

3C13

芳香族の分子間力を利用したスピncrossオーバー鉄(II)錯体の開発研究
(電通大院先進理工) ○餅田 直剛、石田 尚行

Development of spin-crossover iron(II) complexes by using the intermolecular interaction of aromatic compounds

(The University of Electro-Communications) ○Naotaka Mochida, Takayuki Ishida

【序論】

スピncrossオーバー(SCO)錯体は熱、光、圧力などの外的要因により、低スピン状態と高スピン状態の2つの基底状態を可逆的に転移させることが可能な物質群であり、これらは記憶材料やスイッチングセンサーなどへの応用が期待されている。分子間での水素結合や π - π 相互作用といった比較的弱い相互作用が働くことで多段階の転移をもつものや熱ヒステリシスを示すものも知られている^[1,2]。我々はかつて4-R-N-(di-2-pyridylmethylene)aniline (L_{Py} ; Rは長鎖アルキル、構造式は図1参照)を配位子に用いた錯体において室温を跨ぐ90 K級のヒステリシス幅を実現した^[3]。しかしこのSCO挙動は不可逆な構造相転移を含んでいた。今回はRとして分岐 alkyl を用いることにより、ヒステリシスを可逆的にするなど、新SCO材料の開発の可能性を調査した。また、置換基の立体効果がSCO挙動に与える影響についても併せて調査を行った。

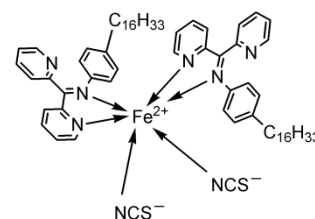


図1 $[Fe^{II}(L_{Py}C16)_2(NCS)_2]$

【実験】

配位子および錯体は図2のように合成した。得られた錯体について磁化率測定を行い、その性能について評価を行った。以下、R = isopropyl をもつ配位子 L_H , L_{Me} , L_{Ph} , L_{Py} を用いて合成された錯体 $[Fe^{II}(L_XPr)_2(NCS)_2]$ を順に **1**, **2**, **3**, **4** とする。

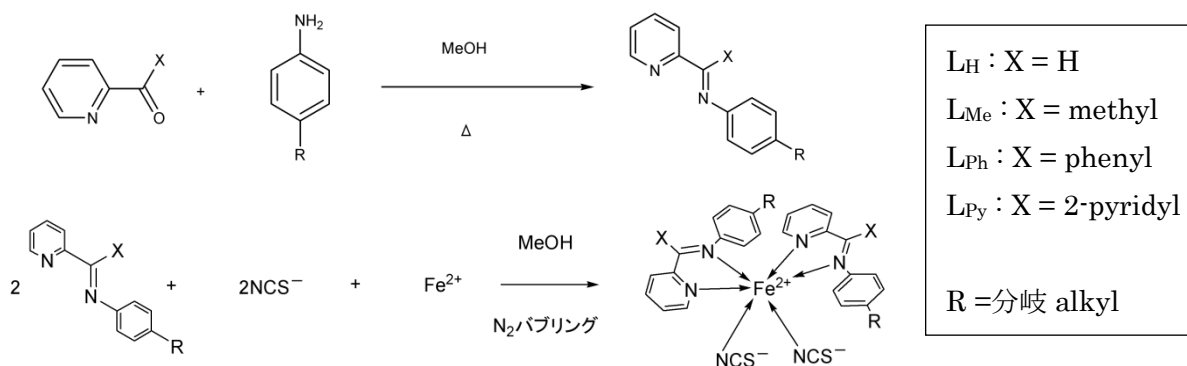


図2 合成経路

【結果と考察】

錯体 **1** について温度 10~300 K, 外部磁場 5000 Oe で磁化率測定を行ったところ、昇温時の転移温度が 171 K, 降温時の転移温度が 156 K となった(図3)。温度を 400 K まで上げて測定しても同様の結果が得られた。また、錯体 **1** について室温での結晶構造を測定したところ結晶には溶媒が

含まれていないことがわかった(図4)。したがって、可逆的なヒステリシス幅 15 K の SCO を実現したと結論できる。結晶構造解析によれば錯体 2 分子間のうち 2 箇所芳香環どうしが 3.785 Å, 3.712 Å と近接していることが確認された。この π - π 相互作用が錯体 1 において可逆的な熱ヒステリシスをもたらした主たる要因ではないかと推察される。他に有効な接触は見出されない。さらに、この相互作用は二量体を形成するように働くが、二量体の外には有効な接触は見出されなかった。

