

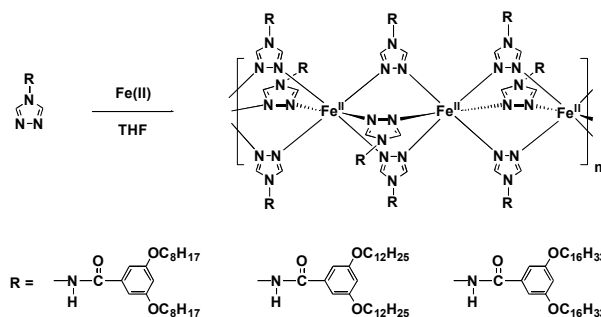
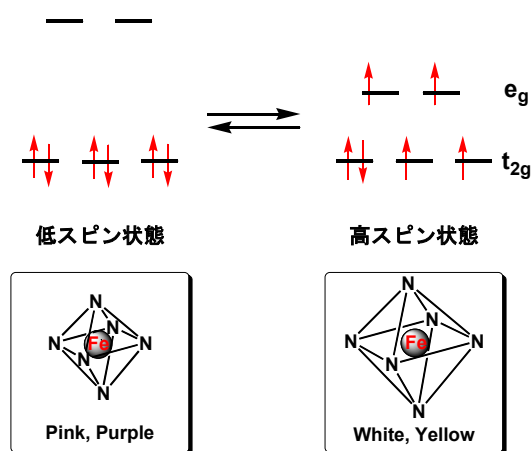
Supramolecular Approach to the Design and Functions of Spin-Crossover Complexes

(超分子化学的アプローチからのスピנקロスオーバー錯体の設計と機能)

藤ヶ谷 剛彦

【1】緒言

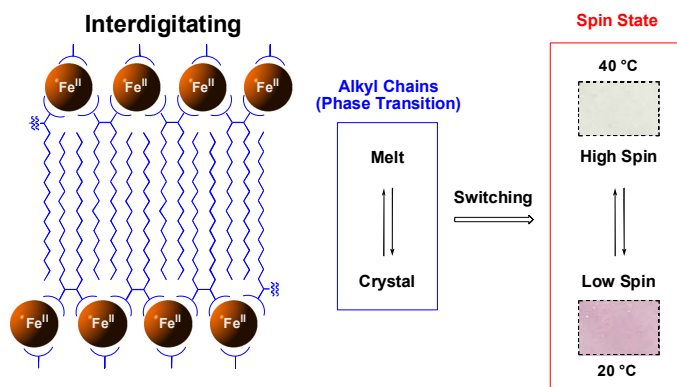
集積型金属錯体はその多様な電子・光学・磁氣的性質から、近年高い関心を集めている。特に、高・低スピン状態を転移するスピנקロスオーバー材料はスピン状態の転移により磁氣的性質や色が変わることから、分子スイッチ、メモリー、ディスプレイ材料などへの応用が期待されている。本研究では、「相転移に連動したスピン状態の転移」の実現を目的とし、スピנקロスオーバーソフト材料の開拓に挑戦した。これまでに様々なスピנקロスオーバー材料が合成されているが、ほとんどはハード材料であり、それらのスピン転移を外部環境の変化にตอบสนองさせることは容易ではない。この意味において、本研究は概念的に新しい磁性材料の設計指針を提供するものである。



【2】自己組織化による新規なスピנקロスオーバーソフト材料の創製と相転移によるスピン状態の制御⁽¹⁾

トリアゾールは鉄(II)に配位／架橋し、一次元多核金属錯体ポリマーを与えることが知られている。本研究では、長鎖アルキル鎖を有する一連の新しいトリアゾールリガンドを分子設計し、多核金属錯体ポリマーを基本コンポーネントとする「新規なスピנקロスオーバーソフト材料」の開拓を目指した。

長鎖アルキル鎖を有すベンゼンカルボン



Scheme 1. Synthesis of $(Cntrz)Fe$ ($n = 8, 12, \text{ and } 16$) and spin crossover triggered by phase transition.

