

新規光応答性分子性材料の開発

高橋 一志

1. はじめに

光応答性材料は光により高速かつ微小領域に対して、情報の書き込みと読み取り消去可能な次世代の記録材料として近年注目を集めている。これまでに知られている光応答性を示す分子性固体としては、例えば金属錯体では、プルシアンブルー類縁体の光誘起磁石¹、鉄スピנקロスオーバー錯体の光誘起スピン転移 (Light-induced Excited Spin State Trapping (LIESST)) 現象²、ニトロプルシド³やコバルトニトロ錯体⁴などの光誘起構造異性、コバルト原子価異性錯体の光誘起原子価異性⁵などが知られている。また一方、有機化合物では、サリチリデンアニリン類、ジアリールエテン類、フルギド類など有機フォトクロミック分子として知られる化合物群が知られている⁶。このように数多くの研究がなされてきたが、いずれもまだ実用化には至っていない。その理由としては、光誘起準安定状態の熱的不安定性、光による劣化に基づく不可逆性などが挙げられる。概して、金属錯体は熱安定性に劣り、有機フォトクロミック分子は光劣化による影響が大きい。このようなことをふまえ、筆者は金属錯体の熱不安定性の克服、具体的には光誘起準安定状態からの緩和温度の向上を目指した物質の開発、誘導体化や機能性の付加を目指した新しい錯体の開発、これまでに光応答性を示すことが知られていなかった双安定性錯体に対して光応答性の検討について研究を行なった。以下、大きく(1)サーモクロミック銅(II)錯体、(2)鉄(II)スピנקロスオーバー錯体、(3)鉄(III)スピנקロスオーバー錯体という三つの章に分けて報告する。

1.1 サーマクロミック銅(II)錯体

フォトクロミック金属錯体の熱不安定性は分子内または分子間電子移動に由来するものと考えられる。そこで、熱安定性という観点から、我々は構造変化に基づく電子状態の変化を示すことで知られるサーモクロミック銅(II)錯体 $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{X})_2$ [$\text{dieten} = N,N$ -diethylethylenediamine, $\text{X} = \text{BF}_4, \text{ClO}_4$]に注目した(図1)^{7,8}。 BF_4 塩は23℃、 ClO_4 塩は43℃を境に、赤紫色から濃紫色へまたは逆の色変化を可逆的に起こすこと(サーモクロミズム)が知られている(図2)。また、 ClO_4 塩における低温相と高温相の両相の構造解析⁹から、低温相では銅原子に対して配位子の窒素原子が平面四配位しているのに対して、高温相では配位子の窒素原子が平面から四面体歪みした配位構造であることが明らかにされている。このような配位子の構造変化に伴い配位子場が変化することで、銅(II)イオンのd-d遷移エネルギーが変化することが、この錯体におけるサーモクロミズムの原理であると考えられている。また、この色変化は急激であることから分子間に強い協同効果が働いていることが示唆される。実際、低温相の構造解析からアミン(N-H)とアニオンのフッ素(F)または酸素(O)との間に水素結合が存在し、一次元ネットワーク構造を形成していることが明らか

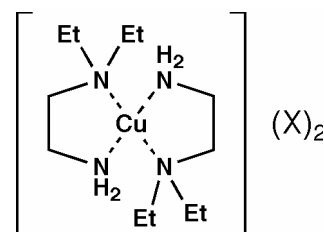


図1. $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{X})_2$ [$\text{X} = \text{BF}_4, \text{ClO}_4$]

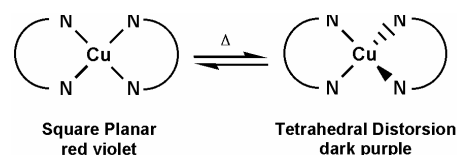


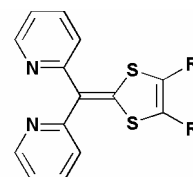
図2. $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{X})_2$ のサーモクロミズム

にされている^{9,10}。このように双安定状態を持ち、しかも強い協同効果が働くような系は、安定状態と準安定状態との間の活性化障壁が大きくなり、光誘起準安定状態が安定化されるものと期待される。そこで、我々は低温での光照射効果を検討し、銅(II)錯体 $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{X})_2$ [$\text{X} = \text{BF}_4, \text{ClO}_4$]が、構造変化を伴うフォトクロミズムを示すことを見出すこと成功した。さらに光誘起準安定状態の構造について詳細な検討を行なった結果、低温相とも高温相とも異なる第三の構造が光により達成できることを明らかにし、「光誘起構造異性」と言うべき新しい現象を見出すことができた。

1.2 鉄スピנקロスオーバー錯体

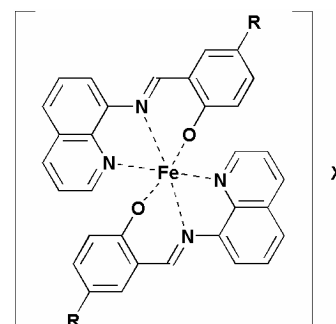
スピנקロスオーバー現象とは、八面体場に置かれた遷移金属錯体の中でも、 d 電子として4から7個持っている金属イオン錯体について認められる現象で、 d 電子がペアとなる時のエネルギー損失と八面体場における t_{2g} と e_g 軌道とのエネルギー差の比較から、電子が同一軌道で反平行にペアリングする低スピン状態とフント則に従って電子スピンを平行にする高スピン状態とが温度や圧力といった外部刺激に応じて変化する現象である。これまでにスピנקロスオーバー錯体としては、中心金属に Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Mn(III)などを持つ場合が知られている。1984年に Decurtins ら²により、低温での光照射による低スピン状態から高スピン状態への変化、光誘起スピン転移(LIESST)現象が初めて報告されて以来、スピנקロスオーバー錯体は光スイッチング材料として注目を集め、盛んに研究が行われている。Fe(II)スピנקロスオーバー錯体の場合、LIESST 現象は単分子レベルで進行すると考えられているが、孤立分子では低スピン基底状態への緩和は非常に速い。さらに、鉄(III)スピנקロスオーバー錯体においても LIESST 現象は原理的には起きるが、低スピン状態と高スピン状態における金属配位子間距離の差が鉄(II)錯体と比べ小さいため、トンネル現象により基底状態である低スピン状態に緩和するスピードが速く

