

2C03 スピנקロスオーバー錯体における結晶転移と協同性との相関

(神戸大院理,¹ 神戸大研究基盤セ,² 神戸大分子フォトセ,³ 慶大理工⁴)

岡井 光信,¹ O高橋 一志,¹ 櫻井 敬博,² 太田 仁,³ 山本 崇史,⁴ 栄長 泰明⁴

The correlation between crystal structural transformation and spin crossover cooperativity in a spin crossover Fe(II) complex (Kobe Univ., CRERA, MPSC, Keio Univ.) Mitsunobu Okai, Kazuyuki Takahashi, Takahiro Sakurai, Hitoshi Ohta, Takashi Yamamoto, Yasuaki Einaga

【緒言】

低スピンと高スピンとのスピン状態変化を起こすスピנקロスオーバー (SCO) 錯体は磁性を持つスイッチングユニットとして注目され、近年盛んに研究されている。一分子の SCO 現象はスピン平衡であり、スピン状態比率の温度依存性はボルツマン分布で表される。一方、分子間に何らかの協同性が働く場合、スピン状態比率の温度依存性はシグモイダルな変化や急激な転移として観測される。このような SCO の協同性は分子間相互作用と密接に関係していると考えられているが、分子間相互作用との明確な相関が明らかな例はない。擬多形を持つ SCO 錯体において溶媒分子脱離に伴い構造転移を示す場合、それらの結晶構造と SCO の協同性の相関を調べることは分子間相互作用が SCO 挙動に対してどのような役割を果たしているかを考察する上で有用と考えられる。

最近、チアゾール含有鉄(II)錯カチオンを用いたスピנקロスオーバー磁性錯体において、強いカルコゲン結合相互作用により、 π ラジカルのスピン-重項形成を阻害することに成功した [1]。この鉄(II)錯カチオンの BF_4 塩 **3** は既知化合物 [2] であるが、これまで結晶構造が明らかでなかった。単結晶化を試みたところ、錯体 **3** の単結晶に加え、新たに結晶水を二分子含む擬多形結晶 **1** を

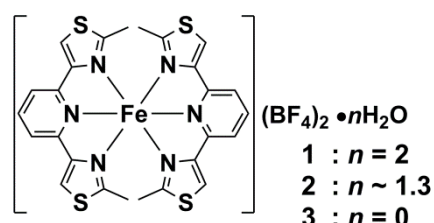


Fig. 1. 錯体の構造式

見出した (Fig. 1)。本研究では、結晶構造の明らかとなった水和体 **1** が、結晶水の脱離に伴って二段階の結晶構造転移を伴い無水体 **3** に変換すること、さらに SCO の協同性も変化することを見出したので報告する。

【実験】

配位子と母錯体は、文献 [1] に従い合成した。錯体 **1** は水から再結晶することで、錯体 **3** はエタノールから再結晶することでそれぞれ単結晶を得た。錯体 **2** は錯体 **1** を加熱することで得た。単結晶 X 線構造解析には Bruker APEX II Ultra を用いた。粉末 X 線回折は Rigaku SmartLab、熱重量分析は Rigaku TG8120 を用いて測定を行った。磁化率測定は Quantum Design MPMS-XL を用いて 2–300 K の温度範囲で行った。

【結果と考察】

錯体 **1** の熱重量分析の結果、40 °C から 60 °C と 70 °C から 80 °C にかけて二段階の脱水過程を経ることが明らかとなった。一方、加熱後の錯体を大気下におくと吸湿し、錯体に対し

て約 1.3 分子の水を取り込むことが明らかとなった。この脱水過程に伴う構造変化を追うために粉末 X 線回折の測定を行った結果を Fig. 2 に示す。水和体 **1** と無水体 **3** の結晶構造は単結晶 X 線構造解析より明らかとなっており、それらのパラメータからシミュレーションした粉末回折パターン (Sim.) と実測のパターンがよく一致していることがわかる。一方、50 °C もしくは 120 °C まで加熱した部分脱水体のパターンは水和体 **1** と無水体 **3** のパターンとも異なり、部分脱水体が新たな結晶相であることも明らかとなった。

