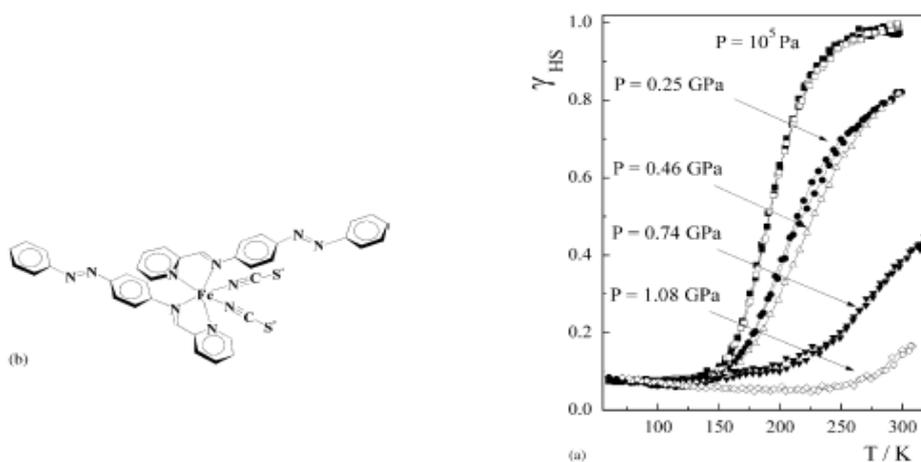


図 1-6 $[\text{Fe}(\text{PM-Aza})_2(\text{NCS})_2]$ の圧力効果

1-1-4 外部因子—光

光照射によって誘起されるスピン転移は LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping) 現象として知られている。この現象は Fe(II)錯体において、1984 年に Decurtins らによって初めて観測された[5]。図 1-7 は $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ に対する、LIESST による磁気モーメントの変化を示したものである。50 K 付近で LS 状態にある $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ に対して、光を照射することで HS 状態にトラップされている。低温下で LS 状態 ($^1\text{A}_1$) にある錯体に対して $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$ に相当する波長の光 ($\lambda = 550 \text{ nm}$) を照射すると、電子状態は $^1\text{T}_1$ に励起され、その後 $^3\text{T}_2$, $^3\text{T}_1$ を経由し、LS 状態 $^1\text{A}_1$ と HS 状態の最低準位 $^5\text{T}_2$ に緩和する (図 1-8)。このとき $^5\text{T}_2$ から $^1\text{A}_1$ への活性化障壁が高い場合、緩和時間が遅くなるため、準安定の HS 状態にトラップされることになる。

この LIESST 現象はスピン状態を光スイッチングする現象であるため、光磁性記録材料としての応用が期待され、SCO 錯体が注目される大きな要因となっている。

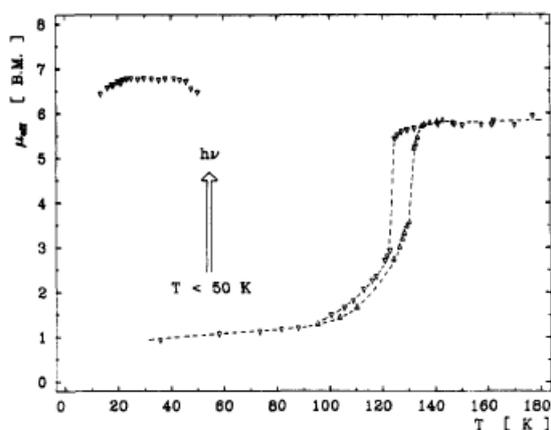


図 1-7 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ の LIESST 挙動

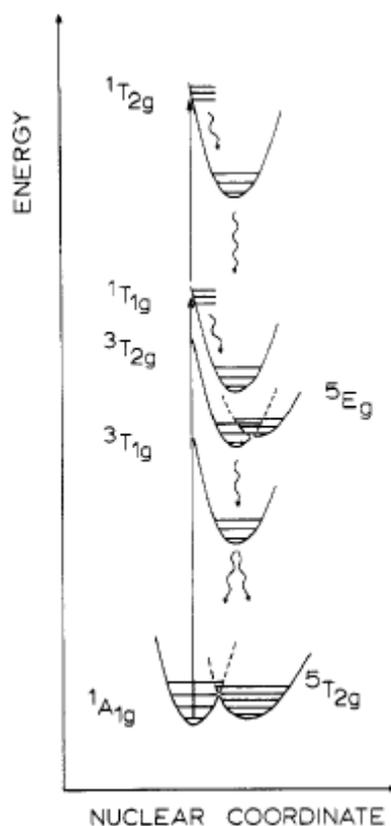


図 1-8 Fe(II)錯体の LIESST 現象のポテンシャル図

1-1-5 SCO 現象の協同効果

SCO 現象はクロスオーバーという言葉からも分かるように、分子レベルでの LS と HS 状態の熱平衡現象である。つまり、LS と HS 状態の比率（磁性）の変化を温度依存性で考えると、ボルツマン分布に従う。実際 SCO 錯体分子の溶液中での磁化の温度変化はボルツマン分布に近いことが報告されている[6]。ところが、バルクの SCO 錯体では、このようなボルツマン分布に従うことは無く、緩やかな変化や急激な変化、さらにはヒステリシスを伴う変化が観測されている。

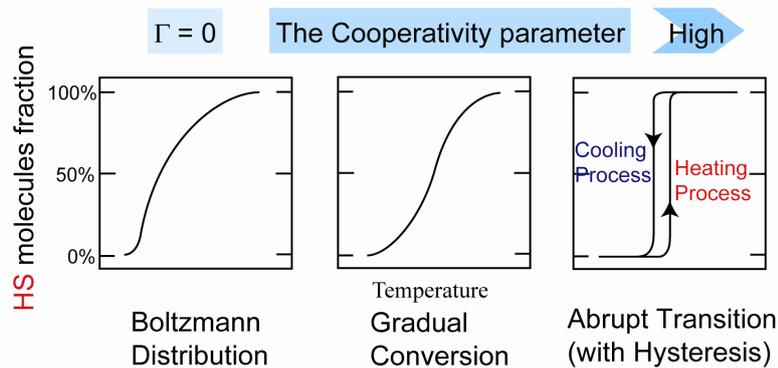


図 1-9 パラメータ Γ と SCO 挙動の相関

熱による SCO 現象は Gibbs の自由エネルギーの変化 ΔG_{HL} ($= G_{HS} - G_{LS}$)、

$$\Delta G_{HL} = \Delta H_{HL} - T\Delta S_{HL}$$

による相転移として解釈される。ここで ΔH_{HL} ($= H_{HS} - H_{LS}$) はエンタルピーの変化、 ΔS_{HL} ($= S_{HS} - S_{LS}$) はエントロピーの変化をそれぞれ示しており、 $\Delta H_{HL} = 10 \sim 20 \text{ kJmol}^{-1}$ 、 $\Delta S_{HL} = 50 \sim 80 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ といわれている。SCO 温度 $T_{1/2}$ のとき、HS 状態と LS 状態が同じ割合となるため $\Delta G_{HL} = 0$ となり、SCO 温度は、

$$T_{1/2} = \Delta H_{HL} / \Delta S_{HL}$$

で表される。つまり、 $T_{1/2}$ 以下の低温では $\Delta H_{HL} > T\Delta S_{HL}$ となり、 $\Delta G_{HL} > 0$ で LS 状態が安定となる。一方、 $T_{1/2}$ 以上の高温では $\Delta H_{HL} < T\Delta S_{HL}$ となり、 $\Delta G_{HL} < 0$ で HS 状態が安定となる。したがって、熱によって誘起される SCO 現象はエントロピーの変化に起因しているといえる。ただし、全エントロピー変化 ΔS_{HL} ($= \Delta S_{\text{spin}} + \Delta S_{\text{vibration}}$) にはスピンの寄与と比較して、分子振動やフォノンの寄与が大きく、スピン状態の変化によるエントロピー変化は全体の約 1/4 程度である。つまり、バルクの SCO 現象では孤立した一分子のスピン状態変化ではなく、 π - π のスタッキングや水素結合、高次構造を持つ配位結合など様々な分子間相互作用による協同効果の重要性を示している。

スイッチング・双安定材料としての応用という観点では、単分子に記録し、その情報を読み取り、消去することが究極であるが現実的ではない。そのような意味でボルツマン分布に従うような分子双安定性ではなく、ヒステリシスを伴うような一次転移的なものの方が好ましい。つまり、協同効果をうまく利用していくことが今後の応用への重要な課題となるものと考えられる。

1-1-6 SCO 現象の応用

SCO 現象に関連した双安定状態の応用の一例として、SCO に伴う色の変化を利用したディスプレイ材料の可能性が報告されている [7]。図 1-10 は $[\text{Fe}(\text{trz})(\text{Htrz})_2](\text{BF}_4)_2$ の分子構造と磁化率の温度依存性を示したものである。この錯体では約 40 K の温度ヒステリシスを持ち LS 状態 (白) と HS 状態 (紫) の間を急激な変化する。このスピン状態による色の違いを利用し、熱電素子によって温度を上昇させ LS 状態から HS 状態にすると、ヒステリシスループの温度範囲では HS 状態の色の変化が保持されることがデモンストレーションされている (図 1-11)。このような急激なスピン状態変化とヒステリシスを持つ物質は、例えばナノ粒子化や基板上へのパターンニングなど更なる応用へ向けた展開も検討されている。

また、最近 SCO 現象を利用した他の電子物性 (伝導性、磁性、光物性、誘電性) との複合機能化についても数多くの研究が進展している。

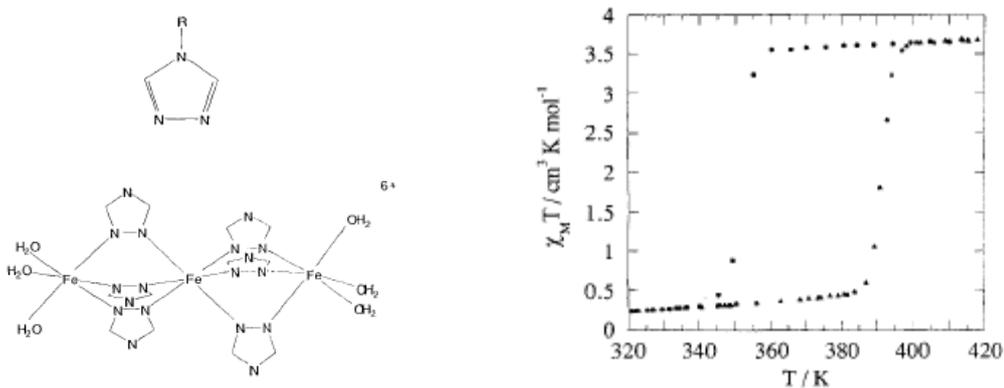


図 1-10 $[\text{Fe}(\text{trz})(\text{Htrz})_2](\text{BF}_4)_2$ の構造 (R = trz) と磁化率の温度依存性

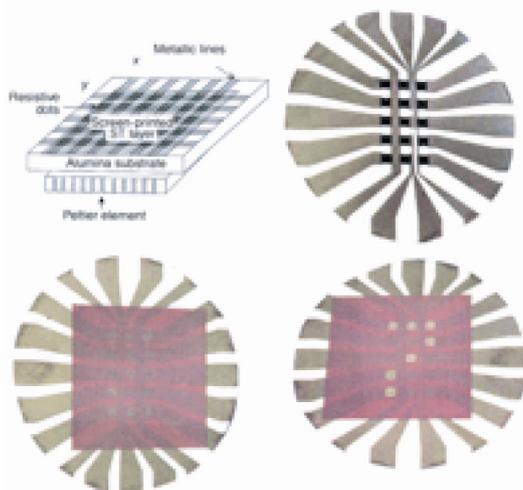


図 1-11 スピン転移に伴う色の変化と温度ヒステリシスを利用したディスプレイ

1-1-7 これまでの研究

我々の研究室では、複合機能化として SCO 現象に伴う大きな構造変化を化学圧効果として利用した伝導性の制御の可能性を検討してきた。これまでに SCO 現象と伝導性の変化が明らかにカップリングした初めての SCO 錯体 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の合成に成功している (図 1-12) [8]。さらにその誘導体である $[\text{Fe}(\text{qnal})_2][\text{Pd}(\text{dmit})_2]_5 \cdot \text{acetone}$ も同様に SCO 現象と伝導性がカップリングし、スピン転移前後の構造変化についても明らかとなった[9]。その結果、SCO 分子である $\text{Fe}(\text{qnal})_2$ が π - π 相互作用によって a 軸方向に連なることで、1次元鎖構造を形成しており、その間に $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ の伝導層を挟んだ構造をとっている。HS から LS へのスピン転移に伴って a 軸の顕著な収縮が観測されており、この $\text{Fe}(\text{qnal})_2$ の 1次元鎖が 1軸的な伸縮が伝導層に対して化学的 1軸圧効果を与えていることが明らかとなった (図 1-13)。これは SCO 現象を担う鉄(III)錯カチオンの配位子間の π - π 相互作用に基づく協同効果が、伝導性制御に関して重要な役割を果たしていることを示唆する結果といえる。

