

# 光スイッチング分子および光機能材料の開発

速水 真也

## 1. はじめに

今、物質が有する様々な機能を光でスイッチさせることができる新しい物質、新しい技術を開発する研究が盛んに行われている。しかしこれまでに開発された光スイッチング分子材料はその数が非常に限られている。これは光スイッチング分子材料を開発する上で、基本的な設計指針があまり明らかにされていないためである。ここでは物質に光機能性を持たせるにはどうすればよいのかという光スイッチング物質を構築する上での重要な指針を提言する。さらに新たな光磁気特性ならびに光スイッチングを用いたフォトニック材料の開発についても併せて報告する。

### 1.1 光スイッチング分子

一般に光スイッチング分子を構築する上で必要な条件は、(1)双安定性を有すること、(2)スイッチングに伴う構造変化が小さいこと、という条件を満たさなければならない。アゾベンゼンは光照射によりシストランスの異性化が起こることが一般的に知られている化合物である。そのアゾベンゼンは溶液中では光異性化反応を示すが、固体状態では光スイッチング特性を示さない。それは溶液中では異性化に伴う構造的な立体障害が少なく異性化を起こしやすいが、固体状態においては異性化に伴う構造変化が大きいためである。しかしこれらの条件が満たされていても多くの物質は光スイッチング特性を示さない。これは構造変化が小さい物質は光誘起準安定状態を生成しうるが、トンネル効果によってすぐにもとの状態に戻ってしまうためである(図 1)。したがってどのような分子設計を行えば、光誘起準安定状態をトラップすることができるか、ということが重要な課題の一つでもある。我々は分子間相互作用の導入がその解決策になることを提言し、構造変化が小さくトンネル効果により今まで不可能であった化合物の光誘起準安定状態のトラップに成功した。このことは新規光スイッチング分子の開発に大きな発展をもたらすものであり、光機能性材料としての開発において非常に重要な課題である。

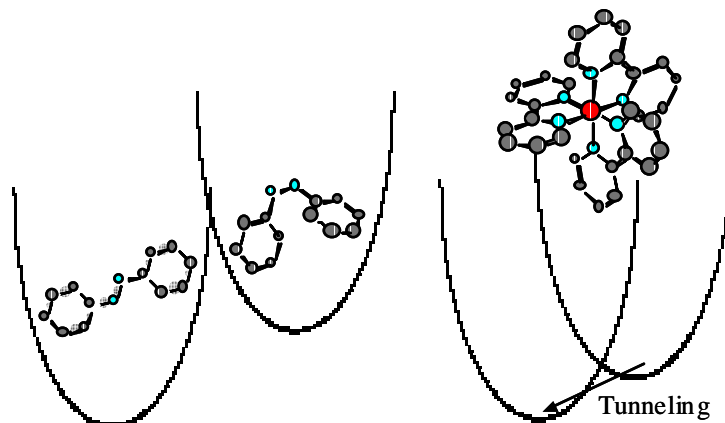


図1 アゾベンゼンと金属錯体の本

### 1.2 スピントスオーバー錯体

第一遷移金属イオンにおいて  $d^4-d^7$  電子配置を有する遷移金属錯体の電子基底状態は、配位子の配位子場力に応じて高スピンあるいは低スピン状態をとる。なぜなら配位子場の強さは配位子の種類に依存し、電子基底状態は配位子場の強さと平均スピン対エネルギーとの兼ね合いによって決まるからである。図 2 に、配位子場の強さと六配位八面体構造を有する鉄(III)の電子エネルギーレベルとの関係(田辺-菅野ダイアグラム)を示す。<sup>1</sup> 平均スピン対エネルギーは、鉄(III)に対しては明確にされていないが、鉄(II)に対しては  $12800 \pm 400 \text{ cm}^{-1}$  と見積もられている。高スピンと低スピン状態の中間の電子状態も考えられるが、中間スピン状態をとる化合物は非常に稀である。ところで、配位子を適当にデザインすることで、

錯体の配位子場の強さを高スピン状態と低スピン状態の交差点、すなわちクロスオーバーポイント(図2のC点)に近づけることができる。このような特異な配位子場を有する錯体の電子基底状態はどうか。そのような錯体の中心金属の電子基底状態は、温度や圧力などの外的要因によって異なるスピン状態に変わることがあり、そのような化合物はスピנקロスオーバー錯体と呼ばれている。このような化合物の磁化率の温度依存性は通常のCurie-Weiss則に従わない。スピנקロスオーバー挙動の概念は、Cambriらによってジチオカルバメイト鉄錯体 $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$ が異常な磁化率の温度依存性を示すことをスピנקロスオーバー現象で説明された。<sup>2</sup>以来、現在まで数多くのスピנקロスオーバー錯体が研究されている。<sup>3</sup>スピנקロスオーバー化合物において鉄(II)錯体では $\text{N}_6$ 、 $\text{N}_4\text{O}_2$ あるいは $\text{N}_4\text{S}_2$ のドナー原子を有する六配位構造をしているものが、鉄(III)錯体では $\text{S}_6$ 、 $\text{S}_3\text{O}_3$ 、 $\text{Se}_3\text{O}_3$ 、 $\text{N}_4\text{O}_2$ 、 $\text{N}_6$ の六配位構造をしているものが、コバルト(II)錯体においては $\text{N}_2\text{O}_4$ 、 $\text{N}_4\text{O}_2$ を有しているものなどが知られている。双安定性という概念は、磁化率の分野においては古くから知られている現象であるが、これを分子レベルで利用したスイッチング材料の構築を目指して、鉄(II)、鉄(III)、コバルト(II)などの金属錯体において盛んに研究されている。<sup>4,5</sup>

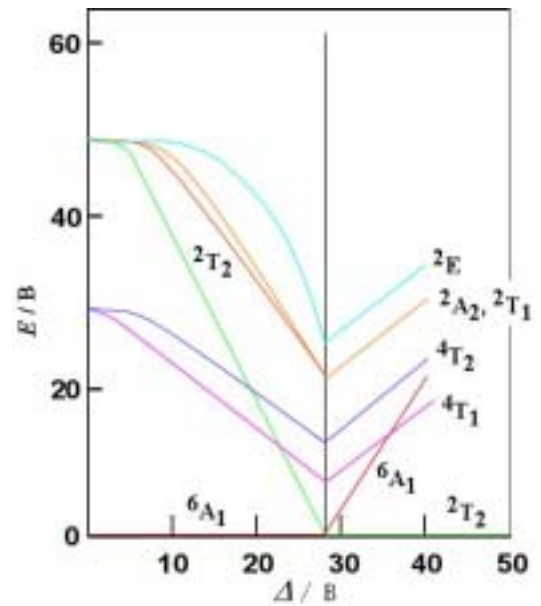


図2 八面体対称電子配エネルギー順

### 1.3 光誘起スピン転移現象

#### 1.3.1 鉄(II)光誘起スピン転移現象

スピנקロスオーバー鉄(II)錯体を例にとってみると、この錯体は低温では低スピン状態をとり、電子基底状態は $^1\text{A}_1$ で非磁性であるが、スピン転移温度で低スピン→高スピン転移が起こり、電子基底状態が $^5\text{T}_2$ に変化する。さらにいくつかの鉄(II)スピנקロスオーバー錯体は、転移点以下の温度で $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$ および $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_2$ 遷移による吸収帯がそれぞれ $18000\text{ cm}^{-1}$ および $26000\text{ cm}^{-1}$ 付近に現れる。一方転移点以上の温度では $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$ および $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_2$ 遷移による吸収帯が消滅し、代わりに $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$ 遷移による吸収帯が $12000\text{ cm}^{-1}$ 付近に現れる。低温で低スピン状態をとっているこのようなサンプルに、 $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$ 遷移エネルギーに相当する光( $\lambda = 550\text{ nm}$ )を照射すると化合物の色が変化する。これは光照射により低スピン状態から準安定高スピン状態へのスピン転移したことを反映したものであり、光照射後 $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$ 遷移による光吸収帯が $12000\text{ cm}^{-1}$ 付近に出現する。またこのように光誘起された準安定高スピン状態に $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$ 遷移に相当する光( $\lambda = 830\text{ nm}$ )を照射すると、化合物の色が変化し、低スピン状態を証明する $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$ および $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_2$ 遷移による吸収帯がそれぞれ $18000\text{ cm}^{-1}$ および $26000\text{ cm}^{-1}$ の位置に再び出現するというとても興味深い現象が起こる。この現象は、たとえば低スピン状態に光照射を行った場合、励起状態に遷移した電子が緩和する過程で高スピン状態の最低準位にトラップ

