

論文の内容の要旨

論文題目 Study on multi-functional properties in Fe(II) spin-crossover system

和訳 Fe(II)スピנקロスオーバーシステムにおける多重機能性の研究

氏名 仲本 亜希雄

遷移金属錯体では、配位子場により分裂したd軌道間の光学遷移が、近赤外領域から紫外領域にかけて現れる。この分裂の大きさは配位子の種類により変化し、電子配置に大きな影響を与える。一般にd電子の数が4-7の遷移金属イオンでは、基底状態として二つの可能性がある。即ち、配位子場が弱ければフント則が成立し高スピン状態をとるが、配位子場が強くなるとフント則が破れ低スピン状態をとる。これまで、Fe錯体やCo錯体などでスピנקロスオーバー錯体が数多く報告されているが、このうち[Fe(ptz)₆](BF₄)₂(ptz=1-propyltetrazole)などでは、d-d遷移に相当する光を低温で照射することにより、基底状態が低スピン状態から高スピン状態に転移し、これが凍結されるという興味深い現象が発見され、多大な関心を集めてきた。これは、低スピン状態においてスピン許容d-d遷移に対応する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基底状態にトラップされるためでありLIESST(Light Induced Excited Spin State Trapping)と呼ばれている。また、分子デバイスという観点から注目されたスピנקロスオーバー錯体として室温付近で大きな双安定領域を有する[Fe(Htrz)_{3-3x}(4-NH₂trz)_{3x}](ClO₄)_n·nH₂O(trz=triazole)がある。この系では、3つのtrzが架橋配位子としてFeイオンを結合させ、[Fe(Htrz)₃]の一次元鎖骨格を形成している。この系では、ヒステリシス内の温度領域では、低スピン状態と高スピン状態の双方が安定に存在できるため、その双安定性の存在は分子デバイスの観点から注目されている。

本研究では、室温付近の広い温度領域で双安定性を有するスピנקロスオーバー錯体や室温付近で光誘起スピン転移を示すスピנקロスオーバー錯体を開発することを目的として多種多様なスルホン酸イオンを対イオンとした[Fe(NH₂-trz)₃]錯体を合成し、系統的にスピנקロスオーバー転移の挙動を調べた。即ち、アルカンスルホン酸イオン、芳香族スルホン酸イオン、スルホ基を有する光異性化分子などを[Fe(4-NH₂trz)₃]錯体に導入することに成功し、そのスピン転移挙動を調べた。アルカンスルホン酸塩については、アルキル鎖長が長くなるにつれて転移温度が上昇し、n=6以上では転移温度が飽和する傾向がみられること(分子ファスナー効果)、転移温度のヒステリシス幅とアルカンスルホン酸イオン(C_nH_{2n+1}SO₃)の炭素数との間に相関関係(even-odd effect)があることを見いだした(図1)。また、これらの現象と構造との相関を調べるためFeのEXAFSスペクトル(K吸収端)を調べた。全ての物質において、7 Å付近に観測されるピークは第二近接のFe原子からの散乱によるものであるが、このような長距離の位置にピークが現れるのは重原子が直線状に配列した場合に限られることから、この系が[Fe(4-NH₂trz)₃]一次元鎖構造を持っていることが明らかになった。第一配位のN原子に対応する強いピーク

の位置はどの錯体においても実験誤差範囲内ではほぼ一致しており、アルキル鎖長依存性は見られなかった。このことから、対イオンの分子ファスナー効果による分子間力の増大は、Feイオンの配位子場分裂の増大に寄与するのではなく、むしろ結晶の弾性エネルギーを増大させ、その結果 T_c が増大するものと結論できる。

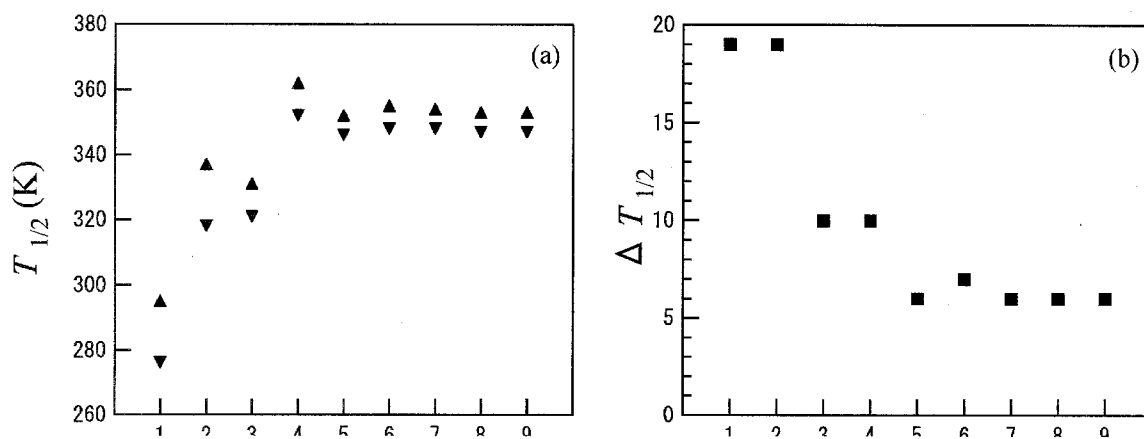


図1 アルキル鎖長と転移温度 $T_{1/2}(\text{up})$, $T_{1/2}(\text{down})$ およびヒステリシス幅(b) $\Delta T_{1/2}$ の関係
 $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{SO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($m=1\sim 9$).

