

鉄(III)スピנקロスオーバー錯体の光誘起スピン転移現象

清水鉄矢^A、冬広明^B、飯島誠一郎^C、速水真也^A

熊本大学大学院自然科学研究科理学専攻^A

大阪大学大学院理学研究科化学専攻^B

産業技術総合研究所^C

Photo-Induced Spin Transition Phenomenon for Iron(III) Spin-Crossover Compounds

T. Shimizu^A, A. Fuyuhiko^B, S. Iijima^C, S. Hayami^A

Department of Chemistry, Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University^A

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University^B

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology^C

Iron(III) spin-crossover complex, $[\text{Fe}(\text{qnal})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot \text{acetone}$ was prepared. The properties of the iron(III) compound were measured by magnetic susceptibility measurement and single crystal analysis. This compound showed abrupt spin transition with thermal hysteresis loop ($T_{1/2\uparrow} = 133 \text{ K}$, $T_{1/2\downarrow} = 130 \text{ K}$). Single crystal analysis revealed the structure of this compound in high-spin (HS) and low-spin (LS) states. From this data, the difference of bond length between HS and LS states for this compound was $\approx 0.11 \text{ \AA}$, which was corresponding to that of typical iron(III) SCO compounds. Nevertheless, this iron(III) complex exhibited LIESST effect by the light irradiation at 1000 nm. The activation energy E_a and the low-temperature tunneling rate constant $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$ of the iron(III) LIESST compound were estimated to be 1372 cm^{-1} and $1.93 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, respectively, by HS \rightarrow LS relaxation experiments. We focused on the presence of strong intermolecular interactions by π - π stacking formed between neighbor molecules. The strong intermolecular interactions led to large molecular distortion. We believe that the introduction of strong intermolecular interactions, such as π - π stacking, plays an important role in the observation of the LIESST effect for the iron(III) spin-crossover compounds.

1. はじめに

一般に、 d^4 - d^7 を有する六配位正八面体型金属錯体は、配位子場力を制御することで、双安定な高スピン(HS)状態と低スピン(LS)状態をとり得る。光、熱、磁場などの外部刺激によって可逆的なスイッチングを示すことをスピנקロスオーバー(SCO)現象という。またLS状態への光照射によるスイッチングを光誘起スピン転移(LIESST)現象という。1984年、Decurtinsらによって鉄(II)SCO錯体のLIESST現象が観測された($[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, ptz = hexa-1-propyltetrazole) [1]。これ以来、多くのLIESST現象を

示す錯体が報告されてきた。しかし、鉄(III)錯体の報告例は少ない。なぜなら、鉄(III)錯体は鉄(II)錯体に比べHS状態とLS状態での中心金属周りの結合距離の差が小さく [2-5]、波動関数の重なりが大きい。そのため、準安定なHS状態を作り出すことができず LIESST現象を示しにくいとされてきたからである。これに対して、2000年に速水らは、 π - π スタッキングなどの強い分子間相互作用を導入することで、鉄(III)SCO錯体 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{ClO}_4$ (pap = bis(2-hydroxyphenyl-(2-pyridyl)-methanimine) の LIESST現象の観測に成功した [2]。鉄(III)SCO錯体がLIESST

効果を発現するためには強い分子間相互作用を導入することにより、HS状態とLS状態のダブルポテンシャルを変化させることが重要である。今回、Hpap配位子よりもさらに大きな π 拡張系をもつHqnal配位子を用いた鉄(III)SCO錯体を合成し、より強い分子間相互作用が働いた鉄(III)SCO錯体のLIESST現象の観測を目指した(Hqnal = 1-((8-quinolinylimino)methyl)-2-naphthalenol)。

2. 実験方法

[Fe(qnal)₂]CF₃SO₃·acetone を以下のように合成した。8-アミノキノリン (0.28 g, 2 mmol)と2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド (0.34 g, 2 mmol)をアセトン (30 ml)中で1時間還流した。同時に、塩化鉄 (0.16 g, 1 mmol)とCF₃SO₃Na (0.52 g, 3 mmol)をメタノール (5 ml)中で30分攪拌した。これをHqnalのメタノール溶液に滴下した。得られた黒色沈殿をろ過し、目的物である[Fe(qnal)₂]CF₃SO₃·acetoneを得た。[Fe(qnal)₂]CF₃SO₃·acetone, Anal. Calcd. for C₄₄H₃₂O₆N₄S₁F₃Fe₁: C, 61.62; H, 3.76; N, 6.53. Found: C, 61.72; H, 3.73; N, 6.47.

