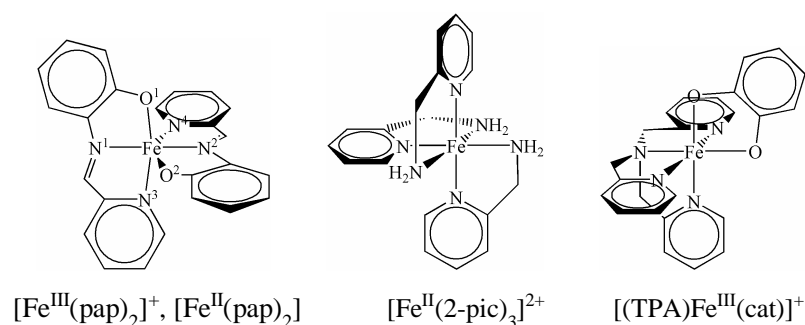


六配位鉄(II)及び鉄(III)錯体の光誘起スピン転移に関する理論的研究

(京大院工) 安東秀峰, 中尾嘉秀, 佐藤啓文, 榊茂好

I. 緒言

光や熱, 圧力などの外的要因によりスピン状態が変化するスピン転移(SCO)は, これまで六配位鉄(II)錯体で多く報告されてきた. 特に, 光によるスピン転移は光誘起スピン転移(LIESST)と呼ばれ, 記録素子への応用が期待されている. しかし, 実用化には, 常温で熱によるスピン転移が起こらず, 安定に複数のスピン状態を保持する必要がある, 記録素子として有望な錯体は未だ報告されていない. 本研究ではLIESST錯体の設計指針を与えるために, LIESSTや熱によるスピン転移を示す鉄(II)及び鉄(III)錯体について電子状態計算を行い, そのスピン転移機構を検討した. 具体的には, 比較的高温でも低スピン状態から高スピン状態へのLIESSTが起こる $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{pap})_2]^+$ ($\text{pap} = \text{N-2-pyridylmethylidene-2-hydroxy-phenylaminato}^1$)と, その鉄(II)錯体である $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pap})_2]$ を中心に, $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-pic})_3]^{2+}$ ($2\text{-pic} = 2\text{-picolylamine}$), $[(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{cat})]^+$ ($\text{TPA} = \text{tris(2-pyridylmethyl)amine}$, $\text{cat} = \text{catecholate dianion}$)なども検討した(Scheme 1).



Scheme 1. Structures of the target SCO complexes.

II. 計算方法

構造最適化には, B3LYP 法を用いた. ポテンシャルエネルギー曲面(PES)は低スピン状態, 高スピン状態の安定構造間で内分した構造により求めた. 励起状態計算にはTD-B3LYP法を用いた. 基底関数は 鉄の内殻電子を ECP で置き換え, 原子価電子に(341/311/41)基底を 配位子に cc-pVDZ を用いた. これらの計算は Gaussian 03(Rev. C02), GAMESS で行った.

III. 結果と考察

$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{pap})_2]^+$ の最適化された構造はスピン転移に伴う構造変化を良く再現している(Table 1). この錯体では高スピン状態になると, Fe-O, Fe-N 距離がそれぞれ 0.05\AA , 0.2\AA 程度長くなることが確かめられた. Fe-O 距離の変化に比べて, Fe-N 距離の変化が大きいが, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pap})_2]$ でも同様であることが明らかになった. また, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{pap})_2]^+$ に比べて, 鉄(II)錯体である $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pap})_2]$ の方がスピン転移に伴う構造変化が大きく, 実験的に確かめられている一般的な傾向に合致している.

Table 1. Bond lengths and their change ($\Delta r_{\text{HS-LS}}$) through spin transition between low spin state (LS) and high spin state (HS).

Bond	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{pap})_2]^+$				$\Delta r_{\text{HS-LS}}$	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pap})_2]$		$\Delta r_{\text{HS-LS}}$
	doublet		sextet			singlet	quintet	
	calcd.	exptl. ²	calcd.	exptl. ²				
Fe-O ¹	1.869	1.882	1.921	1.931	0.052	1.987	2.005	0.018
Fe-O ²	1.869	1.883	1.921	1.932	0.052	1.987	2.111	0.124
Fe-N ¹	1.934	1.915	2.195	2.136	0.261	1.923	2.204	0.281
Fe-N ²	1.934	1.911	2.195	2.105	0.261	1.923	2.201	0.278
Fe-N ³	2.019	1.993	2.252	2.138	0.233	2.021	2.313	0.292
Fe-N ⁴	2.019	1.994	2.252	2.202	0.233	2.021	2.305	0.284

Bond lengths are shown in Å.

低スピン，中間スピン，高スピン状態の PES を Figure 1, Figure 2 に示した．低スピン，高スピン状態間のスピン転移の障壁は約 10 kcal/mol と見積もられ，常温では熱による転移が容易に起こることが確かめられた．LIESST の緩和過程で重要と考えられている中間スピン状態の PES は， $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{pap})_2]^+$ では両スピン状態の安定構造の中間にあるが， $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pap})_2]$ では低スピン側に偏っている．また，Figure 2 から，中間スピン状態の PES において最安定な構造では，高スピン状態が不安定であることが見てとれる．これらのことから， $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pap})_2]$ では低スピン状態から高スピン状態への LIESST が起こりえないことが示唆された．

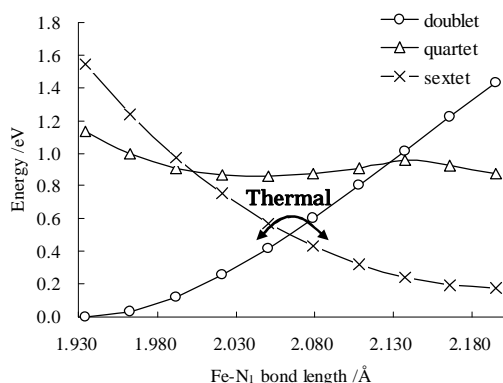


Figure 1. PES of $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{pap})_2]^+$.

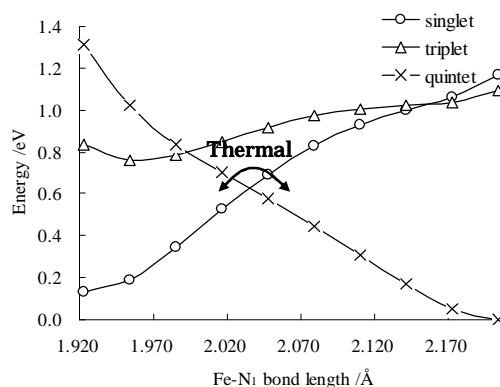


Figure 2. PES of $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pap})_2]$.

$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{pap})_2]^+$ の低スピン状態の励起状態計算では LLCT が 2.12, 2.15, 2.47, 2.49 eV LMCT が 2.83, 2.84 eV, d-d 励起が 2.28, 2.29, 2.72, 2.74 eV で起こることが明らかになった．配位子の寄与する分子軌道が Frontier 軌道周辺にあるために，配位子からの CT が多く起こっている．d-d 励起の振動子強度が小さいこと，緩和過程で中間スピン状態を経由することを考えると，励起過程では LLCT の考慮が重要であることが示唆された．

最後に， $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{pap})_2]^+$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pap})_2]$ で得られた結果と比較する目的で，Scheme 1に示したような他のSCO錯体についても，検討を行った．

[1] O. Sato, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 692.

[2] G. Juhasz; S. Hayami; O. Sato; Y. Maeda, *Chem. Phys. Let.* **2002**, 364, 164.