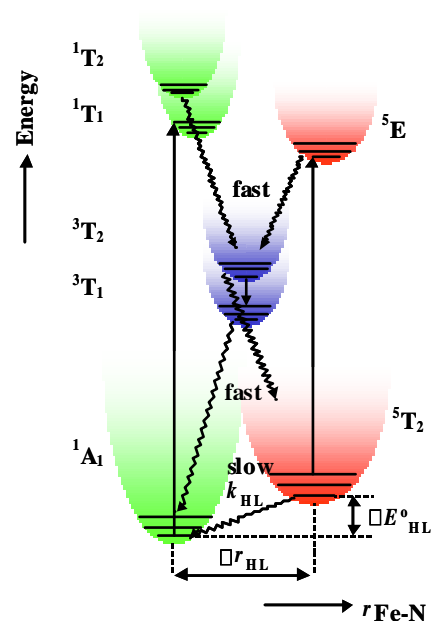


図3 鉄錯体の光誘起スピンのメカニズムを示す

されるために起こる現象であり、LIESST(Light-Induced Excited Spin State Trapping)と呼ばれている。<sup>6</sup> 図3はLIESSTの原理を示したものである。低スピン状態( $^1A_1$ )から光( $\lambda = 550 \text{ nm}$ )を照射すると $^1T_1$ 状態に励起された電子は、 $^3T_2$ 、 $^3T_1$ 状態を経由して、低スピン状態の基底状態( $^1A_1$ )と、高スピン状態の最低準位( $^5T_2$ )に緩和する。 $^5T_2$ から $^1A_1$ への緩和時間は、スピン多重度の違いおよびポテンシャル障壁のため、低温では著しく長くなる。このため、 $^5T_2$ 状態に緩和した電子はトラップされてしまう。したがって低スピン状態( $^1A_1$ )の電子を光励起し続けると、ほとんどの電子がスピン状態( $^5T_2$ )にトラップされ、高スピン状態となる。この場合、LIESSTが起こる条件として、励起一重項状態( $^1T_1$ )と最低五重項状態( $^5T_2$ )の間に三重項状態が存在すること、三重項状態から $^5T_2$ 状態へ緩和する確立が十分に大きいことが必要である。これらの鉄(II)化合物の場合、 $^3T_1$ から $^1A_1$ および $^5T_2$ 状態への分岐確立は同程度である。同様にスピン状態( $^5T_2$ )から光( $\lambda = 830 \text{ nm}$ )で $^5E$ 状態に励起された電子は、 $^3T_1$ 状態を経由して $^5T_2$ と $^1A_1$ 状態にトラップされる。このLIESST現象は光スイッチングや光メモリーなどの応用の可能性から大きな注目を集めている。<sup>7-13</sup>

### 1.3.2 鉄(II)錯体の光誘起スピン転移の可能性

LIESST 錯体は、これまでにいくつか報告されている。しかし、それらはすべて鉄(II)錯体であり、その他の金属錯体では一つも見出されていなかった。鉄(III)錯体など他の金属錯体でLIESST現象が観測される可能性に関して、いくつかの理論的、実験的検討がなされているが、その結論は“スピン転移挙動を示す鉄(II)錯体やコバルト(II)錯体でLIESST現象を観測することは不可能である”というものであった。<sup>10</sup> 鉄(II)錯体以外すなわち鉄(III)あるいはコバルト(II)錯体などは、ポテンシャルダイアグラムを考慮した場合、活性化エネルギーや結合距離の問題から、準安定高スピン状態に励起されてもトンネル効果のため不可能とされてきた。これは、鉄(II)錯体に比べて高スピン状態と低スピン状態の金属配位子間距離の差( $\Delta_r$ )が短いことが根拠になっている(図4)。一般に、高スピン状態は反結合性を有する $e_g$ 軌道が占有されているため、金属と配位子間の結合が弱く結合距離が長い。鉄(II)錯体、鉄(III)錯体、コバルト(II)錯体の高スピン状態は低スピン状態に比べて金属配位子間の距離がそれぞれ、約0.18、0.12、0.10 Å程度だけ長いことが実験的に確かめられている。<sup>10</sup> この $\Delta_r$ が小さいと、たとえ光照射により高スピン状態(金属配位子間の距離が伸びた構造を有する)が生成したとしても、トンネリングにより容易に金属配位子間距離が縮み、元の低スピン状態に緩和してしまう。したがって $\Delta_r$ の小さな鉄(III)錯体やコバルト(II)錯体では準安定状態は長時間保持できないと考えられていた。

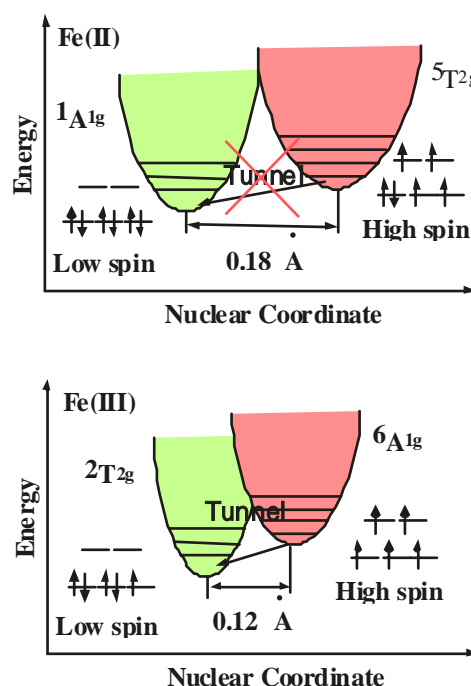


図4 鉄(III)錯体の光励起後のトンネリング。

## 2. 実験と結果

### 2.1 光スイッチング分子の合成

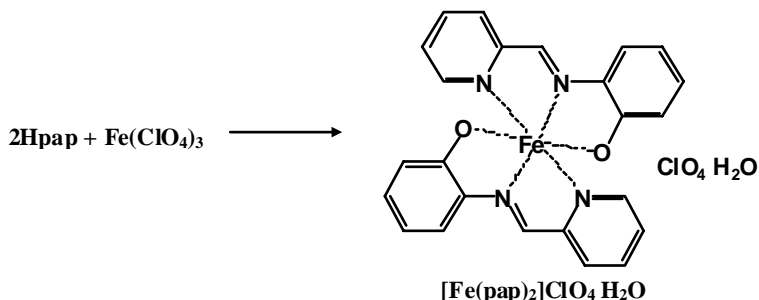
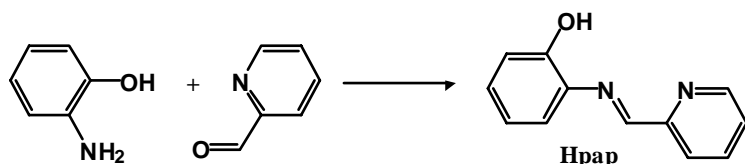
#### 2.1.1 鉄(II)錯体 $[Fe(pap)_2]ClO_4 \cdot H_2O$ の合成<sup>14,15</sup>

