

鉄(III)錯体におけるスピン状態の圧力効果

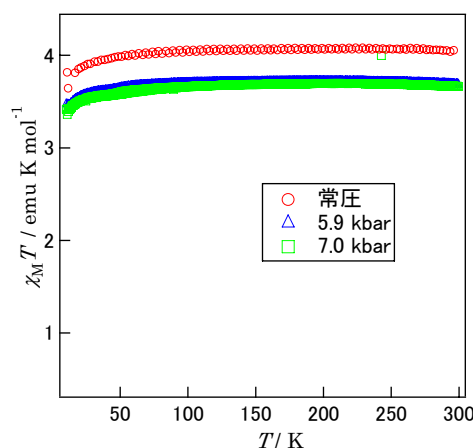
(東大物性研¹, 九大先端研²)○佐藤哲也¹, 高橋一志¹, 森初果¹, 田島裕之¹, 佐藤治²

【序】 スピントロニクス(SCTO)錯体は温度、圧力、光といった外場に応答し、そのスピン状態が変化する錯体である。このようなスピン状態変化に伴う電子的、構造的な分子双安定性のため、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。SCO錯体の磁性変化は温度や光をパラメーターとして非常に数多くの研究がなされている一方で、圧力効果に関する報告は少なく、その中でも鉄(III)SCO錯体における圧力効果についての研究例は非常に少ない。これまで我々は、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で、伝導性錯体の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においてSCO現象を担う鉄(III)錯カチオン $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-qsal})_2$ [$\text{qsalH} = N(8\text{-quinolyl})\text{-salicylaldimine}$]は、配位子間の π - π 相互作用に基づく協同効果の違いにより多彩なスピン状態の温度変化を示すことが知られ、配位子上の置換基R、対アニオンを変換することで錯体の結晶構造と化学圧効果を系統的に調べることが可能である。従って、鉄(III)錯体 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-qsal})_2]\text{X}$ の圧力効果を調べることは分子性金属錯体の分子間相互作用への圧力効果の系統的理解へ結びつくことが期待される。そこで、鉄(III)SCO錯体の圧力効果を明らかにするため、今回これまでに低温まで高スピン状態を保つことが知られる $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qsal})_2]\text{Cl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ [3]と大きなヒステリシスを伴うSCOを示すことが知られる $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qsal})_2]\text{NCS}$ [4]に対して圧力効果の検討を行ったので報告する。また、対アニオン交換により新規な鉄(III)SCO錯体 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{I}_3$ を合成することが出来たので、その磁性と圧力効果についても報告する。

【実験】 Cl錯体、NCS錯体は文献にしたがって合成した[3,4]。I₃錯体はTBA・I₃ (TBA = tetra-*n*-butylammonium)と $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qsal})_2]\text{Cl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ との複分解により合成した。圧力発生は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、圧力の校正は鉛の超伝導転移温度の変化を観測することで行った。磁化率はQUANTUM DESIGN MPMS-2 を用い、磁場 0.5 T, 5–320 Kの温度領域で 1 K/minで温度掃引し、圧力セル、圧力媒体と鉛のバックグラウンドを差し引くことで、試料の磁化を測定した。

【結果・考察】 Cl錯体における $\chi_M T$ の温度依存性を図1に示した。常圧では測定温度範囲全体においてほぼ高スピン(HS)状態で、文献[3]と同様の結果が得られた。圧力を加え測定した結果、7.0 kbarの圧力下においても $\chi_M T$ の温度依存性にほとんど変化は認められなかった。

NCS錯体の磁化率の温度依存性を図2に示す。常圧では冷却過程において、HS状態から $\chi_M T$ 値は緩やかに減少し始め、200 K付近で急激な転移を示した後、ほ

