研究成果報告書 科学研究費助成事業



6 月 1 3 日現在 令和 3 年

機関番号: 13701
研究種目:若手研究
研究期間: 2018 ~ 2020
課題番号: 18K14240
研究課題名(和文)直鎖型六座配位単核錯体の光誘起高スピン相からの緩和温度と熱的スピン転移温度の相関
研究課題名(英文)Relationship between spin transition temperature and thermal relaxation temperature from light-induced excited high spin phase on mononuclear complexes having linear hexadentate ligand
研究代表者
萩原 宏明(Hagiwara, Hiroaki)
岐阜大学・教育学部・准教授
研究者番号:20706973
交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3.200.000円

研究成果の概要(和文):本研究では、1,2,3-トリアゾール基を含む直鎖型六座配位子からなる鉄(II)スピンク ロスオーバー(SCO)錯体の複数の誘導体を合成し、それらの熱的スピン転移温度(T1/2)と光誘起スピン転移 (LIESST)後の熱緩和温度(T(LIESST))を調べ、Letardらの相関式T(LIESST) = T0 - 0.3T1/2よりT0を求めた。 その結果T0 = 189 Kと見積もられ、四座以下の直鎖型多座配位子SCO錯体のT0に比べ高くなることがわかった。 また、三脚型六座配位子や直鎖型五座配位子を用いた類縁錯体も合成し、それらの磁気的性質を調べ、直鎖型六 また、三脚型六座配位子や旦頭空ユ 座配位子錯体のSCO特性と比較した。

研究成果の学術的意義や社会的意義 次世代メモリー素子、スイッチング素子の候補物質として、温度変化や光照射により磁気的スイッチングを示す スピンクロスオーバー(SCO)錯体が挙げられるが、それらのデバイスへの応用には室温付近での光による物性 制御が不可欠となる。本研究の成果は、低温下で光により誘起された準安定HS状態をより高温まで保持するため の分子設計指針を提案しており、今後の物質開発の一助になることが期待される。

研究成果の概要(英文): In this study, we synthesized various spin crossover (SCO) iron(II) complexes having 1,2,3-triazole-containing linear hexadentate ligand and investigated their spin transition temperature (T1/2) and thermal relaxation temperature (T(LIESST)) after light-induced excited spin-state trapping (LIESST). The TO value of the linear hexadentate ligand system estimated by using the linear correlation T(LIESST) = TO-0.3T1/2 is 189 K and is higher than those of other SCO system having mono-, bi-, tri-, and tetradentate ligands. We also synthesized related SCO iron (II) compounds having tripodal hexadentate ligand or linear pentadentate ligand and compared their \$CO´properties with those of the linear hexadentate ligand system.

研究分野: 錯体化学

キーワード: スピンクロスオーバー LIESST 熱緩和 光応答 光スイッチング 直鎖型配位子 1,2,3-トリアゾー ル 金属錯体

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等に ついては、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様 式 C-19, F-19-1, Z-19(共通)

1.研究開始当初の背景

温度や光, 圧力といった外部刺激により高スピン(HS)状態と低スピン(LS)状態間を相互変換する現象は、スピンクロスオーバー(SCO)現象として知られている。SCOを示す金属錯体は、それらが有する磁気スイッチング特性を活かした次世代スイッチング素子やメモリー素子、ディスプレイ材料やセンサー材料等への応用が期待されている。SCO 錯体の応用には、室温近傍でスピン転移を示し、かつ幅広い温度ヒステリシスを示すこと、および光誘起スピン転移(LIESST)により得られた準安定 HS 状態の高温長寿命化を実現することが重要であり、これらの機能を満たすべく新たな SCO 錯体の開発が盛んに行われている。

