

論文内容の要旨

論文題目 ホフマン-ピリジン錯体からの新規機能性錯体への展開

(Development of a new functional complex based on the Hofmann pyridine complex)

氏名 細谷 和正

1 序

Hofmann pyridine 錯体 $\text{Fe}(\text{py})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (py = pyridine)は、金属錯体をホストとする Hofmann 型包接体の研究過程において合成された錯体であり、平面四配位の Ni(II)と八面体六配位の Fe(II)がシアノ基を介して交互に配列し、Fe(II)に py が *trans* 位で配位した二次元シート構造の積層からなることが 1977 年に報告された。Hofmann 型包接体においては類似の二次元シートの積層間が包接空間として機能するが、Hofmann pyridine 型錯体は積層が密に詰まり包接空間が失われているため包接体のホストとはならない。1996 年に、 $\text{Fe}(\text{py})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ が 200 K 付近で高スピンと低スピン間のスピントスオーバー (SCO) を転移として示すことが報告された。本研究は、この Hofmann pyridine 錯体 $\text{Fe}(\text{py})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ を構造発展させ、SCO に包接機能を付加して新規の機能性錯体を得ることを目的とした。構造発展は、 $\text{Fe}(\text{py})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ の二次元シート構造の要である $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ を $[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ や $[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ に置き換える手法、py 配位子を他の配位子に置き換える手法の二つの手法により行った。

2 $\text{Mn}(\text{py})_2\text{M}(\text{CN})_4$ (M = Ni, Zn, Cd)

第一の方法、四面体四配位構造の $[\text{M}(\text{CN})_4]$ (M = Zn, Cd) によって平面四配位構造の $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ の置換する手法は、全体の構造を二次元構造から三次元構造へ発展させて協同効果の増強をはかりスピン転移のあり方を変えようとする狙いがある。しかしながら、さま

さまざまな試行の結果 $\text{Fe}(\text{py})_2\text{M}(\text{CN})_4$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$)の合成は達成されなかった。そこで、合成実験中に結晶で得られた、 $\text{Fe}(\text{II})$ を $\text{Mn}(\text{II})$ に置換した $\text{Mn}(\text{py})_2\text{M}(\text{CN})_4$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$)の結晶構造と SCO を検討した。 $\text{M} = \text{Ni}$ の場合には Hofmann pyridine 錯体 $\text{Fe}(\text{py})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ と同形の二次元骨格、 $\text{M} = \text{Zn}$ および Cd の場合には四面体四配位の $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ に $\text{Mn}(\text{II})$ が連結した Hofmann- T_d pyridine 錯体の三次元骨格であった。磁化率を測定したところ、2 K から 300 K の間で Curie-Weiss 常磁性を示し、SCO は認められなかった。 $\text{Mn}(\text{II})$ が高スピン状態であることから、シアノ基や py という強い配位子を作用させたにもかかわらず、 $\text{Mn}(\text{II})$ においては配位子場強度が SCO を起こすには足りないことがわかり、やはり SCO サイトとして $\text{Fe}(\text{II})$ が適していると確認された。

3 $\text{Fe}(4,4'\text{-bipyridine})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

第二の構造発展として、 $\text{Fe}(\text{py})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ において二つの軸配位子 py を架橋配位子として機能する 4,4'-bipyridine(4,4'-bpy)で置換して二次元のシート構造同士を連結させて三次元化すると同時に包接空間を作る試みを行った。その結果、 $\text{Fe}(4,4'\text{-bpy})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (以下 **1** と表記) の粉末を、モール塩、4,4'-bpy ならびに $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ から得て、赤外吸収スペクトル、元素分析 (CHN 元素分析ならびにキレート滴定)、熱重量分析、粉末 X 線回折パターンなどのキャラクタリゼーションを行った。**1** は粉末状でしか得られないため、構造情報を得る目的で Ni K-edge および Fe K-edge EXAFS スペクトルの測定を行った(比較対象として $\text{Fe}(\text{py})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ の測定も同時に行った)。測定により得られた EXAFS 関数のフーリエ変換を図 1 に示す。**1** と $\text{Fe}(\text{py})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ のフーリエ変換は類似しており、**1** の Ni サイトならびに Fe サイト近傍の構造は $\text{Fe}(\text{py})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ のそれに近い構造であると考えられる。EXAFS の結果と上記の分析から、**1** は平面四配位の Ni(II)と八面体六配位 Fe(II)を含み、この Ni(II)と Fe(II)がシアノ基を介し交互に連結した二次元シート構造が 4,4'-bpy により Fe(II)に配位することで連結された連続三次元フレームワーク状錯体であると推測された。