観測できないもの¹¹と考えられてきた。光誘起高スピン状態を安定化するためには光誘起準安定状態と基底状態との間の活性化障壁を高くする必要がある。そこで、我々は強い分子間相互作用に注目し、鉄(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ において初めて LIESST 現象の観測に成功した¹²。同様に、より広い平面を持つ鉄(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{III})(\text{qsal})_2]\text{NCS} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ では、強い協同効果により室温付近で 80 K 程の幅の大きなヒステリシスを持つことを明らかにした¹³。このような観点から、特に分子間相互作用に注目した新規なスピנקロスオーバー錯体の開発を行なった。そこで本報告では、分子間相互作用として分子性伝導体によく見られるカルコゲン原子間相互作用に注目し、多くの鉄(II)スピנקロスオーバー錯体を与える Fe(II)(N,N-二座配位子)₂(NCS)₂に対して分子性伝導体の構成成分としてよく用いられる1,3-ジチオール環を導入した Fe(II)(DPyDTs)₂(NCS)₂を分子設計し、合成した。磁気測定の結果、鉄(II)錯体 Fe(II)(DPyDT)₂(NCS)₂ \cdot 0.5CH₃OH は非常に急激なスピン転移を示し、転移前後のX線構造解析から協同効果の原因が分子間のカルコゲン原子間相互作用に基づくことが明らかになった。また、鉄(III)スピנקロスオーバー錯体においても LIESST 現象の観測はまだ三例にとどまっている。そこで、 $\square \downarrow \square$ 相互作用による強い協同効果により大きなヒ



DPyDT : R = H
 DMDPyDT : R = Me
 TMDPyDT : R = SMe
 ETDPyDT : 2R = $-\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}-$
 MTDPyDT : 2R = $-\text{SCH}_2\text{S}-$

図3. DPyDT 誘導体の分子構造



$[\text{Fe}(\text{III})(5\text{-R-qsal})_2](\text{X})$
 R = H, Cl, Br, I, CH₃...
 X = NO₃, SCN, PF₆, BF₄, ...

図4. Fe(III)錯体の分子構造

ステリシスと LIESST 現象が見出された鉄(III)スピנקロスオーバー錯体 $[\text{Fe(III)}(\text{qsal})_2]\text{NCSe}$ に対して、さらに分子間相互作用の導入やアニオンサイズの効果をするため、置換基やアニオンの交換を行ない、新規な鉄(III)錯体の合成と磁性の評価を行なった。その結果、 $[\text{Fe(III)}(5\text{-Br-qsal})_2]\text{NO}_3$ において再現性の良い大きなヒステリシスや明らかな LIESST 現象の観測、さらに、 $[\text{Fe(III)}(5\text{-Br-qsal})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ においては、中間状態が比較的長い二段階スピン転移を観測し、各相の構造解析から中間状態で低スピンと高スピンのストライプ構造が現れていることが明らかになった。

2. 実験と結果

2.1 サーマクロミック銅(II)錯体の光応答性

2.1.1 $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{BF}_4)_2$ の合成とサーモクロミズム

銅(II)錯体 $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{BF}_4)_2$ の合成は以前の報告に従った¹¹。*N,N*-diethylethylenediamine と $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ を 2 : 1 の比でそれぞれエタノール溶液とし、混合することで赤紫色の銅(II)錯体を得た。測定に用いたサンプルはエタノールから再結晶を行ない、一度加熱し、高温相(濃紫色)としたものを使った。まず、この錯体のサーモクロミズムについて確認を行なった。ヘリウムフロー型冷凍機中、 CaF_2 上に作成した膜状の $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{BF}_4)_2$ のサンプルを用いて紫外可視吸収スペクトルの測定を行なった。その結果を図5上に示す。室温のスペクトルでは 515, 305, 255 nm に吸収極大が観測された。515 nm の吸収極大は銅(II)イオンの d-d band に帰属され、305, 255 nm の吸収極大は配位子金属間電荷移動吸収帯(LMCT band)に帰属される。次に温度を下げ、

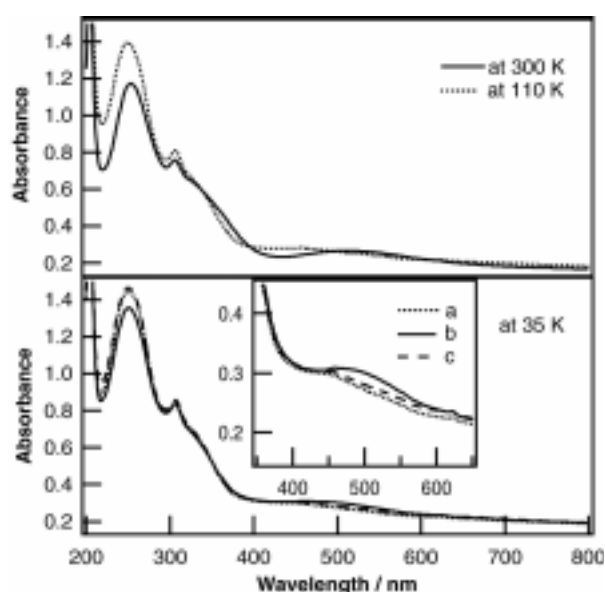


図5. $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{BF}_4)_2$ の紫外可視吸収スペクトル (上:温度変化、下:(a)照射前、(b)照射後、(c)150 Kまで昇温後のスペクトル)

110 K で測定したところ、d-d band は 455 nm へ変化し、255 nm の吸収は増大した。これらの変化は低温相が赤紫色であり、高温相が濃紫色であることと矛盾しない結果である。一方、赤外吸収スペクトルならびに SQUID を用いた磁気測定では温度変化による明らかな変化は認められなかった。これらの結果は以前に報告されている $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{ClO}_4)_2$ の低温相と高温相の構造変化と一致し、この銅(II)錯体 $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{BF}_4)_2$ のサーモクロミズムは構造異性に基いていることを示している。

2.1.2 光照射による紫外可視吸収スペクトル変化

温度変化と同様なサンプルを用い、低温で光照射前後の紫外可視吸収スペクトルの測定を行なった。銅(II)錯体 $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{BF}_4)_2$ の LMCT band を励起するために水銀ランプ(250-400 nm, ca. 10 mW cm²)を用いて 35 K で光照射したところ、500 nm 付近を中心とした新しい吸収極大が出現した(図5下)。光源として水銀キセノンランプ(400-650 nm)や YAG レーザー(532 nm)を用いた場