配位子 Hpap は、ピリジン-2-アルデヒド(2 mmol, 0.21 g)と2-アミノフェノール(2 mmol, 0.22 g)を無水メタノール中で攪拌した。そのHpap溶液に $Fe(ClO_4)_3$ (1 mmol, 0.45 g)の無水メタノール溶液をゆっくり

と加えた。しばらく攪拌すると黒色の結晶が得られた。

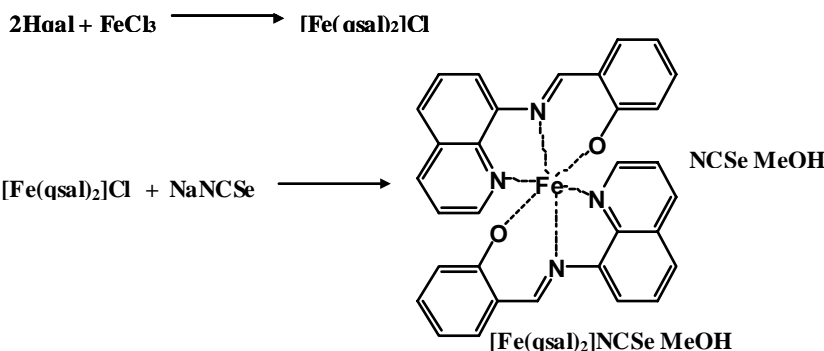
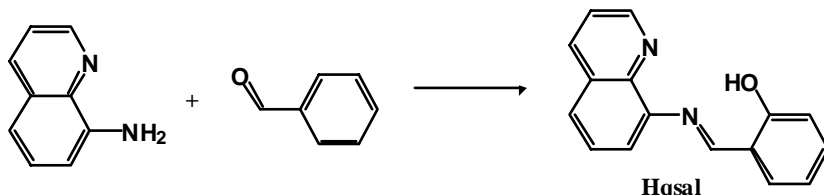
### 2.1.2 鉄(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCSe}$ の合成<sup>14,16</sup>

8-アミノキノリン(1.44 g, 10 mmol)とサリチルアルデヒド(1.22 g, 10 mmol)をメタノール(50 ml)に溶かし、その混合物を4時間還流した。その溶液を冷却し、第二塩化鉄六水和物(1.35 g, 5 mmol)をメタノール(50 ml)に溶かしてその溶液に攪拌しながら混合した。この混合溶液にトリエチルアミン(1.1 g, 10 mmol)



Scheme 1 鉄(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{ClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ の合成

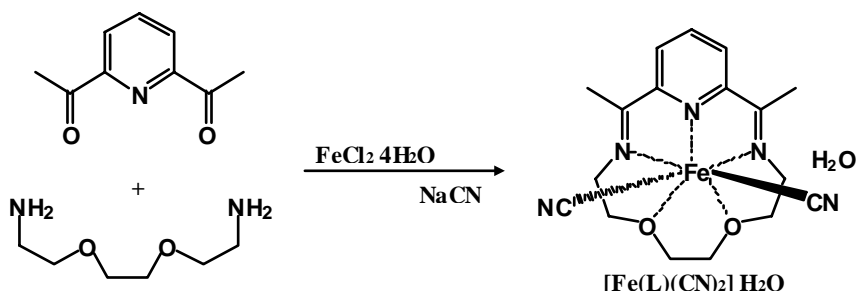
をゆっくりと攪拌しながら滴下した。この溶液は一晩攪拌し、得られた個体をろ過した。この固体をメタノールから熱ろ過し再結晶することにより $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{Cl}$ を得た。この塩化物 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{Cl}$ をメタノール(50 ml)に溶かしセレンシア酸カリウム(0.07 g, 5 mmol)のメタノール(30 ml)溶液を攪拌しながら加えた。得られた個体をろ過しメタノールから熱ろ過し再結晶することにより、鉄(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCSe}\cdot\text{MeOH}$ を得た。



Scheme 2  $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCSe}\cdot\text{MeOH}$ の合成

### 2.1.3 鉄(II)錯体 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ の合成<sup>17-19</sup>

300ml 三口丸底フラスコに水 25ml、メタノール 100ml を入れ、そこへ  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  0.25g を加え攪拌した。その混合溶液に 2,6-ジアセチルピリジン(1.65 g, 10 mmol)を加え、さらに  $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2 g, 10 mmol)を加えた。この紫色の混合溶液にゆっくりと 1,2-ビス



Scheme 3  $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ の合成

-2,2'-(エチレンジオキシ)ビス(エチルアミン)(1.5 g, 10 mmol)を滴下すると青黒い溶液が得られた。ウォーターバスを 65 に設定してこの溶液を 17 時間還流し、青色の溶液  $\text{Fe}(\text{L})$ を得た。ロータリーエバポレーターで溶媒を除き、ナスフラスコに水 25ml、 $\text{NaCN}$  (5 g, 100 mmol)および  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  を少量加え、攪拌した。 $\text{NaCN}$  の溶液を  $\text{Fe}(\text{L})$  の溶液に加えると、暗紫色の溶液に変化した。この溶液を攪拌し、その後再びロータリーエバポレーターで溶媒を除き、得られた溶液を冷蔵庫に入れて結晶を析出させた。

### 2.1.4 鉄(II)マンガン(II)一次元ヘテロ金属錯体 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2][\text{Mn}(\text{hfac})_2]$ の合成<sup>20</sup>



[Fe(L)(CN)<sub>2</sub>] · H<sub>2</sub>O のエタノール溶液に [Mn(hfac)<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O をヘキサンから共沸させ脱水した少量のヘキサン溶液を加えて攪拌した。この淡青色の溶液をろ過し、目的の化合物である一次元錯体[Fe(L)(CN)<sub>2</sub>][Mn(hfac)<sub>2</sub>]を得た。

### 2.1.5 コバルト(II)錯体[Co(phen)(3,5-DBSQ)<sub>2</sub>] · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>の合成<sup>21</sup>

ジコバルト(II)オクタカルボニル(0.68 g, 2 mmol)をベンゼン(50 ml)に溶かし、3,5-ジ-*tert*-ブチル-1,2-ベンゾキノン(1.76 g, 8 mmol)のベンゼン溶液(50 ml)を攪拌しながらゆっくりと滴下すると、緑色の固体[Co(3,5-DBSQ)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> 2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> が得られた。[Co(3,5-DBSQ)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> 2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (0.646 g)のメチルシクロヘキサン(100 ml)懸濁液を 100 まで加熱し、1,10-フェナントリン(0.22 g)のメチルシクロヘキサン(100 ml)溶液を 100 まで加熱した溶液をゆっくりと攪拌しながら滴下した。さらに 100 で 30 分間攪拌した後、冷却し濾過すると、紫色の固体を得た。この固体をトルエン(100 ml)から窒素気流下で再結晶することにより紺色の固体[Co(phen)(3,5-DBSQ)<sub>2</sub>] · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>を得た。

この固体をトルエン(100 ml)から窒素気流下で再結晶することにより紺色の固体[Co(phen)(3,5-DBSQ)<sub>2</sub>] · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>を得た。