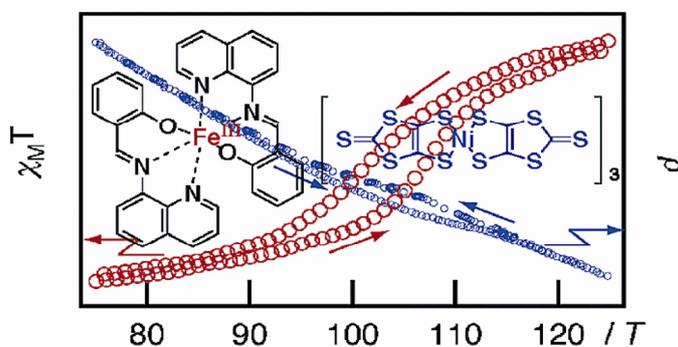


図 1-12 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の磁化率、抵抗率の温度依存性

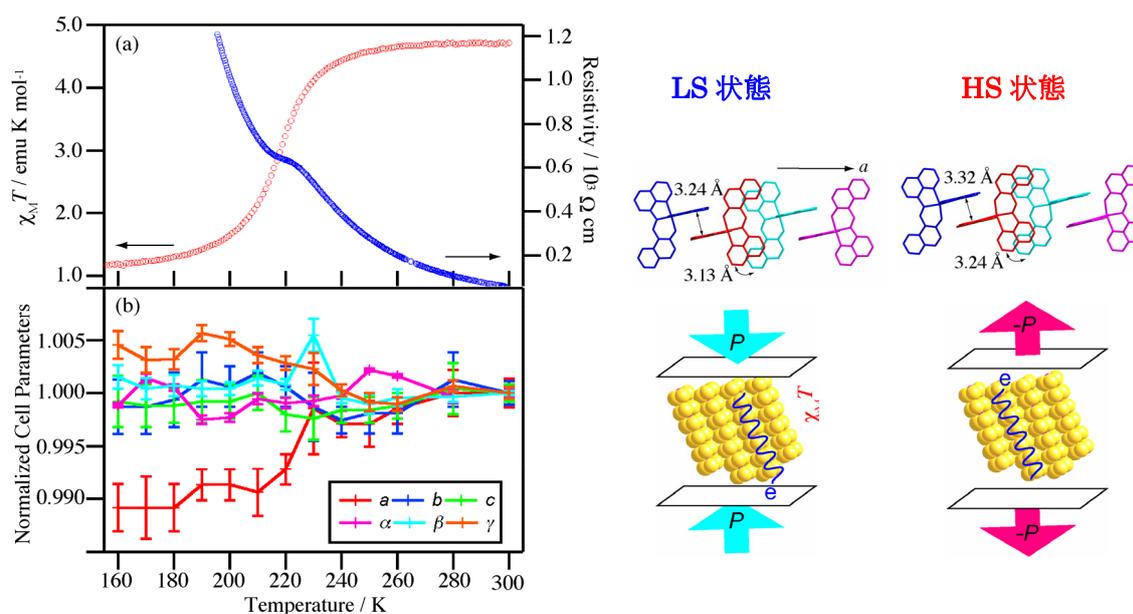


図 1-13 $[\text{Fe}(\text{qnal})_2][\text{Pd}(\text{dmit})_2]_5 \cdot \text{acetone}$ の磁化率、抵抗率の温度依存性とスピン転移前後の構造の変化

1-2 本研究の目的

そこで本研究では、分子性物質において SCO 現象による複合機能性材料を開発する上での基礎的な知見を得ることを目的として、分子性物質の電子物性を主に担う π 電子に注目し、その比較的弱い分子間 π - π 相互作用が SCO 現象へ与える協同効果を明らかにすることを考えた。 π 電子は分子性導体ではその伝導を担い、分子磁性体では磁性スピンとして重要な役割を果たしている。そして、これらの物質の特徴である比較的弱い π - π 相互作用は圧力により容易に変調されることが知られている。そこで、 π - π 相互作用による協同効果による SCO 現象の報告されている $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qsal})_2$ カチオン (図 1-14) に注目し、(1) 対アニオン交換による化学圧効果の結晶構造と SCO 現象に与える影響を明らかにし、(2) さらに得られた錯体に対する物理圧効果を調べることで、結晶構造と圧力効果の相関を明らかにすることにした。また、 π - π 相互作用の複合機能性への応用例として (3) 拡張 π 共役系伝導性錯体を与える $\text{Co}^{\text{III}}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ [Pc = phthalocyaninato] (図 1-15) との組み合わせによる新規伝導性 SCO 錯体の開発の可能性についても検討を行った。

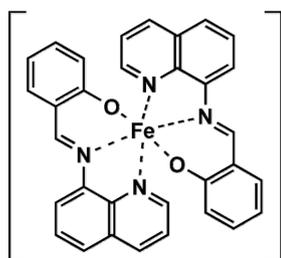


図 1-14 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]$

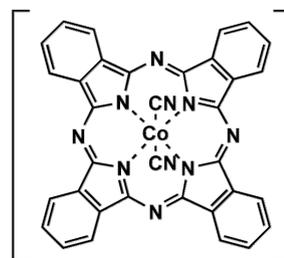


図 1-15 $[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3$

【参考文献】

- [1] L. Cambi *et al.*, Chem. Ber. Dtsch. Ges., 64 (1931) 2591.
- [2] P. Gütlich *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 33 (1994) 20.
- [3] P. Ganguli *et al.*, Inog. Chem., 21 (1982) 3249.
- [4] V. Ksenofontov *et al.*, Chem. Phys. Lett., 294 (1998) 545.
- [5] S. Decurtins *et al.*, Chem. Phys. Lett. 105 (1984) 1.
- [6] H. L.Chum *et al.*, Inog. Chem., 21 (1982) 1146.
- [7] O. Kahn *et al.*, Adv. Mater. 4 (1992) 718.
- [8] K. Takahashi *et al.*, Inorg. Chem., 45 (2006) 5739.
- [9] K. Takahashi *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 130 (2008) 6688.

第2章 SCO現象と分子間相互作用の相関

2-1 Fe(III)カチオン $\text{Fe}(\text{qsal})_2$

本研究で着目した $\text{Fe}(\text{qsal})_2$ は Fe(III)SCO 錯体のカチオンとして知られ前述した $[\text{Fe}(\text{qsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 以外にも、このカチオンを用いた SCO 錯体 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCSe} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (図 2-1) [1] や $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCS}$ (図 2-2) [2] は非常に大きな温度ヒステリシスを示すことが報告されており、誘導体において協同的な SCO が期待される。そこで $\text{Fe}(\text{qsal})_2$ をカチオンとした Fe(III)SCO 錯体を用いて系統的な検討を行った。

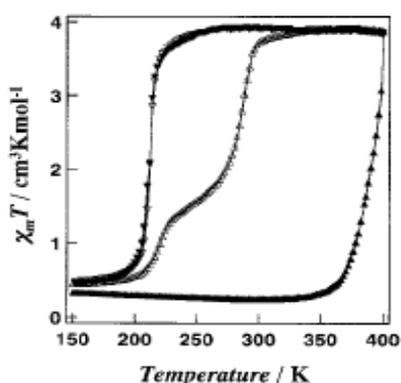


図 2-1 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCSe} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ の磁化率の温度依存性

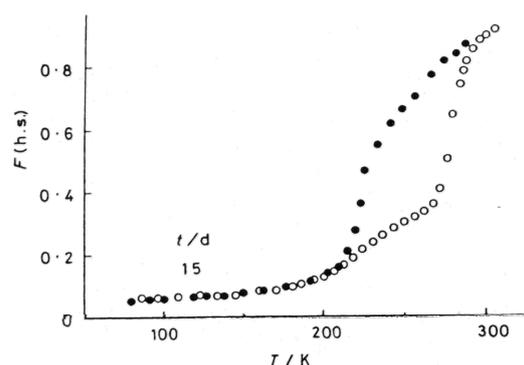


図 2-2 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCS}$ の磁化率の温度依存性

$\text{Fe}(\text{qsal})_2$ をカチオンとして用いたもう 1 つの理由は、対アニオンの置換が容易に行えるという点である。現在 SCO 研究の主流となっている Fe(II)カチオンでは電荷として中性もしくは +2 で存在するため、SCO 錯体が見出されたとしてもその物質の検討のみにとどまる、もしくはアニオン置換によって比較対象となるような錯体が得られないという理由から、系統的な検討が困難であった。そのため前述したような配位子の変化が必要となる。一方で Fe(III)カチオンは +1 として用いることができ、対アニオンの置換が Fe(II)のカチオンに比べて容易に行える。そのため、サイズの異なる対アニオンに置換することによる化学圧効果が期待でき、同じカチオンに対する系統的な検討に有用であるといえる。

また、このカチオンは分子間相互作用の観点からも注目され、qsal 面間にはたらく π - π 相互作用による協同効果が期待できる。実際に $[\text{Fe}(\text{qsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$ や $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCSe} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ は、隣接する $\text{Fe}(\text{qsal})_2$ の qsal 面間の π - π 相互作用によって一次元鎖を形成しており、それが協同的な SCO の挙動になっている。さらに、 π - π 相互作用は外圧に対して非常に敏感な応答を示すことから、物理圧効果による分子間相互作用の制御、SCO 挙動の変化についても期待される。

本研究では物理圧効果の検討を行うため、外圧によって溶媒が抜け、物性の変化や錯体が壊れることを防ぐため、溶媒を含まない SCO 錯体である $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCS}$ を検討の対象とした。これまで結晶構造が明らかではなかったので構造解析を行い、圧力下磁化率測定によって物理圧効果による SCO の挙動の変化を測定した。一方、比較対象となるような、溶媒を含まず、測定に必要な量を確保できる $\text{Fe}(\text{qsal})_2$ を用いた SCO 錯体が無かったため、新規 Fe(III)錯体の合成が必要となった。そこで既存の Fe(III)SCO 錯体の直線アニオン (NCS, NCSe) を、同じく直線形アニオ

ンである I_3 に置換し、新規 SCO 錯体の合成を試みた。

そこで本研究では、Fe(III)カチオン $Fe(qsal)_2$ に着目し、配位構造を変えず、対アニオンを置換する方法で比較対象となる錯体の合成を試みた。そしてそれらを構造、磁化率、圧力効果の面で比較することによって、分子間相互作用と SCO の挙動、協同効果との相関の系統的な検討を目指して研究を行った。

2-2 実験

2-2-1 合成

・ α - $[Fe(qsal)_2]I_3$ 錯体の合成

$[Fe(qsal)_2]NO_3$ (50 mg, 0.08 mmol) をメタノール(100 ml) に加熱し完全に溶解後、熱時ろ過した。得られたろ液に、 $TBA \cdot I_3$ (80 mg, 0.12 mmol) のメタノール溶液(160 ml) を加え静置すると、黒褐色シート状結晶を得た。収量は 36 mg (収率は 20%)。

元素分析 : Calcd for $C_{32}H_{22}I_3N_4O_2$: C, 41.28; H, 2.38; N, 6.02%

Found: C, 41.01; H, 2.66; N, 5.80%

・ β - $[Fe(qsal)_2]I_3$ 錯体の合成

H 型セルによる拡散法によって合成した。H 型セルの片方に $[Fe(qsal)_2]NO_3$ を 30 mg (0.048 mmol) 入れ、もう片方に $TBA \cdot I_3$ を 30 mg (0.045 mmol) を入れ、メタノールをゆっくり入れて数週間静置しておくことで黒色薄片状微小結晶の塊を得た。

・ γ - $[Fe(qsal)_2]I_{2.8}$ 錯体の合成

$[Fe(qsal)_2]Cl \cdot 1.5H_2O$ 100 mg (0.16 mmol) をメタノール 200 ml に完全に溶かした後ろ過し、同じくろ過した $TBA \cdot I_3$ 100 mg (0.15 mmol) のメタノール溶液 250 ml を加えて静置した。翌日、溶液の温度を下げることで、黒色ブロック状結晶を 30.8 mg (収率?) を得た。ただし α - I_3 錯体が少量含まれていたため、顕微鏡下で仕分けした。

元素分析 : Calcd for $C_{32}H_{22}I_{2.8}N_4O_2$: C, 42.44; H, 2.45; N, 6.19%

Found: C, 42.38; H, 2.63; N, 5.65%

2-2-2 単結晶 X 線構造解析

結晶データは分子科学研究所の Rigaku CMF007 Mercury CCD (Mo-K α , $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) を用い収集を行った。温度変化は Rigaku ヘリウムガスフロー型低温装置を利用した。構造は直接法を用いて解き、水素原子以外は異方性温度因子で、水素原子は計算により座標を生成し、riding model を用いてフルマトリックス最小二乗法で最適化した。

2-2-3 磁化率測定

磁化測定は Quantum Design MPMS を用い、磁場 0.5 T のもとで温度域 5-320 K を 1 K min^{-1} で冷却、昇温することで測定した。

2-2-4 圧力セルを用いた圧力下磁化率測定

物理圧効果を測定するために Be-Cu 製ピストンシリンダー型圧力セルを用い、圧力下磁化率測定を行った。ピストンシリンダー型圧力セルは、図 2-3 のように構成され、下を下部ボルトで止め、シリンダー本体に WC バックアップ・WC ロッド・Cu リング・テフロンチューブ・Cu リング・WC ロッド・WC バックアップの順に挿入し、上部ボルトで止め、油圧機で加圧をした。圧力校正は Sn 線を 1mg 程切り出してサンプルと共に封入し、Sn の超伝導転移温度の変化を観測することで行った。圧力媒体には Idemitsu Daphne7373 を用いた。サンプルを封入しない状態で測定を行ったレスポンスをバックグラウンドとして、サンプル封入のレスポンスから差し引くことによって、サンプル本来の磁化を測定した。

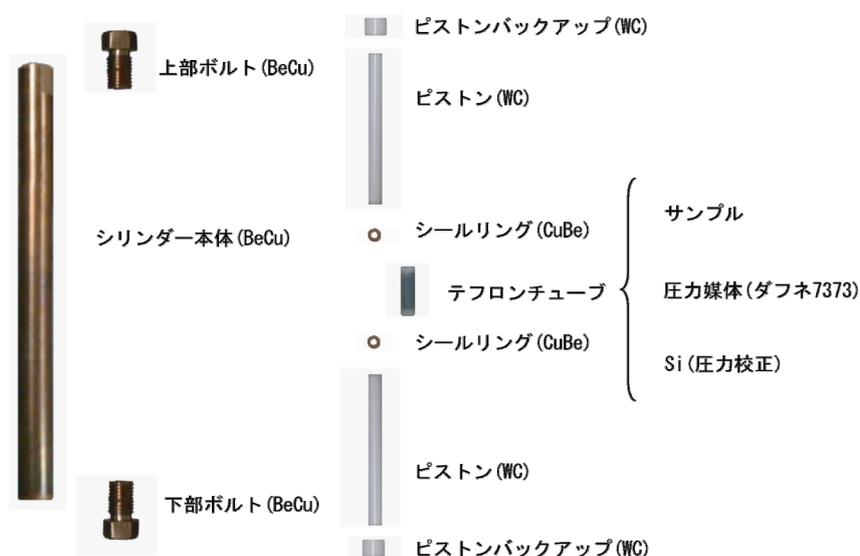


図 2-3 磁化率測定用圧力セル

2-3 [Fe(qsal)₂]X (X = 直線型アニオン) の合成

2-3-1 新規 Fe(III)錯体 [Fe(qsal)₂]I₃ の合成

I₃ 錯体の合成は、TBA・I₃ と [Fe(qsal)₂]Cl·1.5H₂O のメタノール溶液を混合した複分解で結晶を得た。結晶の外形の違いで分別した後、元素分析、磁化率測定および結晶構造解析から [Fe(qsal)₂]I₃ の組成の2種類の多形とアニオンの不定比な結晶の計3種類の結晶が得られることが明らかとなった。以下、それらの多形をそれぞれ α-I₃ 錯体、β-I₃ 錯体、不定比なものを I 不定比錯体と呼ぶ。