また[Fe(qnal)₂]CF₃SO₃·acetoneの単結晶構造解析80 Kと200 Kにおいて行った。

また[Fe(qnal)₂]CF₃SO₃·acetoneの磁化率を超電導量子干渉素子(SQUID)にて測定した(5 – 300 K, 0.5 T)。LIESST実験はSQUIDのサンプルロッドの光学ファイバーを挿入し、半導体レーザー(1000 nm)を用いて行った。LIESST緩和実験は、半導体レーザーによる照射後、10, 20, 30, 40, 50, 55, 60, 65, 70 Kにおいて時間依存の緩和現象を観測した。

3. 実験結果と考察

鉄(III)錯体[Fe(qnal)₂]CF₃SO₃·acetoneの単結晶構造解析をFig.1に示す。中心金属Fe(III)に三座配位子である2つのqnalが互いに垂直に配位した構造になっていた。HS状態とLS状態の単結晶構造を

比較した。80 K(LS)と200 K(HS)の中心金属周り(Fe-O、Fe-N)の結合距離の平均はそれぞれ、 $r_{\text{Fe-O}} = 1.87 \text{ \AA}$ 、 $r_{\text{Fe-N}} = 1.98 \text{ \AA}$ 、 $r_{\text{Fe-O}} = 1.93 \text{ \AA}$ 、 $r_{\text{Fe-N}} = 2.12 \text{ \AA}$ であった。HS状態とLS状態の平均結合距離の差はそれぞれ、 $\Delta r_{\text{HL,Fe-O}} = 0.06 \text{ \AA}$ 、 $\Delta r_{\text{HL,Fe-N}} = 0.14 \text{ \AA}$ であった。これは鉄(III)錯体の典型なものに一致する[2-3]。鉄(III)錯体の Δr_{HL} の値は鉄(II)錯体の Δr_{HL} の値($\approx 0.2 \text{ \AA}$) [4-5]より小さい。またqnal配位子は配位子全体での共鳴効果によりシート状構造をしていた。さらに分子全体では、隣接シート間で π - π スタッキングを形成し擬三次元構造をとっていた。隣接シート間の距離は 3.25 \AA であり、非常に大きな π - π スタッキングが働いていることが考えられる。

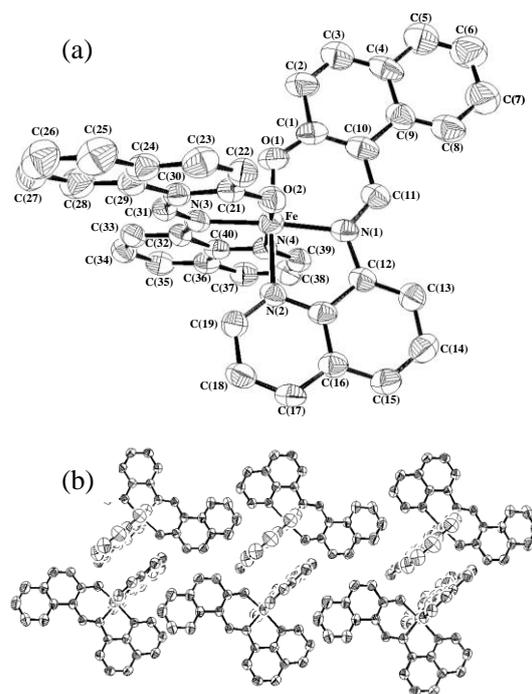


Fig. 1 (a) [Fe(qnal)₂]CF₃SO₃·acetoneのORTEP図。(80 K)。(b) [Fe(qnal)₂]CF₃SO₃·acetoneのパッキング図。CF₃SO₃イオン、アセトン分子、水素原子は簡単のため省略している。

鉄(III)錯体[Fe(qnal)₂]CF₃SO₃·acetoneの磁化率測定をFig.2に示す。磁化率の値は5 Kにおいて0.51

$\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ であり、200 Kにおいて $3.90 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ であり、急激なスピン転移現象を示した ($T_{1/2\uparrow} = 133 \text{ K}$, $T_{1/2\downarrow} = 130 \text{ K}$)。またヒステリシスは約 3 K であった。次に、このサンプルの 5 K の LS 状態に 1000 nm の光を照射すると、磁化率の値が $4.30 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ に上昇し、LIESST 現象を示した。そのまま温度を上昇させると準安定 HS 状態から元の LS 状態へと戻った ($T(\text{LIESST}) = 58 \text{ K}$)。