合には、同様な変化は観測されなかった。これらのことから、このスペクトルの変化は温度ではなく光により誘起されたものであり、比較的長寿命な光誘起準安定状態にトラップされたものと考えられる。この準安定状態へのスペクトル変化はちょうど温度変化による高温相への変化に酷似している。つまり、この光による変化は銅(II)イオン周りの窒素原子が平面四配位から四面体方向へ歪んだことを示唆している。一方、赤外吸収スペクトルや SQUID を用いた磁気測定では、光照射前後の変化はほとんど観測できなかった。従って、電子移動による酸化還元反応による変化ではなく、構造変化により光誘起準安定状態が形成されていると考えられる。この光誘起準安定状態は非常に安定で、35 K では数時間減衰は認められず、77 K でも安定に存在した。一方、150 K まで温度を上昇させアニールした後、35 K に温度を下げ再び紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、光照射前のスペクトルと完全に重なり、基底状態に戻ることが確認された。このサイクルは数回繰り返すことができた。また、温度ではなく YAG レーザー (532 nm) を照射することでも光誘起準安定状態から基底状態へ変換されることが分かった。このようにこの銅(II)錯体は基底状態と準安定状態とのスイッチを光と熱ばかりでなく光と別の波長の光で実現可能なフォトクロミック錯体であることが確認された。

2.1.3 光照射による粉末X線回折(XRD)パターン変化

光応答性材料では、一般に、光誘起相は高温相と類似した構造を持つと考えられている。ここまでの各種スペクトルの結果は、光誘起相の銅(II)イオンの周りの環境が高温相に近いことを示していた。次に光誘起相と高温相の構造を比較するため、光照射前後(図6)と温度変化による低温相、高温相(図7)の粉末X線回折の測定を行なった。X線装置は Rigaku RINT2100 に低温測定用のアタッチメントを用い、光照射用の石英窓を開けたものを利用した。サンプルは銅製のサンプル台の上に両面テープ上に薄く伸ばして調整した。

20 K で水銀ランプ(250-400 nm)を照射したところ、回折パターンにピークシフトと強度の減少といった非常に小さな変化が観測された。この変化は 150 K 付近まで昇温してから 20 K に温度を下げると、元のパターンに完全に戻ることから光照射後の回折パターン変化は光誘起準安定状態のものであると考えられる。しかし、低温相と高温相の回折パターンの違いと比較すると、光照射前後の変化は非常に小さいことが分かる。低温相と高温相の構造の相違点としては、(1)銅(II)イオン周りの配位環境の変化、(2)エチレン基の振動運動、(3)エチル基の配向の変化とそれに伴う分子の対称性の変化が挙げられる。しかし、光照射後のパターンは結晶の対称性の変化に伴うものであるとは考えられず、低温であることからエチレン基の振動運動も除外される。従って、光照

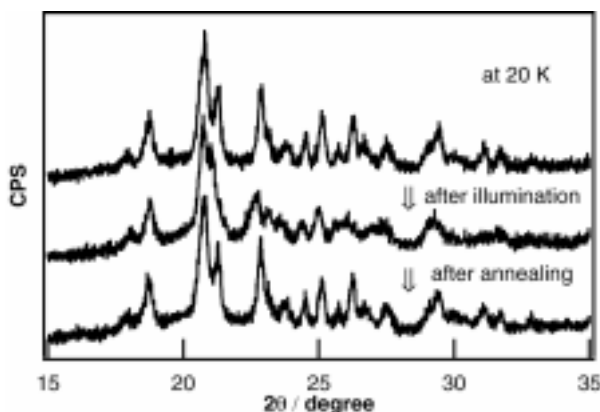


図6. [Cu(dieten)₂](BF₄)₂ の XRD パターン光照射前後の変化

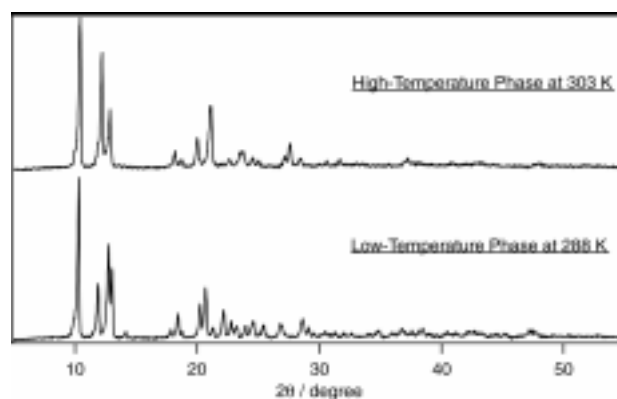


図7. [Cu(dieten)₂](BF₄)₂ の XRD パターン温度変化

射前後の変化は、銅(II)周りの変化のみであると結論される。つまり、光照射による変化は銅(II)周りの配位環境のみであり、それ以外の部分は低温相とほぼ同じであることを示唆している。このように光誘起準安定状態の分子構造は低温相とも高温相とも異なる第三の構造であり、この構造は光のみにより達成される状態であることが推定される。以上、サーモクロミック銅(II)錯体 $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{BF}_4)_2$ を用いてその光応答性について検討してきた。類似の銅(II)錯体 $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{ClO}_4)_2$ においても全く同様なスペクトル変化を観測することができ、サーモクロミック銅(II)錯体 $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{X})_2$ [$\text{X}=\text{BF}_4, \text{ClO}_4$] は低温で構造変化を伴うフォトクロミズムを示すことが明らかになった。

2.1.4 X線吸収微細構造(XAFS)

光誘起準安定状態が低温相とも高温相とも異なることを明らかにするために、X線吸収微細構造(XAFS)の測定を分子科学研究所横山利彦教授との共同研究で行なった。図8にCu-K吸収端XANESの結果を示した。低温相と高温相との比較では8983 eVのピークが高温相でやや弱くなっており、8990-9005 eVの構造が高温相でなだらかに消失している。これはやや変化に乏しいが熱転移が起こっていることを示している。8983 eVのピークはCu1s p π の遷移に対応し、平面性が高いほどピーク強度は強くなることが知られている。従って、この変化はサーモクロミズムにより配位構造が平面から四面体方向への歪むことと一致している。一方、水銀ランプを照射した後の光誘起準安定状態でもCu1s p π 吸収強度の減少が同様に観測されていることから、銅(II)の配位環境が四面体方向へ歪んでいるものと推定される。次にCu-K吸収端EXAFS関数 $k^3\chi(k)$ とそのフーリエ変換を図9に示した。1.2-2.0 Å領域のピークが最近接の銅—窒素によるもの、2.0-3.3 Å領域のピークが第二近接圏の銅—炭素によるものである。最近接の銅—窒素によるピークに関しては、熱振動により高温相では振幅強度・ピーク強度が弱まっているものの、基本的に低温相、高温相、光誘起相ともほとんど差がない。これは光誘起相において銅—窒素間の配