それぞれの結晶の外形は以下の通りである (図 2-4)。

- α-I₃ 錯体：非常に薄い板状の結晶
- β-I₃ 錯体：細かい丸形の結晶
- I 不定比錯体：ブロック状の結晶

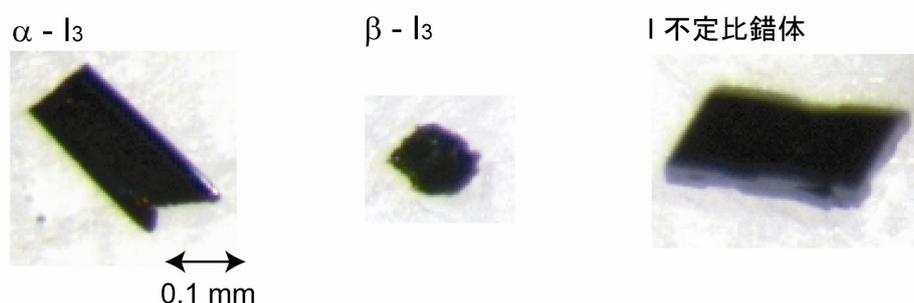


図 2-4 [Fe(qsal)₂]I₃ の結晶の外形

α-I₃ 錯体は前述した割合で合成を行うことで、析出する結晶がほぼ 100 % α-I₃ 錯体となり、仕分けを行わずに後述する磁化率の結果を得ることができる。これまでに4倍のスケール(134.8 mg 析出)で行い、α-I₃ 錯体であることが確認されている。ただ、結晶性は悪く、結晶性を求めるのであれば、γ-I₃ 錯体が共に析出するような濃度の薄い条件下で行う必要がある。

β-I₃ 錯体は溶液が 1 : 1 で時間をかけて混合することで析出する傾向があるため、拡散法によって合成するのが最適と考えられる。

I 不定比錯体は濃度の薄い溶液同士を混合し、比較的ゆっくり析出させることで得られる。そのため、常温で結晶が析出していない状態で、溶液の温度を下げることで析出する結晶はほぼ I 不定比錯体となる。

2-3-2 [Fe(qsal)₂]NCS の合成

前述したように [Fe(qsal)₂]NCS (以下、NCS 錯体) は巨大なヒステリシスを伴う Fe(II)SCO 錯体として報告されており、錯体の合成は文献[2]に従って行った。報告にあるとおり、合成直後は測定的全温度域で LS 状態であり、時間経過によって巨大なヒステリシスを示す挙動に変化した。一方、温度 37 度で拡散法により結晶作製すると本来の巨大なヒステリシスを伴う挙動を示す結晶が得られることが明らかとなった。

2-4 [Fe(qsal)₂]X (X = 直線型アニオン)の常圧下の磁性

2-4-1 α -I₃ 錯体の磁性

図 2-5 は α -I₃ 錯体の磁化率の温度依存性を測定した結果である。300 K で $\chi_M T = 3.91 \text{ emu K mol}^{-1}$ であったものが、5 K で $\chi T = 0.68 \text{ emu K mol}^{-1}$ となり、 α -I₃ 錯体 SCO 錯体であることが明らかとなった。また冷却時は 90 K、昇温時は 120 K で急激な転移を示し、約 30 K の温度ヒステリシスを示した。

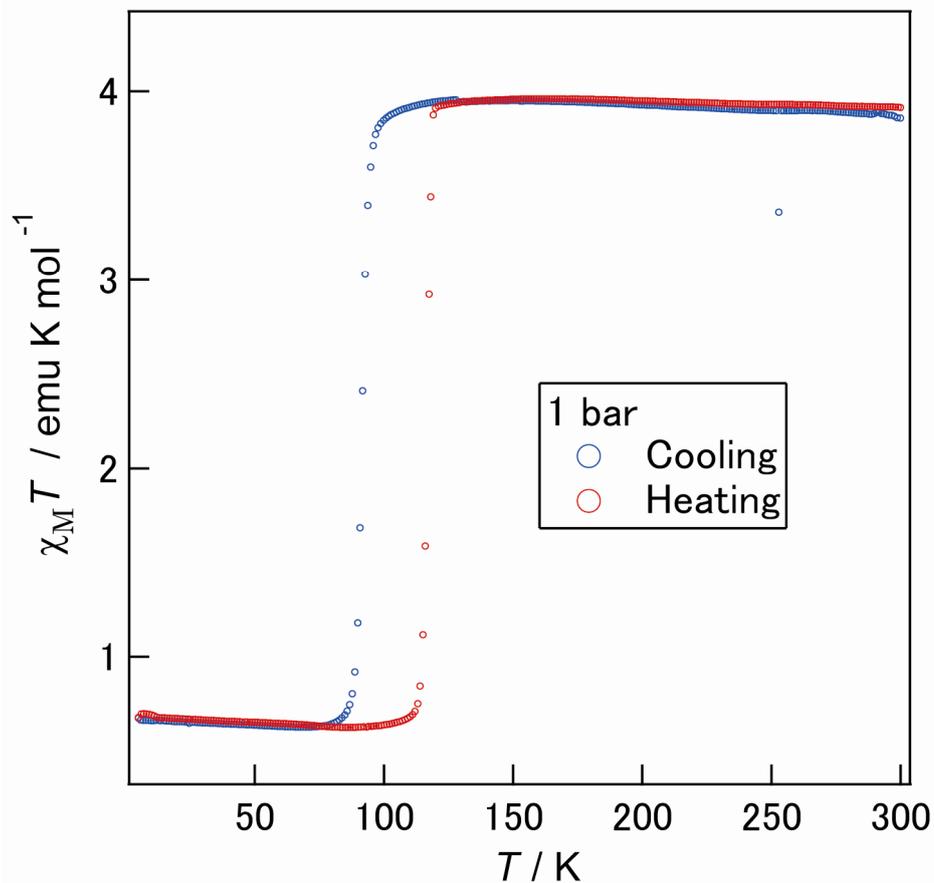


図 2-5 α -I₃ 錯体の磁化率の温度依存性

図 2-6 は、室温から 5 K まで急冷した後、1 K min⁻¹ で昇温したときの α -I₃ 錯体の磁化率の温度依存性である。急冷によって高スピン状態が凍結され、その準安定な高スピン状態からの緩和 60 K 付近から始まり約 80 K で完全に基底状態へと緩和した。

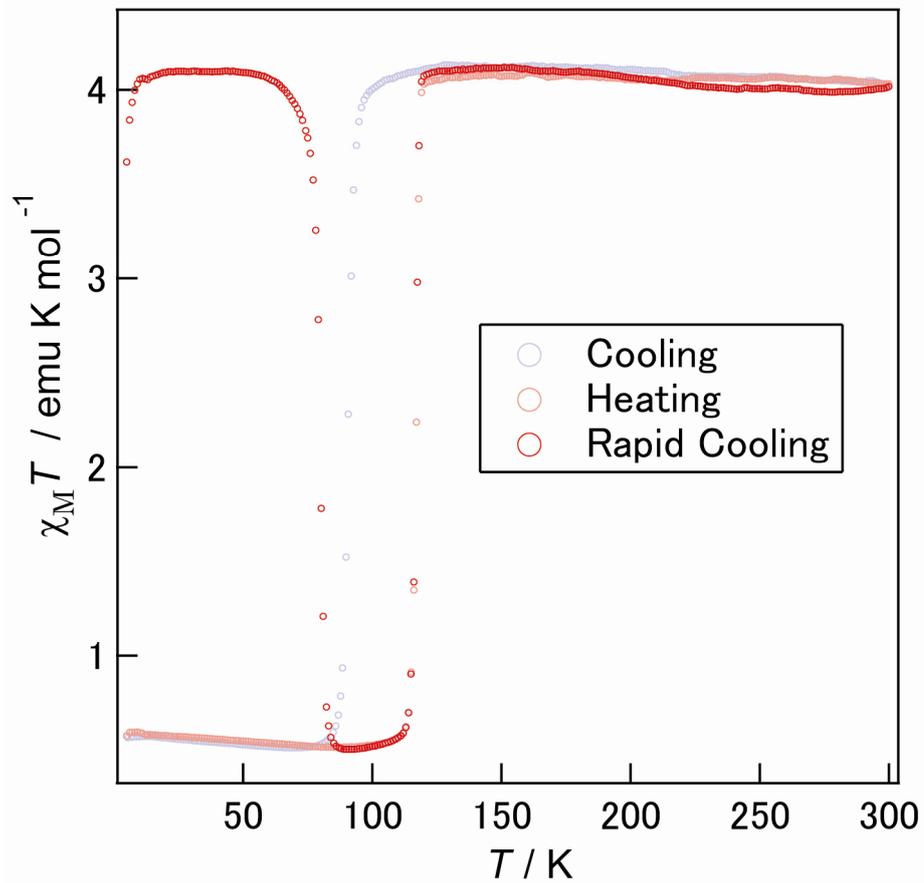


図 2-6 α -I₃ 錯体の急冷→昇温のときの磁化率の温度依存性

α - I_3 錯体の鉄のスピ状態を明らかにするために室温 (図 2-7) と 15 K (図 2-8) においてメスバウアースペクトルを測定した。室温でのスペクトルは I.S. = 0.232 mm/s、Q.S. = 0.616 mm/s にピークが観測され HS 状態に帰属できる。15 K においては、I.S. = 0.062 mm/s、Q.S. = 2.861 mm/s にピークが観測され、100% LS 状態となり、スピ状態転移していることが明らかとなった。

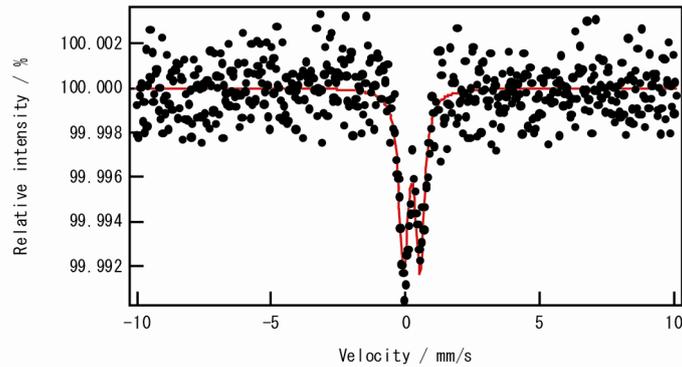


図 2-7 α - I_3 錯体の室温におけるメスバウアースペクトル

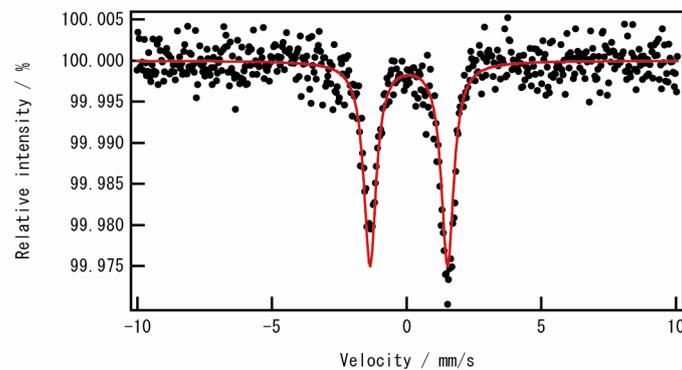


図 2-8 α - I_3 錯体の 15 K におけるメスバウアースペクトル

2-4-2 β -I₃ 錯体の磁性

図 2-9 は β -I₃ 錯体の磁化率の温度依存性を示したものである。300 K で $\chi_M T = 3.72 \text{ emu K mol}^{-1}$ であり、温度を下げていくことで緩やかに減少し、50 K で $\chi_M T = 0.96 \text{ emu K mol}^{-1}$ に変化した。つまり、 α -I₃ 錯体同様、 β -I₃ 錯体は新規の Fe(III)SCO 錯体であることが示唆される。後述する β -I₃ 錯体の結晶構造の温度変化から SCO 錯体であることが確認された。挙動は SCO 転移温度 $T_{1/2} = 240 \text{ K}$ を中心として緩やかに変化し、 α -I₃ 錯体のような温度ヒステリシスは観測されなかった。

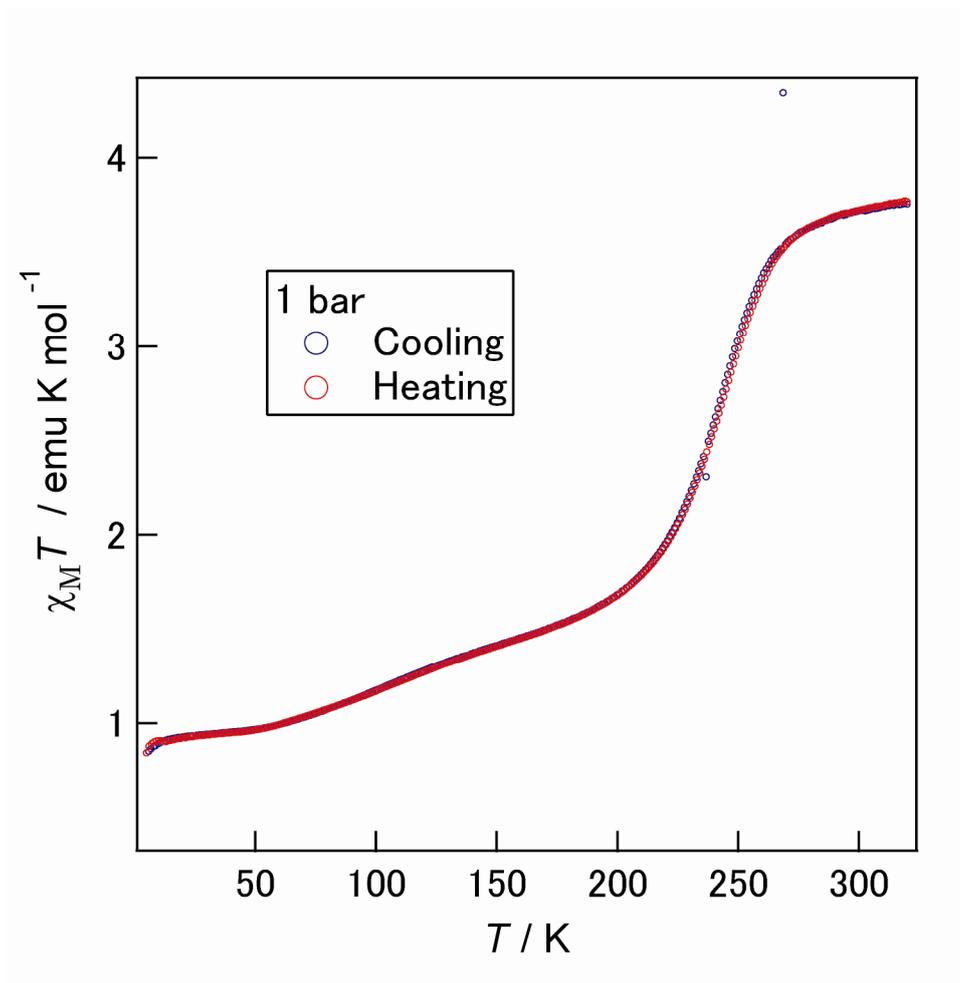


図 2-9 β -I₃ 錯体の磁化率の温度依存性

2-4-3 I 不定比錯体の磁性

I 不定比錯体の磁化率の温度依存性を図 2-10 に示した。一見して分かるように、室温からほぼ全ての $\text{Fe}(\text{qsal})_2$ 分子が HS 状態にあり、それが低温まで保持された。

