

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550167

研究課題名(和文) 大きな協同効果を示す鉄スピントスオーバー錯体を用いた機能デバイスの開発

研究課題名(英文) Developments of Functional Devices Using Iron Spin Crossover complexes With Large Cooperative Effects

研究代表者

黒田 孝義 (KURODA, Takayoshi)

近畿大学・理工学部・教授

研究者番号：80257964

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：qsal系三座Schiff塩基配位子による鉄(II)錯体において、配位子上の置換基により、スピントスオーバー(SCO)特性が大きく変化することを明らかにした。具体的には、カルボキシル基を有する[Fe(qsal-5c)<sub>2</sub>]においては、2次元水素結合網の形成によりSCOを示すが、置換位置の異なる[Fe(qsal-4c)<sub>2</sub>]や水酸基の置換した[Fe(qsal-nOH)<sub>2</sub>]系においてはSCOを示さないこと、また、ベンゼン環が付加したqnal系ではその置換位置の違いにより、qna1-21以外では配位子の平面性を保持するような相互作用が有効に働かず、SCOを示さないことがわかった。

研究成果の概要(英文)：Substituent-effects on the spin crossover (SCO) property in the Fe(II)-qsal system have been thoroughly investigated. The complex with carboxylic acid [Fe(qsal-5c)<sub>2</sub>] show SCO phenomenon at 150 K with hysteresis of 21 K due to the 2-d hydrogen-bond network, while [Fe(qsal-4c)<sub>2</sub>] with it at different position and [Fe(qsal-nOH)<sub>2</sub>] (n = 3, 4, 5) with a hydroxyl group show no SCO phenomenon. Qnal-series having naphthalene moiety with different substituent positions, qnal-21, qnal-12, and qnal-32 were also investigated and only [Fe(qnal-21)<sub>2</sub>] shows SCO phenomenon. Single crystal X-ray analyses revealed that the π-π interaction is important factor to maintain the planarity of ligands, which strongly affects the ligand-field strength.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：電気・磁氣的機能 スピントスオーバー

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 30 日現在

機関番号： 34419  
研究種目：基盤研究(C)  
研究期間： 2011～2013  
課題番号：23550167  
研究課題名(和文) 大きな協同効果を示す鉄スピントスオーバー錯体を用いた機能デバイスの開発  
研究課題名(英文) Developments of Functional Devices Using Iron Spin Crossover complexes With Large Cooperative Effects  
研究代表者  
黒田 孝義 (KURODA, Takayoshi)  
近畿大学・理工学部・教授  
研究者番号：80257964  
交付決定額(研究期間全体):(直接経費)4,100,000 円、(間接経費)1,230,000 円

研究成果の概要(和文): qsal 系三座 Schiff 塩基配位子による鉄(II)錯体において、配位子上の置換基により、スピントスオーバー(SCO)特性が大きく変化することを明らかにした。具体的には、カルボキシル基を有する  $[\text{Fe}(\text{qsal-5c})_2]$  においては、2次元水素結合網の形成により SCO を示すが、置換位置の異なる  $[\text{Fe}(\text{qsal-4c})_2]$  や水酸基の置換した  $[\text{Fe}(\text{qsal-}n\text{OH})_2]$  系においては SCO を示さないこと、また、ベンゼン環が付加した qnal 系ではその置換位置の違いにより、qnal-21 以外では配位子の平面性を保持するような  $\pi$ - $\pi$  相互作用が有効に働かず、SCO を示さないことがわかった。

研究成果の概要(英文): Substituent-effects on the spin crossover (SCO) property in the Fe(II)-qsal system have been thoroughly investigated. The complex with carboxylic acid  $[\text{Fe}(\text{qsal-5c})_2]$  show SCO phenomenon at 150 K with hysteresis of 21 K due to the 2-d hydrogen-bond network, while  $[\text{Fe}(\text{qsal-4c})_2]$  with it at different position and  $[\text{Fe}(\text{qsal-}n\text{OH})_2]$  ( $n = 3, 4, 5$ ) with a hydroxyl group show no SCO phenomenon. Qnal-series having naphthalene moiety with different substituent positions, qnal-21, qnal-12, and qnal-32 were also investigated and only  $[\text{Fe}(\text{qnal-21})_2]$  shows SCO phenomenon. Single crystal X-ray analyses revealed that the  $\pi$ - $\pi$  interaction is important factor to maintain the planarity of ligands, which strongly affects the ligand-field strength.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：電気・磁氣的機能、スピントスオーバー

