

3A10 長鎖アルキル基を有するコバルト(II)錯体の逆スピン転移挙動

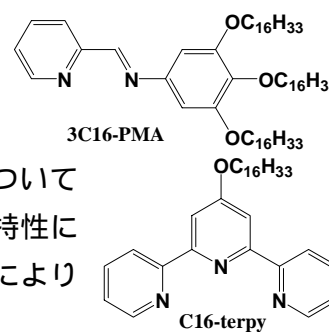
(九大院理¹・広大院理²・分子研³・熊大院理⁴) 速水真也¹, 井上克也², 秋田素子³, 小川芳弘⁴, 前田米藏¹

【序】 液晶は機能材料として非常に有用なものであり、盛んに研究が行われている。また液晶は主に有機液晶であり、それらは電場に応答しディスプレイなどに用いられている。これらは磁場にも応答することが可能であるが、有機液晶の場合は反磁性であり、強磁場下での応答性を示す。金属イオンを取り込んだ液晶は、金属錯体液晶(*metallomesogen*)と呼ばれているが、不對電子すなわちスピンを有する液晶は弱磁場でも容易に応答することができる。このような観点から金属錯体液晶の研究が、最近盛んにされ始めている。

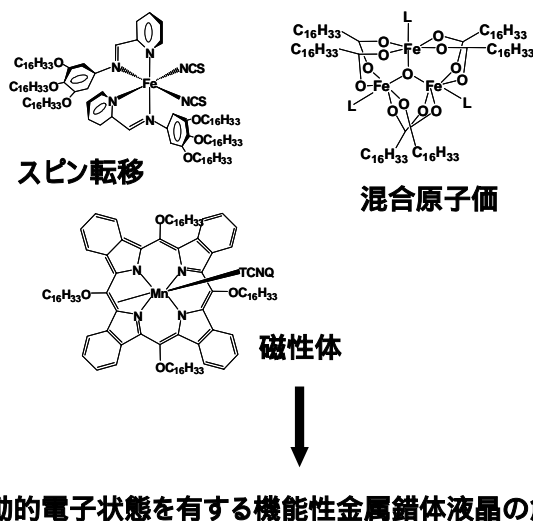
この金属錯体液晶の金属錯体部分にスピン転移錯体を組み込むと、スピン転移あるいは光誘起スピン転移に伴う液晶相転移の発現が可能となる。そこで金属錯体液晶に光スイッチング分子を組み込むことにより、電場、磁場のほかに光にも応答する液晶材料を構築することができる。またその他、動的電子状態を有する混合原子価状態の金属錯体液晶は、その電子移動速度に伴う液晶転移の制御や誘電特性も制御することができる。さらにディスコチック液晶を修飾することにより磁性体を構築することも可能であり、単次元鎖磁石としての量子効果も期待できる。得られる金属錯体液晶はキラル源の導入により強誘電体になることが期待され、誘電磁性体という新たな材料を構築することができる。

本研究は、金属錯体液晶をベースとした新規機能性を発現する材料開発であり、金属錯体液晶の液晶性を電場のみならずスピンを用いた磁場や光などによっても制御すること、およびそれに伴って起こるスピン転移、磁性転移、誘電磁性あるいは非線形光学効果など物性評価を行うことを目的としている。

【実験】 鉄(II)錯体 $[\text{Fe}(\text{3C16-PMA})_2(\text{NCS})_2]$ (1)、 $[\text{Fe}(\text{C16-terpy})_2](\text{BF}_4)_2$ (2)、コバルト(II)錯体 $[\text{Co}(\text{C16-terpy})_2](\text{BF}_4)_2$ (3)をそれぞれ合成し、元素分析、マスペクトルおよび単結晶構造解析の測定を行うことにより同定を行った。錯体の磁気挙動については SQUID を用いて磁化率測定を行った。また得られた錯体の液晶特性に関しては、DSC、パウダー XRD および光学模様の測定を行うことにより液晶相の決定を行った。



【結果と考察】 錯体 1、2 および 3 について DSC、粉末 X 線回折の測定、偏光顕微鏡での光学模様の観察を行なったところ、液晶性を示す事が明らかになった。また錯体 1 の磁化率



の測定結果を Fig. 1 に示す。スピントロオーバー現象が観測され、さらに 5K において光照射実験を行なったところ磁化の増大し、LIESST 現象が観測された。従って錯体 1 はスピントロオーバー現象、LIESST 現象、液晶特性の三つを合わせ持つ化合物であった。また液晶転移温度付近(345 K)において、磁化率のジャンプが観測され磁場応答の可能性を示唆する結果を得た。