温度変化による SCO 特性と光照射による SCO 特性の間には, 2005 年に Létard らにより報告さ れた $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0.3T_{1/2}$ という相関関係が知られている(Létard *et al.*, *Chem. Eur. J.* 2005, *11*, 4582.)。この相関式においては, 10 K 下での光照射後の昇温時に準安定 HS 状態から LS 状態へ 熱緩和するときの温度(T(LIESST))と熱的スピン転移温度($T_{1/2}$)が T_0 値を介して結びつく。ここで, T_0 は六配位八面体型の配位環境を構成する配位子の配位様式に依存し, 配位様式が単座→ 二座→三座→四座と変化するにつれ, T_0 が 100, 120, 150, 180 K と高くなる傾向がある。この傾向 から推測すると, 四座を超える多座配位子 SCO 錯体ではさらなる T_0 の上昇が見込まれ, その結 果 T(LIESST)もより室温に近づくことが期待される。しかしながら, 五座や六座の配位子からなる SCO 錯体系において, 分子修飾により広範囲で $T_{1/2}$ をシフトさせ, 網羅的に光照射実験を行い T(LIESST)を調べた例は無く, それらの錯体が Létard らの示す相関関係を満たすかどうかは不明 であった。

このような中、研究代表者は、独自の配位子系として 1,2,3-トリアゾール基を含むシッフ塩基 多座配位子を用いた鉄(II)SCO 錯体の合成を進めてきた。具体的には、直鎖型の三座や四座配位 子、三脚型の六座配位子を有する複数の錯体を合成し、配位子骨格や置換基の種類、対アニオン、 結晶溶媒等の制御により室温近傍を含む 239 K から 485 K もの広い温度範囲で T_{1/2}をシフトさせ ることに成功している (*Chem. Lett.* **2014**, *43*, 950; *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 815; *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 17132; *Inorganics*, **2017**, *5*, 49; *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 6006.)。

2.研究の目的

以上のような背景から、本研究では、直鎖型六座配位子を用いた鉄(II)SCO 錯体が Létard らの 示す T(LIESST) と T_{1/2}の相関関係を満たすならば、単核錯体が示す T₀の最高温度である 180 K を更新できることを明らかにすることを目的とした。

3.研究の方法

(1) 分子修飾により T_{1/2} を広範囲でシフト可能な研究代表者の 1,2,3-トリアゾール含有シッフ塩 基配位子の特徴を活かして新たな直鎖型六座配位子を設計し、その配位子を用いて基盤となる 鉄(II)SCO 錯体を合成した。さらに、基盤錯体の分子修飾(直鎖アルキル骨格、置換基、対アニオ ン、結晶溶媒)により複数の誘導体を合成した。これらの錯体について、単結晶 X 線解析により 結晶構造を明らかにするとともに、磁化率の温度依存性、光応答性を調べ、T(LIESST) と T_{1/2} の 相関を検討した。

(2) 三脚型の六座配位子を用いた鉄(II)錯体について、置換基の異なる複数の誘導体の結晶構造 や磁気的性質を調べ、直鎖型六座配位子系の錯体との SCO 特性の違いを比較した。

(3) 本研究の過程で,直鎖型六座配位子を用いた場合には室温以下の T_{1/2} を示す錯体の合成が困難であることがわかってきた。そこで,配位子場強度を弱め T_{1/2} を下げる目的で,直鎖型五座配位子と単座配位子からなる鉄(II)錯体の合成にも着手したところ,置換基や単座配位子の異なる誘導体が得られたため,それらに関しても結晶構造や磁気的性質を調べた。

