

3P-039

鉄二核スピנקロスオーバー錯体の動的挙動の解明

(北大院総合化学¹, 北大院理²)

野間 洋人¹, 景山 義之², 丸田 悟朗², 武田 定²

Dynamic Properties of the Iron Dinuclear Spin-crossover Complexes

(Hokkaido Univ.)

NOMA, Hiroto; KAGEYAMA, Yoshiyuki;
MARUTA, Goro; TAKEDA, Sadamu

【序】d軌道に電子を4個から7個持つ遷移金属イオンは配位子場の強さによって高スピン(HS)または低スピン(LS)の状態をとる。錯体の中には温度や光、圧力といった外場でHSとLSの間を行き来させることができるものがあり、このような現象をスピנקロスオーバー(SCO)という。これまで

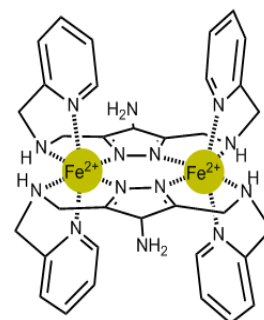


Fig.1 [Fe^{II}₂(PMAT)₂]⁴⁺ ion

発見されているSCO錯体の多くは中心に一つの金属中心を持つが、いくつかの二核SCO錯体も知られている。SCO錯体は前述の外部要因によってスピン転移が可逆的に起こるので、理論的には1分子でONとOFFの状態を表すことができ、情報記録媒体としての応用に期待がもたれている。筆者らはこれまで鉄二核錯体[Fe^{II}₂(PMAT)₂](BF₄)₄・DMF (Fig.1) (錯体1)の動的挙動について研究してきた。錯体1は224Kで[HS-HS]から[HS-LS]へのSCOを起こすことが知られている^[1]。この錯体分子中で2つの鉄原子がそれぞれHSとLSを取るときに、それらがどのような相互作用をもた

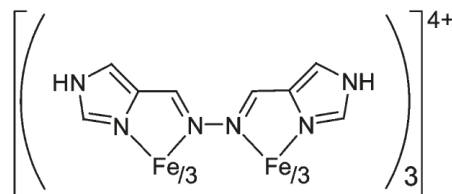


Fig.2 [Fe₂(imidazoleazine)₃]⁴⁺ ion

らしているのか、電子状態が交換しているのかについて固体高分解能NMRを用いて調べた。今回は配位子としてイミダゾールアジンが架橋配位した鉄二核錯体

[Fe₂(imidazoleazine)₃](BF₄)₄ · CH₃NO₂(Fig.2)(錯体2)についても報告する。

【実験】錯体1と、その重水素化合物である [Fe^{II}₂(PMAT)₂](BF₄)₄ · DMF-*d*₇, [Fe^{II}₂(PMAT-*d*₄)₂](BF₄)₄ · DMFを文献^[2]に従って合成した。この2種類の重水素化合物の固体高分解能²H NMRスペクトルを測定した。また、軽水素化合物の誘電率も測定した。さらにIRの温度依存性も調べた。また錯体2を文献^[3]に従って、合成した。この錯体は適切な雰囲気下で育成すれば、単結晶が得られることがすでに報告されており、単結晶NMR測定を用いて精密に動的挙動を探るのに最適だと考えられる。この錯体のブロック状結晶は190Kでスピン転移を起こすが、針状結晶は254Kでスピン転移を起こす。針状結晶は単結晶X線回折による構造解析が困難なためこの違いについても固体NMRを通して解明していきたい。またFePMAT錯体との比較を行い、SCOの性質について考察する。特に錯体2のHSとLSのゆらぎの有無や、起きるならば相互変換の速さは錯体ごとに固有の値を示すのか、それとも同じくらいになるのか調べて考察する予定である。

【結果と考察】錯体1についてはスピン転移温度付近において分子内の2つの鉄の間でHSとLSがゆらいでいることが明らかになった。それ以外の温度域ではそのような挙動は確認できなかった。またIRスペクトル測定(Fig.3)でも、SCOの様子を確認することができた。その他の結果については当日報告する。

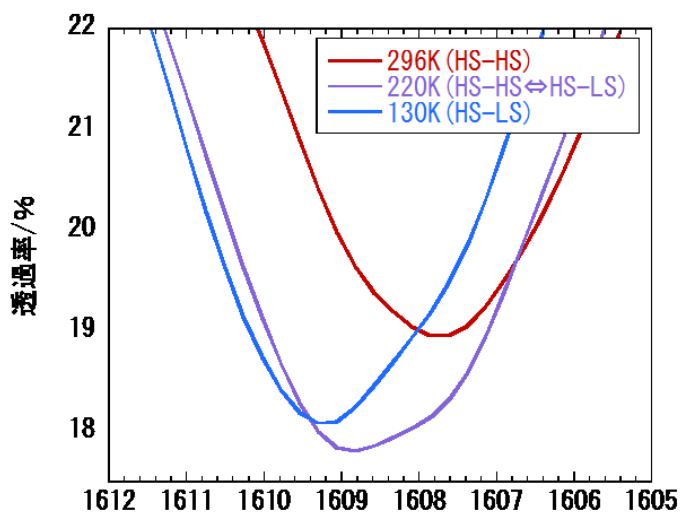


Fig.3 錯体1のIRスペクトルの温度変化

[1] Marco H.Klingere et al. *Chem. Commun.*, (2005), 987-989.

[2] Marco H.Klingere et al. *Chem. Eur. J.* (2005), 11, 6962-6973.

[3] Yukinari Sunatsuki et al. *Coord. Chem. Rev.* (2010) 254 1871-1881