図1 Cl錯体の $\chi_M T$ 温度依存性

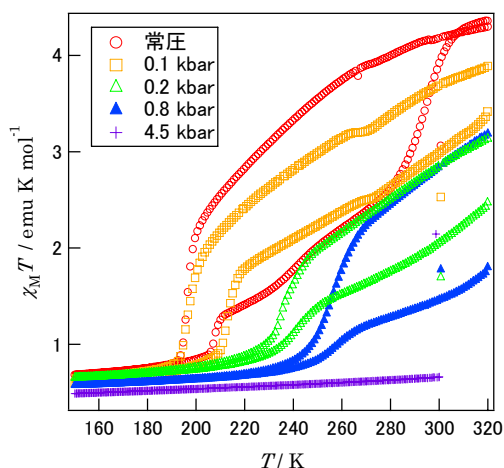


図2 NCS錯体の $\chi_M T$ の温度依存性

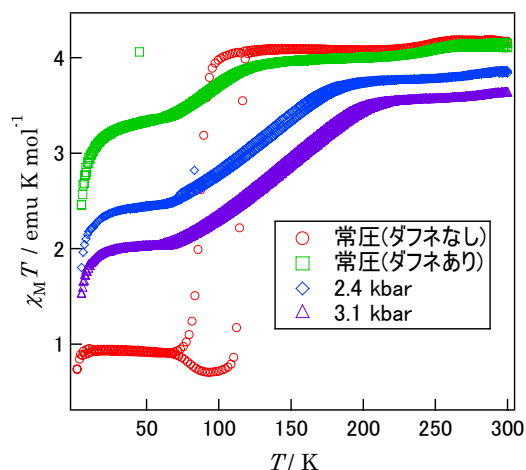


図3 I₃錯体の $\chi_M T$ の温度依存性

ぼ低スピン (LS) 状態となった。昇温過程では逆に、LS状態から緩やかに転移し、280 K付近でHS状態への急激な転移を示し、文献[4]と同様の 80 K程度の大きな温度ヒステリシスを示した。0.1 kbar加圧した結果、昇温過程で 210 K付近に急激な転移が出現した。圧力の上昇に従い、LS状態の比率の増大と急激な転移の温度上昇、温度ヒステリシスの減少が観測され、さらに圧力を加え 4.5 kbarでは完全にLS状態になることが確認された。

I₃錯体の常圧における $\chi_M T$ の温度依存性は、85–115 Kに 30 Kのヒステリシスを伴う急激な転移が観測され新規な鉄(III)SCO錯体であることが明らかとなった (図3)。しかしながら圧力媒体を入れて測定したところ、常圧でも磁気的性質が変化し、温度ヒステリシス、急激なスピン転移は共に消失した。このサンプルに圧力をかけたところ、LS状態の比率の増大が観測されるものの、なだらかなLSからHSへのスピン状態変化の開始温度に変化はなかった。

Cl錯体のスピン状態が圧力に対してほとんど応答を示さなかったのに対し、NCS錯体では 0.1 kbarという低圧からLS状態の増大と転移温度の上昇が観測された。これは、NCS錯体では、LS相とHS相がエネルギー的に非常に近い状態にあり、圧力に対して敏感に応答するのに対し、安定なHS相を有するCl錯体ではLS状態に転移させるためには、さらなる高圧を加える必要であることを示唆している。このように、同種の鉄(III)錯イオンからなる異種対アニオンの錯体間でそれらのエネルギー状態が全く異なる原因は、それらの結晶構造と鉄(III)錯イオン間の分子間相互作用に密接な関係があると考えられる。今後これら錯体の単結晶構造解析や熱力学的な性質についても検討を行ない合わせて報告する予定である。また、I₃錯体はNCS錯体と同様の直線型のアニオンからなる錯体であり、LS相とHS相がエネルギー的に拮抗するSCO錯体であることが明らかとなったが、圧力媒体の何らかの影響により変質が起こっているものと考えられる。今後、異なる圧力媒体を利用することにより変質の原因を明らかにしていく予定である。

【参考文献】

- [1] K. Takahashi et al., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5739.
- [2] K. Takahashi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6688.
- [3] R. Dickinson et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, *39*, 1531.
- [4] H. Oshio et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1341.