4.研究成果

(1) 直鎖型六座配位子を用いた鉄(II)錯体

基盤錯体として[FeL₃₋₂₋₃^{Ph}](AsF₆)₂·0.75MeCN·0.25H₂O(**1**·Solvent)を得た(図 1a),室温(296 K) での単結晶 X 線構造解析の結果、1·Solvent の錯カチオン[FeL₃₋₂₋₃^{Ph}]²⁺は、中心の Fe(II)イオンを直 鎖型六座配位子 L₃₋₂₋₃^{Ph} が取り囲んだ N6 六配位八面体構造をとっており、Fe–N 間の平均結合長 (1.989 Å)より LS 状態であることがわかった。また、磁化率測定の結果(図 1b),1·solvent を 室温の LS 状態から昇温していくと、 $T_{1/2} = 502$ K を中心に HS 状態への SCO を示すことがわかっ た。さらに、高温時に脱溶媒した後の錯体 1 は、室温近傍の $T_{1/2} = 320$ K を中心に LS と HS 間の 可逆的な SCO を示すことも明らかとなった。このように、1 が室温近傍で SCO を示したことか ら、続いて光照射実験を行った。1を 10 K 下に保持し、波長 532 nm のレーザー光(6.8 mW cm⁻²) を照射したところ徐々に磁化が上昇し、1 が LS から HS への LIESST を示すことがわかった。こ のとき、約 30 時間の光照射で磁化が飽和し、LS から HS への変換率は 83%であった。その後、光 照射を停止し、掃引速度 0.3 K min⁻¹ にて昇温過程を測定した結果、T(LIESST)は 83 K であった (図 1b), なお、1·Solvent に関しても光照射実験を行ったところ LIESST が確認できた。ただし、 約 31 時間の光照射にて変換率は 3%であり, T(LIESST) = 33 K となった。これは, 1 Solvent の T_{1/2} が 502 K と高温であり, 結晶溶媒を含む結晶中にて LS 状態が非常に安定であることに起因する と考えられる。

次に、1・Solvent をもとに誘導体合成を試みたところ、配位子のアルキル骨格が異なる[FeL2-3-2^{Ph}](AsF₆)2(2)の他,置換基や対アニオン,結晶溶媒組成の異なる[FeL₃₋₂₋₃^{4-Me-Ph}](AsF₆)2·0.5MeOH $0.5H_2O$ (3 Solvent), [FeL₃₋₂₋₃^{4-Me-Ph}](PF₆)₂ $0.5MeCN \cdot 0.5EtOH$ (4 Solvent), [FeL₃₋₂₋₃^{4-MeO-Ph}](AsF₆)₂ ·MeOH(5·Solvent),および[FeL₃₋₂₋₃^{Me}](BPh₄)₂·MEK(6·Solvent)が得られた(その他の誘導体も 得られたが、結晶構造を決定できた主要な錯体のみを示した)。室温(296K)での単結晶 X 線構 造解析の結果、これらの錯体の錯カチオンは、全て 1·Solvent と同様、中心の Fe(II)イオンを直鎖 型六座配位子が取り囲んだ N6 六配位八面体構造をとっていた。また、各錯体の Fe-N 間の平均 結合長も 1・Solvent と大きな差は無く、LS 状態であることがわかった。続いて、結晶溶媒を含ま ない2について、磁化率の温度依存性測定と光照射実験を行った結果、2はT₁₂ = 468 K を中心と した可逆的な SCO を示し、T(LIESST) = 42 K の LIESST も示した。ただし、11 時間の光照射にて 変換率は 11%であった。一方、結晶溶媒を含む 3 Solvent、 4 Solvent の磁化率測定の結果、各錯 体はそれぞれ T₁₂ = 416, 400 K で SCO を示すが、脱溶媒後の 3, 4 はそれぞれより低い温度の T₁₂ = 360,314 K で SCO を示すことがわかった。そこで,3,4 について光照射実験を行ったところ,共 に LIESST が確認でき、3 は約 12 時間の光照射にて変換率 7%, T(LIESST) = 103 K, 4 は 22 時間の 光照射にて変換率 28%, T(LIESST) = 93 K となった。なお, 5·Solvent に関しては, 脱溶媒の前後で SCO 挙動に変化は見られず、T12 = 394 K を中心とした可逆的な SCO を示すことがわかったが、 光照射実験は実施できていない。また、6·Solventについては、475 K 付近にて SCO を示唆するサ ーモクロミズムを示すことがわかっているが、磁化率測定、光照射実験共に実施できていないた め、今後も 5·Solvent, 6·Solvent の評価を継続して進める。