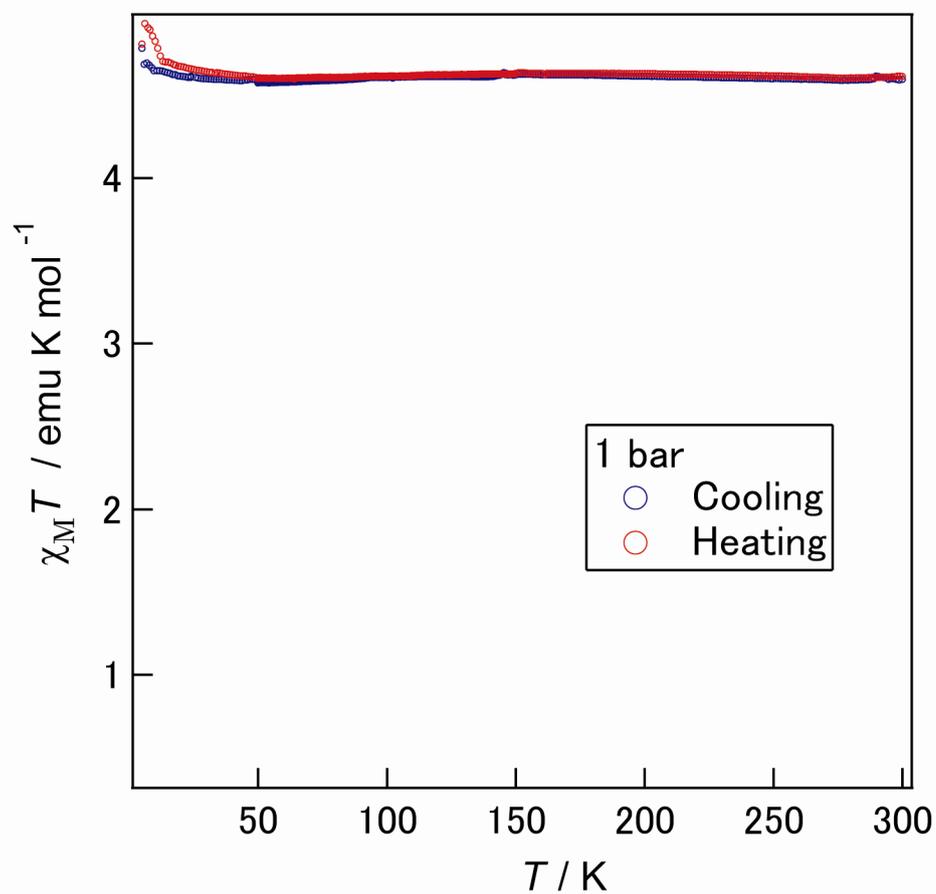


図 2-10 I 不定比錯体の磁化率の温度依存性

2-4-4 SCO 錯体 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCS}$ の磁性

図 2-11 は NCS 錯体の磁化率の温度依存性を測定した結果である。300 K で $\chi_M T = 4.30 \text{ emu K mol}^{-1}$ であったものが、5 K で $\chi_M T = 0.45 \text{ emu K mol}^{-1}$ となり、また冷却時は $T_{1/2\downarrow} = 205 \text{ K}$ 、昇温時は $T_{1/2\uparrow} = 272 \text{ K}$ で急激に転移を示し、文献[2]と同様、約 70 K の温度ヒステリシスが観測された。

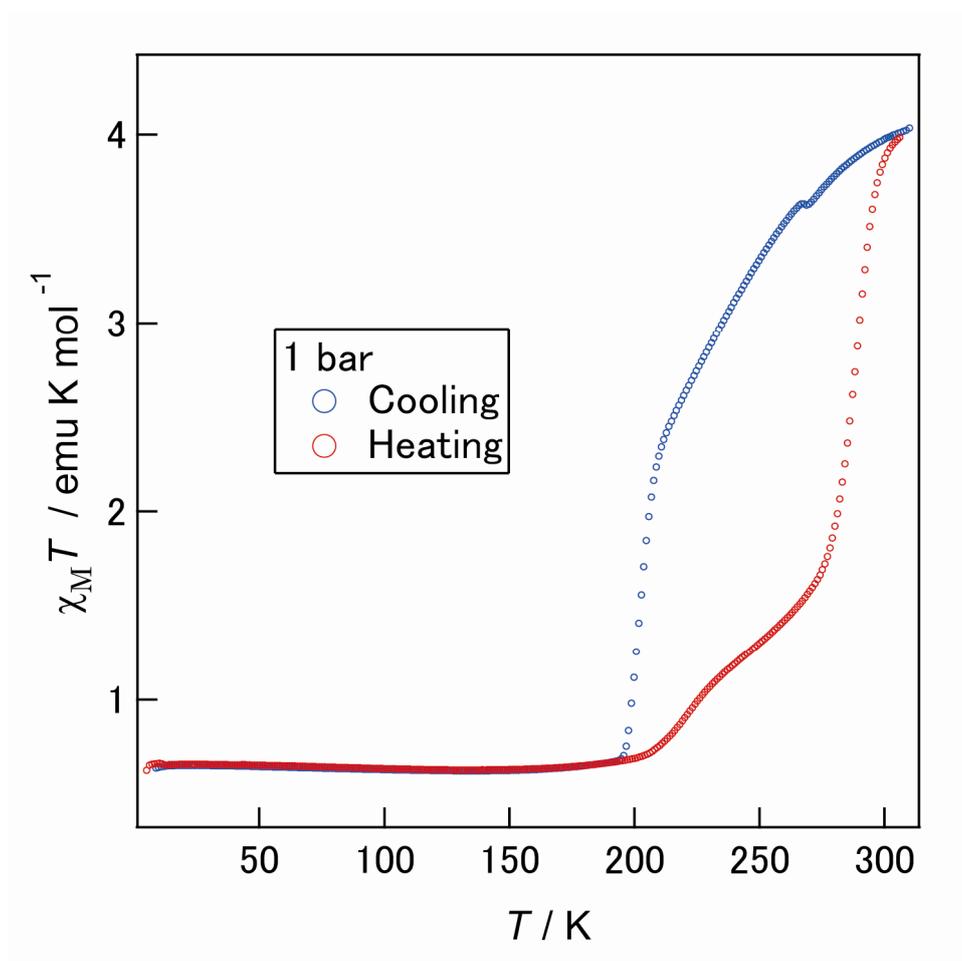


図 2-11 NCS 錯体の磁化率の温度依存性

2-5 [Fe(qsal)₂]X (X = 直線型アニオン)の結晶構造

2-5-1 β-I₃ 錯体の 50 K および 293 K の結晶構造

構造解析の結果、50 K および 293 K の結晶構造が明らかとなった。表 2-1 にそれぞれの結晶学的データを示した。β-I₃ 錯体は晶系が三斜晶で、空間群は $P\bar{1}$ で Fe(qsal)₂ 1 分子とアニオン I₃ 1 分子が結晶学的に独立して存在し、ユニットセルを形成している。また、SCO に伴って磁性が大きく変化するにも関わらず、結晶系や空間群には変化は無い。

表 2-1 β-I₃ 錯体の 50 K, 293 K における結晶学的データ

| Temperature | 50 K | 293 K |
|--|------------|------------|
| Crystal system | triclinic | triclinic |
| Space group | $P\bar{1}$ | $P\bar{1}$ |
| <i>a</i> / Å | 10.4462 | 10.7054 |
| <i>b</i> / Å | 12.5734 | 12.7662 |
| <i>c</i> / Å | 12.9134 | 12.8519 |
| α / ° | 69.849 | 69.546 |
| β / ° | 85.648 | 86.296 |
| γ / ° | 71.470 | 71.937 |
| <i>V</i> / Å ³ | 1508.7 | 1562.7 |
| <i>Z</i> | 2 | 2 |
| <i>R</i> (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0551 | 0.0539 |
| <i>Rw</i> (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.1347 | 0.1398 |
| Goodness of Fit | 1.006 | 1.006 |

293 K の結晶構造は図 2-12 のように、隣接する Fe(qsal)₂ カチオンの qsal 面同士が、面間隔 3.38、3.41 Å で重なり合っている。このようなπ-π相互作用によって Fe(qsal)₂ カチオンは *b* 方向に 1 次元配列を形成し、その間に I₃ が入り込む構造をとっている。50 K においては面間隔が 3.19、3.22 Å に変化した。また、*c* 軸方向の 1 次元鎖間にも面間隔 3.54 Å (293 K)、3.44 Å (50 K) のπ平面同士の重なりがあることが分かった。一方 *a* 軸方向は、I₃ の分子サイズが大きいため、1 次元鎖同士にずれが生じ、*c* 軸方向のような重なりは認められなかった。

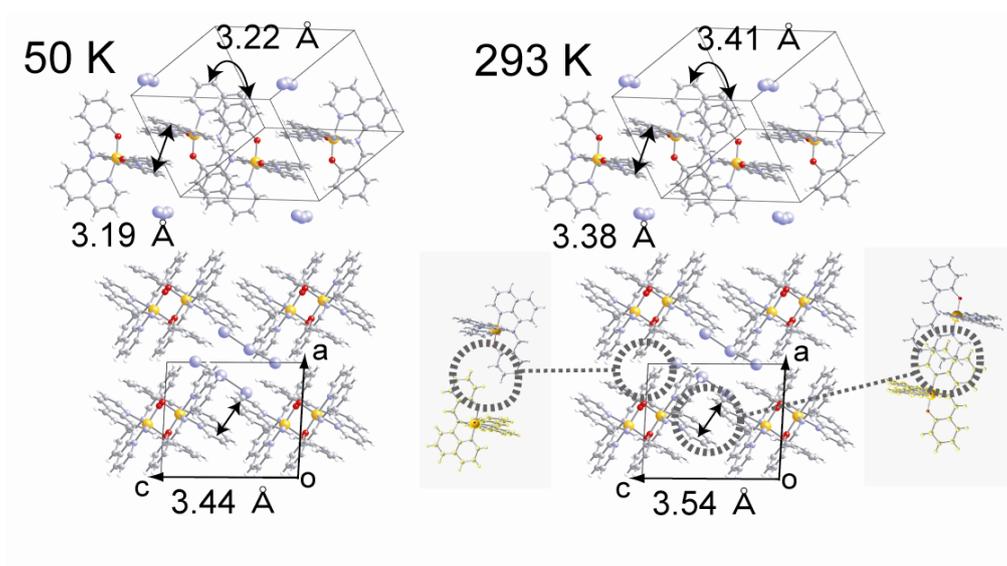


図 2-12 β-I₃ 錯体の 50 K, 293 K における結晶構造

図 2-13 と表 2-2 は磁化率で LS 状態を示す 50 K および HS 状態を示す 293 K の $\text{Fe}(\text{qsal})_2$ の分子構造を比較したものである (図 2-13)。表 2-2 は Ref.として挙げたこれまで報告されている LS[1]、HS 状態[3]の $\text{Fe}(\text{qsal})_2$ カチオンと、 $\beta\text{-I}_3$ 錯体の 50 K および 293 K の $\text{Fe}(\text{qsal})_2$ カチオンの配位結合長、 Σ (各配位結合角と 90 度との差の総和) を比較した表である。配位結合長、 Σ の値共に、50 K の値が LS 状態の値に、293 K の値が HS 状態の値にそれぞれ近く、 $\text{Fe}(\text{qsal})_2$ カチオンがスピン転移していることを示しており、磁化率の結果を支持するものである。 $\beta\text{-I}_3$ 錯体が新規 $\text{Fe}(\text{III})\text{SCO}$ 錯体であることが配位構造の観点からも明らかとなった。

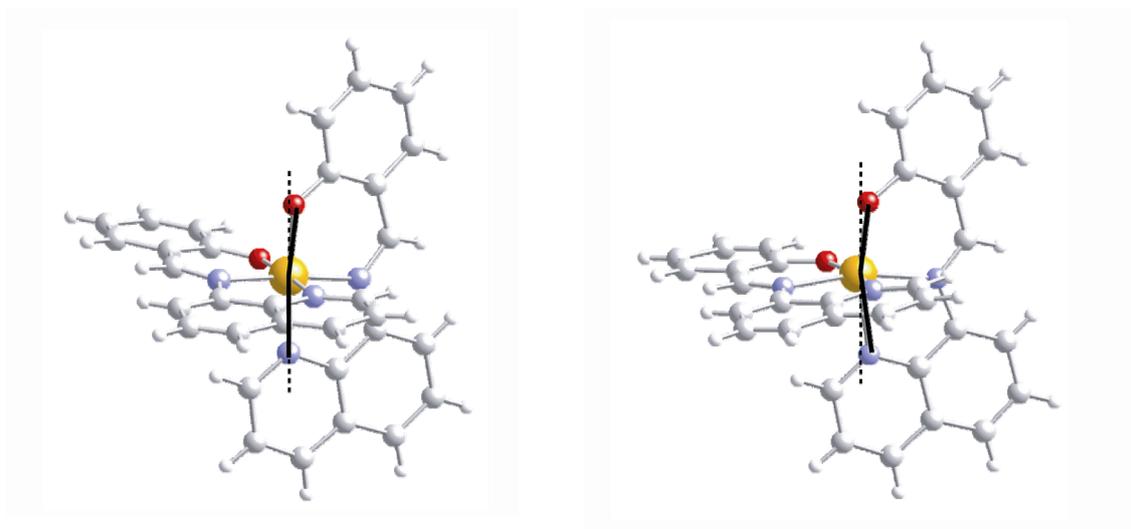


図 2-13 $\beta\text{-I}_3$ 錯体の 50 K (左) , 293 K (右) に $\text{Fe}(\text{qsal})_2$ カチオンの分子構造