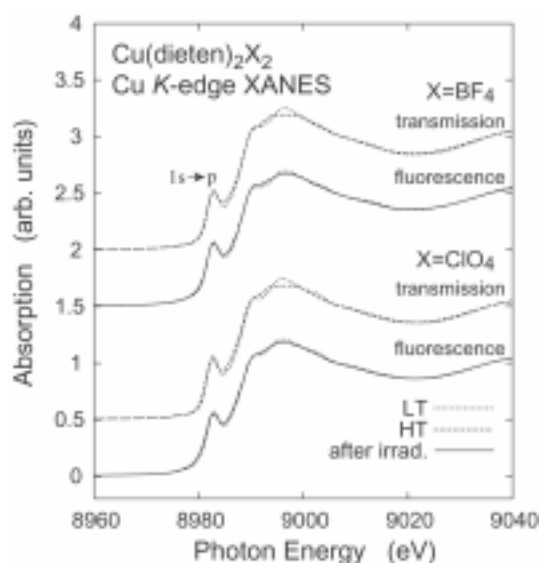


図8. $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{X})_2$ のCu-K吸収端XANES

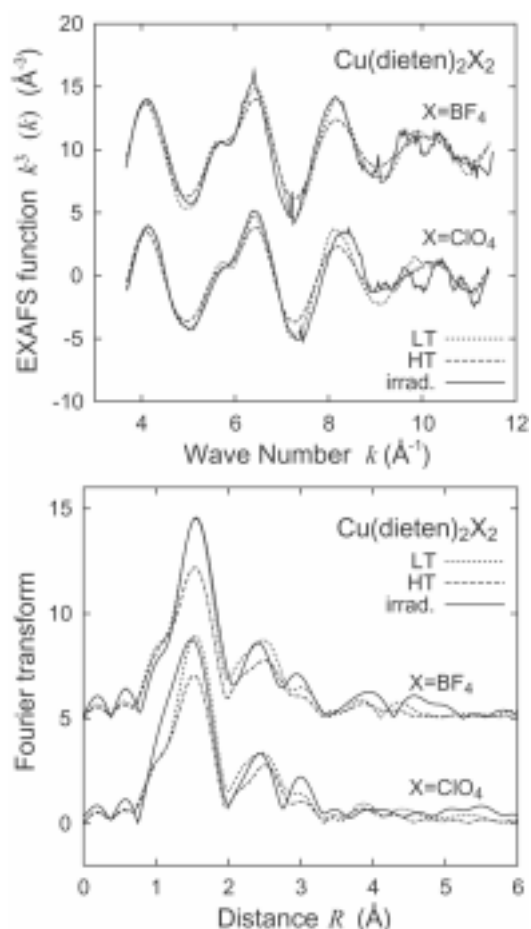


図9. $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{X})_2$ のCu-K吸収端EXAFS関数(上)とそのフーリエ変換(下)

位構造が平面から歪んではいないが、その結合距離は変化していないことを示している。しかし、第二配位圏では光誘起相において 2.2 Å 付近に肩構造がなく、3.1 Å 付近のピーク強度が強くなっている。カーブフィッティング解析を第一配位 Cu-N 一種と第二配位圏 Cu-C 二種に対して行なった。その結果、第一配位 Cu-N はいずれのデータも 1.99-2.01 Å の原子間距離となり有意な差は認められなかった。これに対し、第二配位圏 Cu-C では低温相と高温相に差が存在する。低温相では 2.9 Å 付近に 8 原子、3.4 Å 付近に 2 原子であるのに対して、高温相では 2.8 Å 付近に 4 原子、2.9 Å 付近に 6 原子となっている。高温相では第二配位圏に対して一種として解析しても妥当な結果を与え、10 個の炭素原子がかなり disorder していることを示唆している。なお、残り二個の炭素原子は距離が遠すぎて観測されていない。一方、光誘起相では 2.9 Å 付近に 6 原子、3.4 Å 付近に 4 原子という結果が得られた。この結果は、光誘起相は低温相に近いものであることを示している。以上の結果をまとめると、光誘起準安定状態の分子構造は銅原子周りの四つの窒素原子は平面から四面体歪みしているが、それ以外の部分は基本的に低温相とほぼ同じ構造であることを表している。(図 10) この結果は、我々が光誘起準安定状態としてこれまでに推定してきた構造と良く一致している。

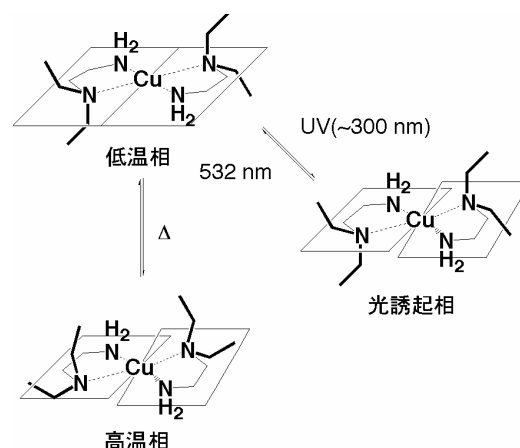


図 10. [Cu(dieten)₂](X)₂ の各相の模式図

2.2 1,3-ジチオール環を有する新規鉄(II)スピנקロスオーバー錯体の開発

2.2.1 配位子と錯体 Fe(II)(DPyDTs)₂(NCS)₂ の合成

配位子の合成は、無置換体とジメチル体については、ホスホニウム塩を用いた Wittig 反応、チオメチル体、メチレンジチオ体、エチレンジチオ体については対応するホスホネートエステルを用いた Wittig-Horner 反応により合成した(図 11)。

鉄(II)錯体は、不活性雰囲気下、メタノール中配位子と塩化鉄(II)を加熱還流し溶液としたものに、KSCN のメタノール溶液を加えることにより橙色の粉末として得た。配位子は NMR、Mass、元素分析、鉄(II)錯体の組成については元素分析により同定した。