酸と 4-アミノ-1,2,4-トリアゾールとのカップリング反応により、長さの異なるアルキル鎖を有する一連のトリアゾール ($C_n\text{trz}$; $n = 8, 12, 16$) を合成し、アスコルビン酸を含む THF 中、これらのトリアゾールと $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を室温にて反応させ、目的の鉄(II)錯体 ($(C_n\text{trz})\text{Fe}$; $n = 8, 12, 16$) を得た。IR、EXAFS (広域 X 線吸収微細構造測定)、元素分析から、得られた鉄(II)錯体が、6つのトリアゾールが鉄(II)に配位した構造からなる直鎖状配位ポリマーであることを明らかにした (Scheme 1)。

$(C_8\text{trz})\text{Fe}$ 、 $(C_{12}\text{trz})\text{Fe}$ 、 $(C_{16}\text{trz})\text{Fe}$ はいずれもトリアゾール配位子のみに見られた DSC ピークを示さず、0–30 °C の温度範囲に新たな吸熱ピークを一つだけ示した (Figure 2)。温度可変 FT-IR 測定により、このピークは組織化したアルキル鎖の融解に対応していることが分かった。これらのサンプルを氷浴につけると、高スピン状態を示す白色から低スピン状態を示すピンクへと色に変化した。このような昇温/降温操作による色の変化は何度も繰り返すことができた。SQUID により磁化率の変化から、DSC のピークに対応する室温付近で材料が高スピン状態から低スピン状態へと転移することを明らかにした (Figure 3)。以上の結果から、DSC 測定で観測されたピークは「アルキル鎖の融解過程」と「スピントスオーバー過程」の両方に対応していることがわかる。スピン状態の転移温度は、アルキル鎖が長くなるに連れて徐々に高温側にシフトした。即ち、アルキル鎖の長さにより相転移温度が変化し、それに連動してスピン状態の転移温度も変化する。スピン状態の転移をこのように精密に制御可能な例はこれまでにほとんどない。設計の柔軟性から、分子構造中に光/電子機能性ユニットを導入することも容易であり、新たな磁性複合機能材料への展開が期待される。

[3] スピントスオーバー dendrimer の創製と機能

(2)

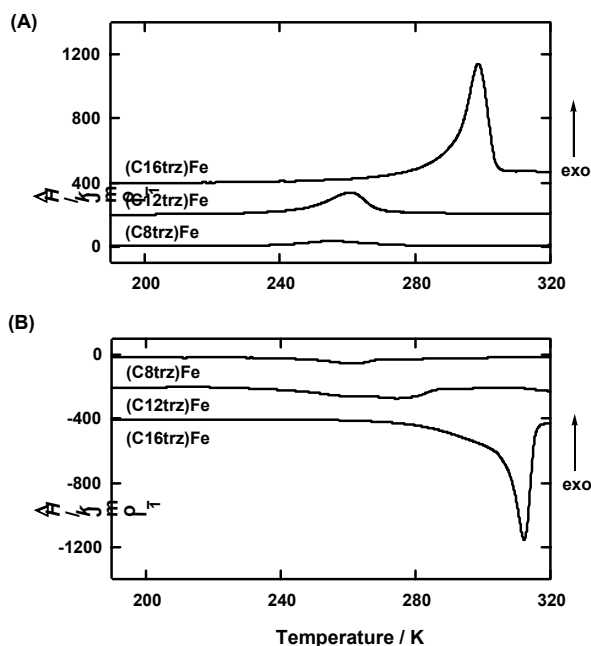


Figure 2. DSC profiles of $(C_n\text{trz})\text{Fe}$ ($n = 8, 12,$ and 16) on (A) second cooling and (B) second heating at a rate of 5 K min^{-1} .

