

3P049

シアン化物イオン架橋鉄 - コバルト 14 核錯体の構造と外場誘起スピン転移 (筑波大院・数物) ○三ツ元清孝, 大城愛美子, 西川浩之, 大塩寛紀

【序】シアン化物イオンで架橋された金属錯体は、シアン化物イオンを介して金属イオン間に磁氣的・電子的相互作用が働くことから興味もたれ、プルシアブルー類縁体やディスクリートな多核錯体の物性が広く研究されている。近年ではシアン化物イオン架橋の高い設計性を利用して、異種金属イオンをディスクリートな多核錯体中に合理的に配置することで、孤立分子一つが磁石のように振る舞う単分子磁石や、電荷移動誘起スピン転移 (CTIST: Charge Transfer Induced Spin Transition) を示す化合物が報告されている。^{1,2)} また、シアン化物イオンは弱酸性のプロトドナーと水素結合を形成することができるため、プロトドナー性配位子を同時に導入すれば分子構造の拡張のみならず、巨大な骨格の形成が期待できる。我々は、プロトドナーであるピラゾール部位を導入した新規配位子 HL (図 1(a)) を用い、配位結合と水素結合により形成された巨大な骨格構造をもつ 14 核錯体 $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}_8(\text{CN})_{24}(\text{tp})_8(\text{HL})_{10}(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)_4 \cdot 12\text{MeCN} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**1**) を既に報告している。³⁾ **1** はシアン化物イオン架橋を介した Fe - Ni イオン間の強磁性的相互作用により $S = 10$ の高スピン基底状態をもち、極低温で単分子磁石挙動を示す。**1** では金属イオン間に磁氣的相互作用のみが顕著に現れており、電子的相互作用は見られなかった。高スピンクラスターにおいて金属イオン間に強い電荷移動相互作用を発現させることができれば外場による磁氣的双安定性が期待できる。そこで今回、Fe - Co イオン間の CTIST の発現と外場による磁性制御を目的として、**1** と同様の骨格を有する新規 Fe-Co14 核錯体 $[\text{Co}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}_8(\text{CN})_{24}(\text{tp})_8(\text{HL})_{10}(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)_4 \cdot 12\text{MeCN} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**2**) を合成し、その構造および熱・光による CTIST 挙動について調べたので報告する。

【実験】錯体 **2** は、 $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、配位子 HL、 $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3(\text{tp})]$ および Bu_4NPF_6 をアセトニトリル中で混合することで赤色柱状結晶として得た。この結晶を用いて X 線結晶構造解析、磁化率および ^{57}Fe メスバウアー測定を行った。