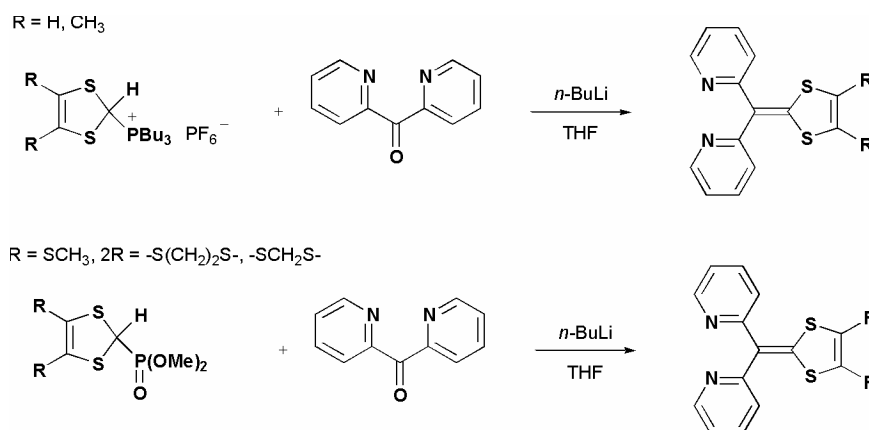


図 11. DPyDT 誘導体の合成スキーム

2.2.2 Fe(II)(DPyDTs)₂(NCS)₂の磁氣的性質

得られた鉄(II)錯体の磁氣的性質を明らかにするために、SQUIDを用い、磁化の温度依存性を測定した。Fe(DPyDT)₂(NCS)₂・0.5CH₃OHの結果を図12に示す。室温付近での $\chi_M T$ の値は3.1 cm³Kmol⁻¹程度であり、鉄(II)高スピン状態の理論値とほぼ一致している。1 K/minで温度を下げていくと、130 K付近で $\chi_M T$ が急激に減少し、高スピンから低スピンへの非常に鋭いスピン転移が起きたことを示唆している。転移後の $\chi_M T$ は0であり、ほぼ全体が低スピン状態になったことを示している。続いて1 K/minで昇温すると、132 K付近で $\chi_M T$ が急激に増加し、可逆的なスピン転移が起き、2 Kという非常に小さいながらヒステリシスを持つことが明らかとなった。このように鋭いスピン転移とヒステリシスループは、このFe(II)錯体における強い協同効果の現れであると考えられる。他のFe(II)錯体でも、Fe(DpyDTMT)₂(NCS)₂を除き、なだらかであるが可逆的なスピン転移を示すことが明らかになった。

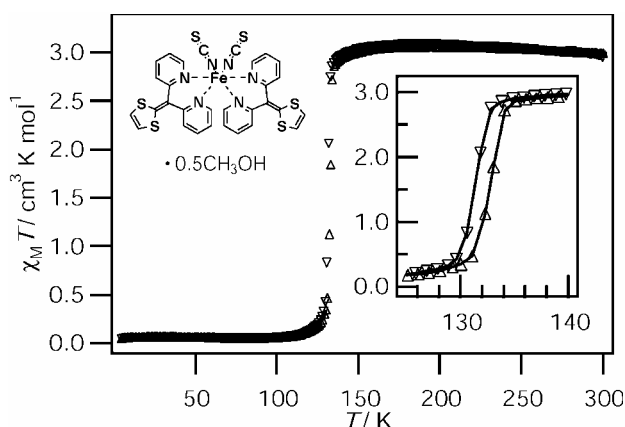


図12. Fe(DPyDT)₂(NCS)₂ 0.5CH₃OH の $\chi_M T$ vs. T プロット

2.2.3 Fe(II)(DPyDT)₂(NCS)₂・0.5CH₃OHの結晶構造

前述のように Fe(DPyDT)₂(NCS)₂・0.5CH₃OHは非常に鋭いスピン転移を示し、分子間に強い協同効果が働いていることが示唆された。次にその協同効果の起源を明らかにするために、160, 103 Kで単結晶X線構造解析を行なった。単結晶は配位子DPyDTと鉄(II)錯体Fe(Py)₄(NCS)₂をメタノール中混合することで配位子交換反応により作成した。いずれの相でも結晶はmonoclinic $P2_1/c$ で晶系、空間群は保持されていた。独立な分子は一分子で、単位格子中に四分子存在する。図13に160 Kでの分子配列を示す。イソチアシアネートアニオンはこのタイプの鉄(II)錯体によく見られるcis型のコンフォメーションを取ることが明らかとなった。160 Kと103 Kの構造を比較して特徴的な違いは二点ほどある。まず第一点目は、金属配位子間の配位結合距離である。160 Kでは、鉄原子とピリジンの窒素原子との平均距離は2.191(3) Å、イソチアシアネートアニオンの窒素原子との平均距離は2.107(4) Åであるが、103 Kではそれぞれ1.996(4)、1.965(5) Åへと変化した。これらの値は、これまでに低スピン状態と高スピン状態の結晶構造が報告されている鉄(II)錯体Fe(phen)₂(NCS)₂との配位結合距離¹⁴と一致しており、Fe(DPyDT)₂(NCS)₂・0.5CH₃OHは160 Kでは高スピン、103 Kでは低スピンであり、磁気測定の結果と矛盾しない。二点目として分子間の硫黄原子間の距離の変化を挙げることができる。ファンデアワールス半径の和より短いS...S接触として、160 Kでは、

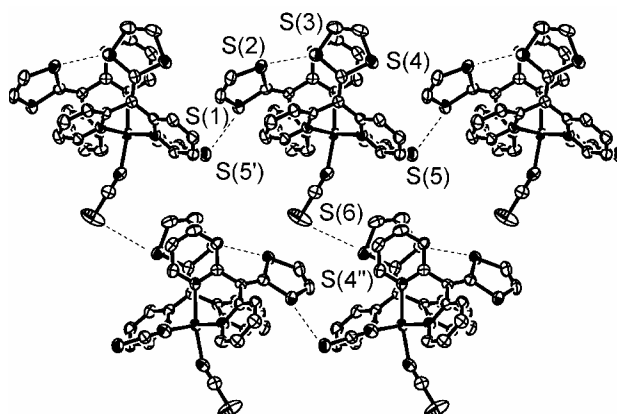


図13. 160 KでのFe(DPyDT)₂(NCS)₂ 0.5CH₃OHの構造

の分子配列を示す。イソチアシアネートアニオンはこのタイプの鉄(II)錯体によく見られるcis型のコンフォメーションを取ることが明らかとなった。160 Kと103 Kの構造を比較して特徴的な違いは二点ほどある。まず第一点目は、金属配位子間の配位結合距離である。160 Kでは、鉄原子とピリジンの窒素原子との平均距離は2.191(3) Å、イソチアシアネートアニオンの窒素原子との平均距離は2.107(4) Åであるが、103 Kではそれぞれ1.996(4)、1.965(5) Åへと変化した。これらの値は、これまでに低スピン状態と高スピン状態の結晶構造が報告されている鉄(II)錯体Fe(phen)₂(NCS)₂との配位結合距離¹⁴と一致しており、Fe(DPyDT)₂(NCS)₂・0.5CH₃OHは160 Kでは高スピン、103 Kでは低スピンであり、磁気測定の結果と矛盾しない。二点目として分子間の硫黄原子間の距離の変化を挙げることができる。ファンデアワールス半径の和より短いS...S接触として、160 Kでは、

