

新規アニオン性スピנקロスオーバー錯体の構造と物性

(神戸大院理¹、神戸大研究基盤セ²、神戸大分子フォト³、慶大理工⁴)○川向希昂¹、高橋一志¹、櫻井敬博²、太田仁³、山本崇史⁴、栄長泰明⁴

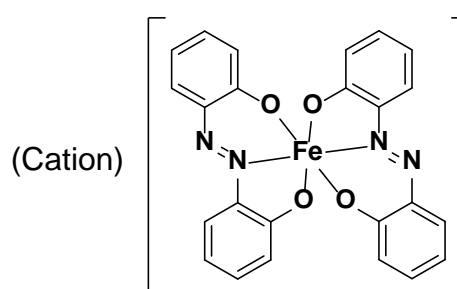
Crystal structures and physical properties of novel anionic spin crossover complexes

(Kobe Univ.¹, CSREA², MPRC³, Keio Univ.⁴)○Kiko Kawamukai¹, Kazuyuki Takahashi¹, Takahiro Sakurai², Hitoshi Ohta³, Takashi Yamamoto⁴,
Yasuaki Einaga⁴

【序論】スピנקロスオーバー(SCO)現象とは、温度、圧力、光などの外部刺激により、高スピン(HS)状態と低スピン(LS)状態間で電子状態が変化する現象である。SCO錯体の多くは中性またはカチオン性であり、アニオン性のSCO錯体は非常に例が少ない。これまで八面体六配位のアニオン性SCO錯体は、 $N_2O_2S_2$ 配位圈を持つ配位子[1]とその誘導体の系のみしか知られていない。本研究では、三座配位子azp ($H_2azp = 2,2'$ -azobisphenol)からなる新規アニオン系単核鉄(III)錯体の構造と物性を調べたところ、 N_2O_4 配位圈を持つアニオン性単核鉄(III)錯体**1**がSCOを示すことを見出したので、対カチオンの異なる誘導体**1-3**の構造と物性と合わせて報告する。また、対カチオンとしてFe(III)カチオンとの錯体の合成を試みたところ、鉄(III)カチオンに対して $[Fe(azp)_2]$ アニオンがキレート配位した四核鉄(III)錯体**4**を形成することが分かったので、その構造と物性についても報告する。

【実験】 $K[Fe(azp)_2]$ は文献[2]を参考に合成した。 $K[Fe(azp)_2]$ の水溶液と対応する四級カチオンの臭化物の水溶液を混合することで、錯体**1-3**を合成した。四核錯体**4**は $K[Fe(azp)_2]$ と $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (1/3当量)のアセトン溶液を反応させることで合成した。得られた錯体は、Bruker APEXII Ultraを用いて単結晶X線構造解析を行い、磁化測定は、Quantum Design MPMS-XLを用い、0.5 Tで、2 - 300 Kの温度範囲で測定した。

【結果と考察】錯体**1-3**の合成は複分解反応により行った。錯体**1-3**の単結晶X線構造解析を行ったところ、いずれの錯体も鉄(III)に対して配位子azpが三座配位子として2分子直交に配位し、 N_2O_4 配位圈を持つ $[Fe(azp)_2]$ アニオンを形成していることが分かった(Fig. 2)。**3**のみ結晶溶媒として2分子の水が含まれていた。磁化率の温度依存性を測定したところ、300 Kにおいて、**2, 3**の $\chi_M T$ 値は、それぞれ、 $4.00 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ 、 $0.41 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ であった。この値は、それぞれ、Fe(III)のHS状態($S = 5/2$)とLS状態($S = 1/2$)のスピンオンリーの値とほぼ一致した。一方、**1**の $\chi_M T$ 値は、300 Kでは $3.98 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ であり、HS状態であることが示唆された。温度減少と共に $\chi_M T$ 値は緩やかに減少し、90 Kでは $0.81 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ まで減少した。従って、**1**は90 KではLS状態であることが示唆された。



- 1: Cation = tetramethylammonium
 2: Cation = tetraphenylphosphonium
 3: Cation = tetraethylammonium

Fig. 1 錯体の分子構造

錯体 **1** における SCO の確認のため、錯体 **1** の高温相と低温相の結晶構造解析を行った。293 K では Fe–O、Fe–N の配位結合長はそれぞれ、1.943(2)–1.985(2) Å、2.152(2)–2.167(2) Å であり、HS 状態の錯体 **2** と一致した。一方、90 K では Fe–O、Fe–N の配位結合長はそれぞれ、1.846(2) – 1.927(5) Å、1.9201(15) – 1.9514(17) Å であり、LS 状態の錯体 **3** と一致した。以上の結果から、[Fe(azp)₂][–] アニオンは、SCO を示すことが明らかになった。これは、N₂O₄ 配位圈を持つ八面体六配位の鉄(III)錯体において初めての例である。