表 2-2 $\beta\text{-I}_3$ 錯体の 50 K, 293 K に $\text{Fe}(\text{qsal})_2$ カチオンの配位結合長、 Σ

| Compound | | | | Ni(dmit) ₂ |
|-------------------|----------|----------------|----------------|-----------------------|
| Anion | NCSe | I ₃ | I ₃ | |
| Temp. / K | rt | 50 | 293 | 273 |
| Spin state | LS | | | HS |
| Bond lengths / Å | | | | |
| Fe(1)-O(1) | 1.879(2) | 1.900(6) | 1.924(7) | 1.913(2) |
| Fe(1)-O(2) | 1.875(3) | 1.873(5) | 1.903(6) | 1.914(3) |
| Fe(1)-N(1) | 1.944(3) | 1.952(9) | 2.111(9) | 2.125(3) |
| Fe(1)-N(2) | 1.985(3) | 1.968(7) | 2.101(7) | 2.150(2) |
| Fe(1)-N(3) | 1.953(3) | 1.967(9) | 2.109(8) | 2.138(3) |
| Fe(1)-N(4) | 1.991(3) | 2.003(6) | 2.159(5) | 2.151(3) |
| $\Sigma / ^\circ$ | 49.9 | 39 | 65.4 | 72.67 |
| | Ref. [1] | This work | This work | Ref. [3] |

2-5-2 NCS 錯体の 293 K の結晶構造

NCS 錯体については、これまで報告がなく、今回初めて結晶構造の決定に成功した。結晶学的データは表 2-3 に示した通りである。共に記載した 293 K における β -I₃ 錯体のパラメータと比較すると、ユニットセルの体積が 10% 程度減少していることが分かる。これはアニオン NCS の分子サイズが I₃ に比べて小さいことに起因しており、後述するように NCS 錯体と β -I₃ 錯体は類似した構造をとっていることから、化学圧効果が生じた結果といえる。

表 2-3 NCS 錯体および β -I₃ 錯体の 293 K における結晶学的データ

| Anion | NCS | I ₃ |
|---|----------------------|--------------------|
| Temperature | 293 K | 293 K |
| Crystal system | monoclinic | triclinic |
| Space group | <i>P</i> 2/ <i>n</i> | <i>P</i> $\bar{1}$ |
| <i>a</i> / Å | 12.523 | 10.7054 |
| <i>b</i> / Å | 9.705 | 12.7662 |
| <i>c</i> / Å | 12.376 | 12.8519 |
| α / ° | 90.000 | 69.546 |
| β / ° | 111.688 | 86.296 |
| γ / ° | 90.000 | 71.937 |
| <i>V</i> / Å ³ | 1397.6 | 1562.7 |
| <i>Z</i> | 2 | 2 |
| <i>R</i> (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) | 0.0551 | 0.0539 |
| <i>R</i> _w (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) | 0.1344 | 0.1398 |
| Goodness of Fit | 1.003 | 1.006 |

結晶構造は図 2-14 に示したように、 β -I₃ 錯体に非常に類似した構造をとっている。 β -I₃ 錯体と同様に隣接する Fe(qsal)₂ 分子同士が qsal 面に働く π - π 相互作用によって連なっている (面間隔 3.46、3.59 Å)。このような 1 次元鎖構造の隙間に NCS が入り込み、全体としてみると 1 次元鎖が図 2-14 のように配置されている構造をしている。ただし NCS は disorder し、不規則なため構造はそれを平均化した形で表している。*b* 軸方向の 3.70 Å に加え、間隔は大きくなるが *a*-*c* 方向にも 4.20 Å の重なりが認められる。

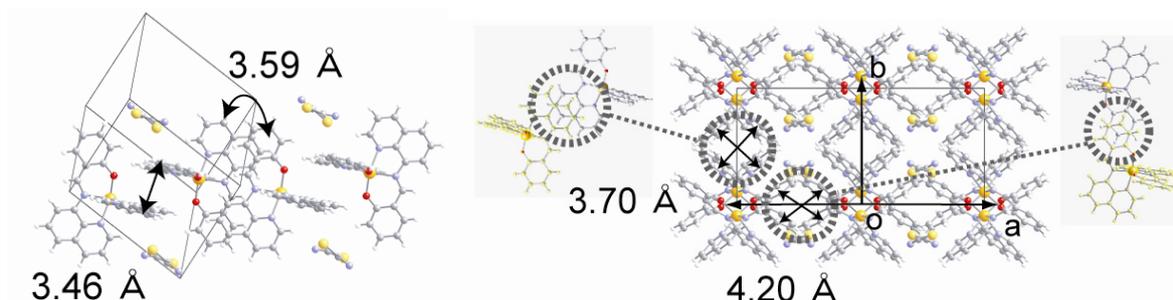


図 2-14 NCS 錯体の結晶構造

2-5-3 β -I₃ 錯体と NCS 錯体の構造の比較

結晶構造が明らかとなった β -I₃ 錯体と NCS 錯体と比較した。

図 2-15 に示すように、 β -I₃ 錯体は c 方向に 1 次元鎖同士の qsal 面の重なりがあり、I₃ の分子サイズが大きいため a 方向には重なりはない。したがって、 β -I₃ 錯体は Fe(qsal)₂ 分子が π - π 相互作用によって 2 次元的なネットワークを形成した構造を持っている。一方で、NCS 錯体は b 方向に加え、面間隔は広いが、 a - c 方向にも qsal 面の重なりが存在している。これはアニオンである NCS が I₃ よりも分子サイズが小さいことに起因しており、NCS 錯体は π - π 相互作用によって擬 2 次元的なネットワークを形成した構造を持っているといえる。つまり、 β -I₃ 錯体と NCS 錯体とでは、Fe(qsal)₂ 分子が π - π 相互作用によって形成するネットワークの次元性に相違があるといえる。

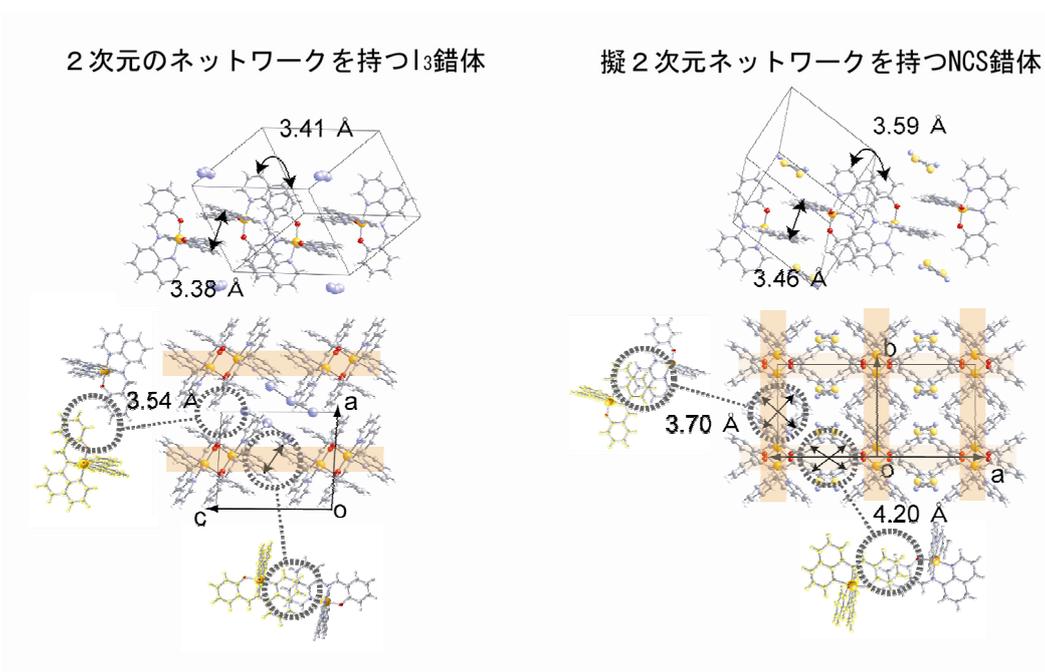


図 2-15 β -I₃ 錯体と NCS 錯体の構造の比較

2-6 圧力効果

2-6-1 α - I_3 錯体

α - I_3 錯体の圧力下磁化率測定は明らかに元々の性質とは異なり、協同的な転移は失われ、低温での HS 状態の割合が増加する結果となった (図 2-16)。錯体を圧力媒体に入れたときに、結晶が崩れ、粒形が細かくなったことが要因と考えられる。これまでも、錯体表面の Fe イオンは HS 状態になることが知られており、結晶をすりつぶしたことで SCO 転移がなまり、挙動が変化することが報告されている[4]。

そこで実際に結晶を乳棒と乳鉢を使って粉砕し、磁化率を測定した (図 2-17)。250 K 付近での変化は多形が混じっていることによるものであり、粉砕の効果とは無関係である。短時間すりつぶし測定したオレンジの円で示した結果は、転移する温度域が広くなり、低温の HS 状態の割合が増加した。さらにすりつぶすと粉砕の効果は顕著になり、紫の円で示したように HS 状態が安定化し、SCO の変化が抑制されることが明らかとなった。粉砕による HS が安定化した挙動は、結晶を圧力媒体に入れたときの挙動に類似しており、 α - I_3 錯体は圧力媒体によって粉砕しやすい結晶であると考えられる。また、今後結晶構造が明らかになることで、協同的な転移や媒体に弱い性質の要因解明につながると期待される。

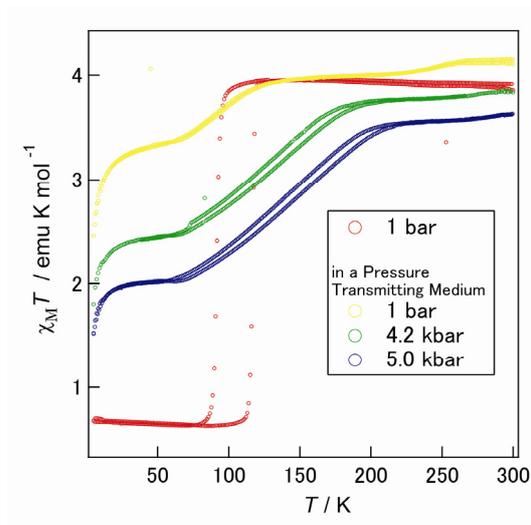


図 2-16 α - I_3 錯体の媒体中における磁化率

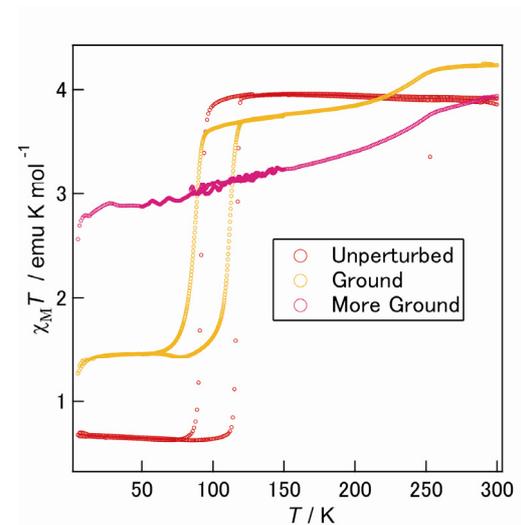


図 2-17 α - I_3 錯体を粉砕したときの磁化率

2-6-2 β -I₃ 錯体

β -I₃ 錯体の圧力下磁化率測定の結果を図 2-18 に示した。 α -I₃ 錯体とは異なり、圧力媒体による性質の変化は無く、9.5 kbar まで測定を行うことができた。圧力効果としては、加える圧力が高まるにつれて徐々に高温の T_{SCO} を示し、 $dT_{\text{SCO}}/dP \sim 7 \text{ K/kbar}$ の割合で高温側にシフトしていくことが分かった。

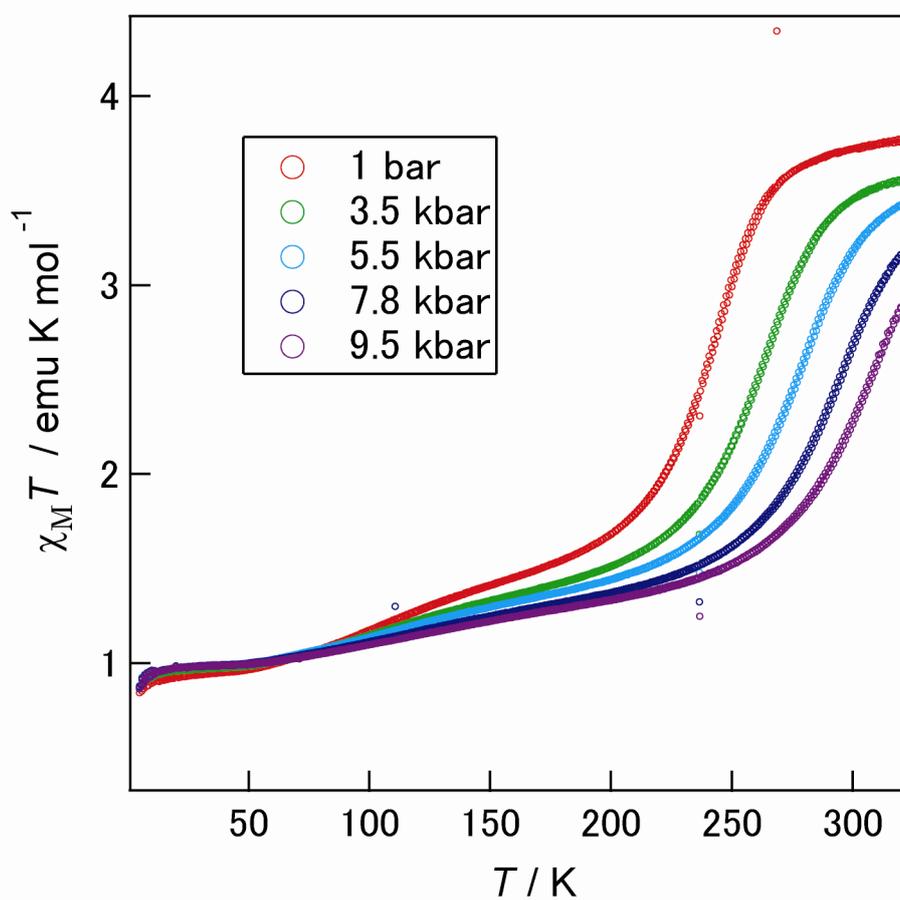


図 2-18 β -I₃ 錯体の圧力下での磁化率の温度依存性

2-6-3 I 不定比錯体

次に I 不定比錯体の磁性体の圧力下磁化率測定の結果を示す (図 2-19)。I 不定比錯体も圧力媒体による性質変化はなく、9.5 kbar の高圧域までの測定を行うことができた。圧力応答としては、常圧で HS 状態が維持された挙動を示すことから、圧力誘起による SCO 転移の可能性も期待されたが、実際は図 2-19 のように、加圧によって LS 状態の増加したことによる磁化率の減少は生じているが、スピン転移が誘起されることはなかった。