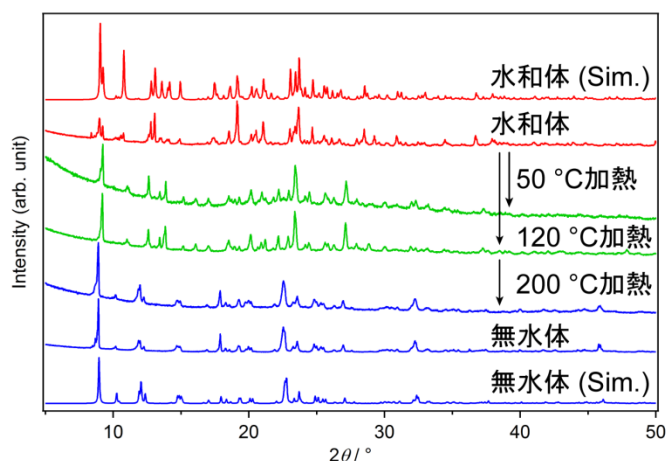


Fig. 2. 錯体の粉末X線回折

さらに 200 °C まで加熱することで無水体 **3** のパターンと一致することがわかった。つまり、水和体 **1** は結晶水脱離により、部分水和体 **2** を経由し、無水体 **3** へと二段階の構造転移が起こると分かった。次に、それぞれの錯体の磁化率の温度依存性を Fig. 3 に示す。水和体 **1** は 180–300 K の温度域で緩やかなスピン平衡 ($T_{1/2} = 236$ K) を示した。一方、部分

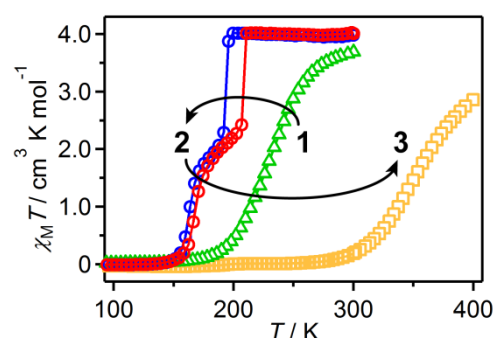


Fig. 3. 錯体の $\chi_M T$ の温度依存性

脱水体 **2** では SCO 温度が低下し、ヒステリシスを有する二段階のスピン転移 ($T_{1/2}(\text{HT}) = 202$ K, $T_{1/2}(\text{LT}) = 164$ K; $\Delta T_{1/2}(\text{HT}) = 16$ K, $\Delta T_{1/2}(\text{LT}) = 5$ K) を示した。無水体 **3** では SCO 温度が上昇し、270 K 以上の温度で緩やかなスピン平衡 ($T_{1/2} = 351$ K) を示した。このように、結晶構造転移とスピン転移挙動の劇的な変化の間に大きな相関があることが明らかとなった。単結晶 X 線

構造解析より **1** と **3** の構造を比較すると、チアゾール環間の接触によりそれぞれ 1D、2D のネットワーク構造を形成しており、 π - π 相互作用と硫黄原子間相互作用が有効に働いていると考えられる。さらに、水和体 **1** では BF_4 アニオンと水分子との間に水素結合が存在する (Fig. 4)。一方、水和体 **1** では、一次元チャンネルに水分子が存在し、チャンネルからの水分子の脱離が部分脱水体 **2** への結晶構造転移を誘起することが示唆された。結晶構造や構造転移のメカニズムについて詳細に報告する。

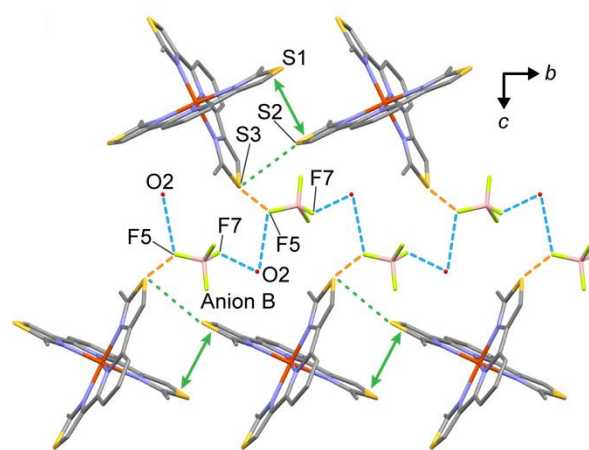


Fig. 4. 錯体**1**の結晶構造

[1] M. Okai, K. Takahashi et al., *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 7858.

[2] A. T. Baker and H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, **1986**, 39, 209.