## 1. 研究開始当初の背景

スピントスオーバー(SCO)現象とは、3d 遷移金属錯体においてのみ観測される現象で、 $d^4$ - $d^7$  の電子配置を有する系において、配位子場の強弱により低スピン(LS)及び高スピン(HS)電子配置が非常に近接したエネルギーを有し、温度変化や圧力変化などの周囲の刺激により容易に移り変わる現象をいう。中でも鉄(II)SCO錯体は、LS( $S=0$ )とHS( $S=2$ )の電子配置変化に伴う磁化の変化が大きい

ため、メモリーなどへの応用を考えた際には実現の可能性が大きいことから、これまで盛んに研究されて来た。これまでに報告されている鉄(II)SCO錯体は、窒素系配位子を6個有する  $N_6$  配位環境がほとんどで、全体の9割を占める。これに対して、他の配位原子を有するSCO系の研究報告例は少ない。我々はこれまで、窒素及び酸素系配位子を有する  $N_4O_2$  系において、配位構造として比較的堅固な構造を有するベンゼン環を有する Schiff

塩基系配位子をベースにした、 $[\text{Fe}(\text{qnal})_2]$ 錯体において、その配位子の平面性に基づく

- 相互作用による急峻な転移等を観測している。またこの系のスピン転移の挙動に及ぼす金属ドーピングの影響について詳細に検討し報告して来た。

## 2. 研究の目的

本研究では系の広がった qnal 系配位子に対して以下の3つを中心に種々の化学修飾をおこない、それから得られる鉄(II) SCO 系の構造と磁性や伝導性などの物性との関連について検討し、それらの機能性デバイスへの応用の可能性を探ることを目的とした。

(1) 系の広がった qnal 系配位子に伝導性を担う官能基を導入することにより、急峻な SCO とリンクして導電性も急峻に変化する系を探索する。

(2) qnal 系配位子に水酸基などの比較的単純な官能基を導入することにより  $[\text{Fe}(\text{qnal})_2]$ 系の SCO 特性にどのような影響を及ぼすか、構造との相関を明らかにする。

(3) カルボキシル基など他の金属へ配位可能な官能基を導入した qnal 系配位子による鉄 SCO 錯体の合成と、それを構築素子とした SCO 錯体超分子化合物の合成及びその SCO 特性の評価を行う。

## 3. 研究の方法

(1) 配位子および鉄錯体の合成 qsal系および qnal 系配位子はアルデヒドとアミンの脱水縮合により得られる Schiff 塩基の一種であり、それらの組み合わせで比較的容易に合成できるが、一部試薬は市販されていない場合もあり、その場合には目的のアルデヒドあるいはアミンを合成する必要がある。配位子が合成できれば、錯体の合成に

困難はないが、次の単結晶作製には多くの試行錯誤が必要である。

(2) 結晶構造解析および磁性他各種物性評価 錯体合成後は単結晶化により結晶構造を明らかにする。これまでの経験から鉄 SCO 化合物は分子のパッキングや結晶溶媒の有無により SCO 特性が大きく異なることが知られており、室温でのスイッチング素子の実現に向けてより高い転移温度を有する系を探索する。これらを系統的に調べることにより、パッキングの影響と官能基による影響をある程度切り分けて調べることが可能となる。同時にそれらの LIESST 特性の測定も行い、光励起状態の安定性に及ぼすこれら置換基の影響について検討する。