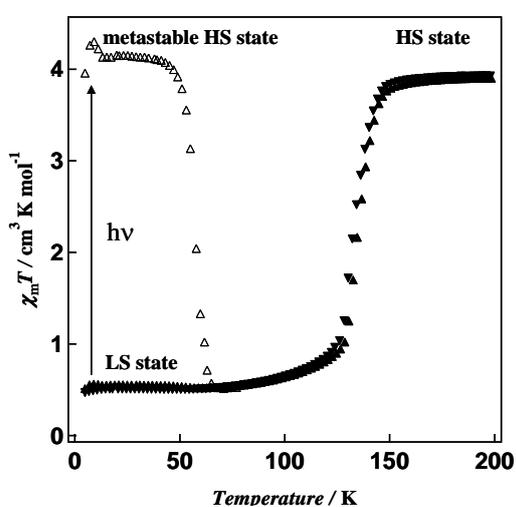


Fig. 2 [Fe(qnal)₂]CF₃SO₃·acetone の磁化率 $\chi_m T$ の温度依存。昇温過程 (▲)、降温過程 (▼)、5 K で 1000 nm の光照射後の昇温過程 (△) を示す。

鉄(III)錯体 [Fe(qnal)₂]CF₃SO₃·acetone の光緩和実験を行った。HS モル分率 γ_{HS} は磁化率の値 $\chi_m T$ から決定し、Fig.3 に示す。プロットの形は S 字型曲線であった。このことから HS→LS 緩和が共同効果の影響を受けており、自己集積的に HS→LS 緩和が起こっていることが分かる。HS モル分率の消失速度を式(1)-(3)に示す。

$$-\frac{d\gamma_{\text{HS}}}{dt} = k_{\text{HL}}(\gamma_{\text{HS}}, T)\gamma_{\text{HS}} \quad (1)$$

$$k_{\text{HL}}(\gamma_{\text{HS}}, T) = k_{\text{HL}}(T)\exp\left(-\frac{E_a^*}{k_B T}\gamma_{\text{HS}}\right) \quad (2)$$

$$k_{\text{HL}}(T) = k_{\text{HL}}^0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3)$$

Fig.4 にアレニウスプロットを示す。70 K において負の傾きをもつ直線的なプロットが見られた。これは熱による HS→LS 緩和が起こっていることを示している。熱による HS→LS 緩和は活性化エネルギーを超えて生じるため、式(1)-(3)よりこれを見積もることができる ($E_a = 1372 \text{ cm}^{-1}$)。この活性化エネルギーは他の鉄(III)SCO 錯体よりも非常に大きな値であった [3]。30 K においてほぼゼロの傾きをもつ直線的なプロットが見られた。これはトンネリング効果による HS→LS 緩和が起こっていることを示している。方程式(2)-(4)よりトンネリング速度を見積もった ($k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0) = 1.93 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$)。このトンネリング速度は他の鉄(III)SCO 錯体より非常に小さな値であり、LIESST 現象を示す鉄(II)SCO 錯体とほぼ同等の値であった[3]。

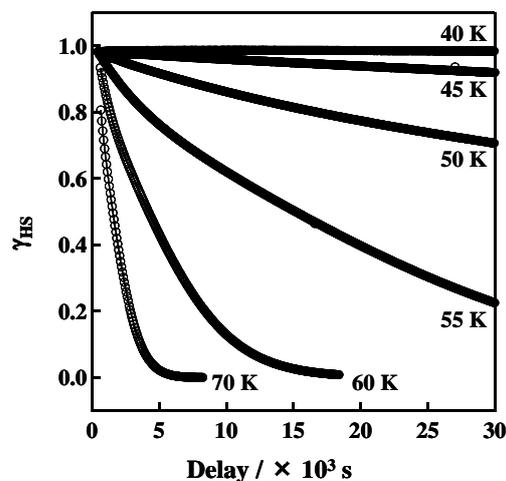


Fig. 3 5 K において光照射後、様々な温度における HS モル分率 γ_{HS} の時間依存性を示す。HS モル分率は磁化率の値 $\chi_m T$ から決定した。

鉄(III)錯体 [Fe(qnal)₂]CF₃SO₃·acetone の HS-LS 間の結合距離の差は鉄(II)SCO 錯体の典型的な値に比べて小さかった。にもかかわらず、[Fe(qnal)₂]CF₃SO₃·acetone は LIESST 現象を観測することができた。これは、5 K 下での準安定 HS 状