### 2.1.6 鉄コバルトプルシアンブルー類似体の単結晶作製<sup>22</sup>

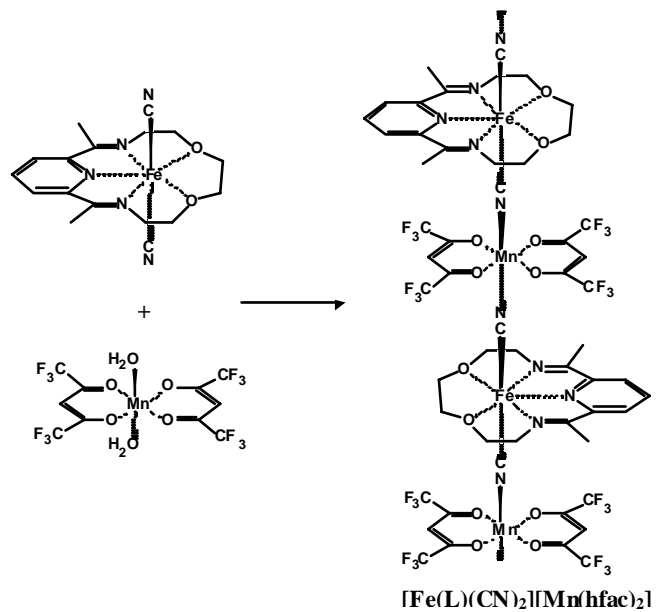
Y字管の両サイドにそれぞれCoCl<sub>2</sub>およびK<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]を1gずつ入れる。その上にNaClを5cm程度充填する。その後スポイドを用いて蒸留水を静かに入れていき、ゴム栓をする。2週間くらいで拡散していき、1ヶ月程度でY字中央に結晶が現れた。その結晶を顕微鏡で観察すると表面が輝いており、単結晶を作製することができた。この単結晶は、立方体でその結晶サイズは0.1×0.1×0.1mmであった。

## 2.2 測定

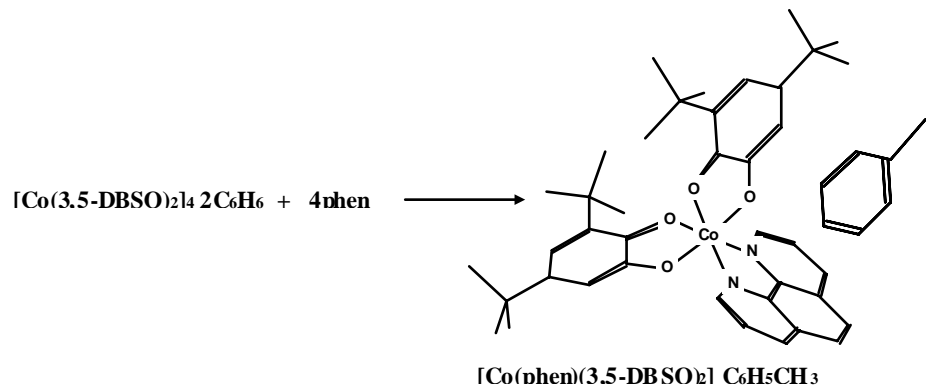
磁化率測定：磁化率測定は Superconducting Quantum Interference Device; SQUID (QUANTUM DESIGN, MPMS-5S)を用いて行なった。磁場を5000G、昇降温速度を2K/minとしてスイープモードにより温度変化をさせて測定した。

Mössbauer スペクトル：Mössbauer(Wissel, MVT-1000)分光装置を用いてスペクトルの測定を行なった。

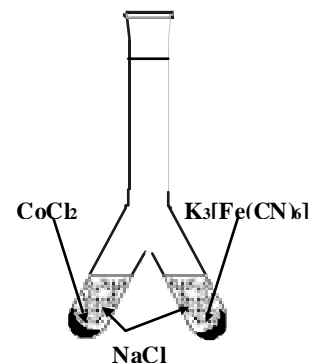
紫外可視吸収スペクトル：紫外可視分光光度計(SHIMADZU, MPC-3100)を用いた。



Scheme 4 一次元[錯体(CN)<sub>2</sub>][Mn(hfac)<sub>2</sub>]の合成



Scheme 5 [Co(phen)(3,5-DBSQ)<sub>2</sub>] · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>の合成



Scheme 6 Na<sub>0.34</sub>[Co<sub>1.33</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>] · 5H<sub>2</sub>Oの単結晶作製

赤外吸収スペクトル：フーリエ変換赤外分光光度計(Jasco, FT/IR-8900 μ)を用いた。

光照射実験：光源は 500nm、850nm の 2 種類である。500nm の光についてはキセノンランプ(山下電装 XENON LIGHT SOURCE XFL-300L)の光源をカットフィルターによって波長選択して用いた。850nm の光は半導体レーザー(ILX Lightwave, LDT-5525 : ILX Lightwave, LDX-3525)を用いた。

単結晶 X 線構造解析：X 線構造解析装置(理学, IP ワイゼンベルグ単結晶自動 X 線構造解析装置 R-AXIS RAPID)を用いた。

## 2.3 実験結果

### 2.3.1 スピン転移鉄(III)錯体の LIESST 現象<sup>15,23,24</sup>

鉄(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の磁化率の温度依存性を図5に示す。室温で高スピン状態を示しており、温度を下げていくと165 K付近で磁化率の値が急激に減少した。100 Kで低スピン状態となっており、温度変化によるスピン転移挙動が観測された。この鉄(III)化合物は熱的なヒステリシスや凍結効果を示すことから、協同効果が非常に大きな系すなわち非常に強い分子間相互作用が働いている系であることがわかる。上述したように、現在までスピントスオーバー鉄(II)錯体以外で LIESST 現象を観測することは不可能とされてきた。しかしながら分子間相互作用を利用することにより、双安定状態ポテンシャルにおける活性化エネルギーを変化させ、光励起準安定状態を保持できると考えられる。この鉄(III)錯体に 5 K で 560 nm の光を照射した。その結果、光照射により磁化が増大する現象が観測された。増大した磁化は 5K で緩和することなく安定に保持された。この磁化率の光照射による変化を検討するために 15 K において  $^{57}\text{Fe}$  でエンリッチしたサンプルをメスバウアースペクトル測定した。光照射前のスペクトルは I.S. = 0.11 mm/s、Q.S. = 3.08 mm/s であり低スピン状態に帰属できる。このサンプルに光を照射することにより I.S. = 0.44 mm/s、Q.S. = 1.14 mm/s の新たなピークが観測された。これは鉄(III)低スピン状態から鉄(III)高スピン状態へスピン転移が、光により誘起されその状態がトラップされたことを示している。すなわち、これまで LIESST が観測できないと考えられていた鉄(III)錯体ではじめて、LIESST 現象が観測できたことを示している。さらにこの状態は、約 70 K までは安定に保持できた。70 K という温度はこれまで報告されている LIESST 化合物のなかで最高の緩和温度を有する $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  とほぼ同じレベルである。また、さらに温度を上げアニリング後のスペクトルは低スピン状態に戻るとも確認できた。この LIESST 挙動が鉄(III)錯体において初めて観測された要因はその構造にあると考えられる。単結晶構造解析の結果より、この構造は三座配位子が二つ配位した六配位八面体構造をとっており、この三座配位子が互いに垂直になるように配位している(図6)。またこのように配位子が互いに垂直に配位しているため、分子間で $\pi$ - $\pi$ スタッキングを形成しており、その距離は約 3.5 Å である。この分子間相互作用により分子同士が強く影響を受けあう協同効果を生じた。

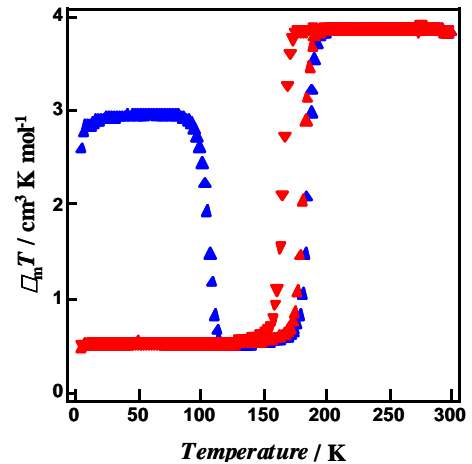


図5 鉄(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の $\chi_m T$ の温度変化(●):降温(▲):昇温(□):室温から急激に急冷した後の