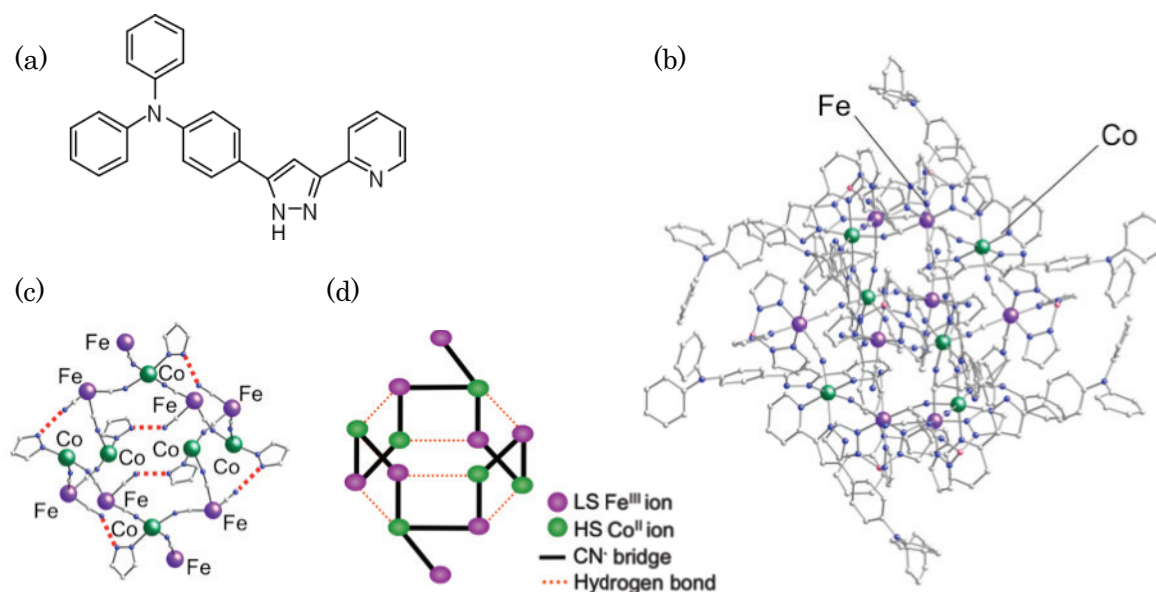


図 1 (a) 配位子 HL, (b) **2** の錯体カチオンの結晶構造, (c) コア構造 (赤点線は水素結合)
(d) コア構造の模式図

【結果と考察】錯体 **2** のカチオン部の結晶構造を図 1 (b) に示す。**2** は **1** と結晶学的に同型であった。錯体カチオンは外直径がおよそ 3.5 nm の巨大球状分子であり、8 つの低スピン (LS) Fe^{III} イオンと 6 つの高スピン (HS) Co^{II} イオンが CN⁻ で架橋された環状 14 核コア構造をもつ。また、Fe イオンの配位子のうち架橋に利用されていない 6 つの CN⁻ は配位子 HL のピラゾール部位と分子内水素結合を形成しており(図 1 (c), (d))、これが巨大な骨格の形成に関与していると考えられる。**2** の結晶は錯体カチオンが細孔構造を形成しており、細孔には結晶溶媒である水とアセトニトリルが存在していた。

錯体 **2** は **1** とは異なり結晶溶媒の脱離によって磁気挙動が大きく変化する。**2** の $\chi_m T$ vs. T plot を図 2 に示す。母液から取り出してすぐのサンプルでは、300 K における $\chi_m T$ 値は 20.35 emu mol⁻¹ K であり、8 つの LS Fe^{III} イオンと 6 つの HS Co^{II} イオンからなる理論値 17.9 emu mol⁻¹ K ($g = 2.3$) に近い値であった。このサンプルは、室温付近で熱分解により不可逆な磁気挙動を示した。錯体 **2** の単結晶を常圧、18 °C で 2 日間乾燥させたサンプル (**3**) は、210 K で可逆なスピン転移を示した。**3** は元素分析および熱重量分析から、結晶溶媒である 12 個のアセトニトリルが脱離したものと考えられ、磁気挙動の変化は結晶溶媒脱離に誘発されたと考えられる。**3** の ⁵⁷Fe メスbauer測定結果を図 3 に示す。250 K では LS Fe^{III} に帰属されるピークのみが観測されたが、20 K では LS Fe^{III}、LS Fe^{II} に帰属される 2 種類のダブルレットが観測され、面積強度比はおよそ 3 : 1 であった。従って 210 K におけるスピン転移は Fe-Co 間の CTIST によると考えられる。CTIST 挙動を示す多核錯体は数例しか報告されていない。^{2, 4)} **3** に 5 K において 720 nm の光を照射したところ、急激な $\chi_m T$ 値の増加が観測された(図 2)。これは光励起による準安定相への光誘起 CTIST のためと考えられる。⁴⁾ 光照射をやめ昇温したところ、90 K 付近で光誘起相は基底状態へ緩和した。当日は錯体 **2, 3** の交流磁化率測定の結果についても報告する。

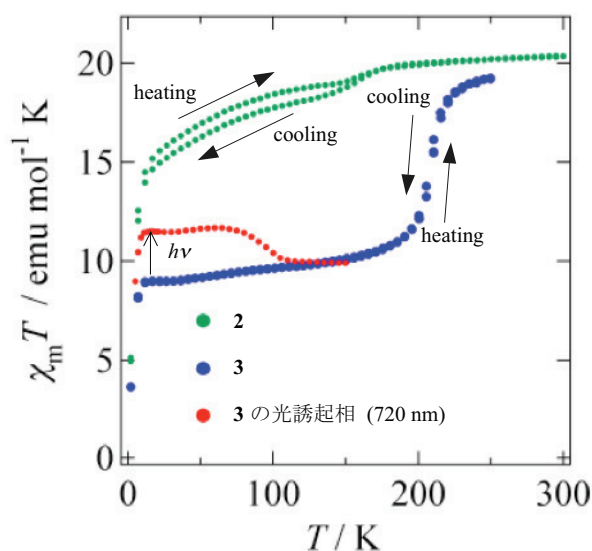


図 2 **2, 3** の $\chi_m T$ vs. T plot

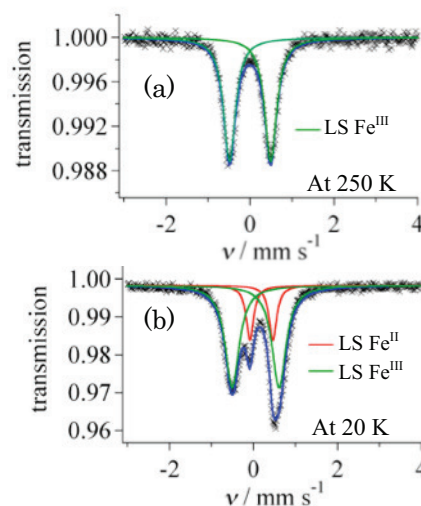


図 3 **3** の ⁵⁷Fe メスbauer測定
(a) 250 K (b) 20 K

- 1) S. M. Holmes *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4214-4215. 2) K. R. Dunbar *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6222-6223. 3) 三ツ元 他、日本化学会 第 89 春季年会、2K2-34. 4) S. M. Holmes *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 252-258.