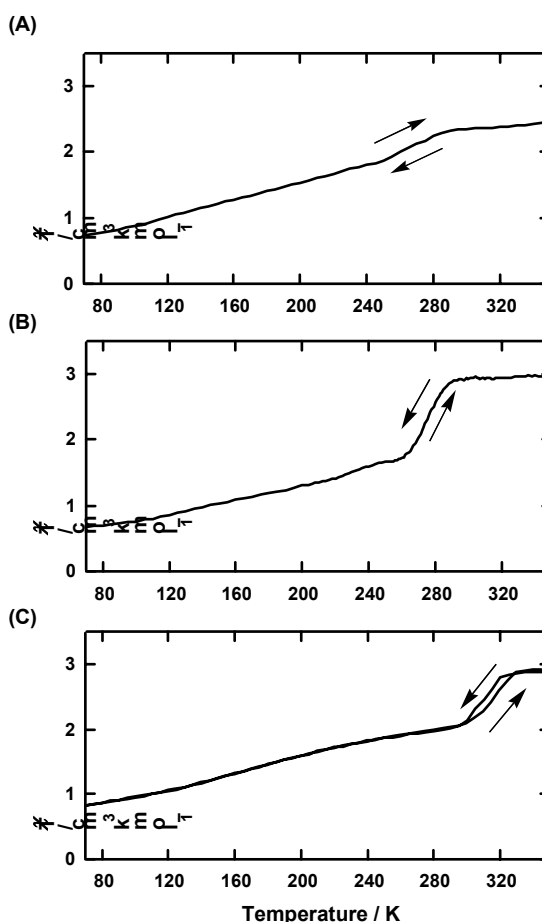
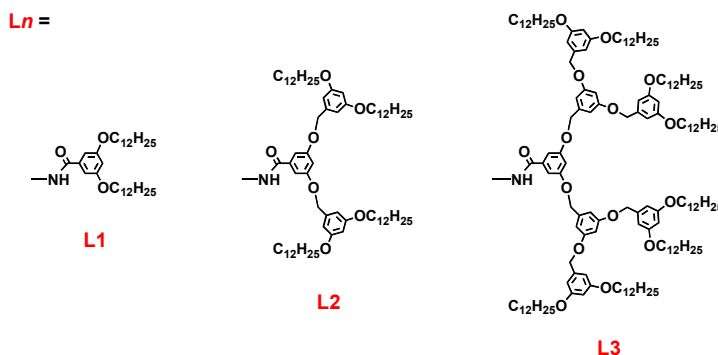
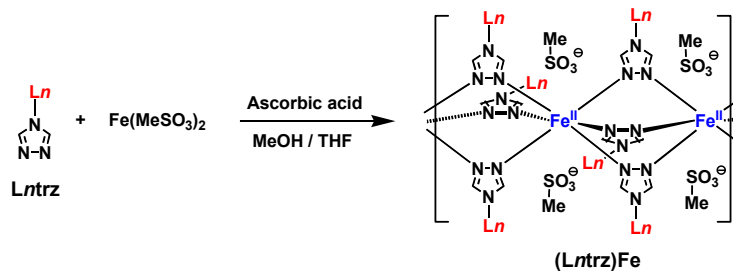


Figure 3. Magnetic susceptibility profiles of (A) $(C_8\text{trz})\text{Fe}$, (B) $(C_{12}\text{trz})\text{Fe}$, and (C) $(C_{16}\text{trz})\text{Fe}$.

外側に長鎖のアルキル基を有する世代の異なる dendritic 鎖をトリアゾールに導入し、それらから一連の鉄(II)錯体を合成し、スピントラフスオーバー現象に与える dendritic 組織の効果を検討した。その結果、dendritic 鎖の大きさがスピントラフスに著しく影響することを明らかにした。

鉄(II)-dendritic トリアゾール錯体 $(L_n\text{trz})\text{Fe}$ ($n = 1-3$) は室温ではすべて紫色であり、鉄(II)-トリアゾールポリマー鎖が低スピン状態にあることが分かる。事実、紫外・可視吸収スペクトルを測定したところ、550 nm に鉄(II)の低スピン状態の $d-d$ 遷移に由来する特徴的な吸収極大が観察され



Scheme 2. Synthesis of dendritic Fe-triazole complexes $(L_n\text{trz})\text{Fe}$ ($n = 1-3$).

