

粉末放射光 X 線回折による一次元トリアゾール錯体とアルコール分子の 相互作用並びにその系統的解析

Clarification of Thermal Transition based on One-dimensional transition metal complexes/ alcohol composites by synchrotron X-ray powder diffraction

黒岩敬太¹、君塚信夫¹、佐々木園²

Keita Kuroiwa¹, Nobuo Kimizuka¹, Sasaki Sono²

¹九州大学、²高輝度光科学研究センター

¹Kyushu University, ²JASRI

一次元トリアゾール錯体の並びにそのアルコール分子との複合体のスピン転移構造について、大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 を用いて、放射光粉末 X 線回折を行った。試料はエーテル基を含む長鎖アルキル基を導入した一次元 Fe トリアゾール錯体と長鎖アルコール($C_nH_{2n+1}OH$: $n = 12, 14, 16$)からなる。一次元トリアゾール錯体のみでは Lamella パターンからなる積層構造であると帰属されたが、特に $C_{14}OH$ と複合化したものでは、スピנקロスオーバー前後に Lamella から Hexagonal パターンの積層構造に変化した。このことがスピン転移現象に双安定性をもたらす一因であることが明らかとなった。

Structures and spin crossover phenomena of one-dimensional Fe(II) triazole complexes and their composites mixed lipophilic alcohols were characterized by synchrotron X-ray powder diffraction. Samples were Fe(II)(**1**)₃Cl₂ (**1**: 4-(3-(dodecyloxy)propyl)-1,2,4-triazole) and lipophilic alcohol ($C_nH_{2n+1}OH$: $n = 12, 14, 16$). Undoped film of Fe(**1**)₃Cl₂ showed thermally induced spin transition which is not accompanied by hysteresis. On the other hand, intercalation of $C_{14}OH$ increased the lamellar long spacing, and the ternary complex Fe(**1**)₃Cl₂/ $C_{14}OH$ show thermally induced lamellar to hexagonal structural transition. These transitions are thermally reversible, and the structural changes between the lamellar and hexagonal phase are accompanied by thermal hysteresis, which resulted in bistability in the spin crossover characteristics.

背景と目的

情報変換系のデバイスの素材の一つとして、近年一次元トリアゾール錯体が注目を集めている。特に Fe(II)錯体では、金属と配位

子の距離が室温以上で相転移することによって、低スピン($S=0$; 反磁性)→高スピン($S=2$; 常磁性)の熱的スピנקロスオーバーを示す興味深い材料である。¹⁾その構造と電子状態

を意図的に制御する手法は未だ確立されていない。申請者らは、前述の錯体に長鎖アルキル基を導入し、両親媒性を付与することによって秩序構造を意図的につくることに成功した。²⁾さらに、この錯体に長鎖アルコール分子を導入することで、スピントロニクス現象の転移温度やサーマルヒステレシスを制御することを見いだしている³⁾本課題では、放射光粉末 X 線回折法により擬一次元トリアゾール錯体の構造解析によりこれらの詳細構造を解明し、アルコール分子の効果について検討した。

実験

微量試料により統計制度の高いデータを測定するために、実験ハッチ内に常設してある大型デバイセラーカメラとイメージングプレートを用いた透過法実験を行った。粉末試料をガラスキャピラリー(0.3 mm φ)に充填して測定に用いた。試料の温度調節は、窒素ガス吹きつけ装置を用いて測定した。回折強度の効率よい計測を考慮して、1 Å の波長の X 線を用いた。

結果及び考察

-100°C と 100°C で $\text{Fe(II)(1)}_3\text{Cl}_2 / \text{C}_{14}\text{OH}$ (1:4 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11} - \text{OC}_3\text{H}_6$ -1, 2, 4- triazole) の粉末 X 線回折像を Figure に示す。

$\text{Fe(II)(1)}_3\text{Cl}_2$ のみの場合、Low Spin 状態では、面間隔 $d = 36.0 \text{ \AA}$ からなる Lamella 構造を同定した(Figure(a))。High Spin 状態では、面間隔 $d = 39.5 \text{ \AA}$ からなる Lamella 構造に同定した(Figure(b))。

一方、 $\text{Fe(II)(1)}_3\text{Cl}_2 + \text{C}_{14}\text{OH}$ の試料では、低温領域(LowSpin 構造: Figure(c))では、 $d = 47.3$

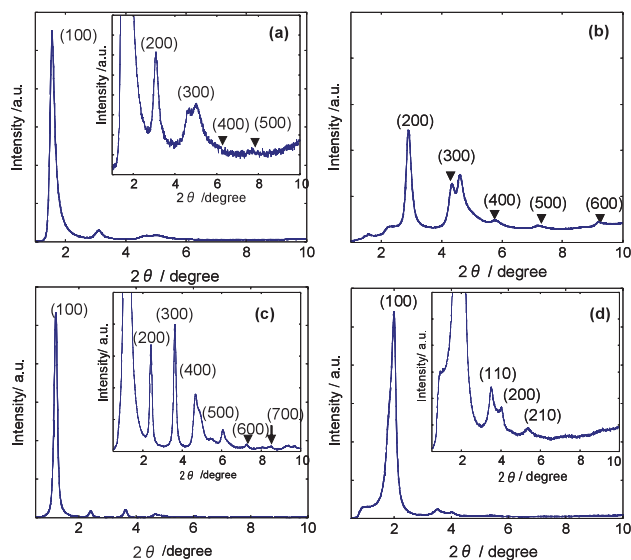


Figure. Wide-angle X-ray diffraction (WAXD) data for cast films. (a) $\text{Fe(II)(1)}_3\text{Cl}_2$ at 25 °C, (b) $\text{Fe(II)(1)}_3\text{Cl}_2$ at 100 °C, (c) $\text{Fe(II)(1)}_3\text{Cl}_2 / \text{C}_{14}\text{OH}$ (1/1 by mol) co-cast sample at 25 °C, (d) $\text{Fe(II)(1)}_3\text{Cl}_2 / \text{C}_{14}\text{OH}$ (1/1 by mol) co-cast sample at 100 °C.

Å の Lamella 構造を与えており、高温領域 (HighSpin 状態: Figure (d))では、28.5 Å の格子からなる Hexagonal 構造に変異した。C₁₂OH や C₁₆OH を用いた場合、このようなダイナミックな相構造変化はなく、LowSpin 並びに HighSpin 構造ともに同じ相構造であることが同定された。つまり、配位子の長さにマッチしたアルコール分子 C₁₄OH を用いた混合体では、スピン転移前後で大きな相構造の変化があり、このことがスピン転移のサーマルヒステレシスを引き起こしているものと考えられる。

今後の課題

今後さらに小角側の X 線回折測定や磁気測定、分光学的な測定の詳細を総合的に評価することによって、これらの現象を解明していく。

参考文献

- 1) O. Kahn and C. J. Martinez, *Science*, **279**, (1998) 44.
- 2) 柴田智子、君塚信夫、国武豊喜、第 76 回日本化学会春季年会予稿集、4F1-37 (1999)
- 3) K. Kuroiwa, N. Kimizuka, *Polym. Prep. Jpn.*, 2003.

キーワード

・スピנקロスオーバー現象

遷移金属イオンにおける結晶場分裂の基底状態が、高スピン状態と低スピン状態の境界領域にあり、熱、光、圧力などの外場によって基底状態のスピン状態が変化する現象。