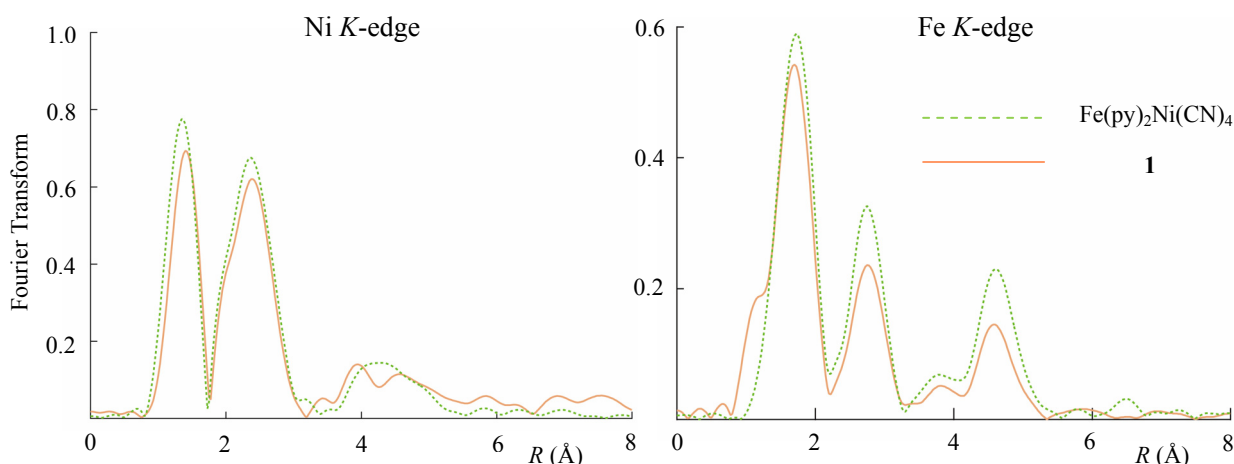


図 1 EXAFS 関数のフーリエ変換

橙色の **1** はエタノール蒸気中に置くことにより濃橙色 (**2**) に、アセトン蒸気中に置くことにより黄色 (**3**) に変色するベイポクロミズムを示した。**2** の拡散反射スペクトルにおいて全体的な吸収強度の増加、**3** においては 460 nm 付近の吸収の短波長側へのシフトが観測されている (図 2)。**2** および **3** は空气中で不安定であり、すぐに橙色の **1** に戻る。**1** から **2** ならびに **1** から **3** への変色において錯体の重量が増加することから、**1** は包接機能を持ちフレームワーク内にエタノール、アセトンの分子を取り込むものと考えられる。また、**2** および **3** を液体窒素で冷却したところ、**2** の濃橙色 (**3** は黄色) から赤紫色へのサーモクロミズムが観測され、温度変化による SCO が示唆された。

磁化率測定により得られた **1**, **2**, **3** の χT - T プロットを図 3 に示す。**1** は SCO を示さないが、**2** は 160 K から 220 K の範囲においてヒステリシスを伴った二段階のスピンの転移を、**3** は **2** に比べ低温 (120 K 付近) で一段階のスピンの転移を示した。**2**, **3** とも、転移は完全に起こるわけではなく、低温で磁化が観測され高スピンの Fe(II) が残っている。このことから、**2** および **3** には SCO を起こす Fe(II) サイトと SCO を起こさないサイトが共存していると思われる。

