

2010 年 3 月

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

物質系専攻 086025 佐藤 哲也

指導教員：森 初果（准教授）

キーワード：スピנקロスオーバー、鉄錯体、圧力効果、伝導性錯体、複合物性

【序論】

八面体場に置かれた d^4 から d^7 の電子を持つ遷移金属錯体にはその電子配置により低スピン(LS)と高スピン(HS)状態が考えられ、それらのエネルギーが拮抗する場合、温度・圧力・光といった外部刺激によりスピン状態が変化する現象をスピנקロスオーバー(SCO)と呼ぶ。スピン状態変化に伴い磁性や分子構造が大きく変化する分子双安定性を示すため、磁気記録材料やディスプレイなどへの応用が期待され、近年幅広く研究が行われている。我々は鉄(III)錯体の SCO に伴う大きな構造変化を一種の化学圧効果として用いることを考え伝導性 SCO 錯体を開発し、電気伝導性の双安定状態や変調を実現してきた[1,2]。これらの伝導性錯体の構造解析から 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が示唆された。そこで、本研究では SCO の協同性と分子間相互作用との相関を明らかにすることを目的として、比較的強い分子間 π - π 相互作用を持つ鉄(III)錯体 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qsal})_2]\text{X}$ [$\text{qsalH} = N$ -(8-quinoly)-salicylaldehyde, $\text{X} = \text{counter anion}$](図 1)の中でも大きなヒステリシスを伴う SCO を示すことが報告されている $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qsal})_2]\text{NCS}$ [3]に着目し、サイズの異なる直線型アニオンである I_3^- アニオンを導入することで新規な鉄(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{I}_3$ を合成した。その結晶構造と磁性を NCS 錯体と比較することで化学圧効果を検討し、さらにこれらの錯体に対する物理圧効果を合わせて調べたところ、SCO カチオン間の分子間相互作用の強さに加えその次元性が SCO の協同性や圧力効果と関連していることを見出した。

これまで報告例の非常に少ない SCO との複合物性の開拓という観点から、 π - π 相互作用が期待される新規伝導性 SCO 錯体の合成を目指し、対アニオンとして大きな π 共役系を持ち高伝導性部分酸化塩を与える $\text{Co}^{\text{III}}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ [$\text{Pc} = \text{phthalocyaninato}$]に注目した[4]。 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qsal})_2$ 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 2)という組成の伝導性錯体を得ることに成功した。その結晶構造解析から、SCO カチオンとアニオン間に π - π 相互作用のある SCO と伝導性とのカップルした新規な伝導性 SCO 錯体であることが明らかになった。

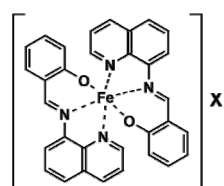


図 1 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{X}$

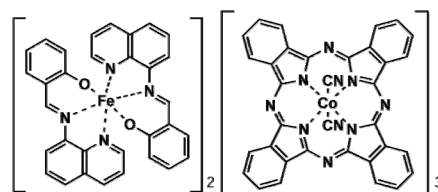


図 2 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3$

【実験方法】

I_3^- 錯体は tetra-*n*-butylammonium triiodide と $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{Cl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ をそれぞれ H 型セルの両端に入れ溶媒にメタノールを用い拡散法により合成した。NCS 錯体は文献[3]に従って合成した。 $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ 錯体は、 $\text{K}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$ 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られた $[\text{Fe}(\text{qsal})_2][\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ をアセトニトリルに溶解して定電圧電解することで合成した。単結晶 X 線構造解析は分子科学研究所機器センターの Rigaku CMF007 Mercury CCD system で行った。磁化率測定は Quantum Design MPMS を用い、磁場 0.5 T, 5 - 320 K の温度領域を 1 K/min で温度掃

引した。圧力発生は Be-Cu 製ピストンシリンダー型圧力セルを利用し、圧力媒体にはダフネ 7373 を用い、圧力の校正は Sn の超伝導転移温度の変化を観測することで行った。圧力下の磁化率測定では試料を入れない圧力セルからのレスポンスをバックグラウンドとして差し引くことで試料正味の磁化を決定した。Co(Pc)(CN)₂ 錯体は微小単結晶しか得られなかったため、40 - 300 K の温度領域を交流二端子法により抵抗率測定を行った。

【結果・考察】

I₃ 錯体の磁化率の温度依存性を図 3a に示す。300 K で $\chi_M T = 3.72 \text{ emu K mol}^{-1}$ (Fe(qsal)₂ 分子の 84% が HS 状態) であり、温度を下げていくと緩やかに減少し ($T_{1/2} = 240 \text{ K}$)、50 K で $\chi_M T = 0.96 \text{ emu K mol}^{-1}$ (15% が HS 状態) に変化した。つまり I₃ 錯体は新規 SCO 錯体であることが示唆された。NCS 錯体はこれまでの報告[3]と同様、65 K の温度ヒステリシスを持つ協同的な SCO 転移を示した(図 3b)。