図6 鉄(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の構造隣り合う分子間の $\pi$ - $\pi$ スタッキング形成しており、強い分子間相互作用により分子同士が強く影響を受けあう協同効果を生じた。

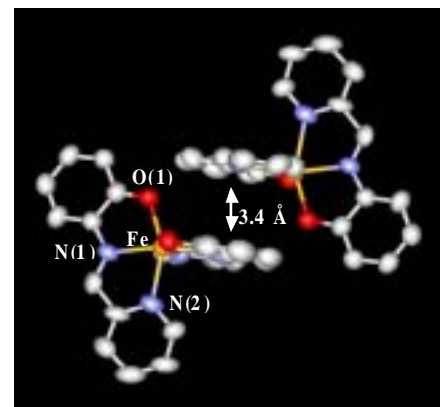


図6 鉄(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の構造隣り合う分子間の $\pi$ - $\pi$ スタッキング形成しており、強い分子間相互作用により分子同士が強く影響を受けあう協同効果を生じた。

このように分子のデザインをある程度コントロールすることができれば鉄(II)錯体だけでなく、その他の金属錯体でもLIESST挙動を観測することが可能となることがわかった。このトンネリングを妨げるような強い分子間相互作用( $\pi$ - $\pi$ 相互作用、水素結合など)の導入は、光誘起準安定高スピン状態をトラップすることが可能となる(図 7)。光スイッチング分子を開発する上で、鉄(II)化合物だけでは発展性がなく、様々な金属イオンを用いた光機能性分子の開発は、社会的需要を考えると必要不可欠である。またこのような強い分子間相互作用の導入は、広く一般的に光スイッチング分子の開発に役立つものと考えられる。

### 2.3.2 大きな熱的ヒステリシスを示す鉄(III)スピン転移錯体の構築<sup>16,24,25</sup>

またスイッチング分子素子を実用化するためには、まずその分子が大きなヒステリシスを有すること、そしてそのヒステリシスループ温度内に室温を有していることが重要である。これらの条件を満たすためには、上述したような非常に強い協同効果を創り出す必要があり、分子をうまくデザインし実用化可能なスイッチング分子素子を構築することが可能となる。

鉄(III)化合物 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCSe} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  は温度に依存したピンククロスオーバー挙動を示した(図 8)。この錯体のスピン転移温度は $T_{1/2}\uparrow=392 \text{ K}$ 、 $T_{1/2}\downarrow=212 \text{ K}$ であり、最も大きなヒステリシスループを示し、その値は $\Delta T=180 \text{ K}$ であった。この錯体が大きなヒステリシスループを示しているのは、含まれている溶媒分子のジクロロメタンがより強く分子間相互作用を強めており、その結果ヒステリシスの大きなものとなった。さらに室温はこの非常に大きなヒステリシスループ $\Delta T=180$ の真ん中に位置しており、非常に有効な分子スイッチングの構築に成功した。ヒステリシスループを2回目、3回目と測定した結果、 $T_{1/2}\uparrow=284 \text{ K}$ 、 $T_{1/2}\downarrow=212 \text{ K}$ にスピン転移点を有するスピン転移挙動を示した。これは400 Kまで高温にサンプルを測定したため、溶媒分子であるジクロロメタン

が飛び、溶媒分子を含んでいないサンプルの磁気的挙動と同様のものとなったと考えられる。ポリマー錯体において約 270 Kのヒステリシスループを示すものも報告はなされているが、もはや分子とは呼べず、また構造も明らかにされていない。したがって現段階では分子スイッチ素子と呼べるものは今回ここに報告する化合物が初めての例であり、ちょうどこのヒステリシスの真ん中に室温が位置し、室温を含む180 Kの広い温度範囲で双安定状態を有する化合物すなわちスイッチング分子素子の開発を実現した。これらの化合物の構築は分子スイッチ素子を開発する上で重要な化合物である。さらにこの化合物はヒステリシスループ内つまり室温で光誘起スピン転移を起こす可能性を秘めている。今後このような実用可能なスイッチング分子の開発も光スイッチング分子と同様に様々な化合物で行っていきたい。

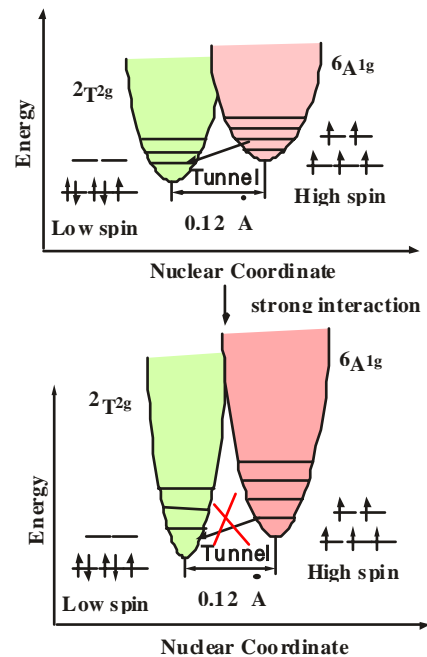


図7 鉄(III)錯体において分子間相互作用を強めることにより光励起後のトンネリングを防ぐ。

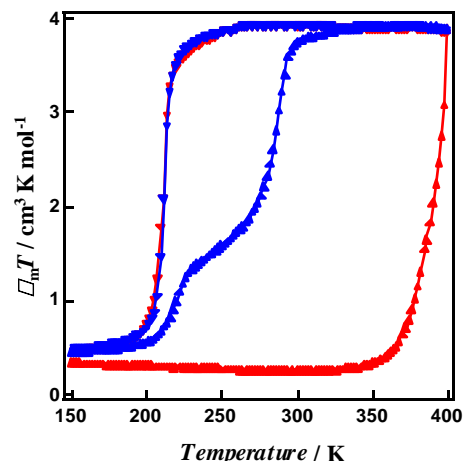


図8 鉄(III)錯体 $(\text{qsal})_2[\text{NCSe} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2]$ の $\Delta_m T$ の温度変(■): $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ を含んだ錯体過程(▲)溶媒が抜けた錯体、(□):溶媒が抜けたものの昇

また錯体 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCSe} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ の構造は、三座配位子  $\text{qsal}$  が二つ配位した六配位八面体構造をとっており、カウンターイオンとしてセレノシアン酸イオンが接近している(図9)。これらの構造は室温で低スピン状態であり、結合距離など典型的な鉄(III)低スピン種の値をとっている。三座配位子  $\text{qsal}$  同士が分子間で

相互作用をしており、分子間相互作用を強めている。 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCSe}$  錯体は溶媒分子を含んでおらず、セレノシアン酸イオンが分子間の隙間に隣接し非常に強い分子間相互作用をスタッキングを通じてしている。 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCSe} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  錯体は溶媒分子としてジクロロメタンを1分子含んでおり、スタッキングを通じてして分子間相互作用を強めている。

また錯体 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCSe} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ において5 Kで低スピン状態のサンプルに830 nmの光を照射し磁化率測定を行った結果、磁化の増加が観測された。 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCSe} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  錯体は30 K付近で緩和している様子が分かる。またこの光誘起現象は最初に低温で光照射しても起こらず、一度スピン転移をさせた後、光照射による光誘起スピン転移現象を観測することが可能となる。

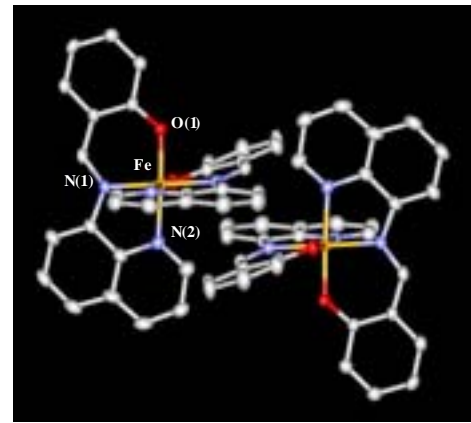


図9 鉄錯体 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{NCSe} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ の構造。隣り合うqsalスタッキングを形成しており、働いている。

