

分子間プロトン移動を示す スピン転移錯体の開発

(九大院総理工¹、九大先導研²) ○中西 匠¹ 佐藤 治²

<序論>

遷移金属錯体の中には配位子場の変化による d 電子状態の変化に伴い、スピン状態が高スピン(HS)-低スピン(LS)間でスイッチするスピントスオーバー(SCO)現象を示す錯体が数多く報告されている(図 1)。これらの錯体は温度、圧力、光などの外部刺激により、そのスピン状態を制御できることから、記憶材料としての応用が期待されている。今日まで、先に示した外部刺激に替わり、より扱いが容易な外場である、電場を用いたスピン状態の制御が可能な錯体の研究が進められてきた。近年、それを実現する上での機構として、固体中におけるプロトンの電場応答を利用する試みが行われており、分子設計として、分子間でのプロトン移動を指向した水素結合を形成した錯体が注目されている。本研究では、プロトンドナー/アクセプター部位を有する配位子である、H₂Biim (2,2'-biimidazole)を含む錯体を研究対象とした。H₂Biim 錯体は脱プロトン化によりプロトンドナー/アクセプター部位を形成でき、HBiim 同士で水素結合二量体を形成することが知られている(図 1)。2012年に Michael, S らによって報告された錯体[Fe(TPA)(H₂Biim)](ClO₄)₂ · C₂H₅OH (TPA = Tris(2-pyridylmethyl)amine)は、H₂Biim を持つスピントスオーバー錯体として知られている[1]。本研究では分子間プロトン移動によるスピン状態の制御を目的とし(図 2)、そのために分子間水素結合を形成した錯体として、[Fe(II)(TPA)(H₂Biim)](ClO₄)₂ · C₂H₅OH の H₂Biim を脱プロトン化し、水素結合二量体を形成した錯体[Fe(II)(TPA)(HBiim)](ClO₄)の合成を試みた。また、Fe 以外の中心遷移金属として Ni, Co を用いた錯体、TPA の代わりに tren を用いた錯体の合成も行った。

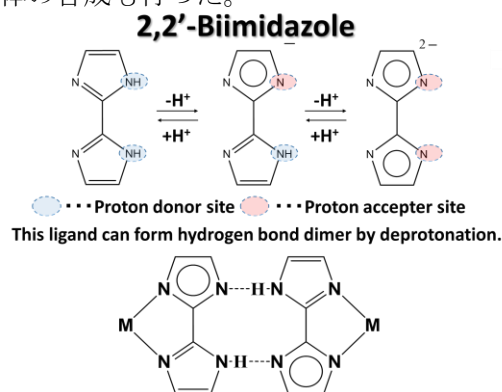


図 1 H₂Biim のプロトン脱離と水素結合二量体

<実験>

[Fe(II)(TPA)(H₂Biim)](ClO₄)₂ · C₂H₅OH は文献[1]に従って合成した。得られた結晶を窒素雰囲気下で MeOH 溶液に溶解させ、塩基としてヒドラジンを 1 等量加えた後、静置することで黄色板状結晶(1)を得た。中心遷移金属に Ni(II)、四座配位子として tren (= Tris(2-aminoethyl)amine)を用いて合成を行い、塩基として NaOMe を 1 等量加えたところ、紫針状結晶(2)が析出した。得られた結晶を用いて単結晶 X 線回折測定による構造解析と、磁化率測定を行った。

