

カチオン- π 相互作用による分子性スピנקロスオーバー錯体の

大きなヒステリシスの発現

(九州大学先導物質化学研究所) 姜舜徹、塩田淑仁、仮屋崎彰、金川慎治、吉澤一成、佐藤治

Large Hysteresis Arising from Cation- π Interaction in an Fe(III)

Spin-Crossover Complex

(Kyusyu Univ. IMCE.) Soonchul Kang, Yoshihito Shiota, Akira Kariyazaki, Shinji Kanegawa,
Kazunari Yoshizawa, Osamu Sato

【序】 スピנקロスオーバー(SCO)錯体は、熱、光などにより低スピン状態(LS)と高スピン状態(HS)が可逆に変化する双安定性分子として知られ、SCOに伴い錯体の磁性・色・分子構造が大きく変化するため、光磁性メモリやディスプレイ、分子スイッチング素子としての応用が検討され近年注目を集めている。デバイス材料としてSCO錯体を用いる場合には、室温付近で30-50 Kのヒステリシスループをもつスピン転移が必要とされる。最近、我々は分子間の協同効果を強める新しい戦略として、カチオン- π 相互作用を分子間に導入することで、室温付近で69 Kの大きなヒステリシスを示すSCO錯体の開発に成功した。今回、この新規SCO錯体**1**: $\mathbf{K}[\mathbf{Fe}(\mathbf{5-Brthsa})_2]$ ($\mathbf{H}_2\text{-5Brthsa}$ = 5-bromosalicylaldehyde thiosemicarbazone)の構造と磁気特性について報告する。

【実験】

配位子 $\mathbf{5-Brthsa-H}_2$ に過剰の KOH を加え水中で加熱還流した。その溶液に $\mathbf{Fe}(\mathbf{NO}_3)_3 \cdot 9\mathbf{H}_2\mathbf{O}$ 水溶液を滴下し、放冷後静置することにより、濃緑色結晶錯体 **1**: $\mathbf{K}[\mathbf{Fe}(\mathbf{5-Brthsa})_2]$ を得た。合成した錯体については、元素分析、質量分析測定、赤外分光法(IR)、紫外・可視(UV-Vis)吸収スペクトル測定、squid 測定、単結晶 X 線構造解析、磁化率測定を行い、その構造及び物性を評価した。

【結果と考察】

1の123 Kでの単結晶X線構造解析から、FeはONSで三座配位した六配位八面体構造をとっており、Fe-N, Fe-O, Fe-S間の金属-配位子間の結合距離はそれぞれ1.942, 1.952, 2.238 ÅとFe(III)の低スピン状態であることが示唆された(図 1 a)。カウンターカチオンである \mathbf{K}^+ イオンは、隣接する二つづつのN,O,Sに配位されており、またK-C(1), K-C(2), K-C(3)間結合距離が3.059, 3.440, 3.783 ÅとK-C間のファン・デル・ワールス半径の和(4.45 Å)より短くなっていた。これは、K原子と配位子の芳香環との間での強いカチオン- π 相互作用の存在を示唆し、結果としてK原子を介し

てFe(III)錯体が二次元ネットワーク構造を形成していた(図1b)。

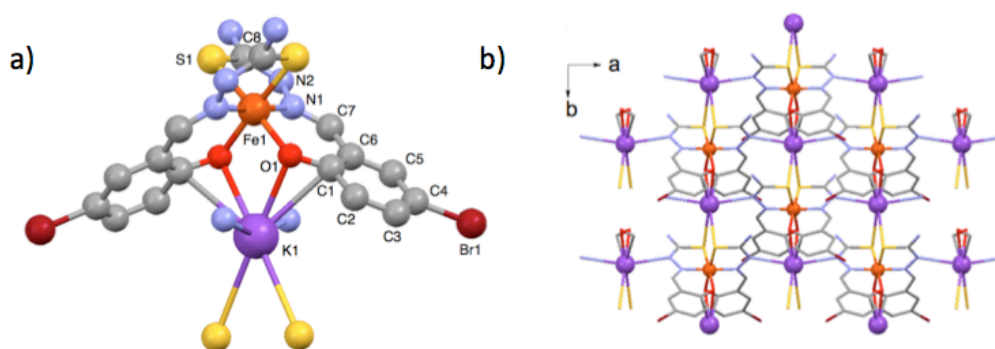


図1 a), b) 123 Kにおける $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Brthsa})_2]$ の構造と2次元ネットワーク構造

1の磁気測定の結果を図2に示す。200 K以下においては、 $\chi_m T$ は約 $0.5 \text{ cm}^3 \text{ k mol}^{-1}$ でFe^{III}の低スピン状態であり、123 Kの単結晶構造解析の結果と一致する。一方、昇温過程において、 $T_{1/2} \uparrow = 356 \text{ K}$ で急激なスピン転移を示し、380 Kにおいて $\chi_m T$ は約 $4.2 \text{ cm}^3 \text{ k mol}^{-1}$ であり、Fe^{III}の高スピン状態で期待される値を示した。また380 Kから降温していくと急激なスピン転移がみられ($T_{1/2}^{\downarrow} = 357 \text{ K}$ 、および $T_{1/2}^{\downarrow} = 287 \text{ K}$)、69 Kの大きなヒステリシス幅が観測された。転移が急激でヒステリシスを示すことは相転移が一次であり、構造から示唆された様に、協同効果が強いことを示している。

これまで、双安定性を示す分子性材料の分子設計としては、 π - π 相互作用¹、水素結合²などの非共有結合を用いた超分子設計が知られていたが、今回新たにカチオン- π 相互作用が、強い協同効果を示す設計指針の一つであることを示すことができた。

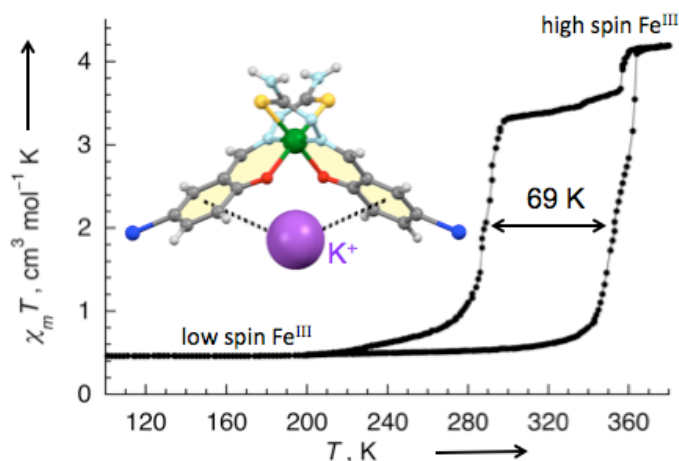


図2 $\text{K}[\text{Fe}(\text{5-Brthsa})_2]$ の磁気ヒステリシス挙動

【参考】

1. S. Hayami, Z. Z. Gu, H. Yoshiki, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11644-11650.
2. B. Weber, W. Bauer, J. Obel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 10098-10101.