I₃ 錯体は 50, 293 K、NCS 錯体は 293 K において結晶構造解析を行った(図 4a,b)。それぞれの晶系と空間群は、I₃ 錯体が三斜晶系の $P\bar{1}$ 、NCS 錯体が単斜晶系の $P2_1/n$ であることが分かった。また、I₃ 錯体の 50 K、293 K の Fe(qsal)₂ 分子は、これまで報告されている LS、HS 状態の配位結合長、配位結合角の値にそれぞれ近い値であり、配位構造の観点からも新規 SCO 錯体であることが明らかとなった。I₃ 錯体および NCS 錯体は非常に類似した分子配列を持っており、隣接する Fe(qsal)₂ 分子の qsal の π 平面同士が、I₃ 錯体は面間隔 3.38, 3.41 Å で、NCS 錯体は 3.46, 3.59 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 1 次元配列を形成し、その隙間に各アニオン (I₃, NCS) が入り込む構造をとっている。また、50 K において I₃ 錯体は面間隔が 3.19, 3.22 Å に変化した。I₃ 錯体は c 軸方向の 1 次元鎖間にも面間隔 3.54 Å の重なりがあり、2 次元の π - π 相互作用のネットワークを形成している。一方で NCS 錯体は、NCS の分子サイズが I₃ に比べて小さく、 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 の重なりがあり、擬 2 次元の π - π 相互作用のネットワークを形成している。これは SCO 挙動の協同性に対して、分子間相互作用の強弱に加え分子間相互作用の次元性が重要であることを示している。

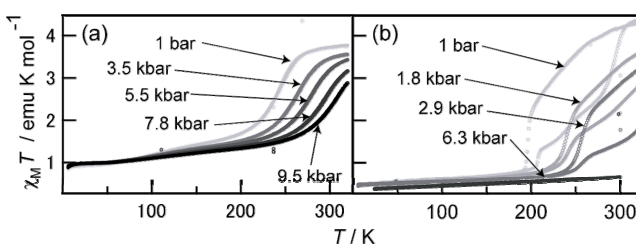


図 3 (a)I₃ 錯体、(b)NCS 錯体の磁化率の温度依存性

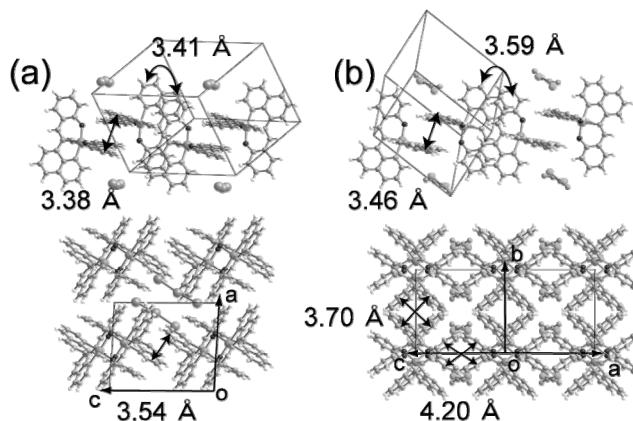


図 4 293 K における(a)I₃ 錯体、(b)NCS 錯体の結晶構造

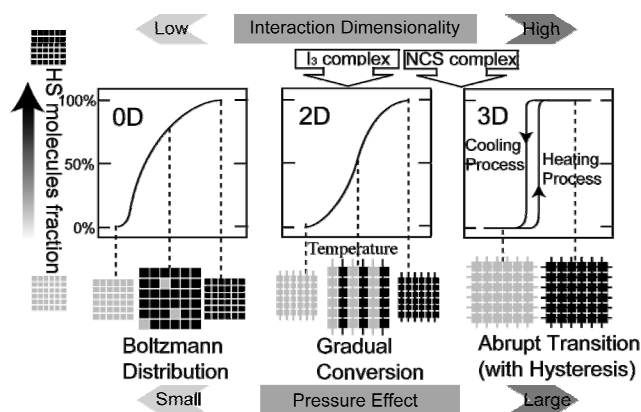


図 5 分子間相互作用と SCO 挙動、圧力効果との相関性

圧力効果については図3に示したように、 I_3 、NCS 錯体ともに T_{SCO} の高温側へのシフトが観測された。 I_3 錯体のシフトの割合 dT_{SCO}/dP が 7 K/kbar なのに対して、NCS 錯体はヒステリシスの狭まりを伴い $dT_{SCO}/dP = 21$ K/kbar という非常に大きな圧力効果が観測された。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が、大きく異なる圧力効果を示した。つまり、圧力効果の相違も結晶構造や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5)。

