

2P013

ホフマン型スピנקロスオーバー錯体 $\text{Fe}(\text{pyridine})_2\text{M}(\text{CN})_4$ ($\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$) の磁気挙動
(東邦大理) 岸田貴範・小曾根崇・金谷親英・齊藤敏明・北澤孝史

【序】六個の d 電子を持つ八面体六配位 Fe^{2+} 錯体は、高スピン状態と低スピン状態をとり、温度、圧力、光、磁場等で高スピン状態から低スピン状態に変化するスピנקロスオーバー挙動を示す錯体群がある。また、スピנקロスオーバー錯体は、磁性のみならず、それに付随して、伝導性、誘電性、色の変化などで興味深い物性を持つ可能性が高いため、とりわけ機能性材料としての期待が高まっている。

当研究室では、 Fe^{2+} 八面体ユニットと $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ 平面四配位ユニットがシアノ架橋配位子で連結し、 Fe^{2+} イオンどうしの共同効果を期待できる配位ポリマー金属錯体のスピנקロスオーバー挙動について研究を進めてきた。今回、高分子錯体であるホフマン型錯体 $\text{Fe}(\text{pyridine})_2\text{M}(\text{CN})_4$ ($\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$) のピリジン配位子を重水素化することにより、どのようにスピנקロスオーバー挙動が変化するか研究を行い、研究例が少ない、いわゆるスピנקロスオーバー挙動における同位体効果について検討した。

【実験】市販されている重水素化されていない $\text{py} = (\text{pyridine})$ と重水素化している $\text{py-D}_5 = (\text{pyridine-D}_5)$ を配位子として用いて、ヘテロ金属配位高分子 $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{py})_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$; $\text{M}=\text{Pd}$ (1), Pt (2)、 $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{py-D}_5)_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$; $\text{M}=\text{Pd}$ (3), Pt (4) を同じ合成条件で、合成した。1, 2 については、単結晶の合成に成功したので、得られた単結晶を X 線構造解析(300K, 90K)を行い、磁化率測定については、1-4 について粉末結晶で、SQUID 測定を行った。

【結果と考察】1, 2 については、今まで単結晶の生成が困難であったが、合成条件を詳しく検討することにより、今回単結晶の合成に成功し単結晶 X 線構造解析により構造を明らかにすることができた。化合物 1 の構造を Fig.1 に示した。

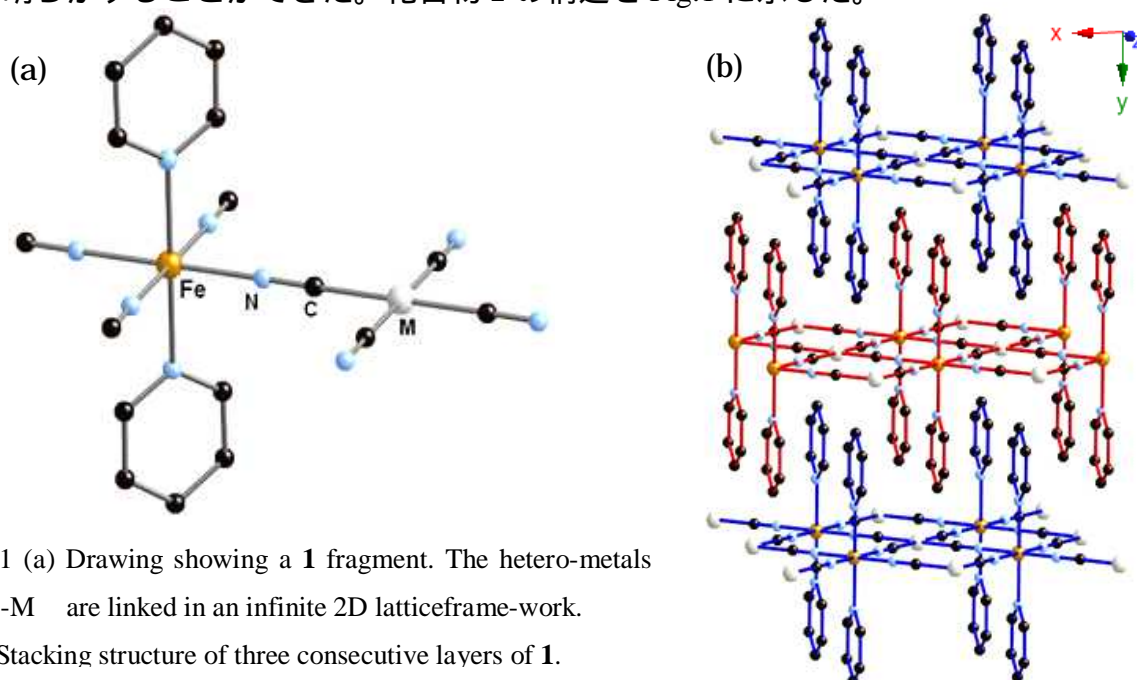


Fig.1 (a) Drawing showing a 1 fragment. The hetero-metals Fe -M are linked in an infinite 2D latticeframe-work.
(b) Stacking structure of three consecutive layers of 1.