## 4. 研究成果

(1) カルボキシル基を有する鉄(II) qsalc 錯体  $[\text{Fe}(\text{qsal-5c})_2]$ において 21 K と大きなヒステリシスを有し、かつ急峻な転移を 135 K で示すことを見出した(図1)。またその構造

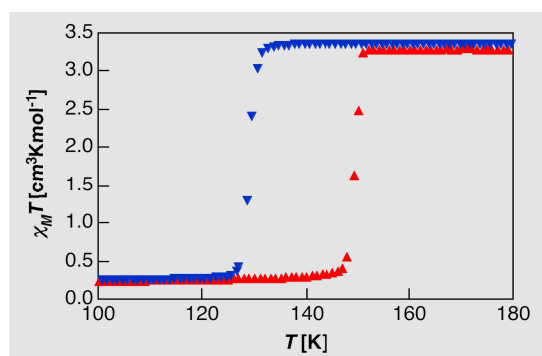


図1  $[\text{Fe}(\text{qsal-5c})_2]$ の  $\chi_M T-T$  プロット 昇温過程(赤色)および降温過程(青色)

も粉末構造解析から明らかにし、水素結合により2量体を形成し、それが2次元的なネットワーク構造を形成していることを明らかにした(図2)。qsal-5c系における同位体効果も明らかにした。カルボキシル基の置換位置の異なる qsal-4c においては SCO 特性は示

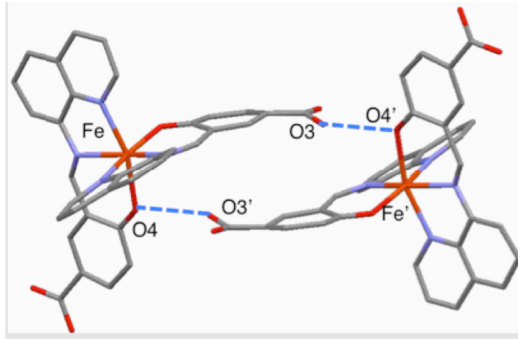


図 2 [Fe(qsal-5c)<sub>2</sub>]の構造

さず、その構造は水素結合により 4 量体が形成され、ネットワーク構造は形成されていないことが明らかとなった。

(2)水酸基を有する qsal-*n*OH 系 (*n* は置換位置 *n* = 3,4,5) では、*n* = 5 において、水素結合による 1 次元鎖状構造が確認できたが、SCO 特性を示さないことがわかった。*n* = 5 以外では qsal-5c で見られたような 2 量体を形成する水素結合は形成されておらず SCO 特性を示さないことが明らかとなった。

(3) Hqnal-21 (*N*-(8'-quinolyl)-2-hydroxy-1-naphthalaldimine, HL2) 配位子ではその鉄錯体 [Fe(L2)<sub>2</sub>] は 260 K 付近で SCO 特性を示すことが明らかになっているが、ベンゼン環の位置が異なる Hqnal-12 (HL1) や Hqnal-32 (HL3) を用いることにより得られる鉄錯体ではいずれも SCO 特性を示さず、[Fe(L1)<sub>2</sub>]・2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> では極低温で弱い強磁性相互作用を示すのに対して、[Fe(L3)<sub>2</sub>] では、低温までなだらかな反強磁性相互作用を示し

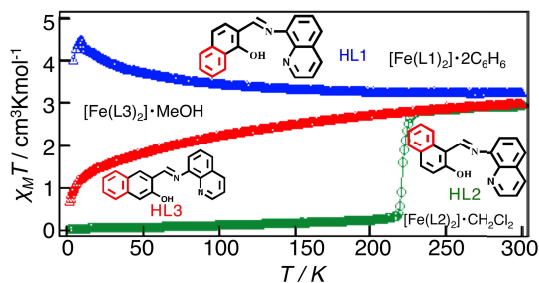


図 3 [Fe(L1)<sub>2</sub>]・2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, [Fe(L2)<sub>2</sub>]・CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, [Fe(L3)<sub>2</sub>]・MeOH の  $\chi_M T$ -*T* プロット