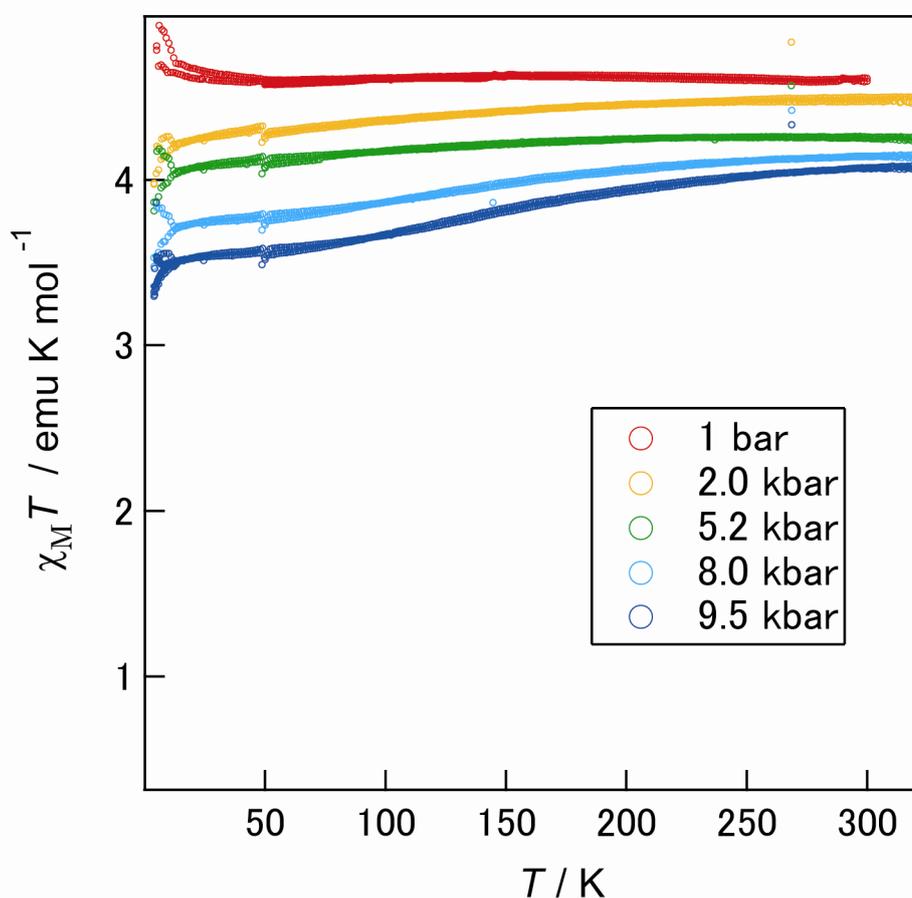


図 2-19 I 不定比錯体の圧力下での磁化率の温度依存性

2-6-4 NCS 錯体

NCS 錯体の圧力下磁化率測定の結果を図 2-20 に示した。圧力に対する応答は、ヒステリシスの狭まりを伴った転移温度 T_{SCO} の高温側へのシフトが観測された。さらに NCS 錯体に対する圧力効果は非常に大きく、6.3 kbar 程度で 300 K におけるスピンの状態はほぼ LS 状態となり、転移温度のシフトの割合 $dT_{SCO}/dP \sim 21 \text{ K/kbar}$ の圧力効果が観測された。また T_{SCO} のシフトということで、圧力下においても SCO 現象の協同性が保たれていることが示唆される。

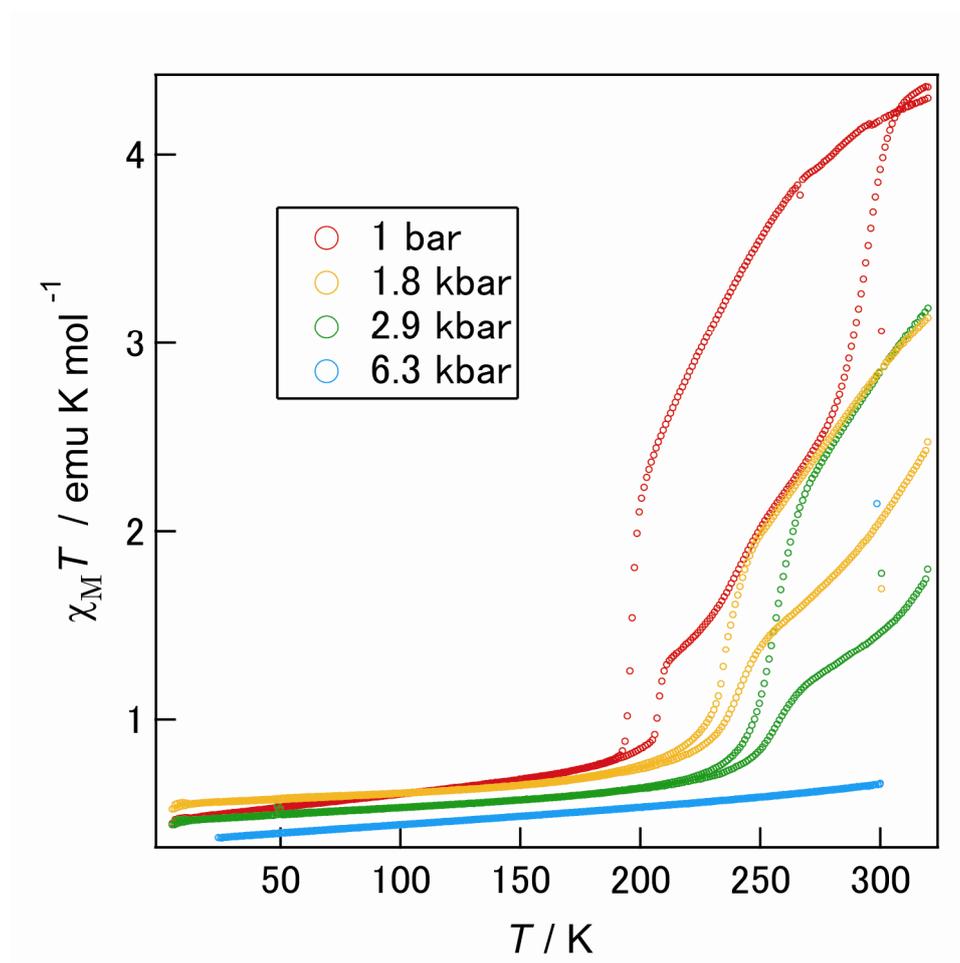


図 2-20 NCS 錯体の圧力下での磁化率の温度依存性

2-7 β - I_3 錯体と NCS 錯体の圧力効果の比較

構造が明らかとなっている β - I_3 錯体と NCS 錯体に対して圧力効果を比較し、物理圧効果の系統的な知見の検討を試みる。 β - I_3 錯体, NCS 錯体ともに、圧力の増加に伴う転移温度 T_{SCO} の高温側へシフトが観測された。しかし、 dT_{SCO}/dP は、 β - I_3 錯体が約 7 K/kbar であるのに対し、NCS 錯体については約 21 K/kbar の圧力効果が観測された (図 2-21)。同じ Fe(III)カチオン $Fe(qsal)_2$ を用い、さらに前述したような類似した構造を持った錯体において、このような大きく異なる圧力効果が観測されることは非常に興味深いことである。もし、圧力効果が $Fe(qsal)_2$ 分子に対して等方的に加わると考えるのであれば、両錯体に対する圧力効果は同程度になるはずである。その予想に反して大きく異なる圧力効果が観測されたのは、SCO 現象の協同性の違いによるものであると考えられる。つまり、圧力効果の相違も分子間相互作用の次元性に起因していると考えられ、分子間相互作用の次元性と圧力効果の相関を示唆する結果といえる。

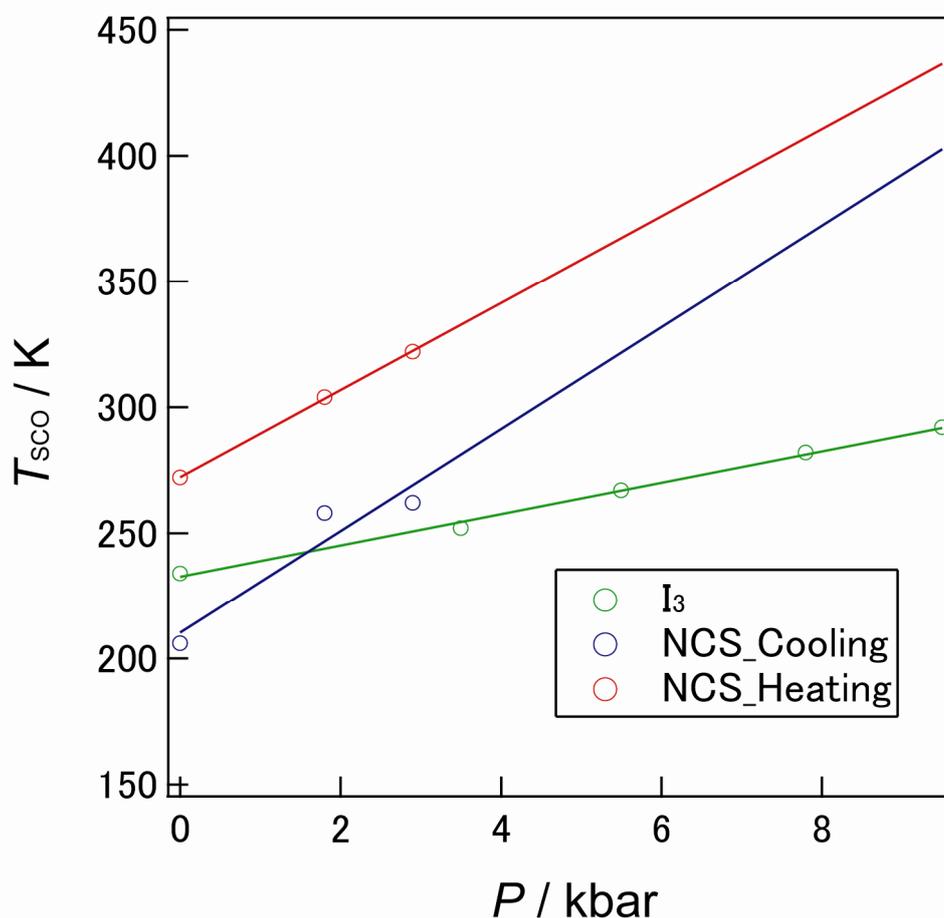


図 2-21 β - I_3 錯体と NCS 錯体の圧力による T_{SCO} の変化

2-8 SCO 錯体の物性と分子間相互作用の相関の考察

類似した構造を持つ2つの錯体、 β -I₃ 錯体と NCS 錯体に対して、上述したような大きな相違があることは、SCO 錯体の物性を考える上で重要な見解を与えてくれる。

これまで SCO 現象と分子間相互作用との相関性については、分子間相互作用が強くなることで SCO の協同性が大きくなると、一般的に考えられてきた。しかし、本研究で得られた β -I₃ 錯体と NCS 錯体の物性測定の結果は、そうした考え方とは完全に合致しているとはいえない。分子間相互作用の強弱という観点で β -I₃ 錯体と NCS 錯体を比較したとき、 π - π 相互作用の強さは qsal 面間の距離によって決まるものと考え、qsal 面間の距離の短い β -I₃ 錯体の分子間相互作用の方が強く、SCO の協同性も大きくなると考えられる。しかし、qsal 面間の距離が長く π - π 相互作用が弱いと考えられる NCS 錯体の方が巨大なヒステリシスを伴った急激な転移を示し、SCO の協同性が大きいことは明らかである。一方、上述した β -I₃ 錯体と NCS 錯体の構造の比較において、NCS 錯体の方が Fe(qsal)₂ 分子同士に働く相互作用の次元性が高いことを示した。つまり本研究の結果は、SCO の協同性と分子間相互作用との相関に対して、相互作用の強弱以上に相互作用の次元性が重要になってくることを示唆しているものと考えられる。従って、物質設計として SCO 錯体の協同性の向上を目指すときには、分子間相互作用の強くすることよりも、分子間相互作用の次元性を高めることに目を向ける必要があることを示唆している。

圧力下磁化率測定の結果によれば、NCS 錯体の方がより大きな圧力効果を示しており、物理圧として静水圧を加えるとき、SCO の協同性が大きい方が圧力に対して敏感に応答する傾向があることが分かった。つまり、相互作用の次元性と圧力効果も相関していると考えられる (図 2-22)。

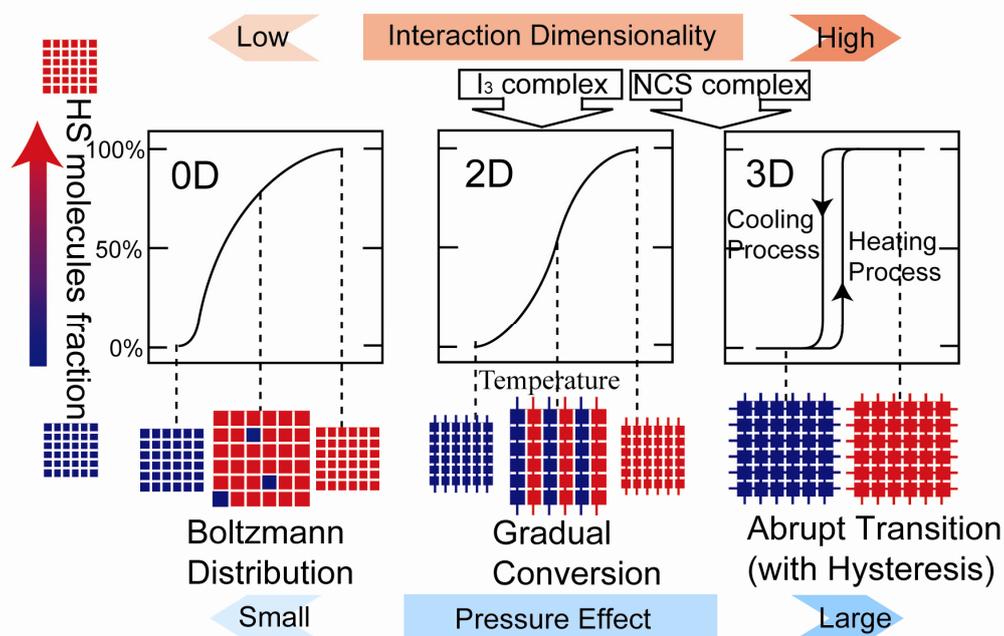


図 2-22 相互作用の次元性と SCO の協同性および圧力効果との相関

【参考文献】

- [1] S. Hayami *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 11644.
- [2] H. Oshio *et al.*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 1341.
- [3] K. Takahashi *et al.*, *Chem. Lett.* 34 (2005) 1240.
- [4] M.S. Haddad *et al.*, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 131.

