3C12

トリスピリジルメタノール誘導体を配位子に用いた Fe(II)スピンクロスオーバー錯体の研究 (電通大院先進理工) 〇山崎 優,廣澤 直樹,石田 尚行

Study on Fe(II) Spin-Crossover Complexes Having a Tris(2-pyridyl)methanol Ligand (The University of Electro-Communications) OMasaru Yamasaki, Naoki Hirosawa, Takayuki Ishida

【序論】

スピンクロスオーバー(SCO)錯体は、高スピン状態(HS)と低スピン状態(LS)の2つの状態に安定 性を示す分子双安定性の代表例であり、熱や光、圧力などの外部刺激により可逆的に変化する物 質である。そのため、情報記憶材料や表示材料などへの応用が期待されている。また、低温の低 スピン状態の錯体に対し光照射することで準安定相の高スピン状態にトラップされる光誘起スピ ン転移(LIESST)は、光応答磁気材料への応用が期待されている。

tris(2-pyridyl)methane 誘導体と 3 つの NCS 陰イオンを配位子に用いた Fe(II)錯体は、アニオニッ クな SCO ユニットである(図 1)^[1]。この SCO ユニットは、カウンターカチオンの違いによる SCO 挙動の変化や、カチオニック SCO ユニットと組み合わせにより多段階 SCO の可能性など多様な 研究展開が可能である。



図 1. アニオニック SCO ユニット

【合成】

tris(2-pyridyl)methanol (4), tris(2-pyridyl)methane (5), tetrakis(2-pyridyl)methane (6)を合成し^[2,3] (図 2)、 配位子として用いた。[Fe(6)(NCS)₃]⁻の合成を参考にして^[1]、[Fe(4)(NCS)₃]⁻を目指して、Me₄N⁺や Et₄N⁺などをカウンターカチオン存在下、methanol 溶媒中で錯形成を行った。Me₄N[Fe(4)(NCS)₃]・ H₂O (7)と Et₄N[Fe(4)(NCS)₃]・2H₂O (8)を得た。



図 2. 配位子合成

【結果及び考察】

7の磁化率測定の結果(図 3)、約22 K の熱ヒステリシスを有する SCO 挙動が観測された。この

熱ヒステリシスは DSC 測定(図 4)からも支持された。また、5 K において光照射を行うことにより約 32%の LIESST が観測された。以上から 7 固体において、π-π スタックや分子間水素結合などの相互作用による高い協同性が働いていると考えられる。



8 は単結晶 X 線構造解析より図 5 のように $Fe^{II}N_6$ による六配位八面体構造と同定された。8 はピ リジン環により分子間で部分的な π - π スタックを形成し、また H_2O 分子を介した分子間水素結合 が存在し、これにより 8 は 2 次元状の相互作用ネットワークを形成している。8 の磁化率測定の 結果(図 6)によれば 400 K の加熱前後で、熱転移挙動に変化が見られた。これは、元素分析により H_2O 分子の脱離に伴うものであることがわかった。また、5 K で光照射を行うことで約 63%の LIESST 挙動を観測した。これは、2 次元構造により協同性が働きによると考えられる。

本講演では、対カチオンアナログ A[Fe(4)(NCS)₃]・(solv.)_nの SCO 特性や対カチオンとして SCO ユニットを用いた多段階 SCO の可能性についても報告する。



因 5.8% OKTEP 因, 熱振動楕円 50%, 水素原子省略

【文献】

- [1] N. Hirosawa, Y. Oso, T. Ishida, Chem. Lett. 2012, 41, 716.
- [2] D. L. White, J. W. Faller, Inorg. Chem. 1982, 21, 3119.
- [3] K. Matsumoto, M. Kannami, M. Oda, Tetrahedron Lett. 2003, 44, 2861.