以上の結果より、今回、1·Solvent、1、2、3、4のT(LIESST)と $T_{1/2}$ をもとにして $T_0 = 189$ K と見積 もることができた。本研究により、直鎖型六座配位子を用いた鉄(II)SCO 錯体系において、確か に四座以下の直鎖型多座配位子 SCO 錯体に比べて高い T_0 値が得られる傾向を見出した。一方で、 直鎖型六座配位子を用いた場合、光誘起 HS 状態への変換の遅さや変換率の低さといった課題が あることもわかった。今回の T_0 の評価には、1を除くと光誘起 HS 状態への変換率が低い錯体が 含まれるため、今後も誘導体合成を行い、光変換効率の高いサンプルの実験データを充実させ、 より信頼性の高い T_0 値を求めていく。



図1.(a) 錯カチオン[FeL₃₋₂₋₃^{Ph}]²⁺と[FeL₂₋₃₋₂^{Ph}]²⁺の構造と(b) 1·Solvent と1の磁気挙動.

(2) 三脚型六座配位子を用いた鉄(II)錯体

置換基の異なる4種類の錯体[FeL4-R-Ph](NTf2)2(R = Me (7), Cl (8), Br (9), MeO (10))について (図2a),結晶構造解析、および磁化率測定を行った。室温(296 K)での単結晶 X 線構造解析 の結果, 7-10 の錯カチオン[FeL^{4-R-Ph}]²⁺は,中心の Fe(II)イオンを三脚型六座配位子 L^{4-R-Ph} が取り 囲んだ N6 六配位八面体構造をとっており, Fe–N 間の平均結合長より全ての錯体が HS 状態であ ることがわかった。このように、7-10では配位子末端の置換基が異なるものの、室温での錯カチ オンの配位環境に大きな差はないことがわかった。一方, 7-10 間で結晶中に共存する NTf2 アニ オンのコンホメーションやディスオーダには違いがあった。5-300 Кの範囲の磁化率測定の結果、 7,8,9,10 は順に完全な HS 状態, ヒステリシスを含む 3 ステップ SCO, 緩慢な 2 ステップ SCO, およびハーフステップ SCO のように、全く異なる磁気挙動を示すことがわかった(図 2b)。この とき、SCO を示した 8,9,10の T12はそれぞれ 165,171,189 K であった(ただし、多段階 SCO を 示す錯体については, HS:LS = 50:50の温度を T1/2とした)。続いて, 8, 9, 10 について 10 K 下で波 長 532 nm のレーザー光 (5 mW cm⁻²) を照射したところ磁化の上昇が見られ, 15–20 分で飽和に 達した(変換率は 89%)。その後の熱緩和測定の結果, 8, 9, 10の T(LIESST)はそれぞれ 113, 111, 97 K であった(図 2c)。以上の T(LIESST)と T_{1/2}をもとにして、本分子系では T₀ = 160 K と見積 もられた。このように, 三脚型配位子錯体は, 成果(1)で示した直鎖型六座配位子錯体に比べ T₀値 は低いものの, 光照射による LS から HS 状態への変換効率や変換の速さの面では大きく上回る ことが明らかになった。 $T_0 = 160 \text{ K}$ は六座配位子と考えると低い値ではあるが、これは三脚型配 位子が二座配位子を 3 つ連結したような構造をとっていることに起因しているものと考えられ る。なお、既報の類縁体であるイミダゾール基を有する三脚型鉄(II)SCO 錯体においては T₀=100 K であり、Létard らによる二座配位子系の報告値に一致する。つまり、三脚型六座配位子を用い た SCO 錯体系に限定してみても,T₀値が配位子の内部構造の多大な影響を受けていることがわ かる。今後も誘導体の数を増やし,実験データを充実させる必要はあるが,本研究を通じて,研 究代表者らが注目してきた 1,2,3-トリアゾール基を配位子骨格に含めることが T₀上昇に寄与す る可能性を見出したことは特筆すべき点と考える。