第3章 π 電子系アニオン $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ を用いた SCO 伝導体

3-1 導電性アニオン $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$

SCO を利用した複合物性物質の報告はほとんどなく、伝導性 SCO 錯体の報告例も前述した以外の物質においてははっきりとカップリングが確認されている物質はない。そこで本研究では複合物性への展開という観点から、協同効果に対して重要であることが明らかとなった π - π 相互作用を利用した新規伝導性 SCO 錯体の合成を目指した。

本研究では $\text{Fe}(\text{qsal})_2$ の対カチオンとして $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ に注目した。 $\text{M}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ (M : 金属) は Pc 平面で多次元の π - π の重なりを形成することで知られる錯体である。特に M が遷移金属のときには、電子状態が閉殻となり、Pc 平面に大きな π 共役系を持った伝導性アニオンとなることが知られている。本研究で注目した $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ も、部分酸化塩である $\text{TPP}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ が室温で高い伝導度 (120 S cm^{-1}) を示すことが報告されている (図 3-1) [1]。構造解析によって $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ が π - π 相互作用によって1次元鎖を形成していることが明らかとなっており (図 3-2)、 π - π 相互作用を利用した新規伝導性 SCO 錯体の合成に有用と考え、対アニオンとした。

そうした導電性アニオン $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ と $\text{Fe}(\text{qsal})_2$ カチオンとの部分酸化塩の作製を検討したところ、 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3$ (図 3-3) という組成の伝導性錯体を得ることに成功した。

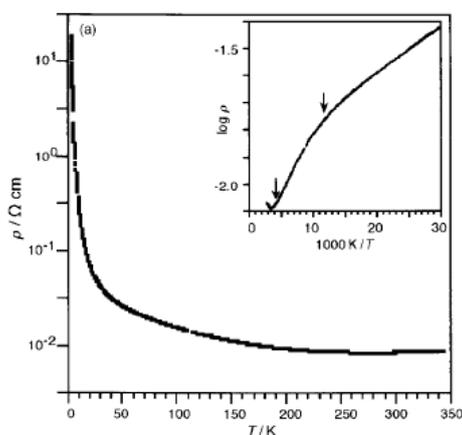


図 3-1 $\text{TPP}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の抵抗率の温度依存性

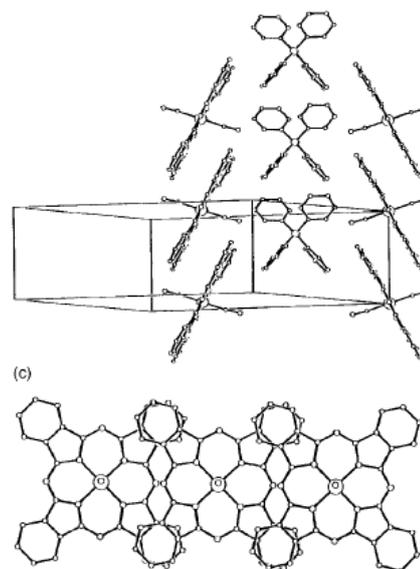


図 3-2 $\text{TPP}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の構造

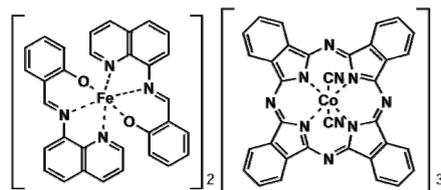


図 3-3 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3$

3-2 実験

3-2-1 合成

定電圧電解法によって合成した。 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2][\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ を 3 mg 程度 H 型セルに入れ、内部をアルゴンガスで置換して溶媒のアセトニトリル 10 ml を入れ、40 °C、電圧を 2.0 V で 5 日間静置しておくことで黒褐色針状結晶を得た。

3-2-2 伝導度の測定方法

$\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ 錯体は微小結晶しか得られず、四端子法が困難であった。そのため測定は、交流二端子法により抵抗率測定を行った。リード線には 15 μm ϕ の金線を用い、カーボンペーストで結晶を接着した。温度依存性は He ベッセルへの吊り下げによる温度勾配を用いて 40 - 300K の温度領域で掃引した。

3-2-3 単結晶 X 線構造解析

結晶データは分子科学研究所の Rigaku CMF007 Mercury CCD (Mo-K α , $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) を用い収集を行った。温度変化は Rigaku ヘリウムガスフロー型低温装置を利用した。構造は直接法を用いて解き、水素原子以外は異方性温度因子で、水素原子は計算により座標を生成し、riding model を用いてフルマトリックス最小二乗法で最適化した。

3-3 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3$ の物性

3-3-1 結晶の合成

まず原料となる $[\text{Fe}(\text{qsal})_2][\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ を、 $\text{K}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$ と $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{Cl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ との混合法によって得た。そして、 $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ 錯体を $[\text{Fe}(\text{qsal})_2][\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ を外部電圧による定電圧電解法によって合成した。始め H 型セルの陽極側には電極を入れずに $[\text{Fe}(\text{qsal})_2][\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ を 3 mg 程度入れて栓をしておく。セル内をアルゴンで置換し、溶媒のアセトニトリルを入れて超音波洗浄にかけた後 40°C 下で静置しておく。翌日、溶媒内の結晶が舞わないように陽極側を電極に差し替え、電圧を 2.0 V にセットし静置した。5 日程度で溶液が退色する前に結晶を取り出し、乾燥させ $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ 錯体を得た。

3-3-2 構造

構造解析の結果、160 K の結晶構造が明らかとなった。表 3-1 に結晶学的データを示した。

表 3-1 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3$ の結晶学的データ

| Temperature | 160 K |
|------------------------|------------|
| Crystal system | triclinic |
| Space group | $P\bar{1}$ |
| $a / \text{\AA}$ | 8.9845 |
| $b / \text{\AA}$ | 20.102 |
| $c / \text{\AA}$ | 20.1828 |
| $\alpha / ^\circ$ | 71.265 |
| $\beta / ^\circ$ | 74.751 |
| $\gamma / ^\circ$ | 79.743 |
| $V / \text{\AA}^3$ | 3313.0 |
| Z | 1 |
| $R (I > 2\sigma(I))$ | 0.0793 |
| $R_w (I > 2\sigma(I))$ | 0.1827 |
| Goodness of Fit | 1.005 |

結晶構造を図 3-4 に示す。 $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ 錯体は $\text{Fe}(\text{qsal})_2$ 分子が強い π - π 相互作用（面間隔 3.446 (16) \AA ）により二量体を組み、二量体に対して横方向（ a 軸方向）へラダー状に並んでいる（キノリン環とベンゼン環との最近接距離 3.35 \AA ）ことが明らかとなった。一方、 $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ は 1.5 分子独立であり、0.5 分子独立なものは a 軸方向への面間隔 3.515(11) \AA で 1 次元鎖形成している。一方、一分子独立なものは ac 面内の 2 次元層を形成しており b - c 方向に面間隔 3.296(11), 3.420(11) \AA で 1 次元配列し、 a 軸方向に小さな重なりとして 3.4 \AA 程度の小さな重なりがあった。 $\text{Fe}(\text{qsal})_2$ のキノリン環と 1 次元配列を作る $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ のフタロシアニン環との間に π - π 相互作用（最近接距離 3.34 \AA ）が認められた。

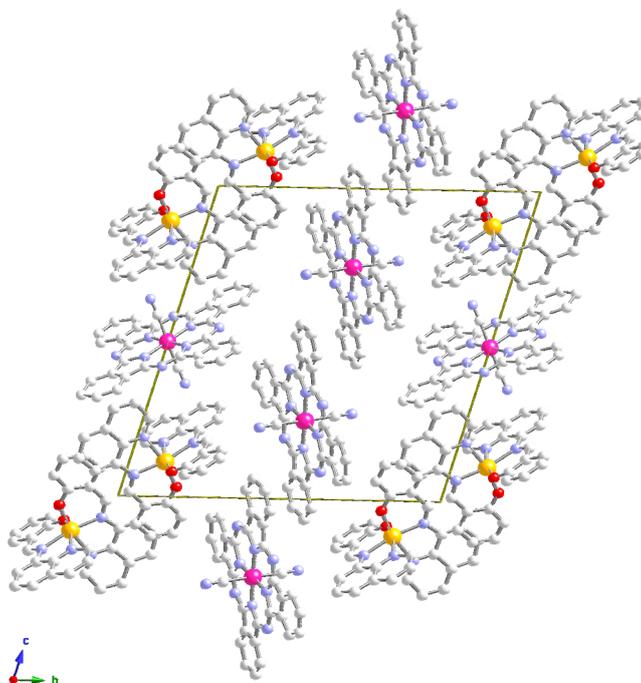


図 3-4 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3$ の結晶構造

3-3-3 磁性

図 3-5 は磁化率の温度依存性を示したものである。 $\chi_M T$ の値は $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3$ で計算している。300 K で $\chi_M T = 6.04 \text{ emu K mol}^{-1}$ であり、温度を下げていくと緩やかに減少し、2 K で $\chi_M T = 1.59 \text{ emu K mol}^{-1}$ に変化した。つまり、 $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ 錯体は新規の $\text{Fe}(\text{III})\text{SCO}$ 錯体であることが明らかとなった。また 10 K 程度の温度ヒステリシスが観測された。

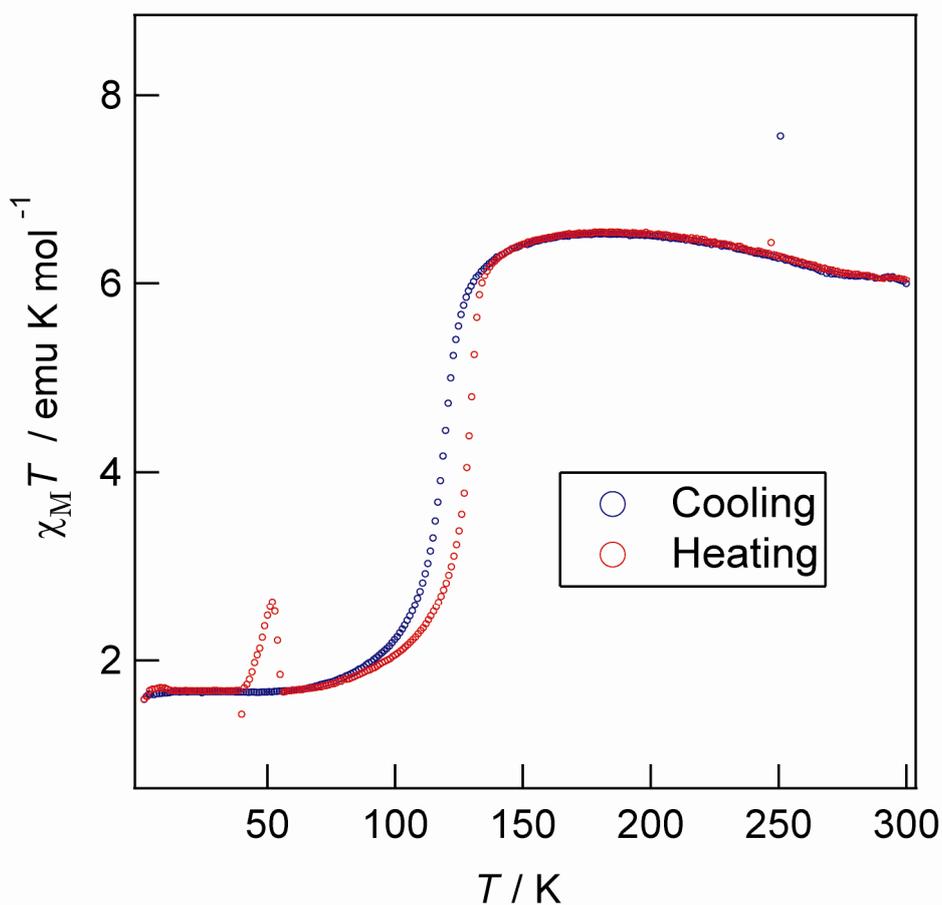


図 3-5 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3$ の磁化率の温度依存性

図 3-6 に抵抗率の温度依存性を示した。抵抗率にも 90-140 K の温度域にわたるヒステリシスが観測された。

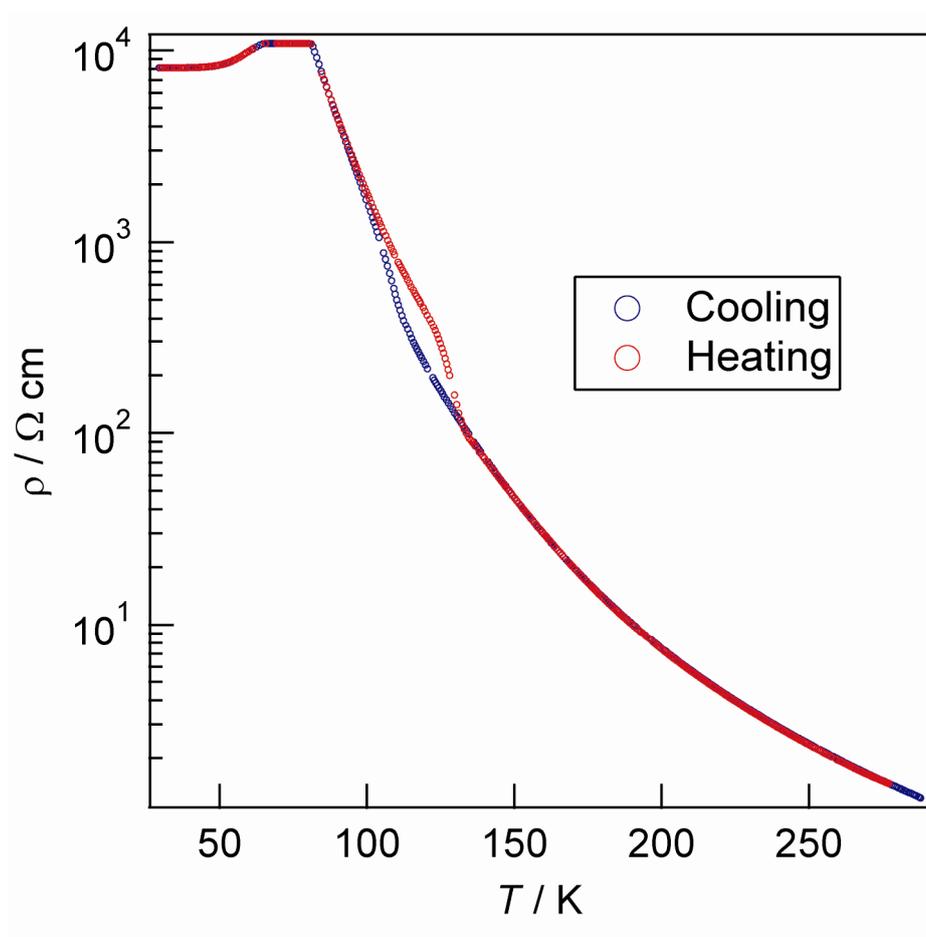


図 3-6 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3$ の抵抗率の温度依存性

3-4 考察

磁化率と抵抗率に対して、ほぼ同じ温度域でヒステリシスが観測された (図 3-7)。これは明らかにスピン転移と伝導性とのカップリングした結果であり、 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3$ は新規の伝導性 SCO 錯体であることが明らかとなった。