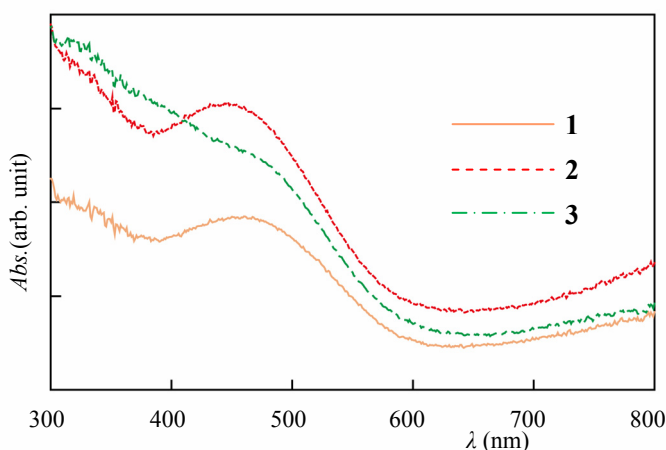


図 2 拡散反射スペクトル

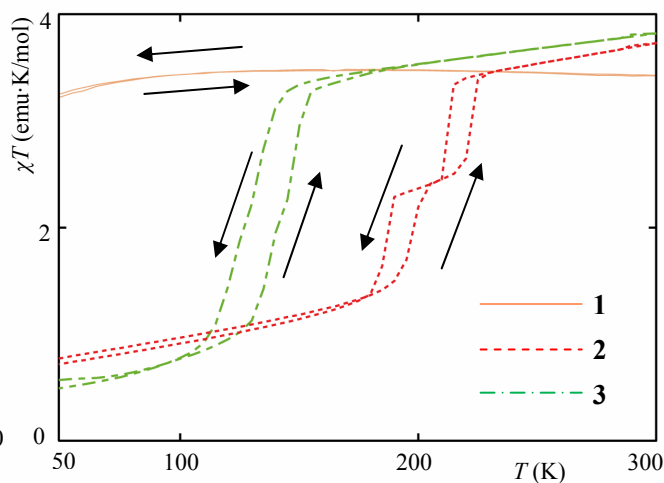


図 3 **1** - **3** の χT - T プロット

室温および 77 K において 1, 2, 3 の、 ^{57}Fe メスバウアースペクトル測定を行った。1 と 2 で得られたスペクトルを図 4 に示す。1, 2, 3 の各スペクトルにおいて二種類の Fe(II) サイトに対応する二種類のシグナルが観測された。2 と 3 の場合、そのうち強度の大きいシグナルにのみスピン転移に対応する線形変化がみられた。対して、強度が弱く四極子分裂の大きいシグナルは 1, 2, 3 のいずれにおいても線形変化はみられなかった。この強度の弱いシグナルの存在は、磁化率測定で転移が不完全であったことに対応しており、その由来は構造欠陥と推測される。

1 が有機物を取り込むことで SCO が発現する理由についてははっきり分かっていないが、3 の IR スペクトルから取り込まれたアセトンには水素結合が存在することが示唆されている。このことから取り込まれた有機物が水素結合を介し Fe(II) の局所構造・配位子場に変化を与えるなど、有機物が入り込むことで一種のケミカル・プレッシャーが 1 のフレームワーク錯体にかかり協同効果が増強されスピン転移発現に繋がっているものと推測される。

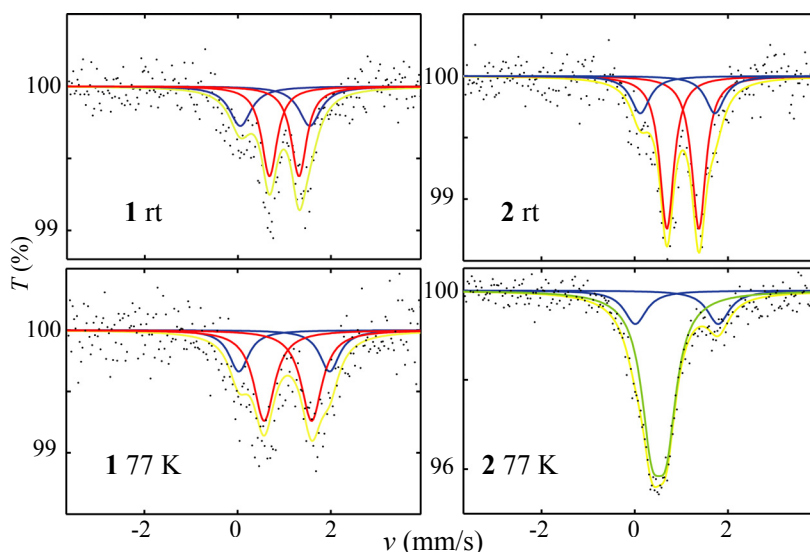


図 4 ^{57}Fe メスバウアースペクトル

4 まとめ

本研究では、Hofmann-pyridine 錯体 $\text{Fe}(\text{py})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ を構造発展させて $\text{Mn}(\text{py})_2\text{M}(\text{CN})_4$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$) ならびに $\text{Fe}(4,4'\text{-bipyridine})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**1**) を得た。 $\text{Mn}(\text{py})_2\text{M}(\text{CN})_4$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$) は、既報の錯体と同じ結晶構造で、SCO を示さなかった。これに対し、**1** ではベイポクロミズム現象および有機物を取り込むことによるスピン転移が発現することを見出した。そのスピン転移の様相は、有機物の種類に依存した。本研究では、報告のほとんどないベイポクロミック Fe(II) 錯体を見出したのに加え、包接現象とスピン転移に相関を持たせ、有機物ゲストの有無によりスピン転移挙動を制御することに成功した。**1** にみられた蒸気応答性は材料の機能性を考える上で新しい可能性を提示するものと期待される。揮発性有機化合物の検出等、応用という点で興味を持たれ、新規材料を模索するためのモデル物質としての役割を担うと考えられる。