

平成 22 年 5 月 25 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20750041

研究課題名 (和文) 外場誘起多電子移動系の構築と物質・物性変換

研究課題名 (英文) Constructions of external stimuli-induced electron transfer systems

研究代表者

二瓶 雅之 (NIHEI MASAYUKI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・講師

研究者番号：00359572

研究成果の概要 (和文)：異種金属イオンからなる混合原子価ヘテロメタル多核錯体は、電子移動に伴う大きなスピン状態と構造の変化を示すことから、エントロピー駆動電子移動系として有用である。本研究では、鉄イオンとコバルトイオンからなる環状 4 核錯体  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{CN})_6(\text{L}1)_2(\text{L}2)_4]$  (L1: 三座配位子, L2: 二座配位子) がエントロピー駆動分子内 2 電子移動を示し、高スピン状態 ( $[\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{LS}}(S=1/2)\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}(S=3/2)]$ ) と低スピン状態 ( $[\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{LS}}(S=0)\text{Co}^{\text{III}}_{\text{LS}}(S=0)]$ ) を可逆に示すことを明らかにした。さらに、分子内 2 電子移動が化学修飾によって論理的に制御できることが分かった。すなわち、配位子の置換基効果により金属イオンの酸化還元差を調節することで、高スピン状態と低スピン状態の転移を制御可能なことを見出した。さらに末端シアン化物イオンへのプロトンネーションにより、分子内電子移動に起因する高スピン状態から低スピン状態への変換に成功した。

研究成果の概要 (英文)：Mixed-valence heterometal complexes are good candidates for a system exhibiting entropy-driven electron transfer, because the electron transfer associates relatively large structural changes. In this study, tetranuclear molecular squares with various substituent groups,  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{CN})_6(\text{L}1)_2(\text{L}2)_4]$  (L1 and L2 are multi-dentate ligands), were prepared. The molecular squares exhibited spin transition between HS ( $[\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{LS}}(S=1/2)\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}(S=3/2)]$ ) and LS ( $[\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{LS}}(S=0)\text{Co}^{\text{III}}_{\text{LS}}(S=0)]$ ) states induced by thermal intramolecular electron transfer. The intramolecular electron transfer can be controlled by chemical modification, where electron donating groups on the ligands modified the redox potentials of metal ions, leading to fine tuning of spin transition temperatures. In addition, protonation to terminal nitrogen atoms of cyanide lead to a novel protonation-induced spin transition between LS and HS states.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：電子移動、外場応答、多重安定性、物性変換

## 1. 研究開始当初の背景

遷移金属多核錯体は、多様な電子状態をも

つ金属イオン間の電子的・磁氣的相互作用により様々な特異な性質を示す。中でも、異な

る酸化数をもつ金属イオンからなる混合原子価錯体や異種金属イオンからなるヘテロメタル多核錯体では、金属イオン間における電子の非局在化による多段階酸化還元挙動や、強磁性もしくはフェリ磁性的なスピン配列による超常磁性など、多様な物性を示す。これまで多くの混合原子価多核錯体やヘテロメタル金属多核錯体が報告されてきたが、金属イオン間の電子移動を、熱や光などの外場で可逆に変換可能な双安定性系は殆ど報告例がない。また、電子移動のコントロールによる多重安定性、多段階電子移動は実現されていない。私はこれまでに、プルシアンブルー類似体の最小ユニットであるシアン化物イオン架橋多核錯体の合成法を確立した。本合成法は、もちいる金属イオンと配位子を自在に変えることで、異種金属イオンによる多様なコア構造の形成が可能である。さらに、配位子の化学修飾により金属イオンの電子状態を精密に制御できる。

## 2. 研究の目的

本研究では、複数の異種金属イオンを自在に配列し、それらの電子状態を論理的に制御することで、金属イオン間の電子的・磁氣的相互作用に基づく外場応答性や多重安定性の発現を目的とした。具体的には、シアン化物イオン架橋異核金属環状四核錯体  $[M_2M'2(CN)_6(L1)_2(L2)_4](PF_6)_2$  (Fig. 1) に着目し、金属イオン間の電子移動を自在に制御することで、金属イオン間の電子移動が誘起するスピン転移 (Charge Transfer Induced Spin Transition, CTIST) に基づく多重外場応答性・多重安定性分子の合成を行った。