化合物 1, 2 は共に Fe()と M()を有する配位高分子であり、八面体六配位の Fe()が M()のテトラシアノメタレートによって架橋されることで二次元のシート型構造を形成している。そして、シート型構造の Fe()の上下はピリジン配位子が配位している。1 の Fe-N 間の平均結合距離は、300K では Fe-N(py)= 2.21 Å, Fe-N(CN)= 2.16 Å で、90K では Fe-N(py)= 2.01 Å, Fe-N(CN)= 1.95 Å であり、それぞれ高スピン状態、低スピン状態に相当している。3, 4 の粉末 X 線回折データより、1, 2 と同型構造であることが支持される。また、この 1, 2 の空間群は C_{mmm} であり、Fe(py)₂Ni(CN)₄ の空間群 $C_{2/m}$ と異なる¹⁾。これは、Ni²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺ のイオン半径の違いに関連していると考えられる。

1-4 の SQUID 測定は 300 ~ 2K まで測定を行なった。結果を Fig.2 に示す。1-4 はいずれも 90% 程度のスピン転移を持ったスピנקロスオーバーを発現することを確認した。また、転移点 ($T_{1/2}^{\downarrow}$, $T_{1/2}^{\uparrow}$) およびヒステリシス幅はそれぞれ、1 で $T_{1/2}^{\downarrow} = 212.8\text{K}$, $T_{1/2}^{\uparrow} = 229.3\text{K}$, 16.5K、2 で $T_{1/2}^{\downarrow} = 210.8\text{K}$, $T_{1/2}^{\uparrow} = 225.6\text{K}$, 16.3K、3 で $T_{1/2}^{\downarrow} = 214.5\text{K}$, $T_{1/2}^{\uparrow} = 230.8\text{K}$, 14.8K、4 で $T_{1/2}^{\downarrow} = 214.5\text{K}$, $T_{1/2}^{\uparrow} = 230.8\text{K}$, 16.3K であり、両系とも重水素化したピリジンを用いた方が高温側でスピン転移を起していることが確認できた。

以前に報告されている Fe-Ni 系²⁾では重水素化によって低温側にスピン転移がシフトすることが確認され、今回との報告とは明らかに異なる挙動を示している。Fe-Pd 系および Fe-Pt 系では、Fe-Ni 系と結晶構造の空間群が異なることが、スピン転移のシフトの方向に関係している可能性もある。また、Pd, Pt が Ni よりかなり重いことも関連しているかもしれない。

スピנקロスオーバー挙動には、サンプル依存性があるので、今回の同位体効果が有意のものか、異なるバッチのサンプルを用いて実験を現在行っている。また、スピンスロスオーバー挙動における圧力効果³⁾と同位体効果を化学圧力効果と考えたときの関連性について検討している。

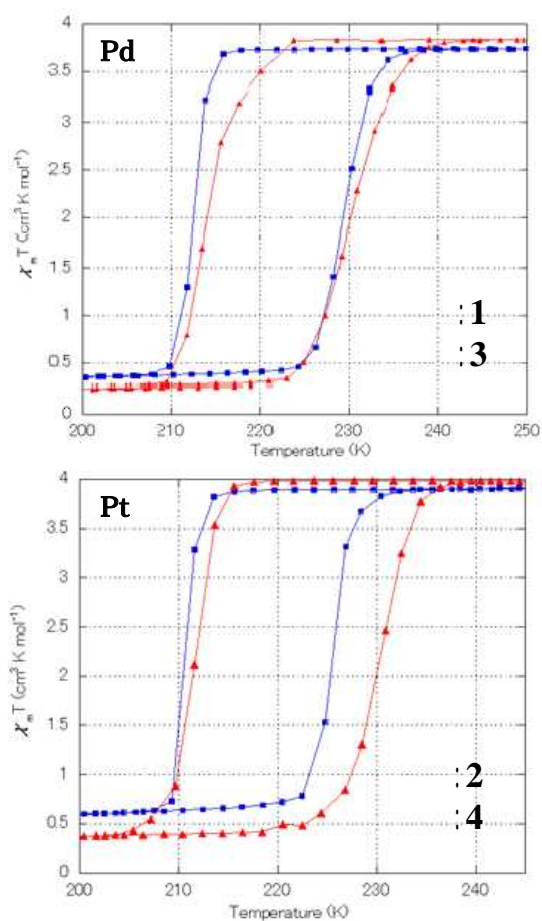


Fig.2 Temperature dependence of the magnetic susceptibility for Fe-Pd (top) and Fe-Pt (bottom).

1) T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki., *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**,119

2) K. Hosoya, T. Kitazawa, M. Takahashi, M. Takeda., J-F. Meunier, G. Molnar, A. Bousseksou *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 1682-1688

3) G. Molnar, T. Guillon, N. Moussa, L. Rechinat, T. Kitazawa, M. Nardone, A Bousseksou., *Chemical Physics Letters.*, 2006, **423**, 152-156