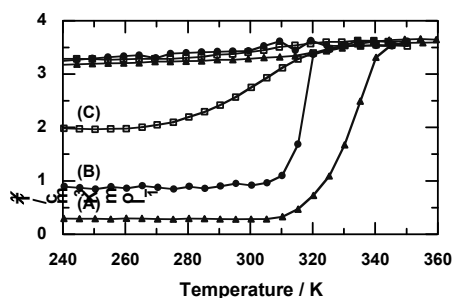


Figure 4. Magnetic susceptibility profiles of (A) $(L1\text{trz})\text{Fe}$, (B) $(L2\text{trz})\text{Fe}$, and (C) $(L3\text{trz})\text{Fe}$ upon heating and cooling.

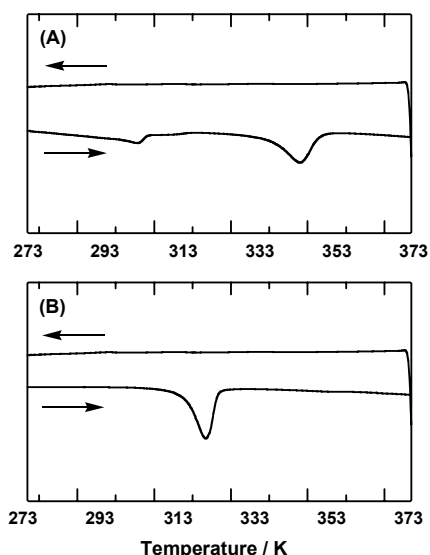


Figure 5. Differential scanning calorimetry (DSC) profiles of (A) $(L1\text{trz})\text{Fe}$ and (B) $(L2\text{trz})\text{Fe}$.

た。さらに、これらの錯体を加熱すると、高スピン状態に転移し、紫色は消失した。すなわち、 $(L_n\text{trz})\text{Fe}$ ($n = 1-3$) はスピントラフスオーバー機能を有する dendritic である。

鉄(II)-トリアゾール錯体からなるポリマー鎖の両末端にある鉄イオンは常に高スピン状態を維持することが知られており、そのために、材料が低スピン状態の時においても、ポリマー鎖が短い場合は磁性が残留する。この事実を利用し、低スピン状態における $(L_n\text{trz})\text{Fe}$ ($n = 1-3$) の残留スピンから、鉄(II)-トリアゾールポリマー鎖の繰り返しユニットの数(重合度 m)を算出した。その結果、 $(L1\text{trz})\text{Fe}$ 、 $(L2\text{trz})\text{Fe}$ 、 $(L3\text{trz})\text{Fe}$ の重合度はそれぞれ 20、10、3 であると見積もられた。この結果は、元素分析の測定結果からも支持された。すなわち、dendritic 組織が大きくなるにつれて、鎖の長さは短くなると結論される。

さらに詳しい検討から、低スピン状態から高スピン状態への「スピントラフスの急峻さ」も dendritic 置換基の

大きさに大きく依存することが分かった。Figure 5 に示すように、(L1trz)Fe と(L2trz)Fe はともに昇温過程においてスピントスオーバーに由来する明確な DSC ピークを示すが、(L2trz)Fe の転移はより狭い温度範囲で起こる。DSC からスピントスオーバーに伴うエントロピー変化 ΔS を見積もった。 ΔS は通常は $40\text{--}80\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ 程度である。(L1trz)Fe の場合、この値は $47\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ であった。これに対して、より急峻なスピントスオーバーを示す(L2trz)Fe は、 $240\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ という破格に大きなエントロピー変化を示した。このような大きなエントロピー変化は、(L2trz)Fe の低スピン状態が、磁性組織体中の無数の「鍵」によって維持されていることを示唆している。従って、低スピン状態から高スピン状態への急峻な転移においては、それらの「鍵」が一挙に解放し、組織全体の構造的な自由度が増大する必要がある。

XRD を測定したところ、いずれのサンプルも低角側に強い回折ピークを示した (Figure 6)。特に (L2trz)Fe はヘキサゴナルカラムナー相に帰属される回折パターンを示し、鎖同士がヘキサゴナルに集積してカラムを形成していることが明らかになった。詳しい検討から、(L2trz)Fe の場合、ユニットセル内に約 2.8 個のデンドロンユニットが存在することが示唆された。すなわち、カラム状集積体のユニットセル内には L2trz の配位子がちょうど3つ入る空間が存在していることになる。(L1trz)Fe では 4.3、(L3trz)Fe では 1.6 と見積もられた。従って、(L1trz)Fe の場合はユニットセルが 3 つの配位子では満たされず、逆に(L3trz)Fe の場合はユニットセルが配位子3つを収納することは難しい。