四核錯体 **4** は K[Fe(azp)₂] と Fe(NO₃)₃·9H₂O のアセトン溶液を反応させることで黒色針状晶として得られた。**4** の単結晶 X 線構造解析の結果、鉄(III)四核錯体を形成し(Fig. 4)、組成は [Fe{Fe(azp)₂}]₃·3acetone であることが明らかになった。磁化の温度依存性(Fig. 5)を測定した結果、300 K から 100 K 付近まで $\chi_{\text{M}}T$ 値が減少し、10.3 cm³ mol^{–1} K に達した。100 K 以下で急激に $\chi_{\text{M}}T$ 値が増加し、15 K 付近では 14.5 cm³ mol^{–1} K となった。これは、周辺の 3 つの鉄(III)と中心の鉄(III)がすべて HS 状態 ($S = 5/2$) で反強磁性的に整列した場合の値 ($\chi_{\text{M}}T = 15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) に近く、錯体 **4** は 2–300 K の温度範囲において HS 状態であると考えられる。

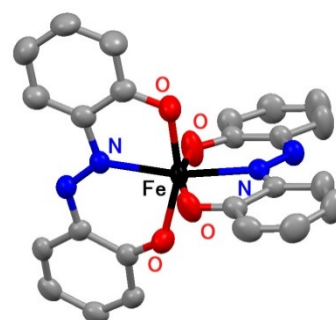


Fig. 2 [Fe(azp)₂][–] の分子構造
(水素原子は省略)

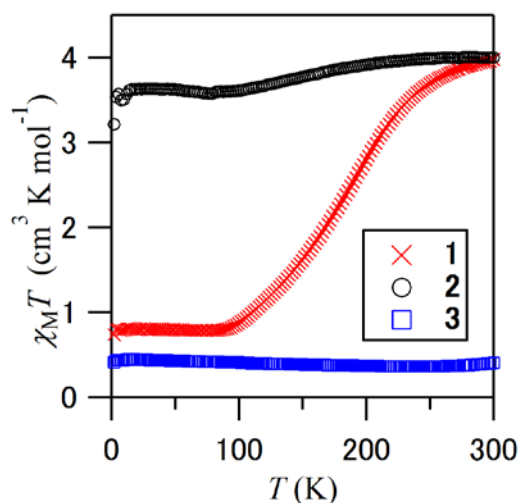


Fig. 3 **1**, **2**, **3** の $\chi_{\text{M}}T$ 対 T プロット

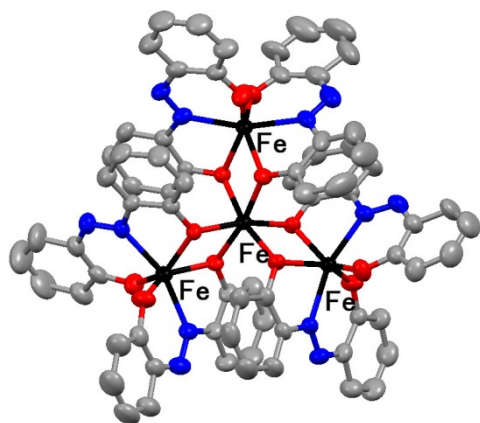


Fig. 4 錯体 **4** の分子構造
(水素原子は省略)

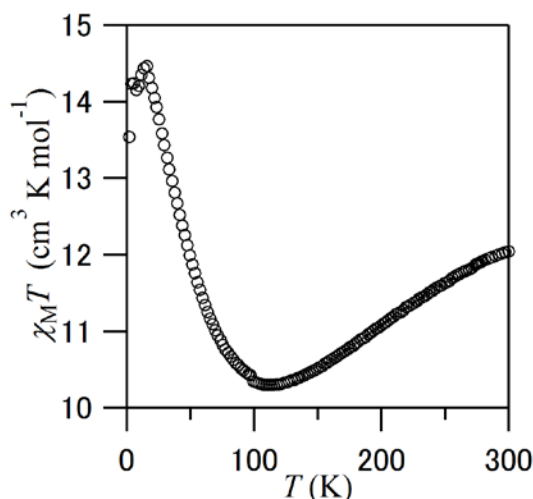


Fig. 5 錯体 **4** の $\chi_{\text{M}}T$ 対 T プロット

[1] S. Floquet et al., *New. J. Chem.*, **27**, 341 (2003).

[2] E. W. Ainscouch et al., *Inorg. Chem.*, **19**, 3655 (1980).