配位子の S(1)と隣接分子のイソシアシアネートアニオンの S(5')の間に 3.54 Å、分子内の配位子間の S(2)...S(3)に 3.689 Å が認められた。これらの相互作用により、図 1 3 の横方向に一次元鎖を形成していることが分かった。一方、103 K では第三の S...S 接触が現れた。分子間は大きな変化は認められないが、分子内の S...S 間距離は 3.57 Å へと短くなった。また、第三の S...S 接触はこの一次元鎖間の S(4'')...S(6)に 3.689 Å で観測された。このように 103 K では弱いながらもカルコゲン原子間相互作用により二次元シートを形成していることが明らかとなった。他に強い相互作用を認めることができないことから、急激なスピン転移として観測される協同効果は、カルコゲン原子間相互作用に基づくものと考えられる。

2.2.4 Fe(II)(DPyDT)₂(NCS)₂·0.5CH₃OH の光誘起スピン転移現象

LIESST 実験を透明テープに伸ばした粉末サンプルを用い、SQUID キャビティ中に光ファイバーを導入することで行なった。その結果を図 1 4 に示す。5 K で YAG レーザー(532 nm)を照射すると、磁化の増大が観測され、光誘起準安定高スピン状態にトラップされたことを示している。磁化の増大が飽和したところで $\chi_M T$ の値は 3.0 cm³Kmol⁻¹ で、ほぼ完全に高スピン状態へ変化したものと考えられる。続いて昇温すると、60 K 付近から $\chi_M T$ の値が減少し始め、 $T(\text{LIESST}) = 66 \text{ K}$ であった。

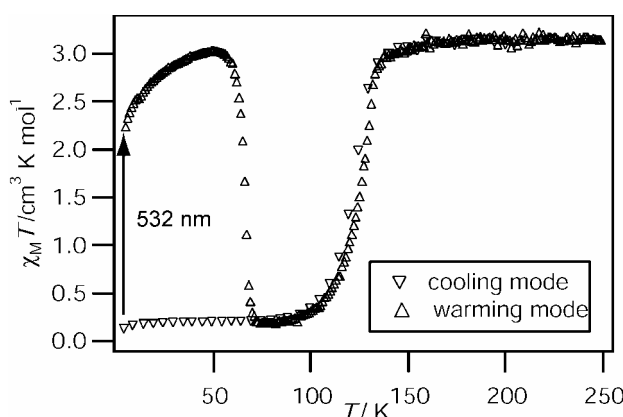


図 14. Fe(DPyDT)₂(NCS)₂·0.5CH₃OH の LIESST 実験

2.3 新規鉄(III)スピנקロスオーバー錯体の開発

2.3.1 配位子と錯体[Fe(III)(qsals)₂]X の合成

新規鉄(III)錯体合成は対応する置換サリチルアルデヒドと 9-アミノキノリンの脱水縮合反応により、配位子である qsal 誘導体を合成し、続いて鉄(III)塩と混合することにより錯体を得た。以後、興味深いスピン転移、並びに LIESST 現象が観測された[Fe(III)(5-Br-qsal)₂]NO₃ とそのメタノール包接体[Fe(III)(5-Br-qsal)₂]NO₃·2CH₃OH について詳細な報告を行なう。この錯体は、5-ブromoサリチルアルデヒドと 9-アミノキノリンをメタノール中加熱還流し、5-Br-qsal をオレンジ色粉末として得た。次に、この配位子と硝酸鉄(III)を室温メタノール中攪拌することで暗褐色粉末として[Fe(III)(5-Br-qsal)₂]NO₃ を単離した。続いてメタノールから再結晶を行なうと、黒色針状晶の[Fe(III)(5-Br-qsal)₂]NO₃·2CH₃OH を得ることができた。錯体の組成は元素分析により決定した。

2.3.2 [Fe(III)(5-Br-qsal)₂]NO₃ の磁気特性

錯体の磁氣的性質を調べるため、SQUID により磁化の温度依存性を測定した(図 1 5)。室温から 5 K へ急冷したところ、室温での高スピン状態が凍結された。続いて昇温すると、80 K 付近で低スピン状態へと緩和し始めた。さらに昇温すると、170 K を中心に $\chi_M T$ の増加が観測され、スピン転移が起きたことが示唆された。一方、温度を下げていくと、120 K を中心に $\chi_M T$ が減少し、低スピン状態へのスピン転移が観測された。このように急冷による凍結効果及び幅約 50 K のヒステ

リシスループを示すことは、この錯体では強い協同効果が働いていることを表している。また、大きなヒステリシスループは再現性よく確認された。

2.3.2 [Fe(III)(5-Br-qsal)₂]NO₃の光応答性
鉄(III)錯体[Fe(III)(5-Br-qsal)₂]NO₃の光照射による磁化の変化を図16に示した。5 Kで低スピン状態(最安定状態)のサンプルに830 nmの光を照射したところ、低スピン状態で約0.7 cm³Kmol⁻¹だった $\chi_M T$ の値が、約2.7 cm³Kmol⁻¹まで増加した。これは、光照射により低スピン状態(最安定状態)から高スピン状態(準安定状態)へのスピン転移が起きたことを示している。これまでメスバウアースペクトルにより鉄(II)スピנקロスオーバー錯体のLIESSTが確認されているが、このように、光照射により磁化の大きな増大が観測されたのは初めての例である。また、光照射後昇温したところ、この高スピン状態は35 K付近まで安定に保持されるが、この温度を過ぎると52 Kと77 Kの2段階で緩和し、低スピン状態に戻ることが分かった。

続いて、5 Kで光誘起高スピン状態のサンプルに660 nmの光を照射すると磁化の減少がみられた。これは光照射により高スピン状態(準安定状態)から低スピン状態(最安定状態)への逆LIESSTが起きたことを示している。

2.3.3 [Fe(III)(5-Br-qsal)₂]NO₃·2CH₃OHの磁気特性

鉄(III)錯体[Fe(III)(5-Br-qsal)₂]NO₃をメタノールから再結晶することにより得られた黒色の針状結晶[Fe(III)(5-Br-qsal)₂]NO₃·2CH₃OHはSQUIDによる磁気測定の結果、母錯体とは明らかに異なる磁気挙動を示した(図17)。5 Kから昇温したところ、 $T_c(1st) = 137$ Kで急激に $\chi_M T$ の値が増加し、さらに昇温を続けると $T_c(2nd) = 228$ Kでもう一度 $\chi_M T$ の値が増加した。逆に250 Kから温度を下げたところ、 $T_c(2nd) = 228$ Kで $\chi_M T$ の値が減少し、さらに温度を下げると $T_c(1st) = 132$ Kで急激に $\chi_M T$ の値が減少した。このような挙動は何度繰り返しても再現された。つまり、この錯体は、スピン転移が二段階で生じ、低スピン状態、高スピン状態、そして、それら二つの間にある中間状態に分けられる。今までに報告されている二段階スピン転移を示す錯体は、一段階目と二段階目の転移の間が連続しているものが多い。しかし、この錯体は中間状態が比較的長く(約85 K)この中間状態の錯体のスピン状態、構造的特性などに興味を持