## 3. 研究の方法

CTIST 錯体の選択的合成法の確立において重要な点は、異種金属イオン間の酸化還元電位差の制御である。そこで、様々な置換基をもつ二座 (L2) および三座配位子 (L1) を組み合わせることで、一連のシアン化物イオン架橋鉄-コバルト環状四核錯体

$[Fe_2Co_2(CN)_6(L1)_2(L2)_4](PF_6)_2$  を合成し、その電子状態について検討した。電子状態の評価としては、温度可変 X 線構造解析によりスピン転移に伴う分子構造変化について検討を行った。また、スピン転移に伴う磁性の変化については、磁化率測定および温度可変紫外可視吸収スペクトル測定、温度可変赤外吸収スペクトル測定により、明らかにした。さらに、鉄イオンの電子状態については、メスバウアー分光法によって検討した。

## 4. 研究成果

### (1) 化学修飾による分子内電子移動の制御

異なる配位子の組み合わせをもつ八種類の鉄-コバルト環状四核錯体を得た。得られ

た錯体を電子状態によって分類すると、 $[Fe^{II}_{ls2}Co^{III}_{hs2}]$  状態 (LS 状態) と  $[Fe^{III}_{ls2}Co^{II}_{hs2}]$  状態 (HS 状態) を温度に依存して可逆に示す CTIST 錯体、全ての温度域で LS 状態のみを示す LS 錯体、HS 状態のみを示す HS 錯体に分けられる。これは、各錯体における Fe(III) イオンと Co(II) イオンの酸化還元電位差の違いに起因する。配位子の置換基の電子供与性によって、HS 錯体では Fe イオンの LUMO が、LS 錯体においては Co イオンの LUMO がそれぞれ不安定化するため、それぞれ HS および LS 状態を基底にもつと考えられる。一方、CTIST 錯体については、Fe イオンと Co イオンの軌道がともに不安定化することで HOMO-LUMO 準位が近接し、その結果、熱によって二つの電子状態がクロスオーバーしたものと考えられる。すなわち、金属イオン間の酸化還元電位差を化学修飾により制御することで、CTIST 錯体を論理的に合成できることがわかった。

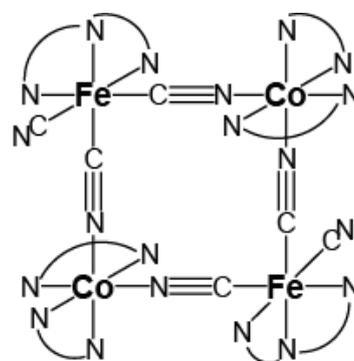


Fig 1.  $[Fe_2Co_2(CN)_6(L1)_2(L2)_4](PF_6)_2$ .

### (2) 分子内電子移動に基づく多重安定性の発現

上記の錯体の中で特に、固体状態で CTIST 挙動を示す環状四核錯体  $[Fe_2Co_2(CN)_6(tp^*)_2(dbppy)_4](PF_6)_2$  (**1**) ( $tp^*$  = tris(dimethylpyrazolyl)borohydride, dbppy = di-t-butyl-2,2'-bipyridine) について詳細に検討した。**1** は、二つの鉄イオンと二つのコバルトイオンが交互にシアン化物イオンで架橋されることによる環状四核コアをもつ (Fig. 1)。錯体 **1** の磁化率測定において、低温域における  $\chi_m T$  値はほぼ  $0 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$  であった (Fig. 2)。275 K からは急激な上昇を示し、280 K 付近でプラトー ( $\chi_m T = 3.0 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ ) を示した後、330 K では、 $6.43 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$  に達した。これは、Fe(II) イオンから Co(III) イオンへの熱誘起分子内電子移動による CTIST 挙動に起因する。すなわち、錯体 **1** は反磁性 LS 状態から常磁性 HS 状態へと中間 (IM) 状態を経由して転移する、二段階 CTIST (HS  $\rightarrow$  IM  $\rightarrow$  LS 状態) を示すことが分かった。IM 状態について放射光をもちいた単結晶構造解析を行った結果、IM 状態は分子間相互作用による長距離秩序相であり、