$\text{Fe}(\text{qsal})_2$ と 1 次元配列を作る $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ との間に π - π 相互作用が確認されたことから、 $\text{Fe}(\text{qsal})_2$ 分子のラダー間に $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ を介した 2 次元の π - π 相互作用のネットワークが形成されていた。さらに、1 次元配列を作る $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ と 2 次元層を形成する $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ にも π - π 相互作用を持ち、3 次元的な π - π 相互作用のネットワークが形成されていることが分かった。これまでに合成された伝導性 SCO 錯体、 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ や $[\text{Fe}(\text{qnal})_2][\text{Pd}(\text{dmit})_2]_5 \cdot \text{acetone}$ と比較すると、 $[\text{Fe}(\text{qnal})_2][\text{Pd}(\text{dmit})_2]_5 \cdot \text{acetone}$ の π - π 相互作用のネットワークは 1 次元的、 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ は 2 次元的であり、 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3$ はより相互作用の次元性が高い構造を持っている。そして磁化率と抵抗率の結果を比較すると、相互作用の次元性が高くなるにつれて SCO の協同性が大きくなっている。これは第 2 章の考察における SCO の協同性と分子間相互作用の相関を支持する結果であり、カチオン間の相互作用に加えて、アニオンを介した相互作用の次元性も重要であることを示唆しているといえる。また協同性の増大に伴い、伝導性がヒステリシスを伴うようなより強いカップリングを示しており、本研究で検討した $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3$ は 3 次元という高い相互作用の次元性を背景として、SCO と伝導性の強いカップリングが実現したと考えられる。つまりこの結果は、相互作用の次元性が SCO と伝導性とのカップリングにおいても重要であることを示唆しており、より強いカップリングを目指すときには、アニオンを介した相互作用の次元性を高めていく必要があるといえる。

また図 3-7 におけるもう 1 つの特徴として、抵抗率の温度依存性のヒステリシスは Cooling 時の方が低くなっており、以前の $[\text{Fe}(\text{qsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の温度依存性と正反対の結果を示していることが分かった。これはスピン転移による構造の変化が、伝導層に対して伝導度を低下させるような影響を与えていることを示唆している。可能性として、低温下でのスピン転移と熱振動の抑制によって $\text{Fe}(\text{qsal})_2$ 分子のダイマー化が強まり、伝導層を形成する $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ もダイマー化することが考えられる。しかし、はっきりしたメカニズムを明らかにするためにはスピンの転移した後の結晶構造の検討が必要である。

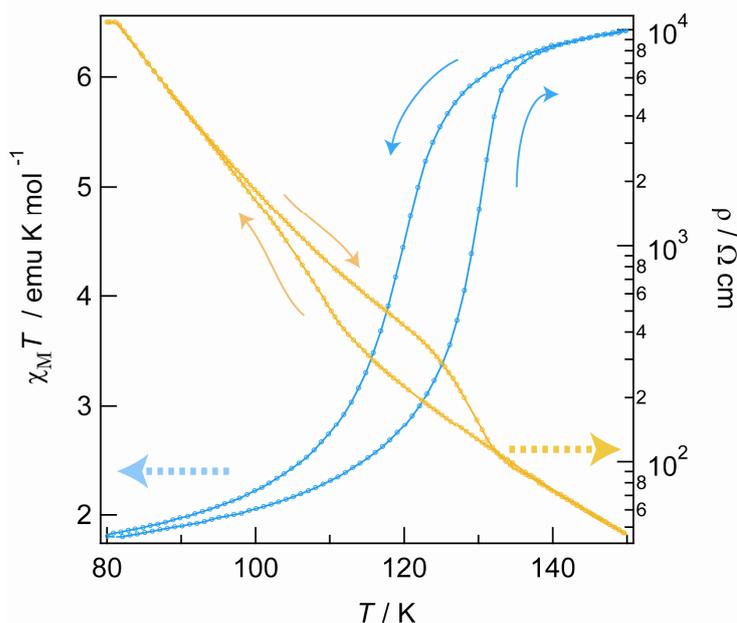


図 3-7 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3$ の温度ヒステリシス

【参考文献】

- [1] H. Hasegawa et al., J. Mater. Chem. 8 (1998) 1567.

第4章 まとめ

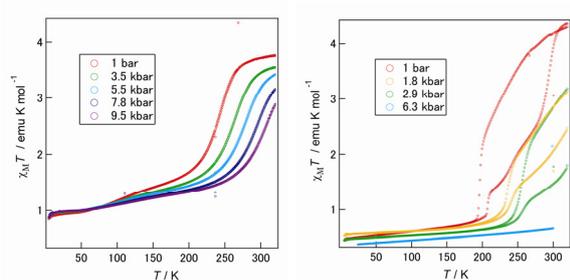
近年、分子性金属錯体の、高い分子設計性や多彩な電子物性を背景とした、特異な物性や複合機能性が注目され、理論的・実験的研究が盛んになされている。そうした中で、応用への展開も視野に入れ、電子状態の劇的な変化を伴う相転移の創出を目指し、物質設計および合成が試みられている。しかし、そうしたバルクの物性を意図的に生み出すことは大変な困難を伴う。そこで我々は分子自体がスピン状態の転移を示す現象、スピントスオーバー (SCO) 現象に着目した。現在、SCO の研究分野では、高スピンと低スピンの間における相互変換を利用した機能性開拓が精力的に行われており、外部因子によるスイッチングや双安定状態の発現が精力的に行われている。我々は近年、その SCO 現象を他の機能性とカップルさせた複合物性の開拓に発展させている。この SCO のスイッチング機能部分を強化して、複合性を高めるためにも、分子双安定性だけではなく、協同効果を利用した一次相転移を誘起することが重要だと認識している。

本研究では、分子性物質において SCO 現象による複合機能性材料を開発する上での基礎的な知見を得ることを目的として、分子性物質の電子物性を主に担う π 電子に注目し、その比較的弱い分子間 π - π 相互作用が SCO 現象へ与える協同効果を明らかにすることを考えた。SCO カチオン間に π - π 相互作用が期待され、大きな温度ヒステリシスを伴う Fe(III) 錯体 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCS}$ に注目し、サイズの異なる直線型アニオンである I_3^- アニオンを導入した新規鉄(III)錯体の合成を試みた。その結果、 $\alpha\text{-I}_3^-$ 錯体と $\beta\text{-I}_3^-$ 錯体という多形に加え、 I^- を不定比で取り込んだ3種類の錯体の単離に成功した。磁化率の測定から $\alpha\text{-I}_3^-$ 錯体と $\beta\text{-I}_3^-$ 錯体は新規 Fe(III)SCO 錯体であることが明らかとなった。新規 SCO 錯体である $\beta\text{-I}_3^-$ 錯体の高温相と低温相と、今回初めて $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCS}$ の室温相の単結晶 X 線構造解析に成功した。いずれの結晶構造中でも、 $\text{Fe}(\text{qsal})_2$ 分子が配位子間の π - π 相互作用によって1次元配列を形成し、1次元配列間にも π - π 相互作用が存在することで2次元の相互作用ネットワークを形成した構造を持つことが明らかとなった。 $\beta\text{-I}_3^-$ 錯体の方が、1次元配列中の配位子の面間距離は近く分子間 π - π 相互作用としては強いことが示唆されるが、アニオンサイズが大きいため2次元ネットワーク間に π - π の重なりが全く存在しない。一方、NCS 錯体では、面間距離は長いものの2次元ネットワーク間に π - π 相互作用可能な配位子の重なりがあり、擬2次元的なネットワーク構造を持っていた。NCS 錯体と $\beta\text{-I}_3^-$ 錯体の構造の相違点はこれらの錯体の磁性にも現れ、 $\beta\text{-I}_3^-$ 錯体は緩やかな SCO を示すのに対して、NCS 錯体は温度ヒステリシスを伴った協同的なスピン転移を示す。このような SCO 現象の協同性の違いは、分子間相互作用の強さよりむしろ分子間相互作用の次元性の違いに起因していると考えられる。さらに、物理圧効果を調べるために、各錯体に対して圧力下磁化率測定を行った。その結果、 $\beta\text{-I}_3^-$ 錯体は $dT_{\text{SCO}}/dP \sim 7 \text{ K/kbar}$ 、NCS 錯体は $dT_{\text{SCO}}/dP \sim 21 \text{ K/kbar}$ の SCO 転移温度の上昇が観測された。同じ配位子を持つ錯体において、このように大きく異なる圧力効果が観測されたことは、分子間相互作用の次元性、結晶構造と圧力効果に相関があることを示唆している。

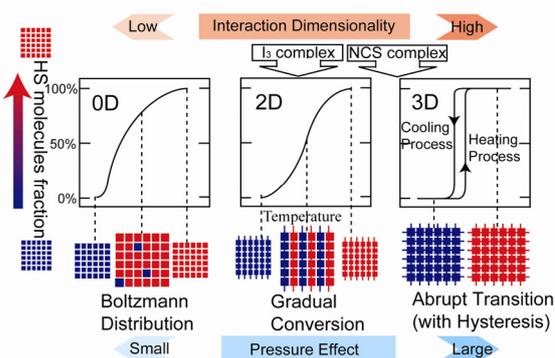
次に SCO との複合物性の開拓という観点から、対アニオンを前述のトリハライドから、アクセプターとして伝導性を与える $\text{Co}^{\text{III}}(\text{Pc})(\text{CN})_2^-$ アニオンに置換した。このアニオンは大きな π 共役系を持ち、 π - π 相互作用による1次元 $\text{Fe}(\text{qsal})_2$ 配列間の次元性の向上が期待される。 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qsal})_2^+$ カチオンと $\text{Co}^{\text{III}}(\text{Pc})(\text{CN})_2^-$ アニオンの部分酸化塩の作製を検討したところ、伝導性錯体 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3$ を得ることに成功した。得られた錯体に対して、磁化率および電気抵

抗率の温度依存性の測定したところ、ほぼ同じ温度域に温度ヒステリシスが観測された。これは $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3$ が SCO スピン転移と電気伝導度とのカップリングした新規伝導性 SCO 錯体であることを示す結果である。構造解析の結果、 $\text{Fe}(\text{qsal})_2$ 分子の強い π - π 相互作用による二量体が横方向への π - π 相互作用でラダー状に並び、 $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ はこのラダーと平行に1次元鎖を形成し交互に配列していた。 $\text{Fe}(\text{qsal})_2$ と $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ の1次元配列との間に π - π 相互作用が存在し、2次元的なネットワークが形成されていた。このようにしてできた2次元ネットワークを挟む形で $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ は π - π 相互作用による2次元層を形成している。この錯体ではヒステリシスを示すため、これらの2種類の2次元層間にも何らかの協同効果が働いていることが示唆される。

本研究を通して明らかになったことは、SCO 現象の協同効果に対する分子間 π - π 相互作用の次元性の重要性である。これは分子間 π - π 相互作用の強さというよりも次元性の向上によりヒステリシスを伴う協同的な転移を示し、そのような結晶構造・パッキングを取る場合に物理圧などの外場に対する応答も大きなことが明らかとなった。こうした分子間相互作用に対する知見は、水素結合や配位結合などよりも弱い相互作用である π - π 相互作用であるが、今後の有機分子の π 電子にかかわる電子物性と SCO 現象との複合物性を実現する上で分子間相互作用の強さに加え、次元性や柔軟性を持たせるという重要な設計指針を与えるものと考えられる。

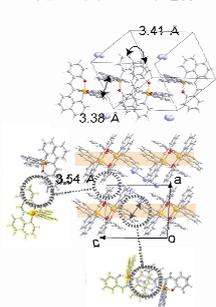


$\beta\text{-I}_3$ 錯体 (左) と NCS 錯体 (右) の圧力効果



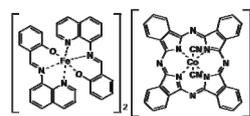
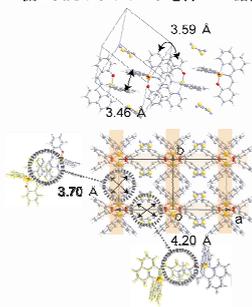
相互作用の次元性と SCO の協同性、圧力効果との相関

2次元のネットワークを持つ $\beta\text{-I}_3$ 錯体

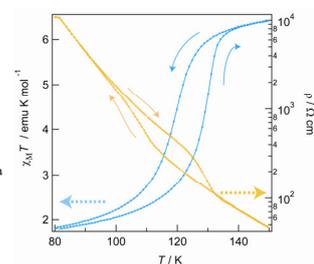


$\beta\text{-I}_3$ 錯体 (左) と NCS 錯体 (右) の結晶構造

擬2次元ネットワークを持つNCS錯体



新規伝導性 SCO 錯体 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3$



謝辞

私にとってこの修士課程は、自分の未熟さを痛感するとともに、多くのことを学び、考えた2年間でした。そうした中で、ここに至ることが出来たのは、私を支え、助けてくださった多くの方々のおかげと感謝致しております。

まず、本研究を進めるにあたり様々なご指導、貴重なご助言を頂き、研究以外の面においても暖かいお言葉をかけてくれ、励ましていただいた森初果准教授に深謝致します。

そして、研究、生活全体にわたって、未熟な私を忍耐強くご指導いただいた高橋一志助教には心より感謝致しております。ありがとうございました。

また、同じ研究室に所属し、共に過した方々にも大変お世話になりました。英語による中間発表のときにご助言をいただいたクリヴィカスサラ氏、入学して間もない私に対して様々なことを教えてくださった市川俊氏と河野謙太郎氏、後輩の私に対しても親しみを持って接してくださった大知弘典氏と新関彰一氏、2年間一緒に学びいろんなことを話し共感してくれた浅野友徳氏、先輩らしいことはほとんど出来なかったけど一緒に楽しく過してくれた優秀な後輩の大塚悠希氏、李相哲氏、中村俊幸氏、森英一氏。皆さんがいたからこそ、これまでやってこられたのだと確信し、本当に感謝致しております。ありがとうございました。