錯体 2 の単結晶が得られたが、単結晶構造解析の結果あまり良く構造解析ができなかったため、カウンターイオンを BF_4 の代わりに ClO_4 を用いて、さらにエタノールとアセトンの混合溶媒から再結晶することにより良好な単結晶が得られた。カウンターイオンが BF_4 の場合も ClO_4 を用いた解析結果と同様であった(Fig. 2)。また錯体

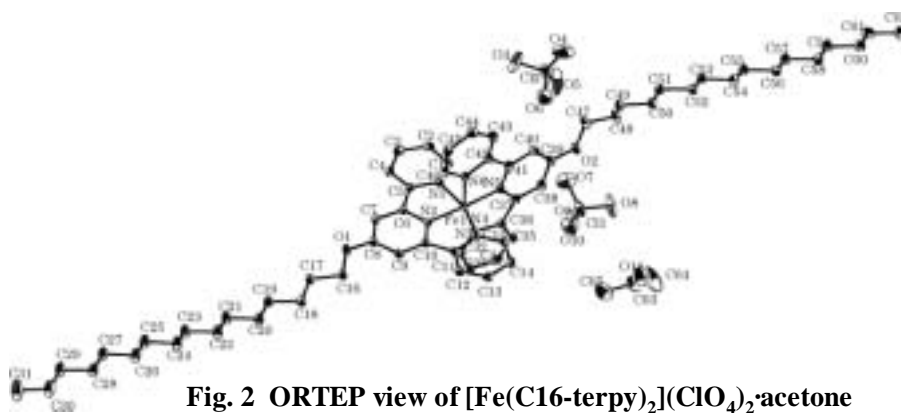


Fig. 2 ORTEP view of $[\text{Fe}(\text{C16-terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{acetone}$

2 の高温における磁化率の測定結果において液晶転移温度付近 (470 K) より、磁化の増大が観測された。これにより錯体 2 は液晶転移により誘起されたスピントロオーバー現象が観測されたものと考えられる。

錯体 3 においてエタノールとアセトンの混合溶媒から再結晶することにより良好な単結晶が得られ、単結晶構造解析を行った。基本骨格は、Fig. 2 に示している構造と同様であるが、アセトン分子の代わりにエタノール分子を含んでいた。また錯体 3 の磁化率の測定結果において温度の上昇に伴い高スピン状態から低スピン状態へとスピン転移し、温度の下降に伴い低スピン状態から高スピン状態へとスピン転移するすなわち“逆スピン転移”現象の発現に成功した。

【参考文献】

S. Hayami, K. Danjobara, K. Inoue, Y. Ogawa, N. Matsumoto, Y. Maeda, A Photo-Induced Spin Transition Iron(II) Complex with Liquid-Crystal Properties, *Adv. Mater.* **16**, 869-872 (2004).

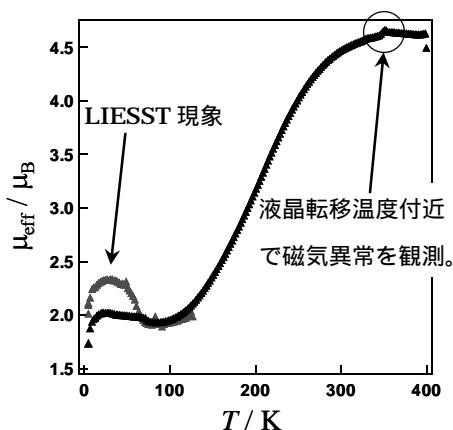


Fig. 1 Temperature dependence of magnetic susceptibility for $[\text{Fe}(\text{3C16-PMA})_2(\text{NCS})_2]$.

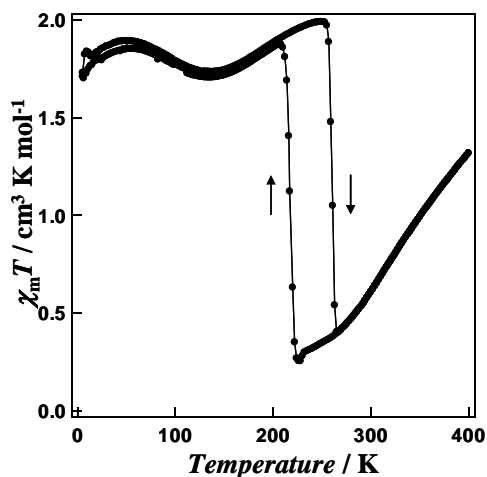


Fig. 3 $\chi_m T$ versus T plots for $[\text{Co}(\text{C16-terpy})_2](\text{BF}_4)_2$. The sample was measured on cooling ($T_{1/2} = 217$ K) from 400 K to 5 K and on warming ($T_{1/2} = 260$ K) from 5 K to 400 K.