2つのHS錯体と2つのLS錯体が交互に規則配列した構造をもつことが分かった。さらに、5 KにおいてLS状態に720 nm光を照射したところ、 $\chi_m T$ 値は急激に増加し、約1時間の光照射で飽和した。光照射を止めた後に1を加熱した結果、46 Kにおいて $\chi_m T$ 値が5.17 emu mol<sup>-1</sup> Kに達したことから、ほぼ全てのLS状態が光誘起HS状態へと変換されたことが分かった。光誘起HS状態は、さらなる加熱により62 Kでわずかなステップを伴いながら反磁性LS状態へと緩和した。以上より、LS状態のFe<sup>II</sup>→Co<sup>III</sup>電荷移動遷移を選択的に光励起することで、光誘起電子移動によるCTIST挙動の発現に成功した。さらに、光誘起HS状態のCo<sup>II</sup>→Fe<sup>III</sup>電荷移動吸収帯を532 nm光で励起することにより、変換効率は低いものの逆光誘起CTISTも可能なことを見出した。以上より、鉄コバルト環状四核錯体1は、三つの状態からなる多重安定性分子であり、光誘起電子移動に基づく可逆な光誘起磁性変換を示すことを明らかにした。

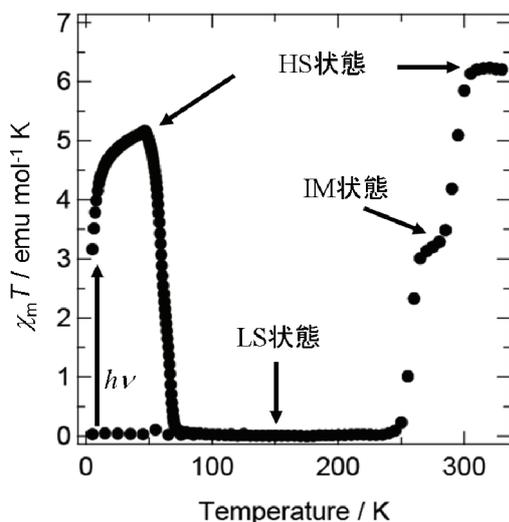


Fig 2. 錯体1の多段階CTIST挙動.

### (3) 化学刺激誘起分子内電子移動の発現

CTIST錯体における分子内電子移動は、金属イオン間の酸化還元電位に依存している。すなわち、溶液中におけるpH変化のような化学刺激に敏感に反応する可能性がある。そこで、1の溶液における化学刺激誘起CTISTの発現について検討した。まず、酸としてトリフルオロメタンスルホン酸を用い、酸添加前後の酸化還元挙動の変化について検討した結果、酸の添加により還元電位が大きく正側にシフトすることが分かった。すなわち、酸添加により1のLUMOを制御できることがわかった。そこで、室温における1の吸収スペクトルの酸添加による変化を測定した結果、酸添加によってHS状態からLS状態へのCTIST挙動が誘起されることが分かった。酸

の添加量を0.0から9.0等量まで変化させた際の、HS状態フラクションの温度依存性をFig. 3に示す。酸の添加量が増えるのに伴い、HS状態とLS状態の平衡温度( $T_{1/2}$ )が高くなり、変化は9.0等量でほぼ飽和することがわかった。ここで、酸添加前の $T_{1/2}$ は約230 Kであったのに対し、9.0等量では、280 Kに達し、平衡温度を酸添加により50 Kシフトさせることができることがわかった。