### 2.3.3 高い光誘起スピン転移温度を有する鉄(II)錯体の構築<sup>19</sup>

#### 鉄(II)錯体

$[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (L = 2,13-dimethyl-6,9-Dioxo-3,12,18-triazabicyclo[12.3.1]octadeca-1(18),2,12,14,16-pentaene) は、温度に依存したスピントクロスオーバー挙動を示した(図10)。この錯体に対する有効磁気モーメントの値は300 Kで約5.0 B.M.であり、低温で約0.0 B.M.であった。温度の下降に伴い $T_c \downarrow = 150$  Kで急激に高スピン状態から低スピン状態へ

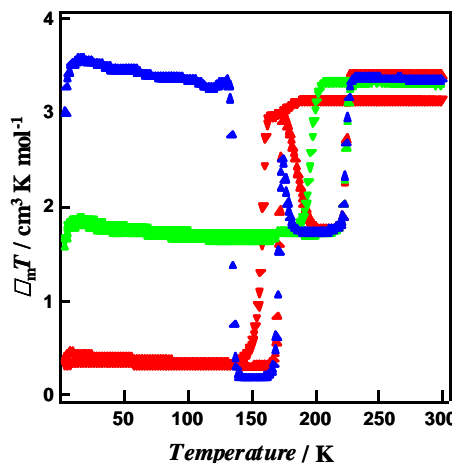


図10 鉄(II)錯体 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ の $\mu_{\text{eff}}$ の温度変化。—(□)および(△)過程。二回(○)および(■)過程(□):室温から急冷した温過程。

とスピン転移挙動を示した。続いて昇温することにより $T_c \uparrow = 170$  Kで急激に低スピン状態から高スピン状態へとスピン転移挙動が観測された。さらに昇温することで再び高スピンフラクションの半分が低スピン状態へとスピン転移し、 $T_c \uparrow = 230$  Kで再び高スピン状態へとスピン転移挙動を示すという奇妙な磁氣的挙動を示した。さらに2回目以降のヒステリシスループは $T_c \downarrow = 200$  K、 $T_c \uparrow = 230$  Kでスピン転移挙動を示し、そのスピン転移フラクションは1/2であった。このような磁氣的挙動はまず1回目のスピン転移挙動に伴い、結晶サンプルがパウダー化し、それに伴い協同効果が弱まったためであると考えられる。またこの錯体は緩やかに冷却すると低温で低スピン状態になるが、急冷すると高スピン状態のまま凍結し低温でも高スピン状態のままである。この凍結した高スピン状態は熱的に約130 Kで元のスピン状態へと戻る。さらに昇温を

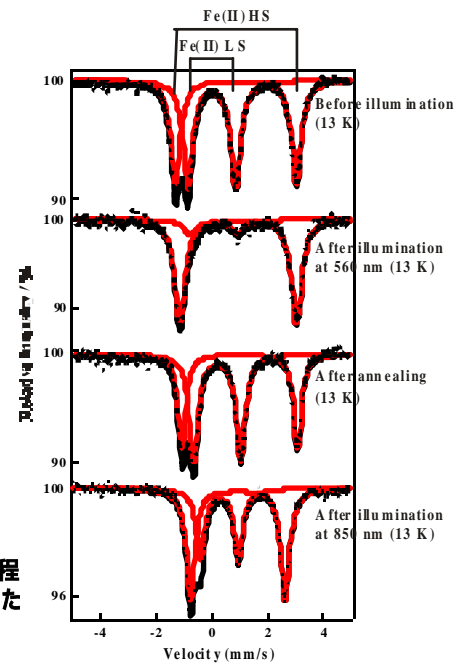


図11 鉄(II)錯体 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ のモスbauerース



続けると上述したようなスピン転移挙動を示し、2回目以降のスピン転移挙動も同じく  $T_{c\downarrow}=200$  K、 $T_{c\uparrow}=230$  K でスピン転移挙動を示し、そのスピン転移フラクションは  $1/2$  であった。したがって 130 K 以下の温度領域で高スピンあるいは低スピン状態をとることが可能であり、光照射によって低スピン状態から準安定高スピン状態へとスピン転移する可能性がある。実際に 130 K 以下の低スピン状態に光照射し磁化率測定を行った結果、磁化の増加が観測され、LIESST 挙動を示した。この LIESST 挙動を定量的に評価するため錯体を  $^{57}\text{Fe}$  でエンリッチして合成し、光照射によるメスバウアースペクトルの測定を行った(図 11)。このサンプルは上述したように高スピンフラクションの半分がスピン転移するわけであるが、低温でその半分の低スピンフラクションが 550 nm の光を照射することで高スピン状態へと光誘起スピン転移挙動を示した。さらにその状態でアニ - リングにより元の低スピン状態に戻るが、830 nm の光を照射することによりリバース LIESST 挙動を観測することにも成功した。したがってこの錯体は可逆な光スイッチング化合物であるということが分かった。

現在まで報告されている  $T_c(\text{LIESST})$  は 80 K 程度であったが、水素結合の導入により鉄(II)錯体  $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  は、世界で最高温度の 130 K という値をマークし、130 K 以下の温度領域での光スイッチングが可能となった。この鉄(II)錯体の構造は 5 座マクロ環配位子を有しており、軸位に上下からシアノ基が配位した 7 配位構造をしており、軸配位子であるシアノ基と水分子が水素結合により一次元鎖を形成しており、強い分子間相互作用の導入により協同効果を強め、世界最高温度の  $T_c(\text{LIESST}) = 130$  K が観測できたものと考えられる。

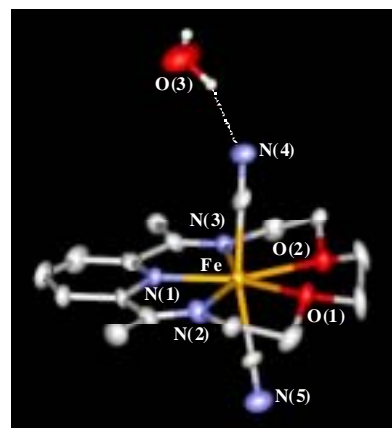


図12 鉄錯体  $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  の構造隣り合う分子と水分子より、強い分子間相互

### 2.3.4 光スイッチング分子を組み込んだ一次元錯体 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2][\text{Mn}(\text{hfac})_2]$ の光磁気特性<sup>20</sup>

鉄(II)錯体  $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  の構造は平面マクロ環配位子内に鉄(II)イオンが配位しており、その軸位上下からシアノ基の炭素原子が配位している。したがってもう一方の窒素原子が他の金属イオンと配位する可能性がある。この構造的特徴を利用して一次元多核錯体を構築することを試みた。すなわち、 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2]$  錯体と  $[\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  を反応させることにより、シアノ架橋一次元鉄(II)マンガン(II)化合物  $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2][\text{Mn}(\text{hfac})_2]$  を構築した(図 13)。得られた化合物の単結晶は得られていないが元素分析の結果、Calcd: C, 38.05; H, 2.72; N, 8.22 %。Found: C, 38.16; H, 2.56; N, 8.27 % と 1:1 の組成であることが分かった。さらに赤外吸収スペクトルを測定したところ、鉄(II)単核錯体の CN 伸縮振動の  $2100 \text{ cm}^{-1}$  のピークが高波数側にシフトしたものとなり、新たに  $2130 \text{ cm}^{-1}$  のピークが出現した。これはシアノ基の窒素原子がマンガンイオンに配位し、高波数側にシフトしたものと考えられる。さらにこのピークはシングレットであり、対称性が良いことが分かる。これらの結果は、 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2][\text{Mn}(\text{hfac})_2]$  錯体が一次元構造を構築しているものと考えられる。

