

## プロトン移動とスピントスオーバーが協奏する鉄(II)錯体の開発

(<sup>1</sup>九大先導研) ○中西 匠<sup>1</sup>, 佐藤 治<sup>1</sup>

### Development of Spin Crossover Iron(II) Complexes Exhibiting Proton Transfer

○Takumi Nakanishi<sup>1</sup> and Osamu Sato<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institution for Materials Chemistry and Engineering, The University of Kyushu, Japan

#### 【Abstract】

The synergetic effect between proton dynamics and variable phenomena such as charge transfer and change of electron distribution in solid state has been utilized to develop functional materials based on photochromism, electronic conductivity, and ferroelectricity. This study aims to design new metal complexes exhibiting the synergetic effect between proton transfer and spin transition for developing new functions such as spin state control through the proton transfer induced by an electric field.

New iron(II) spin crossover (SCO) complexes forming intramolecular hydrogen bonds were synthesized, and their crystal structure, magnetic property, and light responsiveness were investigated. Magnetic property and Mössbauer spectroscopy measurements showed that the iron(II) complexes exhibit thermal- and light-induced SCO. Moreover, the dependence of the crystal structure and IR spectrum of the complexes on temperature and irradiation of light revealed that these complexes show proton transfer coupled with thermal- and light-induced SCO.

#### 【序】

プロトン移動はサリチリデンアニリンなどのフォトクロミック材料、物性のスイッチング機構や、水素結合型強誘電体における分極反転の機構など、様々な固体機能性材料の開発に応用されている。本研究では、プロトン移動とスピン転移挙動が協同的に発現する遷移金属錯体を開発することで、光誘起スピン転移によるプロトン移動を利用した分極の光制御や、電場誘起プロトン移動によるスピン状態の電場制御の実現を目指している。その様な挙動を示す遷移金属錯体として、我々は分子内水素結合を形成する鉄二価スピントスオーバー(SCO)錯体 **1** を開発した。錯体 **1** の SCO 挙動とプロトン移動との相関を、磁化率測定、単結晶 X 線構造解析結果から議論した。

#### 【結果・考察】

錯体 **1** の磁化率測定の結果を図 1 に示す。錯体 **1** は加熱、冷却により、ヒステリシスを伴う 3 段階の SCO を示した。また 165 K を中心とする  $\chi_m T = 1.6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  の平坦域の存在から、HS : LS = 1 : 1 で構成される中間相の形成が予想された。さらに、5 K における 532 nm 緑色レーザー照射に伴う  $\chi_m T$  値の変化を調べたところ、光誘起スピン転移に由来する  $\chi_m T$  値の増大が観測された。光励起状態の緩和温度は  $T_{1/2} = 107 \text{ K}$  であった。その後の温度誘起 SCO によって到達した HS 状態での  $\chi_m T$  値と、光励起状態での  $\chi_m T$  値を比較した結果、光照射により錯体 **1** はほぼ全ての低スピン(LS)錯体が高スピン(HS)錯体へと励起している

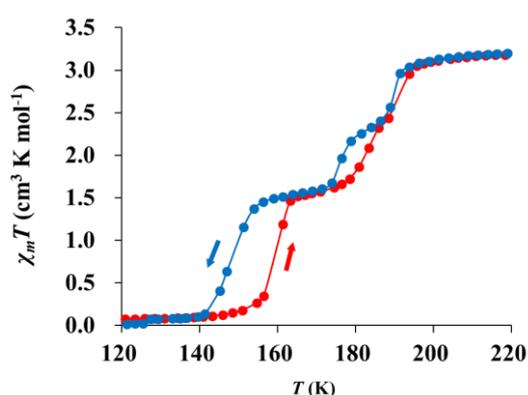


Figure 1. Magnetic property of **complex-1**.