た (図 3)。これらの磁性の違いは、結晶構造およびパッキングの違いを反映しており、L2 錯体では、平面性 3 座配位子の系が鉄への配位部位の反対側に広がっていることから、隣の鉄錯体の配位子と容易に 1 : 1 で  $\pi$ - $\pi$  相互作用ができ、配位子の平面性が高く保たれているのに対して、L1 錯体や L3 錯体では、一つの配位子が隣の 2 分子の鉄錯体と別々に  $\pi$ - $\pi$  相互作用を形成するため配位子の平面性が保たれておらず、このことが中心金属への配位子場を弱くし、結果的に SCO 特性を示さなかったものと考えられる。

これらの知見は、これまでに得られた水素結合の重要性と合わせて、今後、室温付近でヒステリシスを有する SCO 特性を示す新材料開発において重要な示唆を与えるものである。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

Masahiko Maekawa, Takeshi Miyazaki, Kuniyoshi Sugimoto, Takashi Okubo, Takayoshi Kuroda-Sowa, Megumu Munakata and Susumu Kitagawa, "Structural diversity among copper(I) ethylene adducts of 3,6-bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazine", *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 4258-4266. (査読有り)

Naoya Tanaka, Takashi Okubo, Haruho Anma, Kyung Ho Kim, Yoshie Inuzuka, Masahiko Maekawa, and Takayoshi Kuroda-Sowa, "Halido-Bridged 1D Mixed-Valence Cu(I)-Cu(II) Coordination Polymers Bearing a Piperidine-1-carbodithioato Ligand: Crystal Structure, Magnetic and Conductive Properties, and Application in Dye-Sensitized Solar Cells", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 3384-3391. (査読有り)

Yoshiaki Hirano, Yuji Segawa, Fumihiko Yamada, Takayoshi Kuroda-Sowa, Tomoji Kawai, and Takuya Matsumoto, "Mn<sub>12</sub> Molecular Redox Array Exhibiting One-Dimensional Coulomb Blockade Behavior", *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 9895-9899. (査読有り)

Takayoshi Kuroda-Sowa, Kana Kimura, Jun Kawasaki, Takashi Okubo, Masahiko Maekawa "Effects of Weak Interactions on Spin Crossover Properties of Iron(II) Complexes with Extended  $\pi$ -Conjugated Schiff-base Ligands " *Polyhedron*. 2011, 30, 3189-3192. (査読有り)

[学会発表](計23件)

置換基の異なる三座 Schiff 塩基配位子を用いた鉄( )錯体における置換基効果と SCO 特性、山尾典史・山口遼太郎・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 28 日、名古屋、ポスター発表、2PB-062

三座 Schiff 塩基鉄( )錯体における置換基効果とスピנקロスオーバー特性、山尾典史・前川雅彦・大久保貴志・黒田孝義、第 63 回錯体化学討論会、2013 年 11 月 3 日、那覇、ポスター発表、2PA-094

水素結合により連結された Fe(II) スピנקロスオーバー錯体における重水素化置換効果、雛埜敦史・木村佳樹・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義、第 62 回錯体化学討論会、2012 年 9 月 21 日、富山、ポスター発表、1PA-032

Effects of Weak Interactions on Spin Crossover Properties of Iron(II) Complexes with Extended  $\pi$ -Conjugated Schiff-base Ligands, T. Kuroda-Sowa, K. Sugimoto, K. Kimura, T. Okubo, and M. Maekawa, The 3<sup>rd</sup> Asian Conference on Coordination Chemistry

(ACCC3), Oct. 20, 2011, New Delhi, India, Oral OL-85, p.219

カルボキシシル基を有する Fe(II)SCO 錯体における水素結合の影響、黒田孝義・木村佳樹・杉本邦久・江里口実嘉・大久保貴志・前川雅彦、第 61 回錯体化学討論会、2011 年 9 月 17 日、岡山、口頭発表、1Ba-06

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

黒田 孝義 (KURODA, Takayoshi)  
近畿大学・理工学部・教授  
研究者番号：80257964