態の寿命が長く、HS-LS 間に大きなエネルギー障壁があることを示している。この事実には π - π スタッキングなどの強い分子間相互作用が関与していると考えられる。

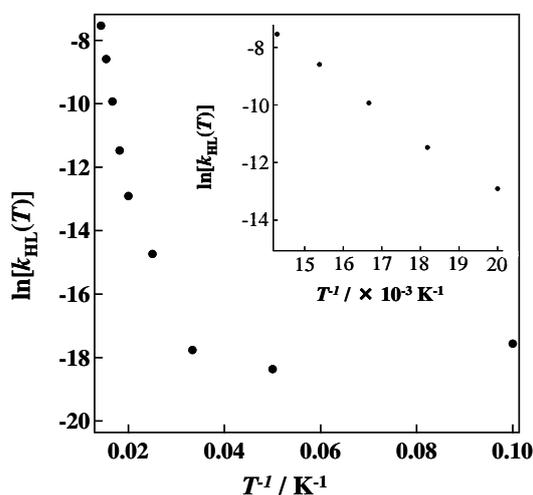


Fig. 4 $\ln k_{\text{HL}}(T)$ vs. $1/T$ のプロット。高温領域ではインセットに示すようにアレニウスプロットによる活性化エネルギーを求めることができる。また低温領域では温度に依存せず一定の値を示しておりこの値がトンネリング速度に対応している。

これらのことから、 $[\text{Fe}(\text{qnal})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot \text{acetone}$ などの鉄(III)錯体には single coordinate configuration (SCC) 近似は適用できないと考えられる。事実、HS-LS 間で大きなねじれが存在すると SCC モデルを適用することができない。中心金属周りの結合角に注目すると、HS-LS 間で結合角が大きく変化し、分子が大きく歪んでいることが分かった[2-3]。中心金属周りの結合の伸び縮みに加えてねじれを考慮することにより、構造変化は相当大きなものになる。それは HS-LS 間の大きなエネルギー障壁を生み出す ($E_a = 1372 \text{ cm}^{-1}$)。そして、非常に遅い緩和過程を実現させることができたのである ($k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0) = 1.93 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$)。以上のことから、鉄(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{qnal})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot \text{acetone}$ の LIESST 現象を観測することができたと考えられる。

4. まとめ

鉄(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{qnal})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot \text{acetone}$ は温度ヒステリシスを伴った急激なスピン転移を示した。HS-LS 間の結合距離の差 ($\Delta r_{\text{HL}} = 0.11 \text{ \AA}$) は鉄(III)SCO 錯体の典型的な値 ($\Delta r_{\text{HL}} = 0.1 \text{ \AA}$) に相当し、鉄(II)SCO 錯体の典型的な値 ($\Delta r_{\text{HL}} = 0.2 \text{ \AA}$) より小さかった。しかし、 $[\text{Fe}(\text{qnal})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot \text{acetone}$ は 5 K で 1000 nm の光を照射することで LS 状態から準安定 HS 状態に励起され、LIESST 現象を観測することができた。光緩和実験を行ったところ、活性化エネルギーは $E_a = 1372 \text{ cm}^{-1}$ 、トンネリング速度定数は $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0) = 1.93 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ と見積もられた。ここで、鉄(III)SCO 錯体が LIESST 効果を発現させるために分子のねじれが重要であることについて議論した。

$[\text{Fe}(\text{qnal})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot \text{acetone}$ は HS-LS 間の結合角の変化が大きく、分子全体が歪んでいることが分かった。これには、強い π - π スタッキング相互作用が関与していると考えられる。SCC モードで考えられていた従来までの伸び縮みの項に加えて、歪みの項を考慮することで HS-LS 間の大きな構造変化を生み出すことができた。つまり、強い分子間相互作用による分子のねじれが LIESST 効果を発現させるために大きな役割を果たしていると考えられる。したがって強い分子間相互作用を導入することが、広く一般的に光スイッチング分子を構築するうえで重要な設計指針となることが明らかとなった。

参考文献

- [1] S. Decurtins, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **105**, 1 (1984).
- [2] S. Hayami, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7126 (2000).
- [3] S. Hayami, et al. *Chem. Eur. J.*, **15**, 3497 (2009).
- [4] P. Gülich, *Struct. Bonding (Berlin)* **44**, 83 (1981).
- [5] T. Kuroda-Sowa, et al. *Chem. Lett.* **37**, 1216 (2008).