ことが確認された。続いて、錯体 **1** の低温相、高温相、および中間相(165 K)における構造を、単結晶 X 線回折測定から決定した。構造解析の結果、分子内の未配位のピリジン環の N (Py-N)と、アミド部位の N (Amide-N)との間で分子内水素結合が形成されていることが確認された。分子内水素結合距離は配位している二つの配位子でそれぞれ異なり、短い方の配位子の Py-N と Amide-N との距離は、LS 状態で 2.553 Å、HS 状態で 2.581 Å と、比較的短い距離にあることが分かった。さらに、磁化率測定にて観測された中間相での X 線回折測定を行った結果、2つの HS 錯体、2つの LS 錯体から成る構造が得られた。低温相、高温相および中間相におけるピリジン環の CNC 結合角、アミド部位の NNC 結合角のスピンの状態依存性を表 1 にまとめた。

Table 1. The CNC angle in the pyridine ring and NNC angle in the amide moiety of **complex-1** at each temperature.

Temperature	125 K	165 K				220 K
Spin State	LS	LS	LS	HS	HS	HS
CNC angle (Py)	124.3(4) °	124.1(5) °	125.0(6) °	117.9(5) °	118.5(6) °	117.6(6) °
NNC angle (Amide)	109.0(3)	108.0(4)	109.5(5)	113.6(5)	113.9(5)	114.5(5)

興味深いことに、LS 状態では CNC 結合角は約 124 ° と、プロトン化されたピリジン環に特徴的な値となっているのに対し、HS 状態では約 118 ° と、プロトン化されていない、水素結合を形成しているピリジンに特徴的な値となっていた。一方、LS 状態でのアミド部位の NNC 角はプロトンが脱離した状態に特徴的な値となっており、HS 状態ではプロトン化に伴う角度の増大が現れていた。差フーリエ図においても、プロトンへの電子の流入に由来する電子密度の位置が、スピン状態の変化に伴って移動していることが確認された(図 2)。以上の結果から、錯体 **1** は SCO と連動して分子内プロトン移動を引き起こしていると考えられる。最後に、錯体 **1** への 532 nm 緑色レーザー照射前、照射後の結晶構造解析を 25 K で行い、光励起スピン転移に伴うプロトン移動の有無について調べた(表 2)。光照射前の構造は 125 K 下での観測結果と同様に、プロトン化されたピリジン環に特徴的な CNC 結合角を示した。光照射後の構造中には、結晶学的に独立な 5 つの錯体分子が観測された。それぞれの錯体の金属周りの結合長は HS 錯体に特徴的な値を示しており、Py 環の CNC 結合角、アミド部位の NNC 結合角を調べたところ、脱プロトン化された Py 環およびプロトン化されたアミド部位に特徴的な値を示していた。以上の結果から、錯体 **1** は温度、光誘起 SCO と連動した、分子内プロトン移動を示す事が見出された。

Table 2. The CNC angle in the pyridine ring and NNC angle in the amide moiety before and after irradiation.

Temperature	25 K	25 K after irradiation				
Spin State	LS	HS	HS	HS	HS	HS
CNC angle (Py)	124.43(54) °	118.3(9) °	117.8(7) °	118.3(8) °	118.3(7) °	118.3(7) °
NNC angle (Amide)	1089.60(43) °	113.7(8)	114.0(6)	114.3(7)	113.5(6)	114.3(6)

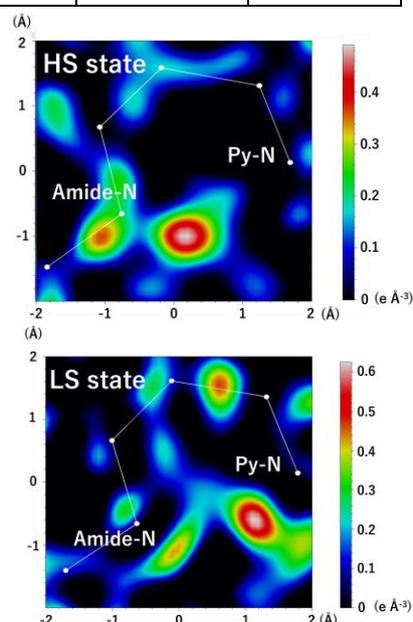


Figure 2. Difference Fourier maps around intramolecular hydrogen bond in LS and HS of **complex-1**.