なお、本研究課題の本筋からは逸れるが、本分子系においては、結晶中のNTf₂アニオンのコン ホメーションやディスオーダを配位子の置換基により精密制御することで、SCO 挙動の有無や 多段階性、ヒステリシス発現をコントロールできている。これまでにNTf₂アニオンを含む SCO 錯体の報告例はあるものの、当該アニオンの結晶内秩序を系統的に制御した例はない。今回の成 果をもとに、既存の多くの SCO カチオンに対しても NTf₂アニオンとの組み合わせの検討が加速 し、従来にない興味深いスピン転移挙動を示す化合物が生み出されることが期待される。



図 2. (a) 錯カチオン[FeL^{4-R-Ph}]²⁺の構造, (b) 7–10 の磁気挙動, および(c) 8 の LIESST.

(3) 直鎖型五座配位子と単座配位子からなる鉄(II)錯体

直鎖型六座配位子を用いた基盤錯体 1·Solvent の分子骨格を参考に合成を進め, [FeMeCN(L_{3·Me-3}^{Ph})](BPh₄)₂·MeCN·H₂O(11·Solvent)の結晶化に成功した(図3a)。室温(296 K)での単結晶 X線構造解析の結果, 11·Solvent の錯カチオン[FeMeCN(L_{3·Me-3}^{Ph})]²⁺は、中心の Fe(II)イオンを直鎖型 五座配位子 L_{3·Me-3}^{Ph} が取り囲み、さらに単座配位子として MeCN が配位した N6 六配位八面体構 造をとっていた。また、Fe-N 間の平均結合長は 1.988 Å であり、室温にて LS 状態であった。続いて、磁化率の温度依存性を測定したところ、11·Solvent は昇温時に 400 K 付近で LS から HS への不可逆な SCO を示すことがわかった(図3b)。なお、熱重量分析や粉末 X 線回折により、この 不可逆な SCO は、脱溶媒に伴って結晶からアモルファスへと転移することに連動して生じる珍しい挙動であることを明らかにした。

続いて、11・Solvent のフェニル基をメチル基に変えて合成を検討したところ、単座配位子の異 なる3種類の錯体[FeX(L3-Me-3^{Me})](BPh4)2(X=MeCN(12), DMSO(13), DMF(14))の結晶化に成功 した。これらの錯体は全て結晶溶媒を含んでいない。室温(296K)での単結晶 X 線構造解析の 結果, 12 は, 11·Solvent と同様に錯カチオン[FeMeCN(L_{3-Me-3}^{Me})]²⁺の中心の Fe(II)イオンを直鎖型五 座配位子 L_{3-Me-3}^{Me} が取り囲み、さらに単座配位子として MeCN が配位した N6 六配位八面体構造 をとっていた。Fe-N 間の平均結合長 (1.975 Å) も 11 Solvent と大きな差は無く、12 は室温にて LS 状態であることがわかった。一方, 13, 14 はそれぞれ単座配位子として DMSO, DMF が配位し ており、N5O型の六配位八面体構造をとっていた。なお、13、14の錯カチオンの Fe-N 間平均結合 長はそれぞれ 2.209 Å と 2.178 Å であり、共に HS 状態であった。また、磁化率測定の結果、10-400 K の温度範囲において 12 は LS 状態, 13 は HS 状態であり, 14 のみ T1/2 = 180 K を中心とした 可逆的な SCO を示すことがわかった (図 3b)。このように成果(3)として,直鎖型五座配位子を 用い, 単座配位子を分光化学系列に沿って変えることで HS 錯体, LS 錯体, および SCO 錯体をつ くり分けるとともに、室温以下の180 K まで T_{1/2}を下げることに成功した。ただし、光照射実験 に関しては研究期間内に十分に検討できなかった。以上の結果から、本分子系をもとに単座配位 子 X を選択することで、 さらに様々な $T_{1/2}$ の SCO 錯体を合成できる可能性が見出された。今後 も単座配位子 X の異なる五座配位子錯体の合成を進め、光応答性に関するデータ取得を進める。



図 3. (a) 錯カチオン[FeMeCN(L_{3-Me-3}^{Ph})]²⁺の構造と(b) 11·Solvent, 11-14の磁気挙動.