(L2trz)Fe からなる組織体中では、L2trz 配位子がユニットセルをきれいに充填し、カラム内におけるデンドリマー組織間の強い相互作用を促していると考えられる。低スピン状態を安定化している無数の「鍵」として機能し、高スピン状態への急峻なスピントスオーバーをもたらしている。

以上、本研究では、デンドリマーユニットを有するはじめてのスピントスオーバーソフトマテリアルが設計された。適切な大きさのデンドリマーを用いるとカラム内のポリマー間の強い分子内相互作用によりスピントスオーバーの急峻な転移が実現できることが明らかとなった。

【4】スピントスオーバーゲルの創製⁽³⁾

長鎖アルキル鎖を有する鉄(II)ートリアゾール錯体[(C_ntrz)Fe、カウンターアニオン:C_nSO₃⁻; $n = 1, 8, 12, 16$]はヘキササンやドデカンなどの非極性溶媒をゲル化させ(約 0.5 mg/mL)、透明な物理ゲルを与える

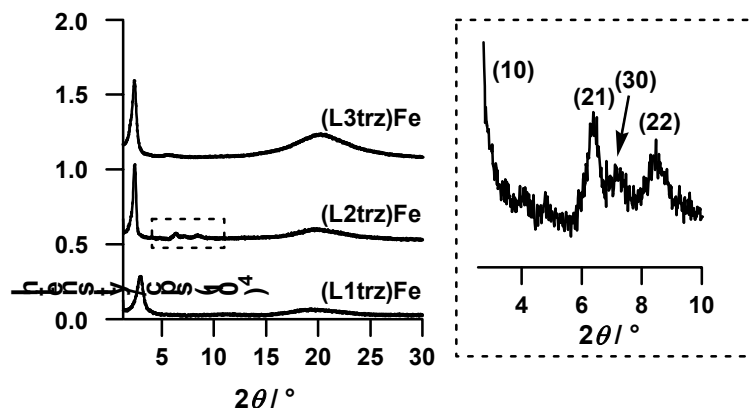


Figure 6. XRD profiles of (L_ntrz)Fe^{II} ($n = 1\text{--}3$) recorded at 297 K. (inset: a magnified spectrum of a small angle region of (L2trz)Fe).

ことを見いだした。室温ではこれらのゲルは紫色を呈し、低スピン状態にある。ゲルを加熱すると、ゲルからゾルへの相転移が起こり、同時に低スピン状態が高スピン状態へと転移した。昇温/降温操作によるこのようなゾルゲル相転移とスピントスオーバーは可逆であり、何度も繰り返すことができた。この現象は、長鎖アルキル鎖を有する鉄(II)ートリアゾール錯体が溶液中においてもポリマー構造を維持し、それらが自己組織化によりファイバーを形成することを示している。興味深いことにゲル中のスピントスオーバーは固体中より急峻

であったことから高い協同効果が発現していると考えられる。

この高い共同性を生かして光によるスピントスオーバーの実現を検討した。これまでに、ハードなスピントスオーバーマテリアルに関しては、極低温において金属イオンを直接励起しスピン状態を転移させた報告はある。しかし、常温での光照射によるスピントスオーバーの例は皆無である。今後は、上記のスピントスオーバーゲルに着目し、光異性化ユニットを配位子やカウンターイオンとして導入し、室温における光誘起スピントスオーバーの実現を検討した。ゲルはデリケートな力で相転移を起こす可能性があり、室温におけるスピントスオーバーの可能性は高い。

(1) T. Fujigaya, D. -L. Jiang, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14690–14691.

(2) T. Fujigaya, D. -L. Jiang, T. Aida, submitted.

(3) T. Fujigaya, D. -L. Jiang, T. Aida, in preparation.