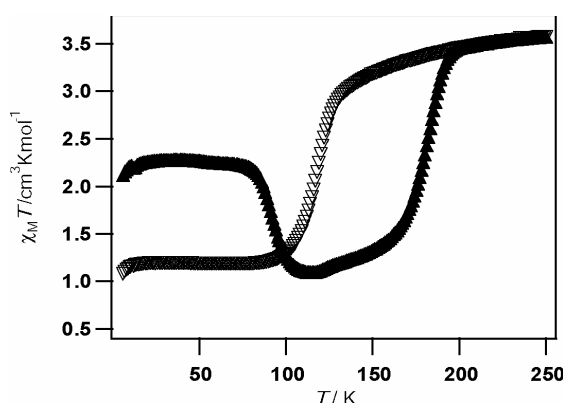


図15. [Fe(5-Br-qsal)₂]NO₃の $\chi_M T$ vs. T プロット

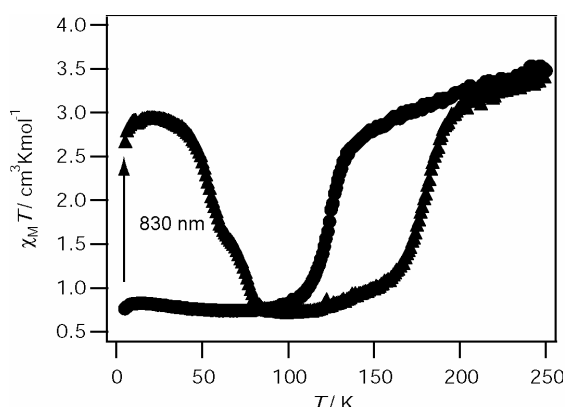


図16. [Fe(5-Br-qsal)₂]NO₃のLIESST実験

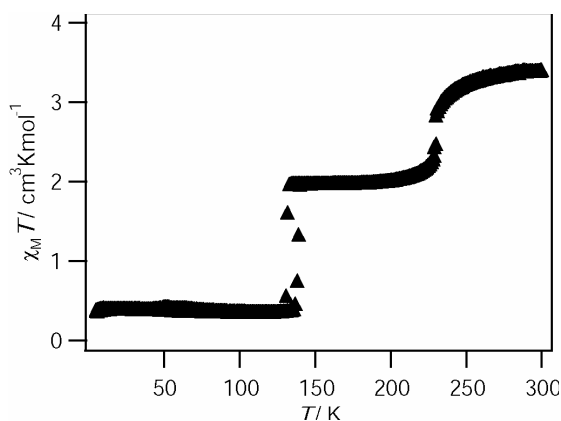


図17. [Fe(5-Br-qsal)₂]NO₃·2CH₃OHの $\chi_M T$ vs. T プロット

たれる。そこで、100 K, 173 K, 273 K において、それぞれ単結晶構造解析を行い、結晶構造の観点からスピン状態について検討を行った。

2.3.4 [Fe(III)(5-Br-qsal)₂]NO₃·2CH₃OH の各相での結晶構造

新規鉄(III)錯体[Fe(III)(5-Br-qsal)₂]NO₃·2CH₃OH の 100 K, 173 K, 273 K での X 線構造解析に成功した。この錯体は、磁化測定から 100 K で低スピン状態、273 K で高スピン状態として存在するものと考えられる。実際、配位子の四つの窒素原子と二つの酸素原子が配位しており、その結合距離は、100 K において、低スピン状態の鉄三価の値とほぼ一致する。また、273 K においては 100 K の時より結合距離が長く、高スピン状態であることが示唆される。分子構造としては二つの三座配位子 5-Br-qsal が Fe に対して、互いに直交した形で配位している。隣接する配位子同士の平面を重なり合わせることで、— 相互作用による一次元鎖を形成している。その分子間の重なりを図 18 に示した。a と b で重なり距離が異なり、a の分子間距離が短く、ダイマー化していることが分かる。以前に Fe(III)光誘起スピン転移錯体として報告されている [Fe(pap)₂]ClO₄·H₂O や [Fe(qsal)₂]NCSe·CH₂Cl₂ も類似した構造を形成しているが、最近接の配位子間の面間距離は 3.5 Å であり¹³、錯体 [Fe(III)(5-Br-qsal)₂]NO₃·2CH₃OH の最近接の配位子間の面間距離約 3.21 Å の方がより強い分子間相互作用が働いていると考えられる。このような強い — 相互作用は臭素基の置換基効果によるものと考えられる。つまり、電子求引性である臭素基を修飾したことにより、臭素が置換しているサリチルアルジミン部位の電子は欠乏状態となり、一方、キノリン側は置換基の影響を受けないため電子不足になることはない。電子欠乏状態であるサリチルアルジミン側とそうでないキノリン側が、静電的に

強く引き寄せられることによって強い相互作用が生まれたものと推測できる。また、— 相互作用による一次元鎖と一次元鎖の間にも平面の重なりが存在する。このように、— 相互作用に基づく二次元シート構造が形成されている。

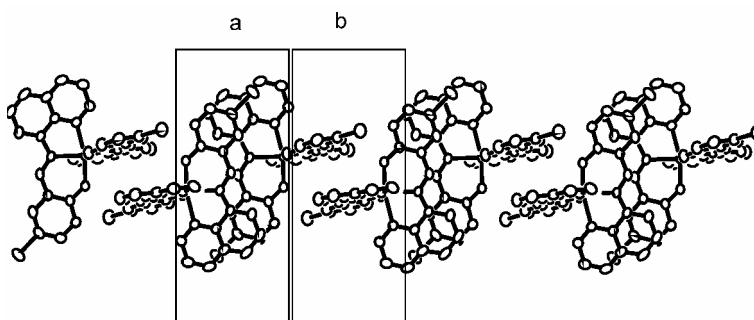


図 18. [Fe(5-Br-qsal)₂]NO₃·2CH₃OH の — 相互作用の一次元鎖

中間状態 (173 K) の結晶構造は、基本的に高スピン状態、低スピン状態の結晶構造と類似しているが、特徴的な相違点がいくつか存在する。まず、結晶学的に高スピン状態と低スピン状態の結晶構造は一分子が独立なのに対して、中間状態では二分子が独立で存在する。配位結合長から二分子の内、片方の分子の高スピン状態、もう一方の分子が低スピン状態であることが示唆される。これらの分子の結晶中での分布を見ると大変興味深い (図 19)。まず、— 相互作用からなる一次元鎖の中では、スピン状態が揃っていることが分かる。さらに、横方向の重なりではスピン状態が低スピン ()、高スピン ()、低スピン ()...と、交互に存在していた。その結果、二次元的な — 相互作用のシート構造 (図 19 中の平行四辺形で囲まれた部分) の中では、低スピンと高スピンのストライプパターンが形成されていることが明らかとなった。一般的に、相互作用が強いところではスピン状態が違うもの (反強磁性的と呼ぶことにする。) が安定で、弱いところではスピン状態が同じもの (強磁性的と呼ぶことにする。) が安定であると考えられているが、この結