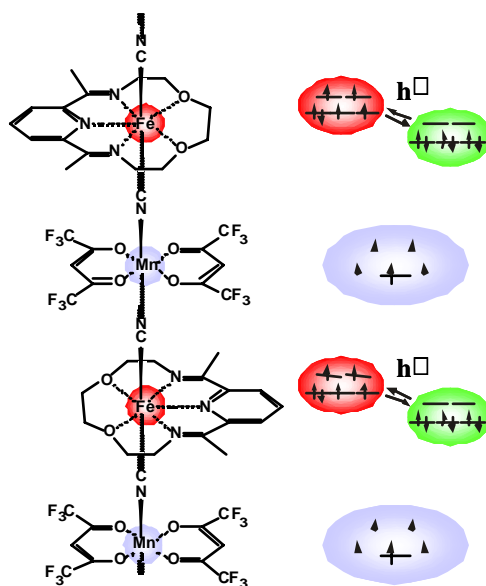


図13 鉄(III)錯体  $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2][\text{Mn}(\text{hfac})_2]$  の構造および磁気的

さらにこの錯体の磁化率を測定したところヒステリシスループや凍結効果を示さず、約 110 K でスピ

ン転移するスピントスオーバー挙動を示した。室温では幅の広いダブレットが観測されアイソマーシフ  $0.87 \text{ mms}^{-1}$ 、四極分裂  $2.99 \text{ mms}^{-1}$  で鉄(II)高スピン状態に帰属できる。低温で新たに幅の狭いダブレットが出現し、アイソマーシフ  $0.27 \text{ mms}^{-1}$ 、四極分裂  $1.50 \text{ mms}^{-1}$  で鉄(II)低スピン状態に帰属できる。この磁気測定結果より、鉄原子において高スピンフラクションの半分がスピン転移して低スピン状態になったものと考えられる。さらにメスバウアースペクトルの測定により鉄(II)イオンの半分がスピン転移に参与していることが裏付けられた。さらに赤外吸収スペクトルの温度変化を測定したところ、室温では  $2130 \text{ cm}^{-1}$  に CN 伸縮振動のシングレットが観測された。これは鉄(II)高スピン/マンガン(II)高スピン状態のピークに帰属することができる。低温では  $2128 \text{ cm}^{-1}$  と  $2140 \text{ cm}^{-1}$  に CN 伸縮振動のピークが観測された。この  $2128 \text{ cm}^{-1}$  のピークは鉄(II)低スピン/マンガン(II)高スピン状態に帰属することができる。この鉄(II)低スピン/マンガン(II)高スピン状態において低温で  $550 \text{ nm}$  の光照射することにより、 $2140 \text{ cm}^{-1}$  のピーク強度は増大し  $2128 \text{ cm}^{-1}$  のピーク強度は減少した。このことは鉄(II)部位が LIESST 挙動を示していることを示唆している。またこの結果よりも低温で  $2140 \text{ cm}^{-1}$  のピークは鉄(II)高スピン/マンガン(II)高スピン状態であり、 $2128 \text{ cm}^{-1}$  のピークは鉄(II)低スピン/マンガン(II)高スピン状態であると帰属することができる。さらに光照射をやめるとすぐにもとのスペクトルへと戻り熱緩和過程が観測された。

またサンプルを  $5 \text{ K}$  で光照射を行うと磁化の増大が確認された。光照射による磁化の増加が飽和するまで光照射を続け磁化率の温度依存性を調べた。低温から温度を上昇させると有効磁気モーメントの値は増加し、約  $50 \text{ K}$  で最大値をとる。さらに温度を上昇させると元のスピン状態である低スピン状態へ緩和した。この低温での温度の上昇に伴う有効磁気モーメントの増加は一次元錯内の反強磁性的相互作用によるものと考えられる。

これらの結果によりこの錯体  $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2][\text{Mn}(\text{hfac})_2]$  は一次元のスピン転移挙動を示した。さらにこの次元性を有した鉄マンガン化合物は LIESST 挙動を示し、次元性を有する化合物で光誘起スピン転移現象を観測することは初めての例である。さらに光照射による磁氣的相互作用の確認は今後非常に重要な課題であり、この化合物は今後分子デバイスの概念から非常に重要な意味を有するものとなると考えられる。

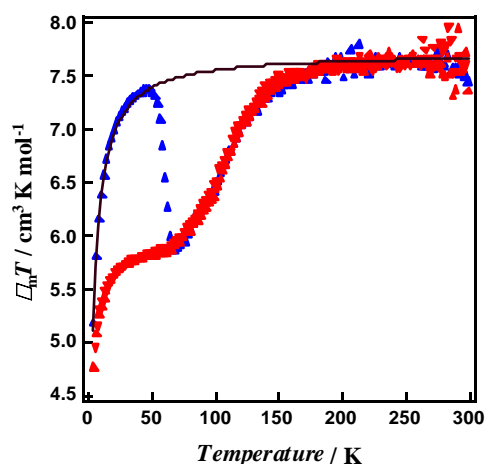


図14 鉄(II)錯体  $[\text{L}(\text{CN})_2][\text{Mn}(\text{hfac})_2]$  の  $\mu_{\text{eff}} T$  の温度変化および輻照過程 (■):  $5 \text{ K}$  で光照射した後の

### 2.3.5 コバルト(II)錯体 $[\text{Co}(\text{phen})(3,5\text{-DBSQ})_2] \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ の光誘起 Valence Tautomerism<sup>26</sup>

原子価異性(valence tautomerism)を用いた光スイッチング分子の構築を目指し実験を行った。コバルト錯体  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{SQ})_2(\text{phen})]$  (SQ = 3,5-Di-tert-butylsemiquinon, phen = 1,10-phenanthroline) の原子価異性は、高スピン状態  $\text{Co}^{\text{II}}(t_g^5 e_g^2; S = 3/2)$  低スピン状態  $\text{Co}^{\text{III}}(t_g^6 e_g^0; S = 0)$  間を配位子 SQ のラジカルが移動することにより熱的に転移し  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{Cat})(\text{phen})]$  (Cat = 3,5-Di-tert-butylcatechol) となる現象である。  $5 \text{ K}$  で低スピン状態  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{Cat})(\text{phen})]$  に  $550 \text{ nm}$  の光を照射すると、高ス



図14 コバルト錯体  $[\text{Co}(\text{phen})(3,5\text{-DBSQ})_2] \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  の valence tautomerism.

ピン状態 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{SQ})_2(\text{phen})]$ を長時間トラップすることができ、新たな光スイッチング分子の開発に成功した。

### 2.3.6 鉄コバルトプルシアンブルー類似体の単結晶構造解析<sup>22</sup>

単結晶の作製が非常に困難とされている鉄コバルトプルシアンブルー類似体  $\text{Na}_{0.5}[\text{Co}_{0.25}\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  の単結晶作製に成功した。この化合物は、“光磁石”として知られているが、その構造は粉末X線などにより類推されてきた。単結晶を作製しその構造を直接観測することは、そのメカニズムなどの解明につながり、大きな進歩を成し遂げることが可能である。この単結晶構造は、完全な立方体構造をしており、ユニットセルの一辺の長さは  $10.3323 \text{ \AA}$  であり、 $\text{Fe-C-N-Co}$  の長さはそれぞれ  $1.93 \text{ \AA}$ ,  $1.14 \text{ \AA}$ ,  $2.09 \text{ \AA}$  であった。また立方体の空孔内は、ナトリウムイオンが  $1/2$  の確立で充填しており、その周りには水分子が配位していた。