可逆的な熱ヒステリシスをもつ SCO 錯体 1 が得られたが、実用化可能な材料への課題としてヒステリシス幅の拡大や転移温度の上昇が挙げられる。転移温度の上昇には配位子場を強める必要がある。LH と比べて LMe は imine 窒素の電子密度が高まるため配位子場を強めることができる。錯体 2 においては転移温度の上昇が確認された(図5左 $T_{1/2} = 257$ K)。LPh, LPy では imine 窒素の電子密度は低下するが、嵩高い置換基 X により化学内部圧の上昇が見込まれる。そのため、錯体 3 では転移温度の上昇が見られたと考えられる(図5中 $T_{1/2} = 316$ K)。錯体 4 では全温度領域で低スピンとなったが転移温度は 400 K より高いと考えられる(図5右)。錯体 1 において観察された可逆的な熱ヒステリシスは錯体 2~4 のいずれについても観察はされなかった。

NCS⁻に替えて NCS^{e-}を用いることは今後の検討課題である。

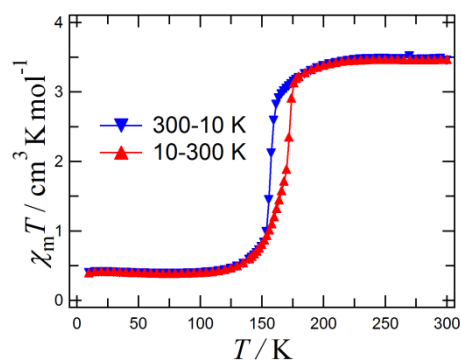


図3 錯体 1 の磁化率の温度変化

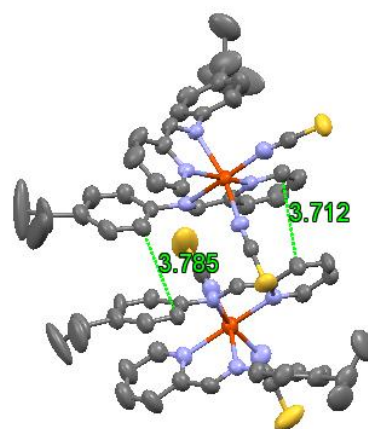


図4 錯体 1 の室温での結晶構造
熱振動楕円体は 30%で描画
水素原子は省略

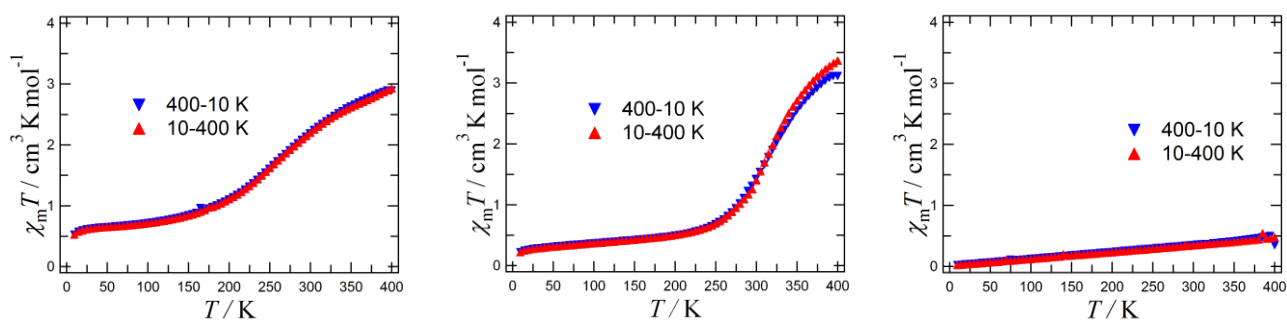


図5 錯体 2~4 の磁化率の温度変化
(左 2 : LX = LMe, 中 3 : LPh, 右 4 : LPy)

【文献】

- [1] S. M. Neville et al., *Chem. Eur. J.* **2008**, *32*, 10123.
- [2] J.F. Letard et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10861.
- [3] Y. Oso et al., *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 760.