5.主な発表論文等

<u>〔 雑誌論文 〕 計3件(うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件)</u>

1.著者名 Matauwama Tamaa Nakata Kajahi Hagiwara Hiraaki Udagawa Tara	4. 巻
Matsuyama Tomoe, Nakata Kershi, Hagiwara Hiroaki, Udayawa Taro	5
2.論文標題	5 . 発行年
Iron(II) Spin Crossover Complex with the 1,2,3-Triazole-Containing Linear Pentadentate Schiff-	2019年
Base Ligand and the MeCN Monodentate Ligand	
3. 雑誌名	6.最初と最後の頁
Crystals	276 ~ 276
掲載論文のD01(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
10.3390/cryst9060276	有
「オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	-

1.著者名	4.巻
Hagiwara Hiroaki	5
2.論文標題	5 . 発行年
High-temperature Spin Crossover of a Solvent-Free Iron(II) Complex with the Linear Hexadentate	2019年
Ligand [Fe(L2-3-2Ph)](AsF6)2 (L2-3-2Ph = bis[N-(1-Phenyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methylidene-2-	
aminoethyl]-1,3-propanediamine)	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Magnetochemistry	10 (1~13)
「掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.3390/magnetochemistry5010010	有
オープンアクセス	国際共著

オープンアクセスとしている(また、その予定である)

1.著者名	4.巻
Hagiwara Hiroaki, Minoura Ryo, Udagawa Taro, Mibu Ko, Okabayashi Jun	59
2.論文標題	5 . 発行年
Alternative Route Triggering Multistep Spin Crossover with Hysteresis in an Iron(II) Family	2020年
Mediated by Flexible Anion Ordering	
3. 雑誌名	6.最初と最後の頁
Inorganic Chemistry	9866 ~ 9880
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1021/acs.inorgchem.0c01069	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-

〔学会発表〕 計5件(うち招待講演 0件/うち国際学会 1件)

1 . 発表者名	
中田敬士,萩原宏明	

2 . 発表標題

単核鉄(II)スピンクロスオーバー錯体の直鎖状六座配位子末端に位置する芳香環の置換基サイズ効果

3 . 学会等名

錯体化学会第69回討論会

4.発表年

2019年

1.発表者名

松山冬萌,萩原宏明,中田敬士,宇田川太郎

2.発表標題

1,2,3-トリアゾール基を含む直鎖型五座配位子とアセトニトリルが配位した単核鉄(II)錯体の合成、構造と非晶質化を伴うスピン転移

3.学会等名錯体化学会第69回討論会

4 . 発表年 2019年

1.発表者名 中田敬士,萩原宏明

2.発表標題

室温近傍でヒステリシスを示す1,2,3-トリアゾール含有直鎖型六座配位鉄(II)錯体の合成、構造、及びスピン転移挙動

3.学会等名 日本化学会第99春季年会

4.発表年 2019年

1.発表者名

Hiroaki Hagiwara, Ryo Minoura

2.発表標題

A variety of spin crossover behaviors in iron(II) complexes with 1,2,3-triazolimine-based tripodal ligands

3.学会等名

第43回錯体化学国際会議(ICCC2018)(国際学会)

4.発表年 2018年

1.発表者名

中田敬士,萩原宏明

2.発表標題

1,2,3-トリアゾール基を含む直鎖型六座配位鉄(II)スピンクロスオーバー錯体の対アニオン効果

3 . 学会等名

錯体化学会第68回討論会

4 . 発表年

2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6	研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7.科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8.本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------