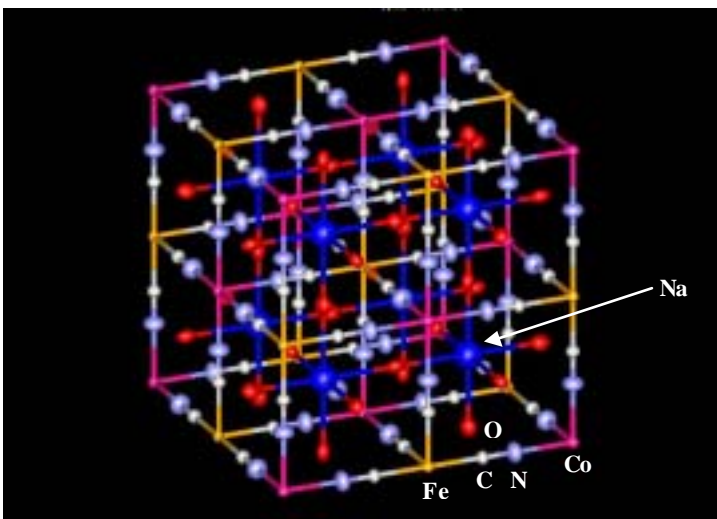


図15 鉄コバルトプルシアン  $\text{Na}_{0.34}[\text{Co}_{0.33}\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  の構造。立方体  $1/2$  の割合で取り込

## 3. 考察及び今後の展望

本研究の結果は、鉄(III)化合物におけるLIESST挙動の最初の観測、鉄(II)化合物における高い緩和温度実現などという新しい材料の開発を行っただけでなく、光誘起相転移化合物を光スイッチング分子デバイスとしてとらえ、さらに光スイッチング分子デバイスの構築法を提供した。さらに光スイッチング分子デバイスを組み込んで、光スイッチング機能を有する多機能材料の構築法を提言し、実現することができた。

現代社会は電子デバイスを中心とした“エレクトロニクス”の時代であり、また、材料の観点からはエレクトロニクスを支える“シリコン”が主役の時代であることがいえる。こうした電子デバイスを中心に、より高速な情報伝達、あるいはより高密度な記録などを目指して技術が弛みなく進歩し、現代の社会が創り上げられてきた。しかしながら21世紀の今、様々な点でその限界が明らかになりつつある。すなわち、より高速、高密度のデバイスを作っていくためにはこれまでの技術の延長線上ではもはや不可能であり、新しい観点からの研究開発や技術体系の整備が必要となっている。このような状況の中で注目されているのが“光”である。光は電子を用いた技術に比べて、高速性、並列処理能力に優れていて、格段に速いスイッチング、記録などが可能となる。

そこで物質のもつ様々な機能、例えば、磁石の特性、電気の特性、色などを光で自由自在にスイッチさせることができる新しい物質、新しい技術を開発することを目指して研究を行ってきた。その際に構築される光スイッチング分子は小分子ではあるが、光スイッチング分子としての機能出現が現実のものとなった。ここで述べている光スイッチング機能は、従来から知られている化合物の基本的性質の延長線上であるが、大切な点は既存の系を光スイッチングという新しい観点から見直している点である。双安定性などは磁化率の世界では古くから知られている現象であるが、これを光スイッチング機能を持つ化合物としてどのように実現するか考えることである。また近年、ホスト・ゲストの化学が発展し、超分子化学あるいは集積型化合物という概念が広まった。物質における非共有結合の果たす役割の重要性を考えると、分子膜・液晶などに代表される秩序性を有する多様な分子集合系も視野に入れるべきである。これらの集合系を構成する小分子単独

からは思いもつかぬ多彩な特性や機能が発現するからである。超分子化学がこれらも踏まえた発展もしているが、超分子が有機的に組織化されたシステム構築すなわち構造論にのみ終始しているのも事実である。そこでこれまでに発展してきた超分子化学の構築法を模倣して、光スイッチング分子デバイスを構造的秩序をもたせ集合系にし、光物性にフィードバックできれば、次の飛躍が生じ多彩な機能出現が期待できるものと考えられる。

#### 4. 参考文献

1. T. M. Dunn, *Modern Coordination Chemistry*, J. Lewis, R. G. Wilkins, Eds. (Interscience Pub., New York, 1960), Chap. 4.
2. L. Cambi, A. Cagnasso, *Atti Accad. Naz. Lincei*, **13**, 809 (1931).
3. (a) H. A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.*, **18**, 293 (1976). (b) P. Gütllich, *Struct. Bonding (Berlin)*, **44**, 83 (1981). (c) P. Gütllich, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.*, **97**, 1 (1990). (d) E. König, *Prog. Inorg. Chem.*, **35**, 527 (1987). (e) E. König, *Struct. Bonding (Berlin)*, **76**, 51 (1991).
4. Y. Maeda, Y. Takashima, *Comments Inorg. Chem.*, **7**, 41 (1988).
5. J. Zarembowitch, *New J. Chem.*, **16**, 255 (1992).
6. S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser *Chem. Phys. Lett.*, **105**, 1 (1984).
7. S. Decurtins, P. Gütllich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.*, **24**, 2174 (1985).
8. A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **124**, 543 (1986).
9. A. Hauser, *J. Chem. Phys.*, **94**, 2741 (1991).
10. P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 2024 (1994).
11. Th. Buchen, P. Gütllich, H. A. Goodwin, *Inorg. Chem.*, **33**, 4573 (1994).
12. J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **37**, 4432 (1998).
13. J.-F. Létard, J. A. Real, N. Moliner, A. B. Gaspar, L. Capes, O. Cador, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10630 (1999).
14. (a) H. Oshio, K. Kitazaki, J. Mishiro, N. Kato, Y. Maeda, Y. Takashima, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1341 (1987). (b) S. Hayami, Y. Maeda, *Inorg. Chim. Acta*, **255**, 181 (1997).
15. S. Hayami, Z.-Z. Gu, M. Shiro, Y. Einaga, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7126 (2000).
16. S. Hayami, Z.-Z. Gu, H. Yoshiki, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11644-11650 (2001).
17. Nelson, S. M.; McIlroy, P. D. A.; Stevenson, C. S.; König, E.; Ritter, G.; Waigel, J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 991 (1986).
18. König, E.; Ritter, G.; Dengler, J.; Nelson, S. M. *Inorg. Chem.*, **26**, 3582 (1987).
19. S. Hayami, Z.-Z. Gu, Y. Einaga, Y. Kobayashi, Y. Ishikawa, Y. Yamada, A. Fujishima, O. Sato, *Inorg. Chem.*, **40**, 3240 (2001).
20. S. Hayami, Z. Z. Gu, Y. Einaga, A. Fujishima, O. Sato, Hetero Metal Spin-Crossover Complex with LIESST Iron(II) Building Block, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **343**, 65 (2000).
21. D. M. Adams, A. Dei, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 880 (1993).
22. O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, **272**, 704 (1996).
23. G. Juhasz, S. Hayami, O. Sato, Y. Maeda, Photo-Induced Spin Transition for Iron(III) Compounds with - Interactions, *Chem. Phys. Lett.*, **364**, 164 (2002).



24. S. Hayami, O. Sato, K. Inoue, Y. Einaga, Y. Maeda, Thermal and Optical Switching of Iron(III) Complexes, *J. Nucl. Rad. Sci.*, **3**, 1 (2002).
25. S. Hayami, T. Kawahara, G. Juhasz, K. Kawamura, K. Uehashi, O. Sato, Y. Maeda, Iron(III) Spin Transition Compound with a Large Thermal Hysteresis, *J. Radio. Nucl. Chem.*, **255**, 443 (2003).
26. T. Yokoyama, K. Okamoto, K. Nagai, T. Ohta, S. Hayami, Z.-Z. Gu, O. Sato, Photo-Induced Magnetized State of Co(DTBSQ)(DTBCat)(Phen) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> Studied by X-Ray Absorption Spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.*, **345**, 272 (2001).