$Co(Pc)(CN)_2$ 錯体の磁化率および電気抵抗率の温度依存性には、同じ温度域にヒステリシスが観測された(図6)。これは SCO と電気伝導度がカップリングしていることを示しており、 $Co(Pc)(CN)_2$ 錯体は新規伝導性 SCO 錯体であることが明らかとなった。 $Co(Pc)(CN)_2$ 錯体の構造を図7に示す。 $Fe(qsal)_2$ 分子が強い π - π 相互作用により二量体を組み、二量体に対して横方向 (a 軸方向) ヘラダー状に並んでいた。 $Co(Pc)(CN)_2$ は a 軸方向への1次元配列と ac 面内の2次元層を形成しており、 $Fe(qsal)_2$ と1次元配列を作る $Co(Pc)(CN)_2$ との間に π - π 相互作用が認められた。従って、 $Fe(qsal)_2$ 分子のラダー間に $Co(Pc)(CN)_2$ を介した π - π 相互作用のネットワークが形成され、2次元的な協同効果が発揮された結果として SCO と伝導性とのカップリングが実現したものと考えられる。

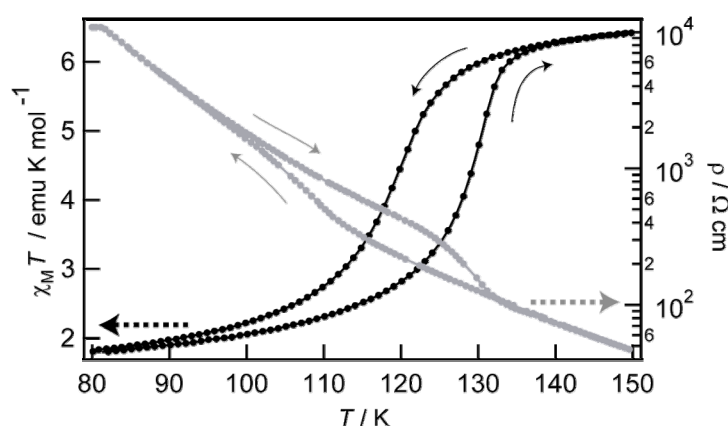


図6 $Co(Pc)(CN)_2$ 錯体の磁化率と抵抗率の温度依存性

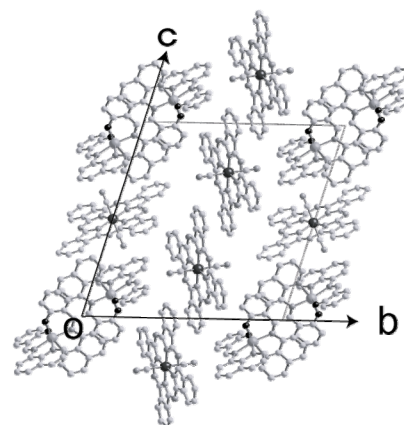


図7 $Co(Pc)(CN)_2$ 錯体の結晶構造

【まとめ】

強い π - π 相互作用を有する SCO 錯体に対する化学圧・物理圧効果を検討したところ、SCO 分子間の π - π 相互作用の次元性が向上することで温度ヒステリシスを伴う1次の SCO 相転移へ近づくこと、より大きな圧力効果を示すことが明らかとなった。また、SCO 錯体の対アニオンを、広い π 共役系を持つ対アニオン $Co(Pc)(CN)_2$ に置換したことで、SCO と電気伝導性がカップルした新規な伝導性 SCO 錯体を開発することに成功した。

【参考文献】

- [1] K. Takahashi *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 130 (2008) 6688.
- [2] K. Takahashi *et al.*, Inorg. Chem., 45 (2006) 5739.
- [3] H. Oshio *et al.*, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1987) 1341.
- [4] H. Hasegawa *et al.*, J. Mater. Chem., 8 (1998) 1567.

【論文・学会発表】

1. K. Takahashi, T. Sato *et al.*, Physica B., (2010) in press.
2. 佐藤他、第2回分子科学討論会、「鉄(III)スピנקロスオーバー錯体に対する圧力効果」
3. 佐藤他、日本化学会第89春季年会、「鉄(III)錯体における分子間相互作用とスピנקロスオーバーの相関」
4. T. Sato *et al.*, ISCOM2009, "Correlation between Cooperative Spin Crossover Phenomena and Intermolecular Interactions in Fe(III) Complexes"