以上の、酸添加による酸化還元挙動と吸収スペクトル変化から、1は酸添加によるLUMOの大きな安定化によりCTIST挙動を示すことがわかった。金属イオンに配位した末端シアノ基の窒素原子は、弱いLewis塩基として振舞うことが知られている。よって、1への酸添加によるCTIST挙動の発現は、2つの末端シアノ基へのプロトン付加によって1のLUMOが安定化し、Fe<sup>II</sup>状態が安定化されたことに起因すると考えられる。すなわち、シアノ基へのプロトンネーションを利用することで、化学刺激誘起CTIST挙動という孤立分子特有のまったく新しいCTIST挙動の発現に成功した。

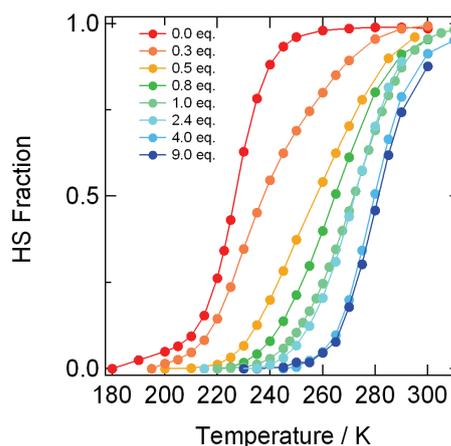


Fig 3. 錯体1のCTIST挙動のプロトン添加による制御.

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① Ferromagnetically Coupled Chiral Cyanide-bridged {Ni<sub>6</sub>Fe<sub>4</sub>} Cages, T. Shiga, G. N. Newton, J. S. Mathieson, T. Tetsuka, M. Nihei, L. Cronin, H. Oshio, *Dalton Trans., Dalton Trans.*, **2010**, 39, 4730. [査読有]
- ② Multiple Bistability and Tristability with Dual Spin-State Conversions in [Fe(dpp)<sub>2</sub>][Ni(mnt)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·MeNO<sub>2</sub>, M. Nihei, H. Tahira, N. Takahashi, Y. Otake, Y. Yamamura, K. Saito, H. Oshio, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**,

132, 3553-3560. [査読有]

- ③ Cyanide-bridged Tri- and Tetra-nuclear Spin Crossover Complexes, M. Nihei, M. Ui, H. Oshio, *Polyhedron* **2009**, 28, 1718-1721. [査読有]
- ④ Spin Canting in a Cobalt(II) Radical Complex with an Acentric Counter Anion, K. Mitsumoto, T. Shiga, M. Nakano, M. Nihei, H. Nishikawa, H. Oshio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4851-4855. [査読有]
- ⑤ Cyanide-Bridged Iron(II,III) Cube with Multisteped Redox Behavior, M. Nihei, M. Ui, N. Hoshino, H. Oshio, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6106-6108. [査読有]

[学会発表] (計 29 件)

- ① 二瓶雅之、“金属多核錯体における分子内電子移動の外場制御”, 日本化学会第90春季年会, 委員会企画“動的金属錯体の機能制御—価数制御と電子移動—”, 近畿大学本部キャンパス, 大阪, 2010年3月26日
- ② 二瓶雅之、“バルクから分子を切り出す—金属イオンの配列・電子状態の精密制御と分子機能の発現—”, 第2回 ChemBio ハイブリッドレクチャー, 東京大学本郷キャンパス, 東京, 2009年11月14日
- ③ 二瓶雅之、“Cyanide-bridged polynuclear metal clusters: The smallest units of bulk Prussian blue analogues”, New WPI Joint Seminar Series, The 9<sup>th</sup> Seminar, 東北大学片平キャンパス, 仙台, 2009年9月15日

[図書] (計 1 件)

- ① 二瓶雅之、「電気で七色に変わる結晶!」、月刊「化学」、化学同人、5月号、Vol164, 2009年、63-34.

[その他]

ホームページ等:

<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/coord/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

二瓶 雅之 (NIHEI MASAYUKI)  
筑波大学・大学院数理物質科学研究科  
・講師  
研究者番号: 00359572