

脂溶性一次元 Fe(II) 錯体の創製とスピントロクロスオーバー特性における 構造評価

Formation of Lipophilic linear Fe(II) complexes and their spin crossover characteristics

黒岩敬太^a、城由香里^a、佐々木 園^b、君塚信夫^a

Keita Kuroiwa^a, Yukari Jo^a, Sono Sasaki^b, Nobuo Kimizuka^a

^b九州大学、^a高輝度光科学研究センター

^aKyushu University, ^bJASRI,

Fe(II) トリアゾール錯体の LS 状態を安定化するために、水素結合性のアミド基を導入し、さらにトリアゾール環との間の炭素数(スパーサー炭素)の異なる配位子 C₁₂amidoC_nTrz を用いて、[Fe(C₁₂amidoC_nTrz)₃]Cl₂ を合成した。この錯体の構造を広角 X 線回折から検討した。実験は、BL02B2 でのデバイシェ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。すべての錯体においてラメラ構造が観測された。また [Fe(C₁₂amidoC₁Trz)₃]Cl₂ について温度変化測定を行ったところ、300K 以上で (200) ピークのシフトと $2\theta = 4.35^\circ$ に新しいピーク (300) の出現が確認された。この構造についてもほぼラメラ構造であると帰属され、温度に依存した面間距離の異なるラメララメラ間の転移があることが示唆された。

Structures and spin crossover phenomena of one-dimensional Fe(II) triazole complexes [Fe(C₁₂amidoC_nTrz)₃]Cl₂ ($n = 1-5$) were characterized by synchrotron X-ray powder diffraction. All the Fe(II) triazole complexes showed thermally induced spin transition and lamella structures. [Fe(C₁₂amidoC₁Trz)₃]Cl₂ show thermally induced shift of (002) peak and appearance of (003) peak ($2\theta = 4.35^\circ$). These structure are characteristic of lamella pattern, and the structural changes between the lamellar and lamella phase are accompanied by temperature, which resulted in bistability in the spin crossover characteristics.

背景と研究目的

Fe(II) 錯体はスピントロクロスオーバー現象 (SC) を示す錯体として知られており、LS (反磁性 $S = 0$)、HS (常磁性 $S = 2$) の二つの状態を取りうる。これらの制御により、大容量の記憶メディアとしての応用が期待されるが、これまで LS 状態の安定性が低く、低温でしか SC を示さないことが問題とされて

きた。しかし、Kahn らは 1,2,4 トリアゾールを配位子とする一次元 Fe(II) 錯体において、固体中での SC が室温付近で発現されることを報告した¹⁾。これは、鎖間の相互作用が大きく、SC による構造変化が一次元鎖を通じて伝播されるという協同効果に起因している。さらにソフトマテリアルとしての応用の観点より、溶液系への展開も研究されている。

これまで脂溶性部位を導入した一次元トリアゾール Fe(II) 錯体 $[\text{Fe}(\text{II})(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OC}_3\text{C}_6\text{-1,2,4-triazole})]\text{Cl}_2$ が、クロロホルムに分散可能であることが報告している^{2),3)}。しかし、固体状態では室温付近での SC を示すものの、溶液中では HS 状態しかとらない。これは長鎖の導入によって一次元鎖の揺らぎが生じ、鎖内の協同性が低下することによる⁴⁾。

そこで、 $[\text{Fe}(\text{II})(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OC}_3\text{C}_6\text{-1,2,4-triazole})]\text{Cl}_2$ の LS 状態を安定化するために、アルキル鎖に相互作用部位を導入し、揺らぎを束縛することを検討した。今回、この相互作用部位として、水素結合性のアミド基を導入したトリアゾール Fe(II) 錯体 $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{amidoC}_n\text{Trz})_3]\text{Cl}_2$ (Fig. 1) を調製し、その物性を評価した。この錯体は、アミド基とトリアゾール環の間の炭素数 (スペーサー炭素) が異なる配位子を導入しており、これらの影響を広角 X 線回折から検討した。

実験

実験は、BL02B2 でのデバイシェ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。試料は、粉末試料をガラスキャピラリーに充填して測定に用いた。さらに、100 K から 350 K の温度における構造を評価するため、窒素ガス吹きつけ低温加熱・冷ナノテク課題研究成果報告書却装置を用いた。約 3-5 nm 周期構造に対応する回折を検出可能にするため、ビームストッパーをできるだ

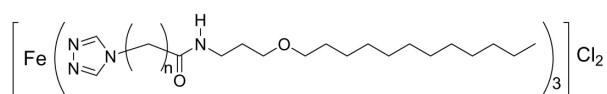


Fig. 1 Chemical structure of $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{amidoC}_n\text{Trz})_3]\text{Cl}_2$ ($n=1-5$)

