

Tetrakis(2-pyridyl)methane 類を配位子に持つ鉄(II)錯体の構造と

スピנקロスオーバー及び光誘起励起状態捕捉

(電通大院先進理工) ○廣澤 直樹, 大曾 裕也, 石田 尚行

【序論】

スピנקロスオーバー錯体は低スピン状態と高スピン状態の二つのスピン状態に双安定性を持ち、外的刺激によってスピン状態を変化させることが出来ることから、磁性材料やスイッチング材料などへの応用が期待されている。特に低温相側、低スピン状態の錯体に光照射することで、準安定相である高スピン状態にトラップできる現象は光誘起励起状態捕捉(LIESST)現象と呼ばれ、光誘起磁性を示す材料として注目されている。

Tetrakis(2-pyridyl)methane 類は中心炭素と結合したピリジン環を複数持つため、鉄(II)イオンに対し二分子配位することで、スピנקロスオーバーを示しやすいとされる $[\text{FeN}_6]^{2+}$ 環境の実現が容易である(図 1)。この系においては Fe(II) 及び Co(II) イオンを中心金属に持つものがスピנקロスオーバーを示すことがすでに報告されている[1][2]。そこで結晶溶媒やカウンターアニオンの変化させることでスピנקロスオーバー部位に与える化学的圧力を変化させ、物性に与える影響の調査を試みた。

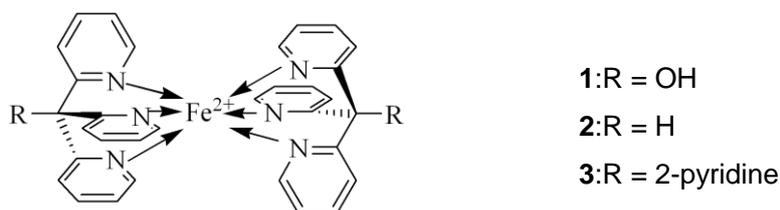


図 1. 目標とした配位構造

【合成】

配位子として tris(2-pyridyl)methanol (4)、tris(2-pyridyl)methane (5)、tetrakis(2-pyridyl)methane (6) を文献[3][4]を参考に合成した(図 2)。

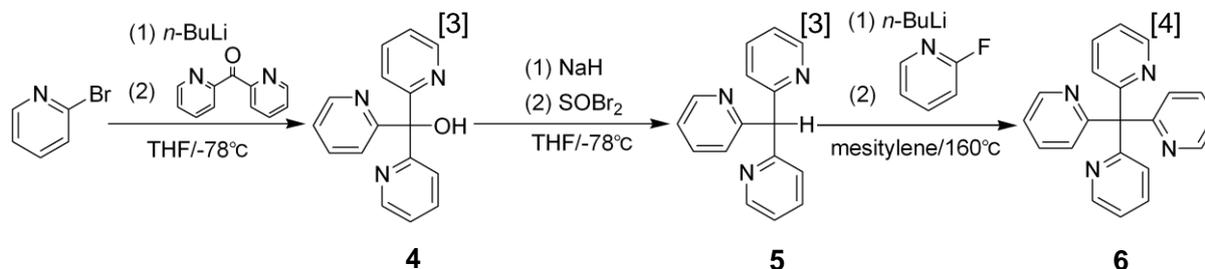


図 2. 配位子の合成

【結果および考察】

6 を配位子に用いた錯体では、カウンターアニオンとして thiocyanate アニオンを用い methanol

および ethanol 溶媒中で錯形成を行った。methanol 中での錯形成では単結晶 X 線構造解析により、 $[\text{Fe}_6\text{2}](\text{NCS})_2 \cdot 2\text{MeOH}$ (**7**)と同定され(図 3)、スピנקロスオーバー及び LIESST 現象を示すことがわかっている(図 4)^[1]。また ethanol 中での錯形成では **7** とほぼ同型の $[\text{Fe}_6\text{2}](\text{NCS})_2 \cdot 2\text{EtOH}$ (**8**)が得られた。**8** は 350 K まで低スピン錯体であったが、ロータリーポンプを用いた減圧下、約 400 K にて結晶溶媒の脱離を試みたところ、一部がスピנקロスオーバー錯体に変化した(図 5)。結晶溶媒の脱離によって、スピנקロスオーバー部位に与える化学的圧力が変化したために起こったものと考えられるが、詳細は調査中である。また化学的圧力効果のスピנקロスオーバーに与える影響をさらに調査するため、異なる溶媒や NCO^- 、 NCS^- 、 N_3^- などをカウンターアニオンに用いた錯形成を検討中である。