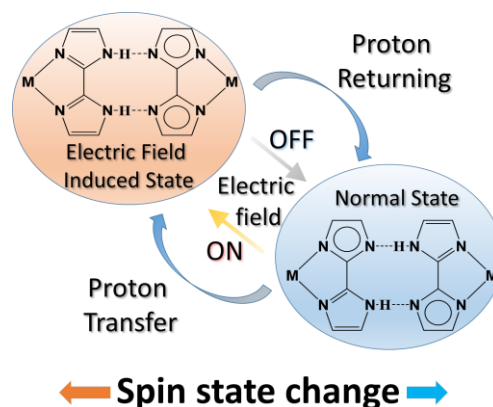


図 2 プロトン移動を介したスピン状態の電場応答

<結果、考察>

得られた Fe 錯体の単結晶 X 線回折測定を 123K で行ったところ、得られた錯体は Biim^2 架橋二核錯体 $[\text{Fe}(\text{II})_2(\text{TPA})_2\text{Biim}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1) であることが分かった(図 3)。Fe-N 結合長、磁化率測定の結果からスピン状態は HS-HS であり、スピン転移などは観測されなかった(図 4)。他の遷移金属イオン(Ni, Co)を用いて合成を行ったが、回収された化合物は Biim^2 架橋二核錯体であり、目的の水素結合二量体は得られなかった。

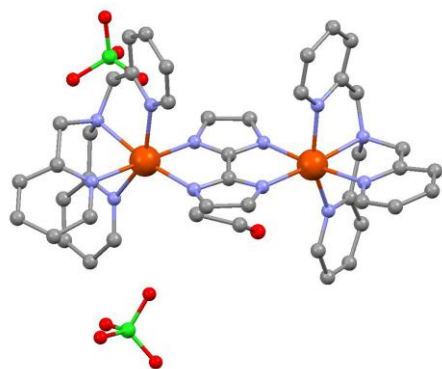


図 3 $[\text{Fe}_2(\text{TPA})_2\text{Biim}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1)

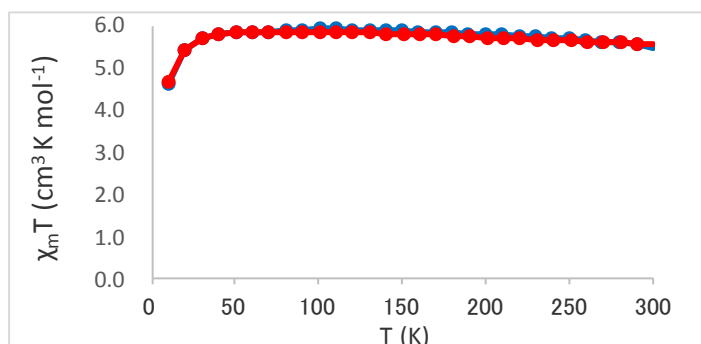


図 4 (1)の χT -T プロット

このことから、TPA 配位子との組み合わせでは HBiim が脱離してしまい、水素結合二量体が形成されないことが分かった。そこで四座配位子を tren に代えて Ni(II) 錯体を合成し、単結晶 X 線回折測定を行ったところ、水素結合二量体を形成した錯体、 $[\text{Ni}(\text{II})(\text{tren})(\text{HBiim})](\text{ClO}_4)$ (2) を得た(図 5)。

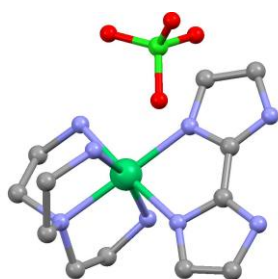


図 5 $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{HBiim})](\text{ClO}_4)$ (2)

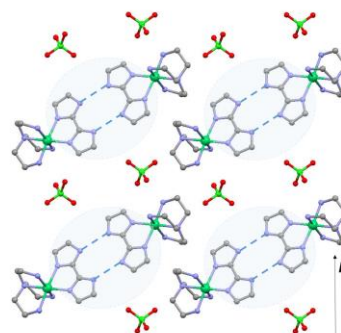


図 6 結晶中の水素結合二量体

これにより、四座配位子に tren を用いることで水素結合二量体を形成した錯体を得られることが分かった(図 6)。現在、tren 配位子を用いた Fe(II) 錯体を合成しており、当日は水素結合二量体を形成した Fe(II) 錯体の磁性、構造について報告する。

[1] Michael, S et al., *Chem. Eur. J.*, 18, 15805, 2012