け低角まで (波長 0.1 nm で 1.0 度かそれ以下まで) 移動させた。

結果、および、考察

錯体の構造を広角 X 線回折から検討した。すべての錯体においてラメラ構造が観測された (Fig. 2)。換算された面間距離は、41 Å ($n=1$)、45 Å ($n=2$)、39 Å ($n=3$)、41 Å ($n=4$)、44 Å ($n=5$)。それぞれの面間距離 d はスペーサー長に比例しなかった。配位子の立体構造の違いや、アルキル鎖の傾き方が影響していると考えられる。

また $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{amidoC}_1\text{Trz})_3]\text{Cl}_2$ について温度変化測定を行ったところ、300 K 以上で (200) に由来するピークのシフトと $2\theta = 4.35^\circ$ に (300) に由来する新しいピークの出現が確認された (Fig. 3)。この構造についてもほぼラメラ構造であると帰属され、温度に依存した面間距離の異なるラメララメラ間の転移があることが示唆された。

これまで、一次元トリアゾール Fe(II) 錯体に関しては、Fe に 3 分子のトリアゾールが架橋配位し、シリンダー状の形態をとっていることが予想されていた¹⁾。しかし、今回の $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{amidoC}_n\text{Trz})_3]\text{Cl}_2$ の XRD 測定からは、固

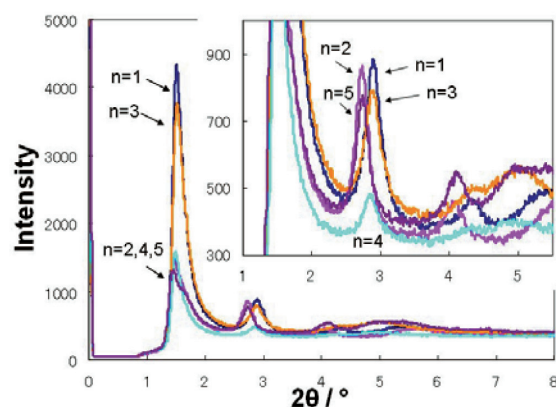


Fig. 2 XPD pattern of $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{amidoC}_n\text{Trz})_3]\text{Cl}_2$ ($n=1-5$) ($\lambda = 1.08 \text{ \AA}$, X-ray irradiation time; 300 sec)

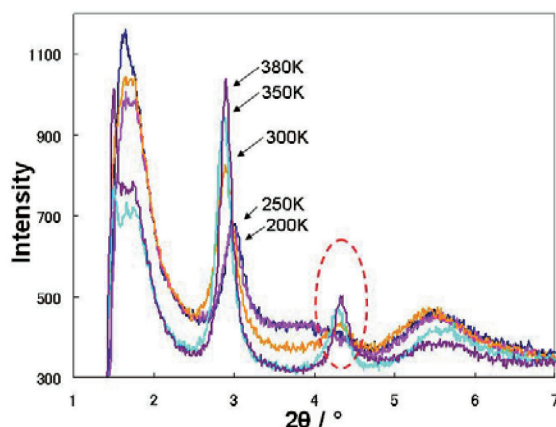


Fig. 3 Temperature dependence of XRD pattern ([Fe(C₁₂amidoC₁Trz)₃]Cl₂ λ = 1.08 Å, X-ray irradiation time; 300 sec)

体中でラメラ構造をとっていることから、アルキル鎖間の相互作用が非常に強く、分子間水素結合が大きく影響することから、これまでのFe トリアゾール錯体の系とは異なる構造を有することが予想される。これらの知見は、一次元遷移金属錯体の分子間相互作用の制御手法として、これまでにない手法を提案でき、新しい物性開拓の一端を担うものと期待される。

今後の課題

スピנקロスオーバー現象と、今回のXRDの結果をより吟味し、相関関係を調査する。

参考文献

- 1) J. Krober, E. Codjovi, O. Kahn, F. Groliere, C. Jay, J. Am. Chem. Soc., **115**, (1993) 9810.
- 2) K. Kuroiwa, N. Kimizuka, Polymer. Prep. Jpn., **10** (2002) 2493.
- 3) K. Kuroiwa, N. Kimizuka et al, J. Polym. Sci. A, Polym. Chem., **44** (2006) 5192.
- 3) J. G. Haasnoot et al New J. Chem., **25** (2001) 144-150.

論文発表状況・特許状況

磁化率測定、結晶構造解析などのデータを盛り込んだ上で、今後、発表予定。

キーワード

・スピנקロスオーバー現象

遷移金属イオン (d⁴-d⁷) 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。