5 を配位子に用いた錯体では、金属:配位子比が 1:1、1:2 混在型がスピנקロスオーバー及び LIESST を示す^[1]。Methanol および水中において溶液の状態です 30 分程度攪拌し、冷却することで結晶化させ、単結晶 X 線構造解析を行ったところ $[\text{Fe}_5\text{2}](\text{NCS})_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $[\text{Fe}_5\text{2}](\text{NCS})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ とそれぞれ同定し、どちらも低スピン錯体であった。

4 を配位子に用いた錯体では methanol 中、室温で錯形成を行うと直ちに固体が析出し、単結晶 X 線構造解析によって $[\text{Fe}_4\text{2}](\text{NCS})_2$ と同定され、スピנקロスオーバー及び LIESST を示す^[1]。そこで、新たに NCO^- 及び Cl^- をカウンターアニオンに持つ錯体の合成を methanol 中にて行ったが、どちらも低スピン錯体であった。さらに知見を深めるため異なるカウンターアニオンに用いた錯形成を検討中である。

【文献】

- [1] 大曾裕也, 野上隆, 石田尚行, 2K2-23, 日本化学会第 89 春季年会(2009).
- [2] R. Ishikawa, K. Matsumoto, K. Onishi, T. Kubo, A. Fuyuhiko, S. Hayami, K. Inoue, S. Kaizaki, S. Kawata, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 620.
- [3] D. L. White, J. W. Faller, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3119.
- [4] K. Matsumoto, M. Kannami, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2861.

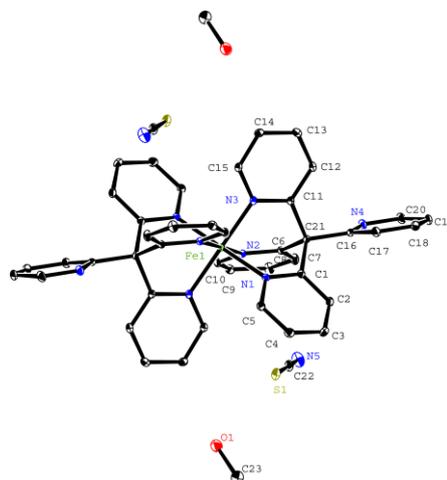


図 3. **7** の ORTEP 図

熱振動楕円体は 50% で描画
水素原子は省略した。

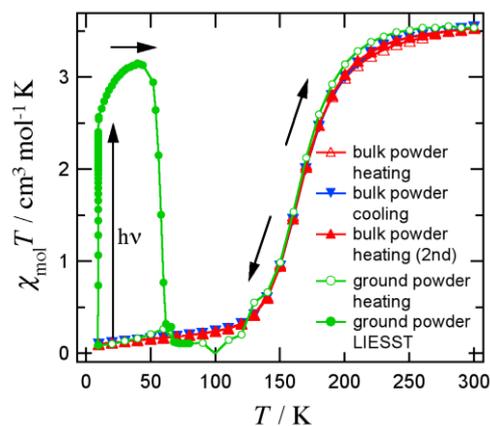


図 4. **7** の磁化率の温度変化^[1]

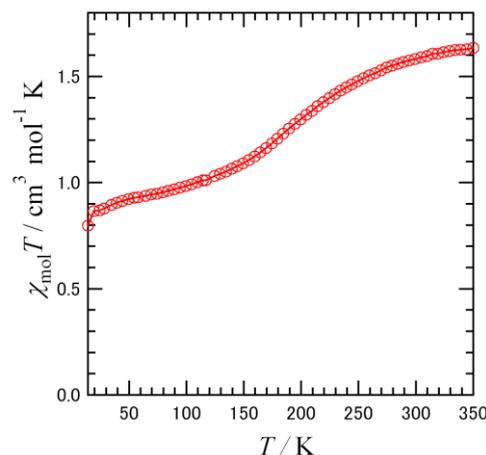


図 5. 熱処理後の **8** の
磁化率の温度変化