晶構造から必ずしもそのようなことは無いことが示された。積層していることが分かった。磁気測定より、結晶状態の 173 K 付近における $\chi_M T$ の値は約 $2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であった。この値は、鉄三価の低スピン状態と高スピン状態の $\chi_M T$ の理論値(低スピン = $0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, 高スピン = $4.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$)の半分($2.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$)と近い値である。このような磁気特性の結果は、構造解析の結果(173 K において低スピン状態と高スピン状態が積層している)と一致すると考えられる。

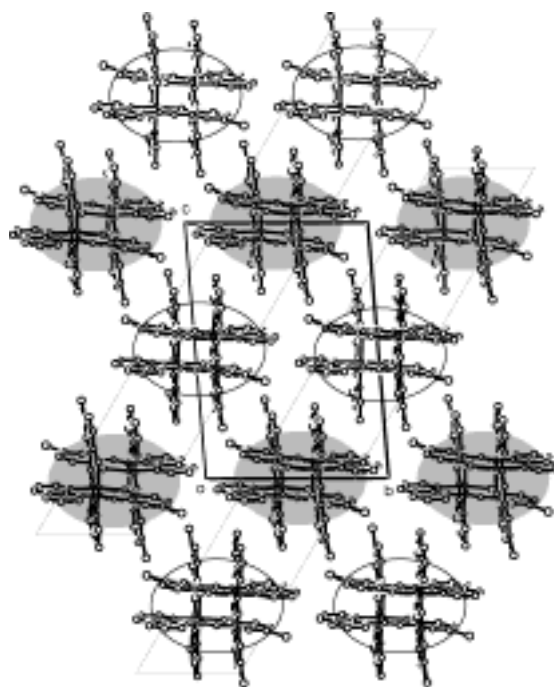


図19. $[\text{Fe}(5\text{-Br-qsal})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ の173 Kの構造

3. 考察及び今後の展望

サーモクロミック銅(II)錯体 $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{X})_2$ [$\text{X}=\text{BF}_4, \text{ClO}_4$]は低温でフォトクロミズムを示すことを明らかにした。また、光誘起準安定状態の緩和温度は 100 K 以上であり、電子移動による光誘起準安定状態と比べ安定であると考えられる。光誘起準安定状態の構造について詳細な検討を行なったところ、一般に考えられている高温相の構造とは異なり、銅—窒素間の配位結合が平面から四面体歪みしているが、他の部分は低温相とほぼ変わらない構造であることが推定された。この光誘起準安定状態は光によってのみ達成される状態である。これらの結果は平面四配位銅(II)錯体が、光スイッチとしての可能性を持っていることと、さらに逆に考えると、金属—配位子間構造変化による中心金属の電子状態を制御できる可能性を示している。今後、より高い緩和温度を示す「光誘起構造異性」錯体の開発、さらに磁氣的性質の変化を示す「光誘起構造異性」錯体の開発の可能性が期待される。

1,3-ジチオール環を有する鉄(II)スピנקロスオーバー錯体の開発に成功した。この錯体では、分子性導体によく見られるカルコゲン原子間相互作用が重要な役割を果たしていることが分かった。さらに系を拡張し TTF 骨格を導入することができれば、電気伝導性とスピנקロスオーバーの共存するような全く新しい複合物性材料が開発されるものと期待される。

最後に、新規鉄(III)スピנקロスオーバー錯体の開発に成功した。その中でも $[\text{Fe}(\text{III})(5\text{-Br-qsal})_2]\text{NO}_3$ は大きなヒステリシスを持ち、LIESST を示す四例目の錯体であることが明らかになった。特にこれまでの LIESST の結果とは異なり、明らかな磁化の増大が観測された初めての錯体である。これは鉄(III)においてもさらに新しい錯体の開発が可能であることを示している。また、メタノール包接体 $[\text{Fe}(\text{III})(5\text{-Br-qsal})_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ では、中間状態の長い二段階スピン転移を見出した。X線構造解析の結果、中間状態ではスピン密度のナノメートルスケールのストライプパターンが形成されていることが分かった。この現象の一般性については明らかではないが、Fe(II)スピנקロスオーバー錯体で同様な現象を再現できれば、ナノスケールの線加工などへの応用が期待される。

4. 参考文献

1. O. Sato, T. Iyoda, A. Fijishima, K. Hashimoto, *Science*, **272**, 704 (1996).

2. S. Decurtins, P. Gülich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **105**, 1 (1984).
3. U. Hauser, V. Oestreich, H. D. Rohrweck, *Z. Phys. A*, **280**, 17 (1977).
4. B. Adell, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **279**, 219 (1955).
5. O. Sato, S. Hayami, Z.-Z. Gu, K. Seki, R. Nakajima, A. Fujishima, *Chem. Lett.*, 874 (2001).
6. 'Photochromism: Memories and Switches', *Chem. Rev.*, **100**, volume 5 (2000).
7. P. Pfeiffer, H. Glaser, *J. Prakt. Chem.*, **151**, 134 (1938).
8. L. Fabbrizzi, M. Micheloni, P. Paoletti, *Inorg. Chem.*, **13**, 3019 (1974).
9. I. Grenthe, P. Paoletti, M. Sandström, S. Glikberg, *Inorg. Chem.*, **18**, 2687 (1979).
10. B. Narayanan, M. M. Bhadbhade, *J. Coord. Chem.*, **46**, 115 (1998).
11. P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 20 (1994).
12. S. Hayami, Z.-Z. Gu, M. Shiro, Y. Einaga, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7126 (2000).
13. S. Hayami, Z.-Z. Gu, H. Yoshiki, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11644 (2001).
14. B. Gallois, J.-A. Real, C. Hauw, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **29**, 1152 (1990).