室温付近で幅広いヒステリシスを伴ったスピנקロスオーバー錯体である Fe(II) トリアゾール錯体はこれまで粉末試料しか得られていなく、その詳細な光学特性を調べることができなかった。そこで申請者は、スルホ基を有するイオン交換膜 (Nafion) を対アニオンとして用いることにより、室温付近で低スピン・高スピン転移を起こす透明スピנקロスオーバー錯体膜 $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{-Nafion}$ の開発に成功し、この膜が低温で LIESST を起こすことを確認した。Fe の EXAFS スペクトル (K 吸収端) を調べた結果、7 Å 付近に第二近接の Fe 原子からの多重散乱に帰属されるピークを観測し、この系が $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{NH}_2$) 一次元鎖構造を持っていることが明らかになった。その磁気物性を調べた結果、スピン転移温度はバルク結晶に比べ低くなり、ヒステリシスが大幅に小さくなるという結果を得た。これらの理由について Nafion 膜の内部構造や ^{57}Fe メスバウアー分光法によって考察を行った。Nafion 膜の内部の限定された直径 40 Å の空間を考慮すると、 $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]$ 鎖間の相互作用はないと考えられる。したがって協同効果は一次元鎖内でしか期待できない。また Nafion 膜の内部は溶液中と同じような環境であることが示唆されており、この配位空間の環境がメスバウアー分光法におけるデバイ温度の急激な減少に反映されていることを明らかにした。溶液のような“ソフト”な環境ではスピン転移はなだからになることが知られている。以上から Nafion 内部の直径 40 Å に限定された空間であることと Nafion 内部の水溶液中に似た環境がスピン転移温度を下げていると考えられる。

次にスピנקロスオーバー錯体において、室温光誘起スピン転移を実現するために、光異性化分子を配位子としてスピン転移を誘起する LD-LISC (Ligand Driven-Light Induced Spin Crossover) とは別の光異性化分子をアニオンとして使い、アニオンの光異性化を媒介とした AD-LISC (Anion Driven-Light Induced Spin Crossover) を発現させることを目的として、固相でも光異性化反応を効率よく示すジアリールエテン類 **1** (図 2) を対アニオンとして使い、配位子として bzimpy, 1-bpp, 3-bpp (図 3) を用いて Fe(II) スピנקロスオーバー錯体を合成し、その磁気物性を調べた。 $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2](\text{DAE}(\text{SO}_3)_2)$ で紫外光照

射前後での違いが見られた。

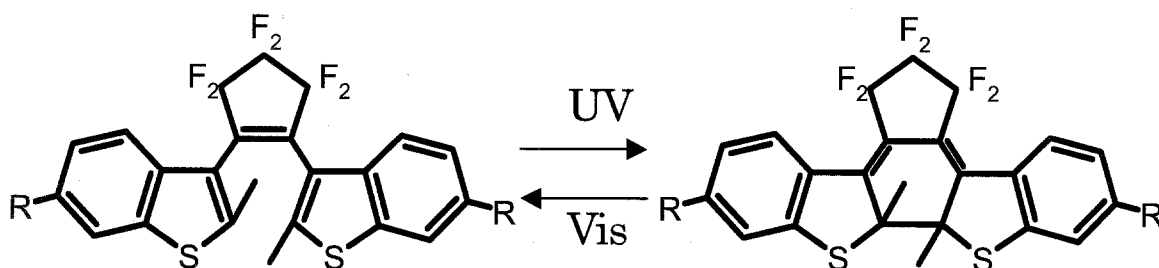


図2 ジアリールエテンの分子構造とその光化学反応 ($R = \text{SO}_3^-$) DAE-(SO_3^-)₂

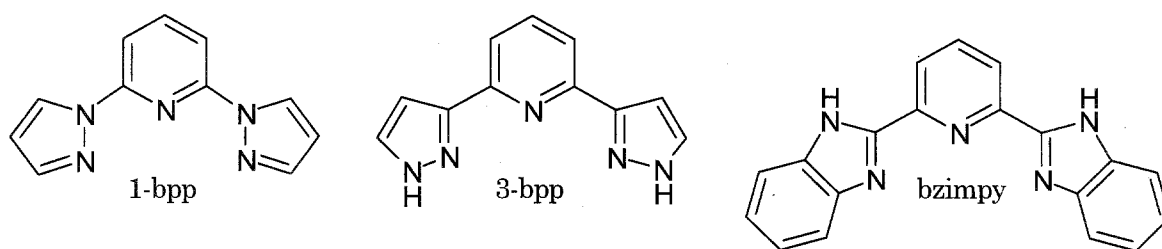


図3 1-bpp, 3-bpp, bzimpy の分子構造

紫外光照射によって低スピン状態が安定化される。スピン転移がなだらかなのはアニオンが他の球状のアニオンに比べて大きいからであると考えられる。紫外光照射する前の試料はメスバウアースペクトルから Fe(II) 高スピン状態であることを確認した。紫外光照射によってスピン転移を誘起することに成功したが、誘起されたスピン転移は非常になだらかであることがわかった。